



BAZI FENOLİK KİRLİLİKLERİN İMİDAZOL TÜREVLİ KALIKS[4]AREN İÇEREN MANYETİK NANOPARTİKÜLLER KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

¹Ezgi AKCEYLAN , ²Serkan ERDEMİR , ³Egemen ÖZÇELİK , ⁴Begüm TABAKCI 

^{1,2,4}Selcuk University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Konya, TURKEY

³Konya Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Chemical Engineering, Konya, TURKEY

¹eakceylan@selcuk.edu.tr, ²serdemir82@selcuk.edu.tr, ³egemen.ozcelik@ktun.edu.tr,

⁴btapakci@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 09.01.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.02.2021)

ÖZ: Bu çalışmada imidazol türevli kaliks[4]arenlerin sentezi, bu bileşiklerin [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksilan (EPPTMS) modifiyeli Fe₃O₄ nanopartikülüne immobilize edilmesi ve elde edilen nanopartiküllerin bazı fenolik kirleticiler için adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak hedef bileşikler sentezlemek üzere bir dizi kaliks[4]aren türevi (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8) literatür prosedürüne göre sentezlenmiş ve yapıları doğrulanmıştır. Bu bileşiklerden 6 nolu bileşik Mannich reaksiyonu ile imidazol ile etkileştirilerek hedef bileşik 7 elde edilmiştir. Diğer taraftan 8 nolu karşılıklı iki adet bromo grubu taşıyan kaliks[4]aren türevi yine imidazol ile etkileştirilerek diğer hedef bileşik olan 9 bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşikler daha sonra EPPTMS modifiyeli Fe₃O₄ nanopartikülüne immobilize edilerek imidazol grubu taşıyan kaliks[4]aren bağlı yeni manyetik nanopartiküller (K-7-BMN ve K-9-BMN) elde edilmiştir. Bu yeni nanopartiküller fenol (FEN), *p*-klorofenol (*p*KF) ve *p*-nitrofenol (*p*NF)'ün sulu çözeltiden adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Sonuçlar K-9-BMN'nin pH 6 da *p*KF için en yüksek adsorpsiyonu gerçekleştirdiğini, K-7-BMN'nin ise hiçbir fenolik tür için kayda değer bir adsorpsiyon göstermediğini ortaya çıkarmıştır. Adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağı etkileşimlerinin özellikle önemli olduğu ve bunların ortam şartlarına bağlı olarak adsorban türlerinin yapısıyla yakından ilgili olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, fenolik kirlilik, manyetik nanopartikül, adsorpsiyon.

Removal of Some Phenolic Pollutions from Aqueous Solutions by Magnetic Nanoparticles Containing Imidazole-Derivatized Calix[4]arene

ABSTRACT: In this paper, it was aimed to synthesize imidazole-derived calix[4]arenes, immobilize these compounds to [3-(2,3-epoxypropoxy)-propyl]-trimetoxysilane (EPPTMS) modified Fe₃O₄ nanoparticles, and investigate adsorption properties of the obtained nanoparticles for some phenolic pollutants. For this purpose, a series of calix[4]arene derivatives (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8) were synthesized according to literature procedures and their structures were verified to synthesize target compounds. Compound 6 among of these compounds was reacted with imidazole by Mannich reaction to achieve target 7. Calix[4]arene derivative bearing two distal bromo groups 8 was also reacted with imidazole to achieve another target compound 9. These compounds were then immobilized to the EPPTMS modified Fe₃O₄ nanoparticle to obtain calix[4]arene-bonded new magnetic nanoparticles (C-7-BMN and C-9-BMN) bearing imidazole group. These nanoparticles were used as adsorbents in the adsorption of phenol (PHE), *p*-chlorophenol (*p*CF) and *p*-nitrophenol (*p*NP) from the aqueous solution. The results revealed that C-9-BMN performed the highest adsorption for *p*CF at pH 6, while C-7-BMN showed no

remarkable adsorption for any phenolic species. It has been understood that electrostatic interactions and hydrogen bond interactions are particularly important in the adsorption process and they are closely related to the structure of adsorbent species depending on the ambient conditions.

Key Words: *Calixarene, phenolic pollution, magnetic nanoparticle, adsorption.*

GİRİŞ (INTRODUCTION)

İnsanlar bir döngü sistemi içerisinde bulunan doğal kaynak sularını temiz olduklarını varsayarak kullanmaktadırlar. Halbuki doğal kaynak suları dediğimiz yer altı suları dahi sürekli kirlenmektedir. Bunun sebepleri hem biyolojik hem de kimyasal olabilmektedir. Böylece su kaynakları zamanla kirlenip toksik bir hal alabilmektedir.

Türkiye’de yer altı sularının başlıca kirlenme sebepleri olarak;

- Evsel atıkların direkt olarak yer altı sularına arıtmadan ulaşması,
- Endüstrilerin bol su kaynağı bulunan ovaları tercih etmesi ile zamanla atıklarının bu bölgelerdeki toprağa ve dolayısı ile sulara karışması,
- Tarım ilaçları ve gübrelerin kullanımının son yıllarda artış göstermesi söylenebilir.

Endüstrinin atık suları incelendiğinde fenol ve türevleri gibi organik kirleticilerin, yüksek oranda bulunduğu görülmüştür. Endüstride arıtmadan deşarj edilen fenollü atık sular çevrede serbest olarak dolaşırlar. Fenol suda kolayca çözünür. Dolayısıyla bu bileşik yer altı sularına, nehir ve göllere taşınır. Fenol en zehirli 126 kimyasalın içinde 11. sıradadır. Kolay yükseltgenebilir olduklarından sudaki oksijeni azaltırlar. Sularda çok az miktarda bulunsada dahi klorlanma aşamasında suyun tat ve kokusunda değişikliğe sebep olurlar (Dinçyürek, 2006). Fenolik bileşikler arasında fenol ve klorofenoller çevresel kirleticiler arasında en önemli kirleticiler olup yeraltı sularını tehdit etmektedirler. Balıklar için toksisite seviyesi 5-25 mg/L arasında olup endüstriyel atık sulardan yaklaşık 3000-4000 mg/L aralığında fenolik bileşikler içeren atık sular alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Dolayısıyla bu durum sucul ortamı tehdit etmektedir. Tipik zeytinyağı üretimi sırasında çıkan zeytin kara suyunun fenolik içeriği 10.000 mg/L’nin üzerindedir. Fenol ve türevleri sucul yaşam, bitki ve mikroorganizmalar için biyolojik taşınımında olumsuz anlamda önemli rol oynar. Ayrıca bu tip bileşiklerin yüksek toksisitesi yüzünden ölümcül etkileri de bulunmaktadır. Bundan dolayı fenolik bileşiklerin atık sulardan giderimi çok önemli bir konu haline gelmiştir. Bunun yanında giderimde nasıl bir proses uygulanacağı da akla gelen diğer bir sorudur. Fenolik maddeler içeren atık suların arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal arıtmada genellikle adsorpsiyon ve membran prosesleri, biyolojik arıtmada ise mikroorganizmalar tercih edilmektedir (Deveci, 2014).

