

Nitril Grubu Taşıyan Kaliks[4]aren ve Polimer Destekli Türevinin Sentezi ve Civa Taşıma Özelliklerinin Karşılaştırılması

Gülderen UYSAL AKKUŞ*, Dilek EROL

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü / AFYONKARAHİSAR

Alınış tarihi:06.07.2007, Kabul:05.05.2008

Özet: Bu çalışma 5,11,17,23-tetra-ter-bütül-25,27-bis(3-siyano)propoksikaliks[4]aren (2) ve bunun birden fazla kaliksaren biriminin bir arada olduğu uygun polimerik yapısının sentezini ve ekstraksiyon özelliklerini içermektedir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan *p-ter*-bütülkaliks[4]aren literatürdeki metotlara göre sentezlendi. Daha sonra bu bileşiğe literatürdeki metotlar uyarlanarak 2 nolu bileşik elde edildi. Polimerik yapı (3) bileşik 2 ile Merrifield reçinesinin reaksiyonuyla elde edildi. Son olarak bu bileşiklerin faz-transfer çalışmaları sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Ekstraksiyon sonuçlarından görülmektedir ki monomer 2 Hg^{+2} katyonuna karşı bir seçicilik göstermektedir. Halbuki, bunun polimeri (3) Ni^{2+} hariç seçilen metallerin hepsini iyi bir şekilde organik faza taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kaliks[4]Aren, Polimerik Kaliksaren, Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon, Geçiş Metal Katyon

Synthesized of Calix[4]arene and its Polymer Supported Derivative Containing Nitril Group and Comparative of their Mercury Transport Properties

Abstract: The study describes synthesis and extraction properties of 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis(3-cyano) propoxycalix [4] arene (2) and its corresponding polymeric compound containing more than one calix[4]arene units (3). *p-tert*-butylcalix[4]arene which used starting material was synthesized according to the literature. Then compound 2 was obtained by adopting methods in literatures to this compound. The polymeric compound (3) has been synthesized by reacting compound 2 with Merrifield's resin. Finally phase-transfer studies of these compounds were performed by using liquid-liquid extraction procedure. It has been inferred from the observations that the monomer 2 shows a good selectivity toward Hg^{+2} cations. Whereas its polymer (3) transports all of the selected metals except for Ni^{2+} to the organic phase well.

Key Words: Calix[4]aren, Polymeric Calixaren, Liquid – Liquid Extraction, Transition Metal Cations

Giriş

Çevre kirliliği, sanayi devriminden sonra en önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. İnsanoğlunun doğaya hükmetme isteği ve tüketim çılgınlığı, bu sorunu iyiden iyiye körüklemiştir. Doğanın atık arıtım kapasitesinin ve dayanıklılık sınırının, çok yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak insan kaynaklı etkenler, bu kapasitenin dayanabilme sınırını zorlamakta ve hatta aşmaktadır (Weiss vd., 1975).