Kaliks[n]arenler (n= 4, 6 ve 8), bazik ortamda fenol ve formaldehitin uygun koşullarda tepkimesi sonucu sentezlenen halkalı yapıdaki oligomerlerdir. Bu oligomerler uygun koşullarda istenilen boyutlarda sentezlenebilmektedir (Akpınar ve diğ., 2019; Erdemir ve diğ., 2016 ve 2019; Özcelik ve diğ., 2019; Tabakci ve diğ., 2013; Temel, 2020; Temel ve diğ., 2017 ve 2019) . Literatürde bu bileşiklerin polimerik destek üzerinde hareketsiz hale getirilmesi, sert yapıları nedeniyle iyon bağlama ve/veya adsorpsiyon için çok yararlı bir yaklaşım olduğu bildirilmiştir (Tabakci, 2008 ve 2010; Tabakci ve Yılmaz, 2008; Bieber ve diğ., 2020; Dogan ve diğ., 2020; Ekin Dolaksız ve diğ., 2018; Temel ve Kutluay, 2020; Temel ve diğ., 2020). Bunlar arasında imidazol grubu içeren kaliksarenlerin hidrojen bağı oluşturma kabiliyetleri nedeniyle anyonlar için çok etkili malzemeler olduğu bilinmekteydi (Tabakci, 2012). Dolayısıyla bu çalışmada farklı bölgelerinde imidazol grubu içeren kaliksarenler demir nanopartiküllere bağlanarak elde edilen kaliksaren bağı bu yeni nanopartiküllerin sulu çözeltiden bazı fenolik kirlilikler için adsorpsiyon davranışları incelenmiştir.

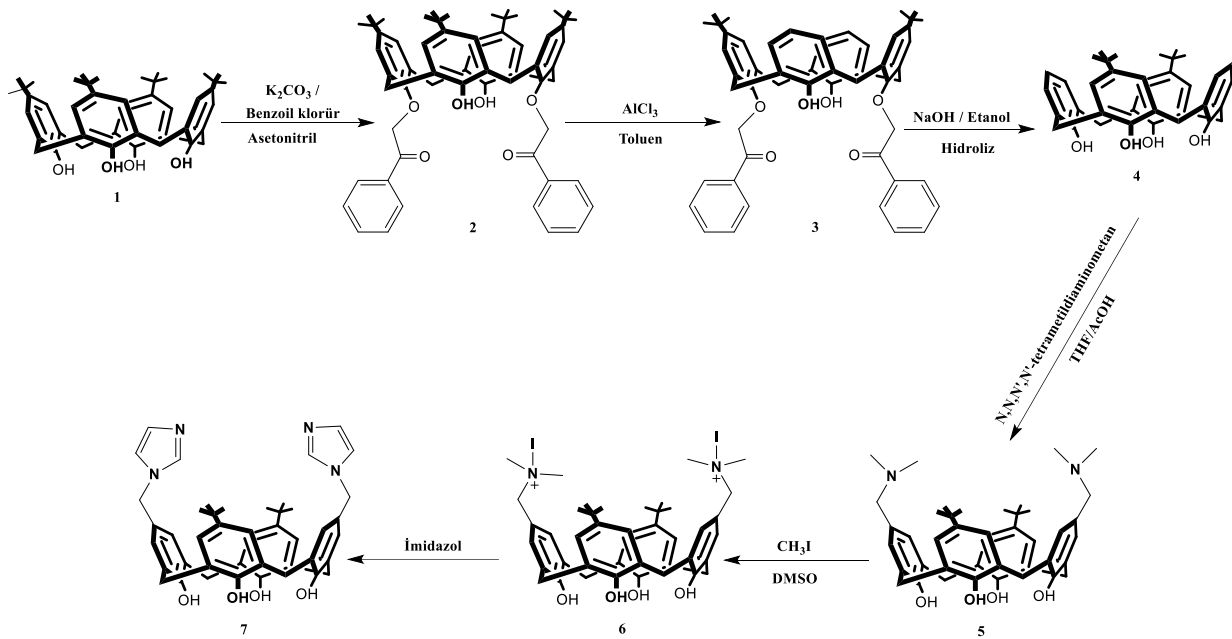
MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Equipments)

Erime noktası tayinleri, Büchi B-540 marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları CDCl_3 içinde 400 MHz Varian 6105 spektrofotometreleri ile alındı ve standart olarak TMS kullanıldı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. FTIR spektrumları Perkin Elmer 100 FTIR spektrofotometresinden alındı. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) resimleri JEOL 1220 JEM cihazı ile alınmıştır. HPLC ölçümlerinde ise Shimadzu Prominence-i serisi LC-2030-3D model cihazı kullanıldı. HPLC sisteminde kolon olarak Agilent Eclipse Plus Phenyl-Hexyl kolon ($5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) kullanıldı. HPLC sisteminde mobil faz olarak MeOH (%1 AcOH v:v) ve ultra saf su (%1 AcOH) çözeltileri hazırlandı ve sisteme hacimce %60 MeOH olacak şekilde verildi. Kolon fırın sıcaklığı 30°C 'a ayarlandı. Akış hızı 1 mL/dakika olarak belirlendi. Enjeksiyon hacmi $50 \mu\text{L}$ olarak gerçekleştirildi. Tüm kromatogramlar 280 nm 'de kaydedildi. Analiz süresi 10 dakika olarak ayarlandı. Çözeltilerinin pH ayarlamaları için Orion 420A pH metresi kullanıldı. Tüm ölçümler en az 3 kez tekrarlandı. İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO_2 , Merck 60 F₂₅₄) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ya da Sigma-Aldrich firmasından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

Sentezler (Syntheses)

Bu çalışmada hedeflenen kaliksaren türevleri (1-8) (Şekil 1) ve kaliksaren bağlı manyetik nanopartiküller (K-7-BMN ve K-9-BMN) literatürdeki metotlara (Gutsche, 1990; Li ve diğ., 1999; Dalbavie ve diğ., 2000; Tabakcı, 2010; Akceylan ve diğ., 2015) göre ya da onlara adapte edilerek aşağıda verilen sentez prosedürlerine göre sentezlendi. Bileşik 9 ile manyetik nanopartiküller K-7-BMN ve K-9-BMN bu çalışmada ilk kez sentezlendi.

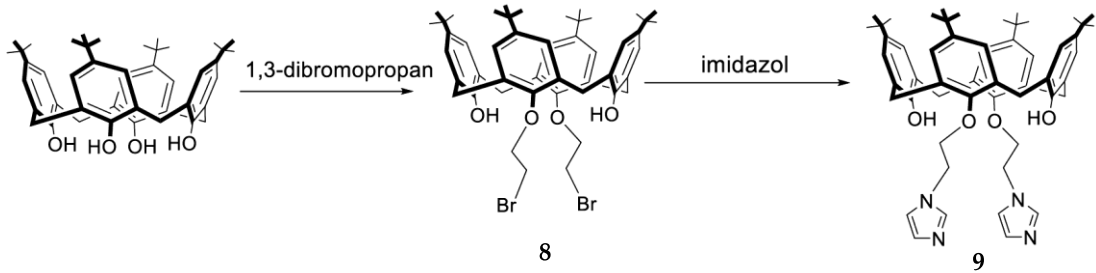


Şekil 1. Kaliks[4]aren türevleri 1-7 için sentez şeması.

Figure 1. Synthesis scheme for calix[4]arene derivatives 1-7.

Bileşik 9'un Sentezi (Synthesis of Compound 9)

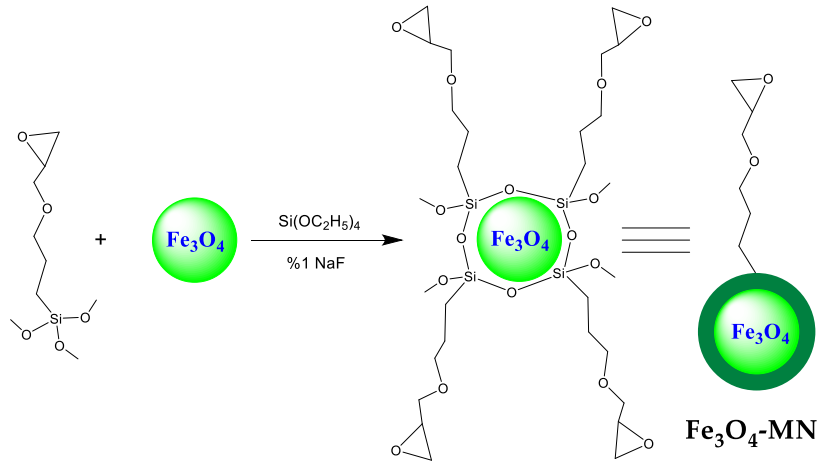
1 g (1,54 mmol) 1 nolu bileşik ile 0,53 g (3,85 mmol) K_2CO_3 ve 3,16 mmol imidazol ve katalitik miktarda KI, 100 mL asetonitril içinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon tamamlandığında çözücü vakum altında uzaklaştırılır, katı diklorometan ile çözülür, 1 M HCl ile yıkanır. Organik faz ayrılır, $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Metanol ile yıkanarak reaksiyona girmeyen imidazol uzaklaştırılır, elde edilen katı madde kurutulur bileşik 9 elde edilir (Li ve ark., 1999) (Şekil 2). Verim; %85, E.n.; $283^\circ C$ 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0,94 (s, 18H, But); 1,38 (s, 18H, But); 1,81 (brs, 4H, $OCH_2CH_2CH_2N$); 2,63 (brs, 4H, CH_2N); 3,38 (d, $J=12,1$ Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,12 (d, $J=12,3$ Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 5,06 (brs, 4H, OCH_2), 6,56 (s, 2H, $ArOH$), 6,75 (s, 4H, ArH); 7,12 (s, 4H, ArH); 7,25 (s, 2H, İm-H); 8,16 (s, 2H, İm-H); 9,56 (s, 2H, İm-H). $C_{56}H_{72}N_4O_4$ için Anal. Hesaplanan (%): C, 77,74; H, 8,39; N, 6,48. Bulunan (%): C, 77,61; H, 8,43; N, 6,46.



Şekil 2. Kaliks[4]aren türevleri 8 ve 9 için sentez şeması.
Figure 2. Synthesis scheme for calix[4]arene derivatives 8 and 9.

İmidazol Grubu Taşıyan Kaliks[4]Aren Türevlerinin Manyetik Nanopartiküllere İmmobilizasyonu (Immobilization Of Calix[4]Arene Derivatives Bearing Imidazole Group To Magnetic Nanoparticles)

Literatür (Akceylan ve diğ., 2015) metoduna göre hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri (Fe_3O_4 -MN) (Şekil 3) 7 ve 9 nolu imidazol grubu taşıyan kaliksaren türevlerine fenolik-OH kısımlarından immobilize edildi. Bunun için 1 g 7 veya 9 nolu bileşik ve 1,5 g K_2CO_3 50 mL asetonitril içerisinde 30 dakika kaynatıldıktan sonra 1 g Fe_3O_4 -MN ilave edilip 75 saat kaynatılarak karıştırıldı. Daha sonra manyetik olarak ayrılan bileşik reaksiyona girmeyen kaliks[4]aren içeriğini uzaklaştırmak için sırasıyla diklormetan, etanol ve daha sonra su ile yıkanıp vakum altında kurutulur. Böylece 7 ve 9 nolu kaliksaren bağlı manyetik nanopartiküller (K-7-BMN ve K-9-BMN) elde edilir (Şekil 4).



Şekil 3. Epoksi uçlu Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezi.
Figure 3. Synthesis of epoxy-terminated Fe_3O_4 nanoparticles.

Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

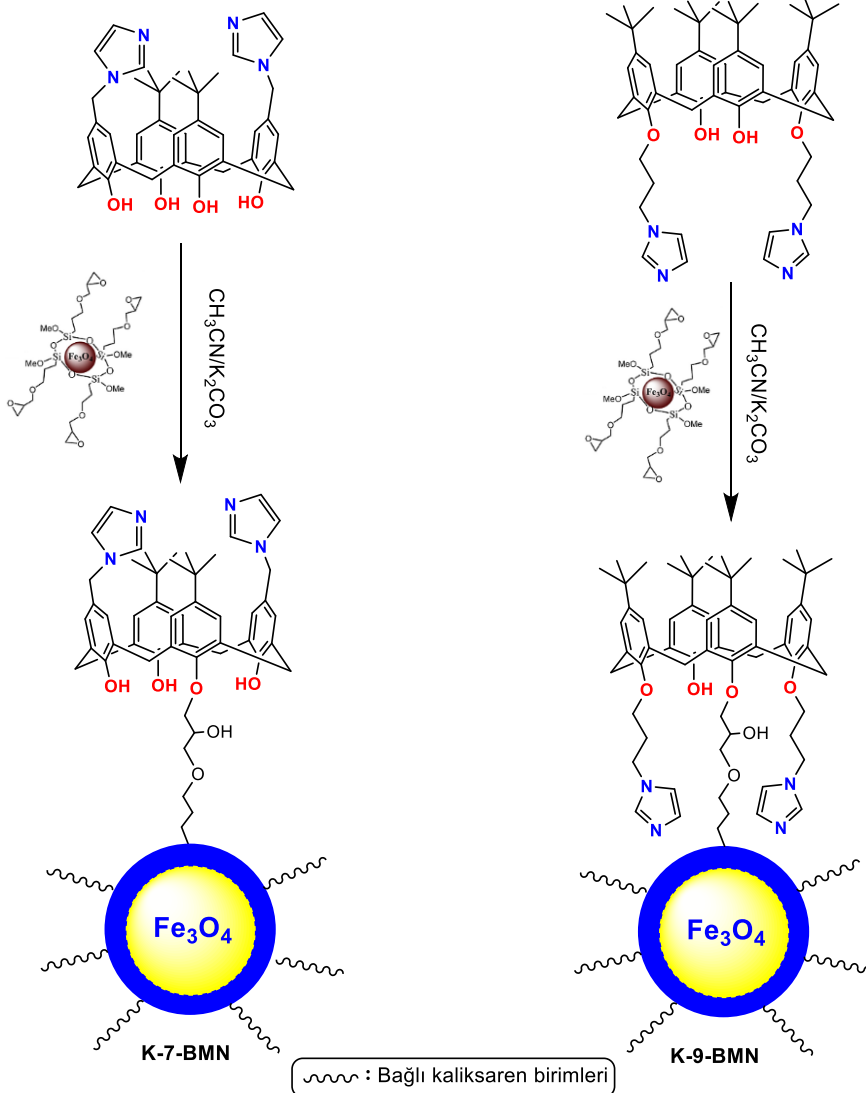
Katı-sıvı sorpsiyon çalışmaları aşağıdaki gibi gerçekleştirildi:

- Hazırlanan nanopartiküllerden 15 mg alınarak ağız kapaklı erlenlere konur.
- Üzerine 10 mL 5.0×10^{-5} M fenol bileşiklerinin çözeltisinden ilave edilir.
- Daha sonra bu çözeltiler 25°C 'da 1 saat süre ile çalkalayıcı yardımı ile etkileştirilir.
- Bu süre sonunda karışım santrifüj edilerek sulu kısım ayrılır.
- Çözeltilerin reaksiyon sonrası konsantrasyonları HPLC ile tayin edilir.
- Adsorpsiyon yüzdesi (%A) aşağıda verilen denklem (1) kullanılarak hesaplanır.

$$\%A = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \quad (1)$$

C_0 : Standart çözeltinin kromatogramındaki pik altında kalan alan

C_s : Adsorpsiyon sonrasında çözeltinin kromatogramındaki pik altında kalan alan.