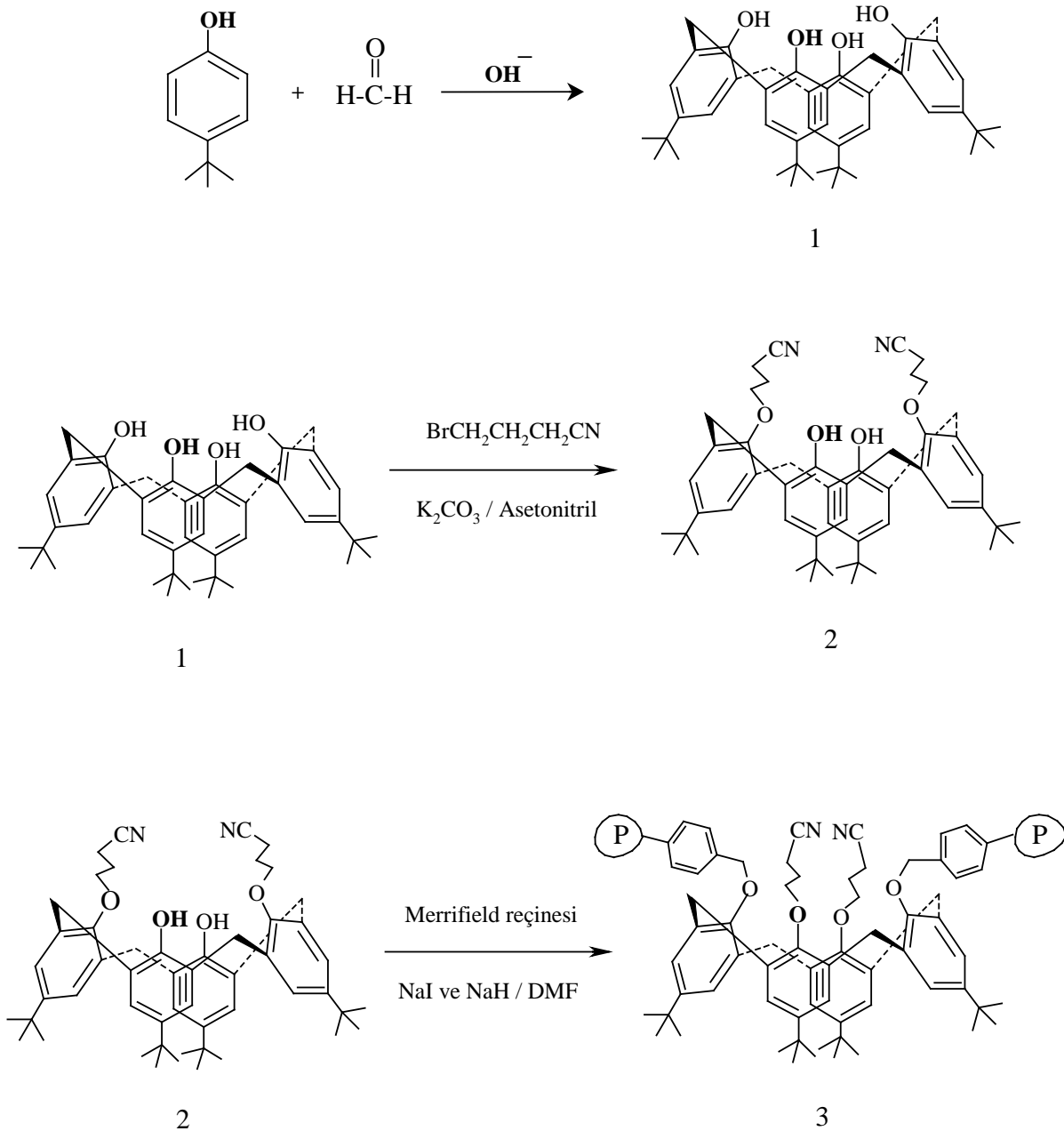
Toksik ağır metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alırlar. Bunlar çevreye doğal kaynaklardan, insan etkenli kaynaklardan yayılabildiği gibi kullanımları gereği direkt çevreye yayılarak da kirliliğe neden olabilirler. Çevrenin doğal yapısının ve bileşiminin bozulmasına ve böylece insanların olumsuz yönde etkilenmesine neden olan bu toksik ağır metallerin, ortamdaki giderilmesi üzerine son yıllarda değişik metotlar geliştirilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan ekstraktantlardan (konuk-konak) birisi de crown eterlerden sonra supramoleküler kimyada en iyi bilinen ve her geçen gün önemi artan "kaliksarenler"dir (Marcus ve Kertes, 1969; Shinkai vd., 1982; Memon vd., 2000; Memon ve Yılmaz, 2001; Memon vd., 2001)

Kaliksarenler makrosiklik oligomerler olup, fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyonundan

sentezlenirler (Gutsche, 1986). Halkalı yapıya sahip olmaları kolaylıkla fonksiyonlandırılmaları ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmeleri sebebiyle katyon, anyon ve nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdırlar (Vicens ve Böhmer 1991). Bu özelliklerinden dolayı da oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler.