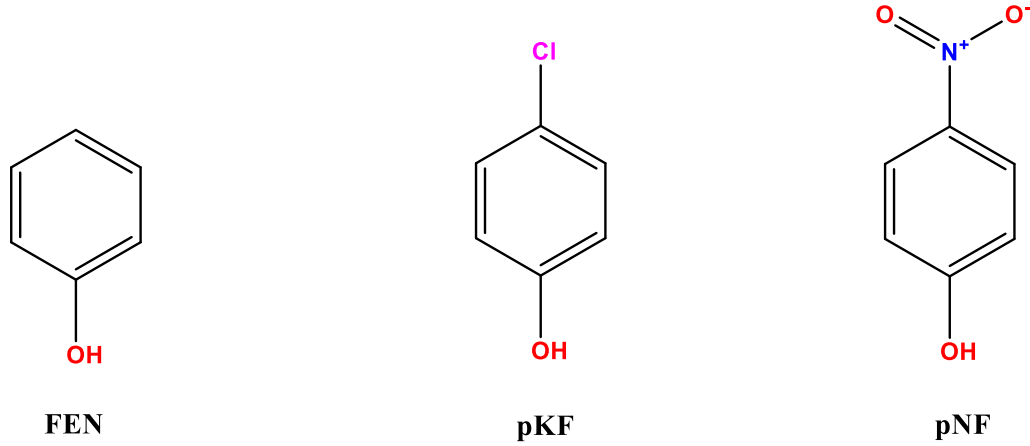


Şekil 4. Farklı kısımlarından imidazol grubu içeren kaliks[4]aren bağlı manyetik nanopartiküller **K-7-BMN** ve **K-9-BMN**'nin sentezi.

Figure 4. Synthesis of calix[4]arene-bonded magnetic nanoparticles **K-7-BMN** and **K-9-BMN** containing imidazole groups from different parts.

Farklı Fenol Türlerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi (Effect of Different Phenol Species on Adsorption)

Bu deneyde, **K-7-BMN** ve **K-9-BMN**'nin farklı fenol türlerine karşı adsorpsiyon özellikleri incelendi. Bunun için 5.0×10^{-5} M fenol (**FEN**), *p*-nitrofenol (**pNF**) ve *p*-klorofenol (**pKF**) (Şekil 5) çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 25°C'da 15 mg hazırlanan **K-7-BMN** ve **K-9-BMN** ile ayrı ayrı etkileştirildi ve %A değerleri hesaplandı.



Şekil 5. Çalışmada kullanılan fenolik bileşikler.

Figure 5. Phenolic compounds used in the study.

Çözelti pH Değerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi (Effect of Solution pH Value on Adsorption)

Bu deneyde, değişen pH'larda fenolik türlerin adsorpsiyonu incelendi. Bunun için 5.0×10^{-5} M fenol stok çözeltilerinden değerleri 2.0; 6.0 ve 10.0 olmak üzere farklı pH değerlerine sahip çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 25°C'da 15 mg **K-7-BMN** ve **K-9-BMN** ile ayrı ayrı etkileştirildi ve %A değerleri hesaplandı.

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSIONS)

Farklı kullanım alanlarına sahip olan ve sınırsız türevlendirilebilme yeteneğine sahip kaliksarenler, host-guest kimyasında iyonik bileşiklerin etkileşimi için uygun bileşiklerdir. Farklı destek yapılarına immobilizasyonu gerçekleştirilerek, polimerik veya nanopartikül yapıları elde edilerek, yapılara farklı özellikler kazandırılabilir ve kullanım alanları genişletilebilir.

Bu çalışmada, sulu ortamlarda fenolik bileşiklerin giderilmesi için imidazol grubu içeren kaliks[4]aren türevlerinin bağlı olduğu iki farklı demir nanopartikül (**K-7-BMN** ve **K-9-BMN**) hazırlandı ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla, öncelikle hedeflenen kaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Sentezlenen yapılar, ¹H-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi ve TEM ile de hazırlanan nanopartiküllerin yüzey morfolojisi aydınlatıldı.

Kaliksaren bileşiğinin yapısı dikkate alındığında, *p*-konumu (üst kısım) ve fenolik-O tarafı (alt kısım) olmak üzere iki farklı bölgesinden fonksiyonlandırılabilirdiği görülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada aynı fonksiyonel grubun bu iki farklı konumda bulunmasının fenolik bileşenlerin adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi de amaçlandı. Bu amaçla hedeflenen bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu aşağıdaki gibi gerçekleştirildi.

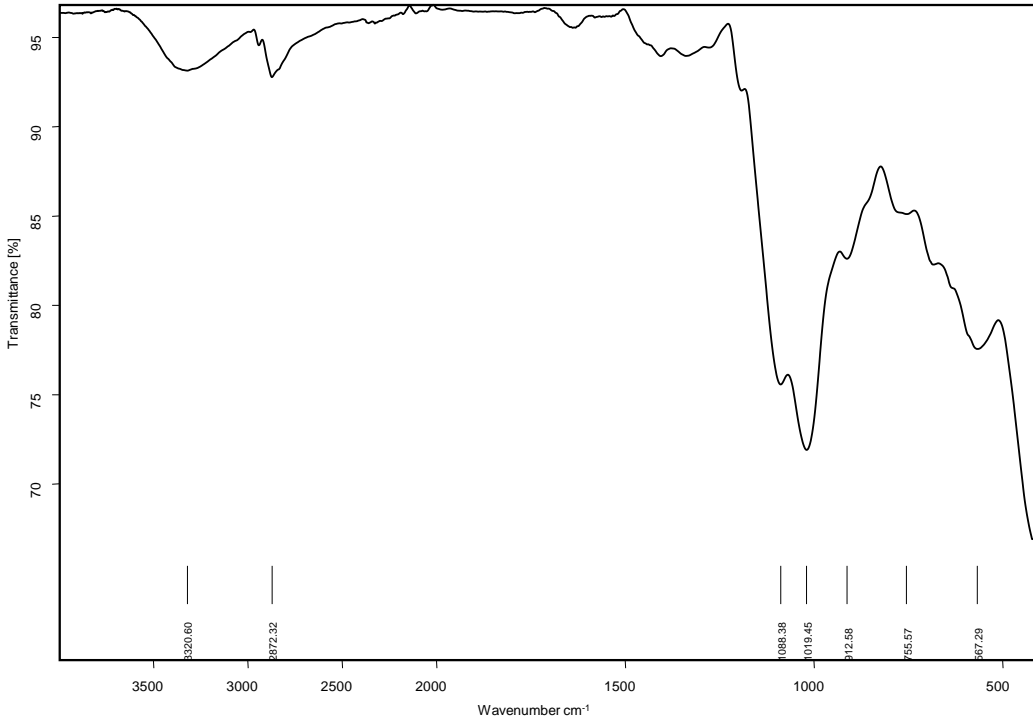
Hedeflenen bileşiklerin elde edilebilmesi için öncelikle başlangıç bileşiği olarak *p*-ter-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda *p*-ter-bütilkaliks[4]aren bileşiği (**1**) elde edildi ve yapısı doğrulandı (Gutsche, 1990). *p*-ter-Bütilkaliks[4]aren **1** bileşiği kullanılarak fenolik hidroksi grubu üzerinden benzoil klorür ile etkileştirilerek iki benzoil grubu içeren kaliks[4]aren türevi **2** sentezlendi ve yapısı doğrulandı (Dalbavie ve diğ., 2000). Kaliks[4]aren türevi **2** daha sonra toluen

ortamında alüminyum klorür ile etkileştirilerek iki *ter*-bütil grubu giderildi. Böylece kaliks[4]aren türevi 3 elde edildi ve yapısı doğrulandı (Dalbavie ve diğ., 2000). Kaliks[4]aren türevi 3'ün NaOH katalizörlüğünde etanol-su ortamında hidroliz edilerek benzoil gruplarının giderilmesi sonucunda ise kaliks[4]aren türevi 4 sentezlendi ve yapısı doğrulandı (Dalbavie ve diğ., 2000). İki *ter*-bütil grubu içeren kaliks[4]aren türevi 4 ise THF ve asetik asit ortamında N,N,N',N'-tetrametildiaminometan reaktifi ile etkileştirilerek *p*-konumlarından (dimetilamino)metil grubu içeren kaliks[4]aren türevi 5 elde edildi (Tabakcı, 2010). Kaliks[4]aren türevi 5'in azot atmosferi altında DMSO ortamında metil iyodür ile etkileştirilmesi sonucunda ise kuaterner amonyum grubu içeren kaliks[4]aren türevi 6 elde edildi (Tabakcı, 2010). Elde edilen kuaterner amonyum türevi 6, hedef bileşiklerden biri olan *p*-konumundan iki imidazol grubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren türevi 7'nin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Bu bileşik (6) DMSO ortamında sekonder bir amin olan imidazol ile etkileştirilerek hedef kaliks[4]aren türevi 7 sentezlendi ve yapısı doğrulandı (Tabakcı, 2010).

Diğer taraftan fenolik-O tarafından iki imidazol grubu taşıyan ikinci hedef bileşiği sentezlemek amacıyla öncelikle başlangıç bileşiği olarak sentezlenen *p-ter*-bütilkaliks[4]aren 1, bu kez asetonitril ortamında ve K₂CO₃ varlığında 1,3-dibromopropan ile etkileştirilerek iki bromopropil grubu içeren kaliks[4]aren türevi 8 sentezlendi ve yapısı doğrulandı (Li ve diğ., 1999). Daha sonra bu bileşik (8) asetonitril ortamında ve K₂CO₃ varlığında imidazol ile etkileştirilerek iki propilimidazol grubu taşıyan hedef kaliks[4]aren türevi 9 bu çalışmada ilk kez sentezlendi. Bu bileşiğin yapısı ¹H NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

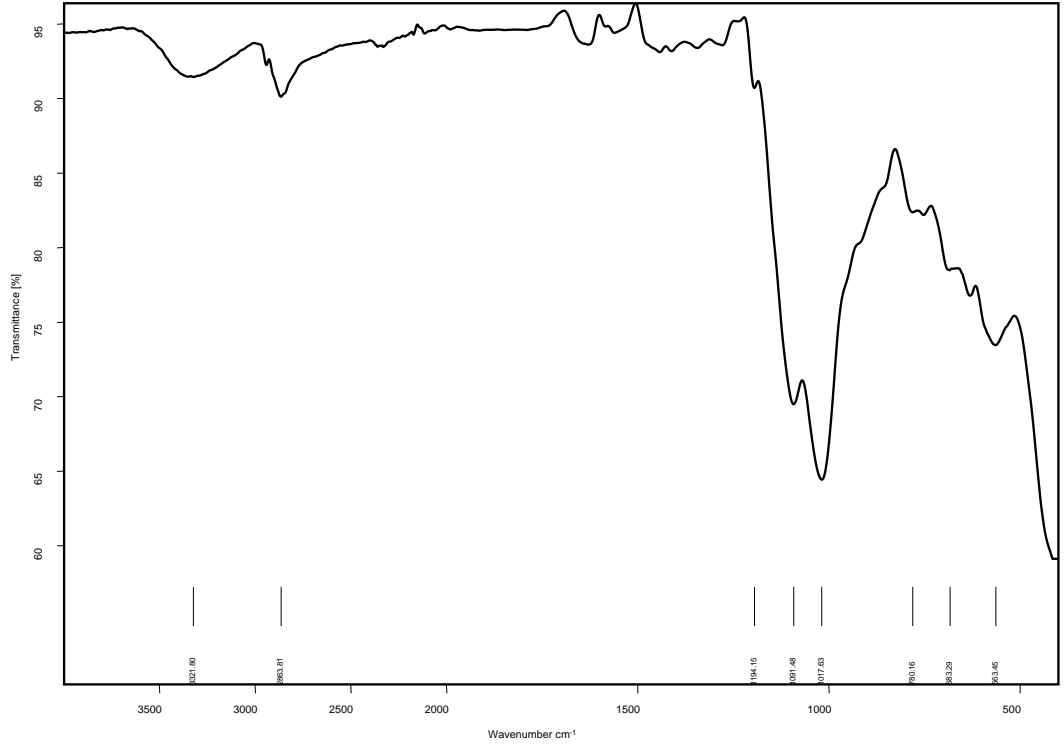
Kaliksaren Bağlı Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi (Synthesis of Calixarene Bonded Magnetic Nanoparticles)

Öncelikli olarak Fe₃O₄ manyetik nanopartikülleri hazırlandıktan (Yong ve ark., 2008) sonra EPPTMS ile etkileştirilerek EPPTMS modifiyeli manyetik nanopartiküller (Fe₃O₄-MN) elde edildi (Şekil 4). Daha sonra sentezlenen 7 ve 9 nolu kaliks[4]aren türevleri asetonitril ortamında ve K₂CO₃ varlığında Fe₃O₄-MN üzerine immobilize edilerek kaliks[4]aren türevi bağlı yeni manyetik nanopartiküller (K-7-BMN ve K-9-BMN) elde edildi (Akceylan ve diğ., 2015).



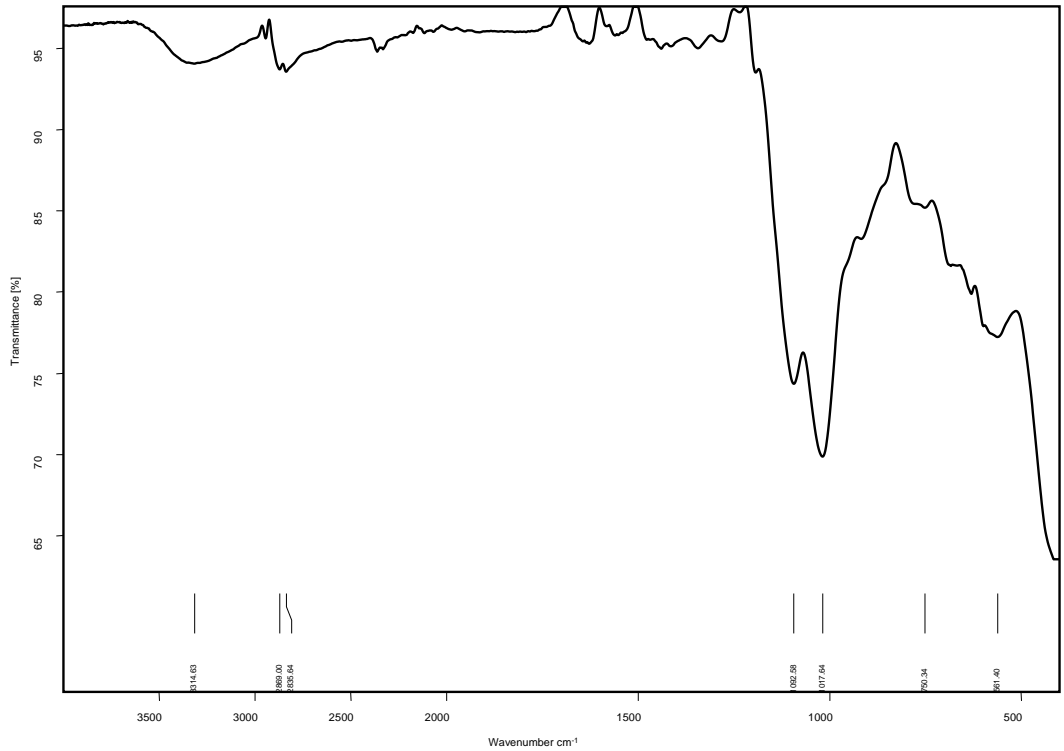
Şekil 6. Fe₃O₄-MN'nin FTIR spektrumu.

Figure 6. FTIR spectrum of Fe₃O₄-MN



Şekil 7. K-7-BMN'nin FTIR spektrumu.