Son yıllarda farklı fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılan kaliksarenlerin bazı katyon ve anyonların sıvı-sıvı, katı-sıvı ekstraksiyon ve membran çalışmalarında kullanılması literatürde fazlasıyla yer edinmektedir (Talanov vd., 2007; Tu vd., 2007; Zhou vd., 2006; Agrawal ve Sharma, 2005; Tilki vd., 2005; Tabakci vd., 2007; Yılmaz vd., 2001; Tabakci vd., 2004; Demirel vd., 2006; Alpoğuz vd., 2004; Uysal Akkuş vd., 2008)

Bu çalışmada amacımız nitril fonksiyonel grubu içeren *p-ter*-bütülkaliks[4]aren bileşiğini sentezlemek. Daha sonra bunu uygun polimerik bir zincire bağlayarak birden fazla kaliksaren biriminin bir arada olduğu polimer yapıdaki türevini elde etmek. Son olarak elde edilen bu monomer ve polimer yapıdaki iki bileşiğin metal taşıma özelliklerini birbiriyle karşılaştırmak için sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını gerçekleştirmektir.



Şekil 1. Sentez şeması

Materyal ve Metot

Erime noktası tayinleri, Barnsted / Electrothermal marka cihaz ile yapılmış ve doğrulanmıştır. ^1H NMR spektrumları CDCl_3 içinde Bruker Avance DPX 400 MHz spektrofotometre ile alınmış ve standart olarak TMS kullanılmıştır. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtilmiştir. IR spektrumları KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum BX spektrofotometresinden alınmıştır. UV spektrumları Shimadzu UV-1700 pharma spectrometresinde alınmıştır. Elemental analiz değerleri Elementar CHNS cihazıyla alınmıştır.

Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO_2 , Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanılarak yapılmıştır. Merrifield reçinesi flukadan (Kat. No. 63862) hazır olarak alınmıştır. NaH %60'lık olarak alınmış

kullanılmadan önce iki kere n-hekzan ile yıkanmıştır. Genel olarak tüm çözücüler moleküler elekler (Aldrich, 4 A, 8-12 mesh) üzerinde kurutulup kullanılmıştır. Bütün sulu çözeltiler Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazıyla saflaştırılan su ile hazırlanmıştır.

Kimyasal Sentezler

p-ter-bütikaliks[4]aren (1) literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir (Gutsche 1990). Diğer bileşikler (2-3) ise aşağıda verilen metotlara göre sentezlenmiştir.

5,11,17,23-tetra-ter-bütül-25,27-bis-(3-siyano)propoksi 26,28-dihidroksikaliks[4]aren (2)

p-ter-bütikaliks[4]aren (3,08 mmol) potasyum karbonat (3,38 mmol) ve 4-bromobütironitril (1:2 eşdeğer 6,16

mmol)'in asetonitrildeki (50 ml) karışımı 7 saat bir geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutularak süzülür. Süzütünün çoğunluğu düşük basınç altında uzaklaştırılır. Elde edilen viskoz madde kloroform/ metanol karışımından kristallendirilerek 2 nolu bileşik % 59 verimle elde edilir. En: 226-228 °C. $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 3435 (OH), 2232 (C≡N). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0,98 (s, 18H, Bu^t), 1,49 (s, 18H, Bu^t), 3,62 (d, 4H, $J=13,0$ Hz, Ar-CH₂-Ar), 4,58 (d, 4H, $J=13,2$ Hz, Ar-CH₂-Ar), 5,02 (m, 4H, CH₂-CH₂), 5,26 (t, 4H, CH₂CN), 5,35 (t, 4H, CH₂O), 6,80 (d, 4H, Ar-H), 7,29 (d, 4H, Ar-H), 7,56 (s, 2H, OH). C₅₂H₆₆O₄N₂ için hesaplanan (%): C, 79,9; H, 8,26; N, 3,58. Bulunan: C, 78,2; H, 8,1; N, 3,4.