Figure 7. FTIR spectrum of K-7-BMN.



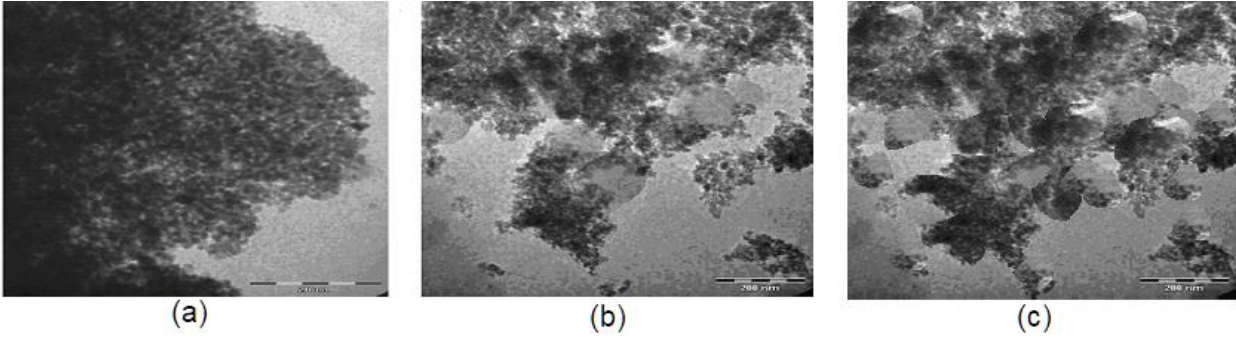
Şekil 8. K-9-BMN'nin FTIR spektrumu.

Figure 8. FTIR spectrum of K-9-BMN.

Epoksi grubu taşıyan nanopartiküller ve yeni manyetik nanopartiküller **K-7-BMN** ve **K-9-BMN**'nin FTIR spektrumları alındı ve sırasıyla Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de verildi. Epoksi grubu taşıyan nanopartiküllerin FTIR spektrumlarındaki 1019 cm^{-1} deki Si-O- bağlarına 3400 cm^{-1} civarındaki O-H bağına ait geniş bandın varlığı epoksi grubunun bağlandığını doğrulamaktadır. Diğer taraftan **K-7-BMN**

ve **K-9-BMN**'nin FTIR spektrumlarındaki 1498-1583 cm^{-1} aralığındaki geniş bandlar imidazol gruplarına ait C-N ve C-C titreşim gerilmelerine işaret etmektedir. Ek olarak, **K-7-BMN** için 1017, 905 ve 563 cm^{-1} deki, **K-9-BMN** için ise 1017, 900 ve 561 cm^{-1} deki bantlar kaliksaren birimlerinin terminal Si-O ve Fe-O gruplarına ait olup bağlanmayı desteklemiştir.

Elde edilen kaliks[4]aren türevi bağlı yeni manyetik nanopartiküllerin (**K-7-BMN** ve **K-9-BMN**) yüzey morfolojilerini incelemek üzere bağlanmadan önceki demir nanopartiküllerin ve kaliksaren bağlandıktan sonraki nanopartiküllerin TEM fotoğrafları alındı. Şekil 9a'daki TEM fotoğrafına bakıldığında nanopartiküller, manyetik nanopartikülleri arasında itici kuvvetin olmaması nedeniyle yoğun agregatlar olarak gözlenmektedir. Bunun esas olarak EPPTMS ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 'ün yaklaşık 10 ± 2 nm olan nano boyutundan kaynaklanmaktadır. Bu durum EPPTMS ile modifiye edilmiş manyetit parçacıklarının manyetik çekirdeğinin tipik çapı 8 ± 3 nm olan tek bir manyetik kristalitinden oluştuğuna ve bu farkın EPPTMS kaplamasına karşılık geldiğine dair dolaylı bir kanıt olarak düşünülebilir. Kaliks[4]aren immobilizasyonundan sonra, partiküllerin dağılımı büyük ölçüde değişmiş görünmektedir (Şekil 9b ve Şekil 9c). Bu durum Fe_3O_4 nanopartikülleri ve kaliks[4]aren arasındaki elektrostatik itme kuvveti ve sterik engel ile kolayca açıklanabilir.



Şekil 9. (a) Fe_3O_4 -MN (b) **K-7-BMN** ve (c) **K-9-BMN**'nin TEM görüntüleri.

Figure 9. TEM images of (a) Fe_3O_4 -MN (b) **K-7-BMN** and (c) **K-9-BMN**.

Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Hazırlanan yeni manyetik nanopartiküller (**K-7-BMN** ve **K-9-BMN**) adsorban olarak kullanılarak önemli çevre kirleticilerden olan bazı fenol türevlerinin fenol (FEN), *p*-klorofenol (*p*KF) ve *p*-nitrofenol (*p*NF)'nin katı-sıvı (batch tipi) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında 5.0×10^{-5} M'lık fenol çözeltileri hazırlandı ve 15 mg manyetik nanopartikül (**K-7-BMN** ve **K-9-BMN**) ile etkileştirilerek farklı fenol türlerinin adsorpsiyonu incelendi. Bu amaçla öncelikle kaliksaren türevi içeren manyetik nanopartiküllerin (**K-7-BMN** ve **K-9-BMN**) sulu ortamlarda FEN, *p*KF ve *p*NF fenolik türlere karşı adsorpsiyon özellikleri incelendi. Bunun için katı-sıvı (batch) adsorpsiyon çalışması için 5.0×10^{-5} M'lık ve pH değerleri 2, 6 ve 10 olacak şekilde sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden 10'ar mL alınarak bir erlen içerisinde 15 mg adsorban ile bir saat boyunca çalkalayıcı yardımı ile etkileştirildi. Etkileşim süresi tamamlandıktan sonra karışım santrifüjlendi. Ayrılan sıvı kısım HPLC de analiz edildi. Farklı pH değerlerindeki fenolik bileşiklerin etkileşim sonrasında elde edilen sonuçları analiz edilirken, adsorpsiyon yüzdesi değerleri kullanılarak hesaplandı.

Adsorpsiyon kapasitesinin (mg analit/g adsorbent) hesaplanması için aşağıdaki denklem (2) kullanıldı.

$$q_0 = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Burada C_0 analitin başlangıç konsantrasyonu (mM), C_e analitin adsorpsiyon sonrası konsantrasyonu

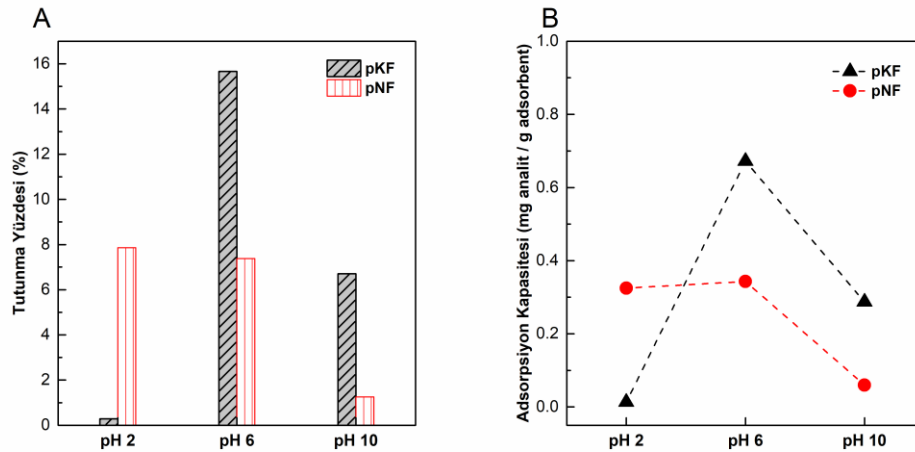
(mM), V analit hacmi (L), ve m adsorbent miktarı (g) olarak değerlendirildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1’de verildi.