Polimer Sentezi (3)

50 mL'lik bir baloda 2 nolu bileşik (0,25 mmol) az miktar DMF'de çözülür. Bu karışıma NaH (1,27 mmol, %60'lık) eklenir. Bir başka balonda Merrifield reçinesi (1,02 mmol Cl / 1 g reçine, 0,5 gram (1:2 eşdeğer gr 0,51 mmol) DMF'de çözülür. Bu karışıma NaI (0,4 mmol) eklenir. İki karışım ayrı ayrı oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Daha sonra balonlardaki maddeler birleştirilerek karıştırılır ve 30 saat 70 °C' de inert atmosfer altında ısıtılır. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutularak süzülür ve diklormetanla yıkanır. Süzüntüler birleştirilerek indirgenmiş basınçta uzaklaştırılır. Ham ürün, reaksiyona girmeyen *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin dinitril türevinin ayrıldığından emin olmak için birkaç kere etanolle yıkanır ve diklormetan içine alınarak seyreltik HCl ile ekstrakte edilir. Birkaç kez suyla yıkanır ve organik faz ayrılarak Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Son olarak süzülür ve çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırılarak vakumda kurutulur. Erime noktası 175°C. $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ 2254 (C≡N). Bulunan değerler (Elemental Analiz) (%): C, 80,7; H, 8,0; N, 3,11.

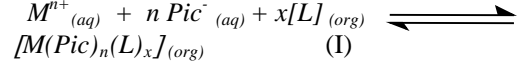
Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılır (Pedersen, 1967). 10 ml 2,5x10⁻⁵ M sulu pikrat çözeltisi ve 10 ml 1x10⁻³ M kaliksarenin CH₂Cl₂'deki çözeltisi ağız kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dakika kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25 °C'da 1 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dakika beklenir. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi spektrofotometrik olarak ölçülür (Deligöz ve Yılmaz, 1995). Ekstraksiyon çalışmaları ortamda kaliksaren bulunmadığı zaman pikrat iyonlarının taşınmadığını göstermektedir.

Alkali pikratlar çeşitli çalışmalarda gösterildiği şekilde hazırlanır (Arnaud-Neu vd., 1989). Metal hidroksit 0,14 M'lık çözeltisi içine bir cam elektrodla pH kontrol edilerek nötralleşinceye kadar 2,0x10⁻² M sulu pikrik asit çözeltisi ilave edilir. Daha sonra bunlar hızlı bir şekilde etanolle ve eterle yıkanarak 24 saat vakumda kurutulur. Geçiş metal pikratları ise 2,5 x10⁻⁵ M sulu pikrik asit çözeltisi ile 1x10⁻² M'lık metal nitrat çözeltileri hazırlanarak 25 °C'da 1 saat karıştırılır.

Log-Log Plot Analizleri

Ekstraksiyon kabiliyetinin ölçülebilmesi için katyonun iki faz arasında dağılma 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 dağılma 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 alınır 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.

Bulgular

Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi

Bu çalışmada amacımız bazı toksik metal katyonlarla kompleks oluşturabilecek yeni kaliksaren bazlı iyonoforlar elde ettikten sonra bunların polimerik yapılara dönüştürülmesidir. Bu amaç doğrultusunda önce literatürdeki metotlardan faydalanarak 5,11,17,23-tetra-ter-bütilkaliks[4]aren 1 sentezlendi (Gutsche, 1990).

Kaliksarenlerin bu kadar üzerinde çalışılan bir konu olmasının sebebi bunların değişik fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılması sayesinde. Bu özelliklerinden faydalanılarak kaliksareni metal katyonlarına karşı seçimli hale getirebilmek için nitril grubu taşıyan bileşiklerle etkileştirildi. Bu amaçla, 1 nolu bileşik literatüre (Oueslati vd., 2005) uyarlanarak 4-bromobütironitril'in iki eşdeğer oranıyla asetonitril'in çözücü olduğu ortamda K₂CO₃ varlığında etkileştirilerek % 80 verimle 2 nolu bileşik elde edildi. Reaksiyon takibi İTK (ince tabaka kromatografisi) ile yapıldı. Ayrıca IR spektrumunda 2232 cm⁻¹'de C≡N fonksiyonel grubuna ait bir pikin ortaya çıkmasıyla reaksiyonunun tamamlandığına karar verildi. Sentezlenen bileşiğin $^1\text{H NMR}$ spektrumunda Ar-CH₂-Ar protonlarına ait 3,62 ve 4,58 ppm'de bir çift dubletin görülmesiyle bu bileşiğin koni konformasyonda olduğu söylenebilir.

Daha sonra nitril grubu taşıyan kaliksaren bileşiğine ilaveten bir de polimerik yapıdaki türevini sentezlemek

için, 2 nolu bileşik DMF'in çözücü olduğu ortamda NaI varlığında iki eşdeğer oranındaki merrifield reçinesi (0,8 mmol Cl/ 1g) ile 60 °C'de inert ortamda 48 saat etkileştirilerek %40 verimle polimerik yapıdaki 3 nolu bileşik elde edildi. Polimerik zincirdeki kaliksaren miktarı etkileşmeden önce ve etkileşmeden sonra kuru reçinenin kütle farkından ve elemental analiz verilerinden bulundu. Elemental analiz sonuçlarına göre polimerik zincirde % 65-67 kaliksaren birimi bulunmaktadır.

Faz-Transfer Çalışmaları

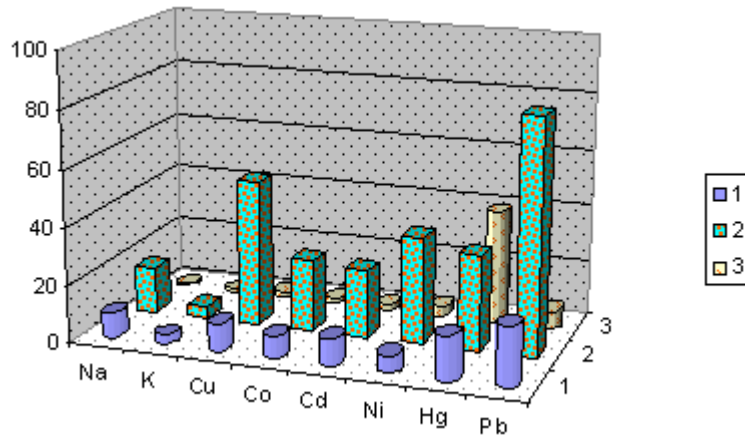
Sentezlenen bileşiklerin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Bu amaçla bazı alkali (Na^+ ve K^+) ve geçiş metallerinin (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+}) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ($2,5 \times 10^{-5}$ M) ile ligandların CH_2Cl_2 çözeltileri (1×10^{-3} M) eşit hacimlerde etkileştirildi. Ekstraksiyon sonunda sulu fazda kalan pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle (UV-Vis.) tayin edildi. Bileşik 1 ile 3'ün ekstraksiyon sonuçları, Çizelge 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. 1 ve 2 numaralı bileşiğe ait metal-pikrat ekstraksiyon sonuçları

Ekstrakte Edilen Metal Tuzu (%)

Ligand	Na^+	K^+	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
1	8,9	3,4	9,9	7,9	9,4	6,3	15,5	<1,0
2	<1,0	<1,0	2,2	1,8	2,0	3,5	40,0	6,6

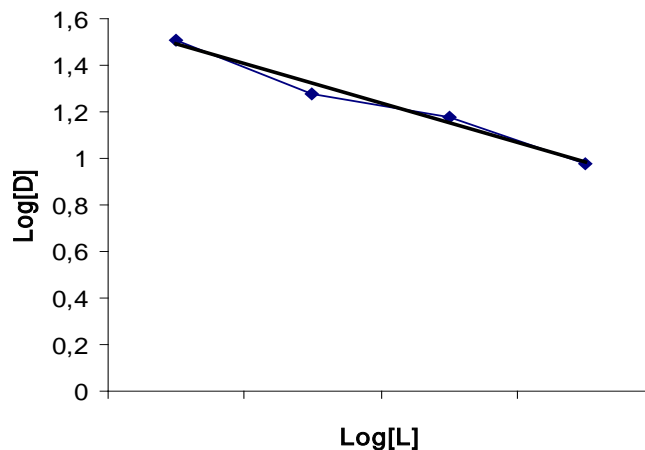
Sulu faz [metal nitrate]= 1×10^{-2} M ; [pikrik asit] = $2,5 \times 10^{-5}$ M ; organik faz, dikormetan, [ligand] = 1×10^{-3} M 25 °C, 1 saat.