Çizelge 1. K-9-BMN’nin fenolik bileşikleri adsorpsiyon sonuçları (280 nm).

Table 1. Adsorption results of phenolic compounds of K-9-BMN (280 nm).

pH	Analit	Tutunma Yüzdesi (%)	Adsorpsiyon Kapasitesi (µg/g)
2	FEN	-	-
	pKF	0,29	13
	pNF	7,86	325
6	FEN	-	-
	pKF	15,66	672
	pNF	7,38	343
10	FEN	-	-
	pKF	6,71	287
	pNF	1,25	60

Çizelgedeki değerlerden pH 6’da pKF’nin en yüksek adsorpsiyon yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde adsorpsiyonda fenollerin üzerindeki elektron çeken gruplar ve kaliksaren imidazol grupları arasındaki etkileşimlerin önemli olduğu açıkça görülmektedir. Bu etkileşimler; fenolik-O ve protonlanmış imidazol grupları arasındaki elektrostatik etkileşim, fenolik hidrojen ile imidazol azotu arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri ve $\pi-\pi$ etkileşimleridir. Sonuçlar bu etkileşimlerden fenolik-O (fenolat anyonu) ve protonlanmış imidazol grupları arasındaki elektrostatik etkileşimin diğerlerine göre daha baskın olduğunu ortaya koymaktadır. Öyleki pNF ve pKF bileşiklerine bakıldığında nitro grubunun aromatik halkadan elektron çekme etkisinin klor atomundan daha fazla olması sonucu fenolik oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunun pKF durumunda artması, diğer taraftan ise kaliksaren birimlerindeki imidazol azotunun fenolik hidrojenini alarak protonlanması ile katyonik bir yapı oluşurken aynı zamanda fenolat anyonunun oluşması sonucu böyle bir etkileşime yol açtığı düşünülmektedir. Bu sonuç, daha önce literatürde yapılan bir çalışmayla (Wu ve diğ., 2015) da uyumludur. Yapılan çalışmada imidazol içerikli zeolit ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında benzer sonuçlar elde edilmiş, pH 5 değerinde pKF yapısının pNF yapısından daha iyi adsorpsiyon özelliğine sahip olduğu açıklanmıştır (Wu ve diğ., 2015).

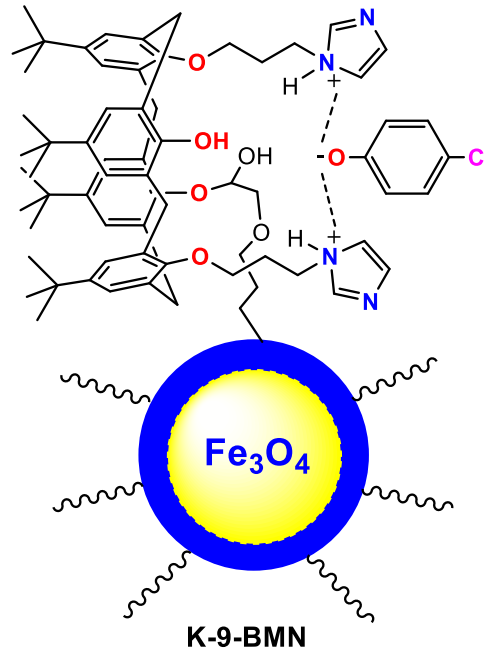


Şekil 10. K-9-BMN’nin (A) fenolik bileşiklerin tutma yüzdeleri (B) fenolik bileşikler için adsorpsiyon kapasiteleri (mg analit / g adsorbent).

Figure 10. (A) K-9-BMN’s retention percentages of phenolic compounds (B) adsorption capacities for phenolic compounds (mg analyte/g adsorbent).

Elde edilen sonuçlar sayısal olarak değerlendirildiğinde FEN için hiçbir pH değerinde algılamanın gerçekleşmediği, *p*KF için en yüksek tutunma yüzdesinin pH 6'da %15.7 olduğu, *p*NF için en yüksek algılama değerinin pH 2'de %7.9 olduğu görüldü. Adsorpsiyon kapasiteleri *p*KF için pH 6'daki kapasitesi 672 µg *p*KF/g adsorbent olarak hesaplandı. Literatürdeki (Wu, 2015) sonuçlar ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Elde edilen veriler grafiksel olarak Şekil 10'da verildi.

Şekil 11, **K-9-BMN**'nin *p*KF ile muhtemel etkileşimlerini göstermektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi kaliksaren imidazol birimlerinin *p*KF'nin fenolik hidrojenini almasıyla protonlanarak katyonik hale, fenolün ise fenolat anyonuna dönüşmesi sonucu bu iki yapının (anyonik ve katyonik türler) elektrostatik etkileşimi ön plana çıkmaktadır. Bu elektrostatik etkileşimlere hidrojen bağı ve π - π etkileşimlerinin de katkı sağlamasıyla adsorpsiyonun gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 11. **K-9-BMN**'nin *p*KF ile elektrostatik etkileşimleri.

Figure 11. Electrostatic interactions of **K-9-BMN** with *p*KF.

Burada ayrıca bilinmelidir ki daha önce yapılan bir çalışmada (Ekin Dolaksız, 2018), *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevi içeren silika partiküllerinin fenolik bileşikleri adsorpsiyon çalışmasında, yapı itibarıyla daha fazla hidrojen bağlanma bölgelerinin olması hidrojen bağı etkileşimlerini daha baskın hale getirmiş dolayısıyla da böyle bir durumda fenolik türlerden daha kuvvetli hidrojen bağı yapabilen *p*NF'nin adsorpsiyonu *p*KF'ye göre daha fazla olmuştur. Bu sonuç fenolik türlerin adsorpsiyonunda adsorban maddenin yapısının önemini açıkça ortaya koymuştur.

Son olarak *p*KF'nin en yüksek adsorpsiyonunun gerçekleştiği şartlarda **K-7-BMN** ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ancak *p*KF için kayda değer bir sonuç elde edilememiştir. Bunun sebebinin **K-7-BMN** yapısına bakıldığında adsorpsiyonda etkili olması beklenen imidazol gruplarının aralarında kalan *ter*-bütil gruplarının bu etkileşimleri olumsuz yönde etkilenmesinden (sterik etki) kaynaklandığı söylenebilir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada farklı bölgelerinde imidazol grubu taşıyan kaliks[4]aren türevi bağlı manyetik nanopartiküller (**K-7-BMN** ve **K-9-BMN**) elde edildi ve yapıları FT-IR ve TEM ile karakterize edildi. Hazırlanan **K-7-BMN** ve **K-9-BMN** ile katı-sıvı adsorpsiyon yöntemi kullanılarak bazı fenolik türlerin (FEN, *p*NF ve *p*KF) farklı pH koşullarındaki adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Sonuçlardan en iyi

adsorpsiyonun **K-9-BMN**'nin pH 6'da *p*KF'ye karşı olduğu ve %15,7 oranında gerçekleştiği görüldü. **K-9-BMN**'nin *p*KF için adsorpsiyon kapasitesi 672 µg *p*KF / g adsorbent olarak hesaplandı. Aynı şartlarda **K-9-BMN** ile fenolik türlerin tutunma yüzdeleri *p*KF > *p*NF > FEN şeklinde hesaplandı. **K-7-BMN**'nin genel olarak tüm fenolik türler için kayda değer bir etki ortaya koymadığı görüldü. Bunun sebebinin de **K-7-BMN**'nin yapısında bulunan ve imidazol grupları ile aynı bölgede bulunan *ter*-bütil gruplarının fenolik türlerin bu bölgeye yaklaşmasını engellediği sonucuna varıldı. Adsorpsiyon işleminde *p*KF ve *p*NF adsorpsiyonunun yarışmalı olduğu dolayısıyla da adsorpsiyon mekanizmasında *p*KF için elektrostatik etkileşimlerin baskın olduğu şartların etkili olduğu, *p*NF için ise hidrojen bağı etkileşimlerinin baskın olduğu şartların etkili olduğu sonucuna varıldı. Böylece fenolik türlerin adsorpsiyonunda adsorban maddenin yapısal özelliklerinin hangi fenolik türün adsorplanacağı konusunda önemli bir rol oynadığı ortaya çıkarılmış oldu.