Şekil 2. 1,2 ve 3'ün metal pikrat ekstraksiyonu

Ekstraksiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla çoğunlukla log-log grafik metodundan faydalanılır (şekil

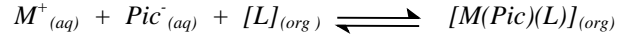
3). Bu grafik yardımıyla ekstraksiyon denge sabiti ve metal ligand oranı belirlenir.



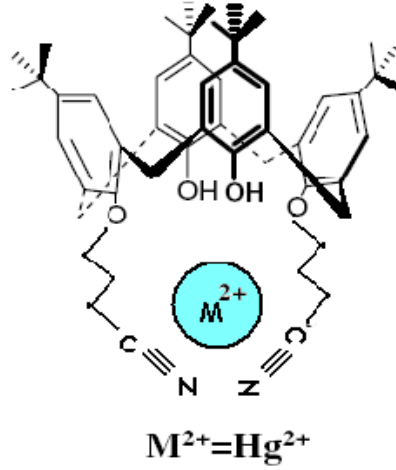
Şekil 3. 2 no'lu bileşik ile Hg^{2+} (■) katyonunun sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu için log D ile log [L] arasındaki grafik.

Bu grafik log (D)'ye karşı log (L)'nin değerlerinden elde edilmiş olup D, metalin organik fazdaki konsantrasyonunun sulu fazdakine oranı ve (L) ise ligandın farklı konsantrasyonlarını gösterir. Bileşik 2 ile Hg²⁺ kationuna ait olan değerler kullanılarak log (D) / log (L) grafiği çizildiğinde lineer bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi 0,982 olarak bulunmuştur. Bu da bize 2 ligandının bu kationla 1:1 oranında kompleks yaptığını

göstermektedir. Bu ekstraksiyonlar için aşağıdaki dengeyi yazabiliriz.



Bu denge reaksiyonlarına göre 2 nolu bileşik için Hg²⁺ kationuyla ekstraksiyon denge sabit değeri 2.79 olarak hesaplanmıştır. Dinitril metal kompleks şeklini aşağıdaki modelde daha iyi görmekteyiz.



Şekil 4. Hg²⁺ kationu ile 2 numaralı bileşiğin kompleksi

Çizelge 2'de gösterilen ekstraksiyon değerleri birden fazla dinitril türevi taşıyan polimerik yapıdaki bileşiğe (3) aittir. Sonuçlara bakıldığında bu bileşiğin kation taşıma özelliği monomeriyle karşılaştırıldığında, monomerinden farklı ekstraksiyon özelliğine sahip olduğu görülmektedir.

Monomerinin sadece Hg²⁺ ya karşı seçici olduğu görülürken polimerin ise Ni²⁺ hariç diğer geçiş metallerinin hemen hepsini iyi bir şekilde sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmektedir.

Çizelge 2. 3 numaralı bileşiğe ait metal-pikrat ekstraksiyon sonuçları

Ligand	Ekstrakte Edilen Metal Tuzu (%)							
	Na ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
3	7,4	6,3	35,2	27,8	42,1	13,0	53,7	33,6

Sulu faz [metal nitrate]= 1x 10⁻² M ; [pikrik asit] = 2.5 x 10⁻⁵ M ; organik faz, dikormetan, [ligand] = 1 x 10⁻³ M 25 °C, 1 saat.

Tartışma

Literatürde faz transfer çalışmaları genellikle fonksiyonlandırılmış tek kaliksaren biriminden oluşan iyonoforlarla yapılmıştır (Mohapatra vd., 2006; Bozkurt vd., 2005; Ohto vd., 1999; Barakat vd., 1998). Fakat polimerik yapıdaki kaliks[4]aren bileşikleriyle yapılan çalışmalar sınırlı sayıda (Memon vd., 2006; Tabakcı vd., 2006; Güngör, 2005; Kaledkowski ve Trochimczuk, 2006a, b; Mendes vd., 2005). Bu yüzden elde edilen nitril grubu taşıyan kaliksaren bileşiğine ilaveten bir de polimerik yapıdaki türevi elde edildi ve bu bileşiklerin metal taşıma özellikleri birbirleriyle karşılaştırıldı.

Her hangi bir fonksiyonel grup taşımayan *p-ter*-bütikaliks[4]aren (1)'in alkali ve geçiş metal kationlarını

sulu fazdan organik faza taşımadığı Çizelge 1 ve şekil 2'den görülmektedir. 2 numaralı bileşik ise diğer metallerin yanında civaya karşı iyi bir seçicilik göstermektedir. Bu durum "Hard-soft" asit baz kuralıyla açıklanmaktadır. Bilindiği gibi civa yumuşak bir metaldir. Yapıdaki nitril (C≡N) fonksiyonel gruplarında bulunan π-bağları da yumuşak alıcı gruplardır. Bu durumda yumuşak asitin yumuşak bir bazla etkileşmesine benzer şekilde yumuşak metal de yumuşak bir donor grupla etkileşir (Pearson, 1963).

Geçiş metallerinin bu bileşiklerle taşınmasını kation yarıçapına bağlamak doğru değildir. Çünkü Hg²⁺ kationunun yarıçapı Cd²⁺'a çok yakın olmasına rağmen ekstraksiyon oranları çok farklıdır (Hg²⁺ % 40,0, Cd²⁺ % 2,0). Bu sonuç literatürle de uyum içindedir. (Yordanov vd., 1996, Memon vd., 2000, Tabakcı vd. 2004).

Çizelge 2’de gösterilen ekstraksiyon değerleri birden fazla dinitril türevi taşıyan polimerik yapıdaki bileşiğe (3) aittir. Sonuçlara bakıldığında bu bileşiğin katyon taşıma özelliği monomeriyle karşılaştırıldığında, monomerinden farklı ekstraksiyon özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Monomerinin sadece Hg^{2+} ya karşı seçici olduğu görülürken polimerin ise Ni^{2+} hariç diğer geçiş metallere hemen hepsini iyi bir şekilde sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmektedir. Bu sonuç bize bu bileşiğin polimerik zincire girerken konformasyonunu değiştirmesinden kaynaklanmış olabileceğini göstermektedir. Bu durum literatürle de desteklenmektedir. Casnati ve grubunun yapmış oldukları bir çalışmada kaliks[4]crown-6 bileşiklerinin Cs^+ iyonuna karşı seçici olduğu gözlenmiş ancak konformasyonun Cs^+ iyonunu taşımada çok etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü kaliksarenin koni konformasyonda olduğu durumlarda bu metali hiç taşımazken 1,3-konformasyonunda büyük oranda taşıdığı gözlenmiştir (Casnati vd., 1995; Yılmaz vd., 2006).

Sonuç

Sonuç olarak elde edilen polimerik yapıdaki bu kaliksaren bileşiğinin bütün metal katyonlarını seçimli olmaksızın sulu fazdan organik faza taşıması bu bileşiğin faz-transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Teşekkür

Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na (Proje No: 031.FENED.05) finansal desteğinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Agrawal, Y.K., Sharma, K.R. 2005. Speciation, Liquid-Liquid Extraction, Sequential Separation, Preconcentration, Transport and ICP-AES Determination of Cr(III), Mo(VI) and W(VI) with Calix-crown Hydroxamic acid in High Purity Grade Materials and Environmental Samples. *Talanta*, 67, 112–120.
- Alpoguz, H.K., Memon, S., Ersoz, M., Yılmaz, M. 2004. Transport Kinetics of Hg^{2+} Through Bulk Liquid Membrane Using Calix[4]arene Ketone Derivative as Carrier, *Sep. Sci. Technol.*, 39, 799-810.
- Arnaud-Neu, F., Collins, E.M., Deasy, M., Ferguson, G., Haris, S.J. Kaitner, B., Lough, A.J., McKervey, M.A., Marques, E., Ruhl, B.L., Schwing-Weill, M.J. Sewart, E.M. 1989. Synthesis, X-Ray Crystal Structures, and Cation-Binding Properties of Alkyl Calixaryl Esters and Ketones, A New Family of Macrocyclic Molecular Receptors. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8681-8691.