Sonuç olarak bu çalışmada hazırlanan **K-9-BMN** adsorbantı kullanılarak adsorpsiyon metoduyla toksik bir fenolik tür olan *p*KF'nin sulu çözeltilerden kayda değer bir verimle giderilmesi başarılıdır. Bu sonuca göre projede sentezlenen kaliks[4]aren temelli bileşiklerin ve adsorbanların, kullanılan metotların ve ortaya çıkan sonuçların, fenolik türlerin giderilmesi veya geri kazanılması amacıyla yapılacak olan bilimsel çalışmalara ve endüstriyel proseslere katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından 18401047 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akceylan, E., Uyanık, A., Eymur, S., Sahin, O., Yılmaz, M., 2015, "Calixarene-Proline Functionalized Iron Oxide Magnetite Nanoparticles (Calix-Pro-MN): An Efficient Recyclable Organocatalyst for Asymmetric Aldol Reaction in Water", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 499, pp. 205-212.
- Akpınar, M., Temel, F., Tabakci, B., Özcelik, E., Tabakci, M., 2019, "A Phenyl Glycinol Appended Calix[4]arene Film for Chiral Detection of Ascorbic Acid on Gold Surface", *Analytical Biochemistry*, Vol. 583, p. 113373.
- Bieber, V.S., Özcelik, E., Cox, H. J., Ottley, C.J., Ratan, J.K., Karaman, M., Tabakci, M., Beaumont, S.K., Badyal, J.P.S., 2020, "Capture and Release Recyclable Dimethylaminomethyl-Calixarene Functional Cloths for Point-Of-Use Removal of Highly Toxic Chromium Water Pollutants", *ACS Applied Materials Interfaces*, Vol. 12, No. 46, pp. 52136–52145.
- Dalbavie, J.-O., Regnouf-de-Vains, J.-B., Lamartine, R., Lecocq, S., Perrin, M., 2000, "Complexation of Cobalt(II) at the Upper Rim of Two New Calix[4]Arene/Bipyridine-Based Podands", *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2000, No. 4, pp. 683-691.
- Deveci, E. Ü., 2014, "Fenol ve Fenol Türevi Bileşiklerin Biyolojik Parçalanabilirliği", *2nd International Symposium on Environment and Morality*, Adıyaman University, 664-672, 24-26 October 2014.
- Dinçyürek, Ö., 2006, *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Dogan, M., Temel, F., Tabakci, M., 2020, "High-Performance Adsorption of 4-Nitrophenol onto Calix[6]arene-Tethered Silica from Aqueous Solution", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 30, No. 10, pp. 4191-4202.
- Ekin Dolaksız, Y., Temel, F., Tabakci, M., 2018, "Adsorption of Phenolic Compounds onto Calix[4]arene-Bonded Silica Gels From Aqueous Solutions", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 126, pp. 27-35.
- Erdemir, S., Tabakci, B., Tabakci, M., 2016, "A Highly Selective Fluorescent Sensor Based on Calix[4]arene Appended Benzothiazole Units for Cu²⁺, S²⁻ and HSO₄⁻ Ions in Aqueous Solution", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 228, pp. 109-116.

- Erdemir, S., Ahmed Ahmed, H.M., Tabakci, B., 2019, "Fast and Reversible "Turn on" Fluorescent Sensors Based on Bisphenol-A for Zn²⁺ in Aqueous Solution", *Journal of Fluorescence*, Vol. 29, pp. 1079-1087.
- Gutsche, C. D., Iqbal M., 1990, "*p*-*tert*-Butylcalix[4]arene", *Organic Syntheses*, Vol. 68, p. 234.
- Li, Z.T., Ji, G.Z., Zhao, C.X., Yuan, S.D., Ding, H., Huang, C., Du, A.L., Wei, M., 1999, "Self-Assembling Calix[4]arene [2]Catenanes. Preorganization, Conformation, Selectivity, and Efficiency", *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 64, pp. 3572-3584.
- Ozcelik, E., Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Tabakci, M., 2019, "QCM Sensors Coated with Calix[4]arenes Bearing Sensitive Chiral Moieties for Chiral Discrimination of 1-Phenylethylamine Enantiomers", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol. 95, pp. 35-48.
- Tabakci, B., 2010, *Bazı Monomerik ve Polimerik Kaliksarenlerin Sentezi ve Enzim-Mimik Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tabakci, B. Alici, O., Karatas, I., 2013, "*4-tert*-Butylcalix[4]arene Having Nitrile Pendant Groups as Hg²⁺ Selective Receptors", *Talanta*, Vol. 106, pp. 92-96.
- Tabakci, M., 2008, "Immobilization of Calix[6]arene Bearing Carboxylic Acid and Amide Groups on Aminopropyl Silica Gel and Its Sorption Properties for Cr(VI)", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol. 61, pp. 53-60.
- Tabakci, M. ve Yilmaz, M., 2008, "Sorption Characteristics of Cu(II) Ions onto Silica Gel-Immobilized Calix[4]arene Polymer in Aqueous Solutions: Batch and Column Studies", *Journal Hazardous Materials*, Vol. 151, No. 2-3, pp. 331-338.
- Tabakci, M., Tabakci, B., Beduk, A. D., 2012 "Synthesis and Application of an Efficient Calix[4]arene-Based Anion Receptor Bearing Imidazole Groups for Cr(VI) Anionic Species", *Tetrahedron*, Vol. 68, pp. 4182-4186.
- Temel, F., Ozcelik, E., Ture, A.G., Tabakci, M., 2017, "Sensing Abilities of Functionalized Calix[4]arene Coated QCM Sensors Towards Volatile Organic Compounds in Aqueous Media", *Applied Surface Science*, Vol. 412, pp. 238-251.
- Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Akpınar, M., Tabakci, M., 2019, "Selective Chiral Recognition of Alanine Enantiomers by Chiral Calix[4]arene Coated Quartz Crystal Microbalance Sensors", *Analytical Bioanalytical Chemistry*, Vol. 411, pp. 2675-2685.
- Temel, F., 2020, "One Novel Calix[4]arene Based QCM Sensor for Sensitive, Selective and High Performance-Sensing of Formaldehyde at Room Temperature", *Talanta*, Vol. 211, p. 120725.
- Temel, F., Kutluay, S., 2020, "Investigation of High-Performance Adsorption for Benzene and Toluene Vapors by Calix[4]arene Based Organosilica (CBOS)", *New Journal of Chemistry*, Vol. 44, No. 30, pp. 12949-12961.
- Temel, F., Turkyilmaz, M., Kucukcongar, S., 2020, "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Silica Gel Supported Calix[4]arene Cage: Investigation of Adsorption Properties", *European Polymer Journal*, Vol. 125, p. 109540.
- Wu, C.-S., Xiong, Z.-H., Li, C., Zhang, J.-M., 2015, "Zeolitic Imidazolate Metal Organic Framework ZIF-8 with Ultra-High Adsorption Capacity Bound Tetracycline in Aqueous Solution", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 82127-82137.
- Yong, Y., Bai, Y., Li, Y., Lin, L., Cui, Y., Xia, C., 2008, "Preparation and application of polymergrafted magnetic nanoparticles for lipase immobilization", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, pp. 2350-2355.