- Barakat, N., Burgard, M., Asfari, Z., Vicens, J., Montavon, G., Duplâtre, G. 1998. Solvent extraction of alkaline-earth ions by dicarboxylated calix[4]arenes. *Polyhedron*, 17, 3649-3656.
- Bozkurt, S., Karakucuk, A., Sirit, A., Yılmaz, M. 2005. Synthesis of Two Calix[4]arene Diamide Derivatives for Extraction of Chromium (VI). *Tetrahedron*, 61, 10443-10448.
- Casnati, A., Pochini, A., Ungaro, R., Ugozzoli, F., Arnaud, F., Fanni, S., Schwing, M.-J., Egberink, R.J.M., Jong, F., Reinhoudt, D.N. 1995. Synthesis, Complexation, and Membrane Transport Studies of 1,3-alternate Calix[4]arene-crown-6 Conformers, New Class of Cesium Selective Ionophores. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2767.
- Deligöz, H., Yılmaz, M. 1995. Liquid-Liquid Extraction of Transition Metal Cation by Calixarenes- based Cyclic Ligands. *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 13, 19-26.
- Demirel, A., Dogan, A., Akkus, G., Yılmaz, M., Kılıç, E. 2006. Silver(I)-selective PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on a Recently Synthesized Calix[4]arene. *Electroanalysis*, 18, 1019-1027.
- Gungor, O., Memon, S., Yılmaz, M., Roundhill, D.M. 2005. Synthesis of Alkyl Nitrile and Alkyl Benzonitrile Derivatives of Calix[4]arene and Their Polymer Supported Analogues: A Comparative Study in Two-Phase Extraction Systems. *React. Funct. Polym.*, 63, 1-9.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M. 1986. Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for *p-tert* - Butylcalix [4]arene. *J. Org. Chem.*, 51, 742-745.
- Gutsche, C.D., Iqbal, M. 1990. *p-tert*-Butylcalix[4] arene. *Org. Syn.*, 68, 234-235.
- Kaledkowski, A., Trochimczuk, A.W. 2006. Novel Chelating Resins Containing Calix [4] pyrroles: Synthesis and Sorptive Properties. *React. and Funct. Polym.*, 66, 740-746.
- Kaledkowski, A., Trochimczuk, A.W. 2006. Chelating Resin Containing Hybrid Calixpyrroles: New Sorbent for Noble Metal Cations. *React. and Funct. Polym.*, 66, 957-966.
- Karakucuk, A., Kocabas, E., Sirit, A., Memon, S., Yılmaz, M., Roundhill, D. M. 2005. Polymer Supported Calix [4] arene Schiff Bases: A Novel Chelating Resin for Hg^{2+} and Dichromate Anions. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, 42, 691-704.

- Marcus, Y., Kertes, A.S. 1969. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Wiley-Interscience, London, 1046 pp.
- Marinsky, J.A., Marcus, Y. 1992. Ion-exchange and Solvent Extraction. Marcel Dekker, New York, 378 pp.
- Memon, S., Akceylan, E., Sap, B., Tabakci, M., Roundhill, D., Yılmaz, M. 2003. Polymer Supported Calix[4]arene Derivatives for the Extraction of Metals and Dichromate Anions. J. Polym. Environ., 11, 67-74.
- Memon, S., Oğuz O., Yılmaz, A., Tabakcı, M., Yılmaz, M., Ertul, Ş. 2001. Synthesis and Extraction Study of Calix[4]arene Dinitrile Derivatives Incorporated in a Polymeric Backbone with Bisphenol-A. Polymers and the Environment, 9, 97-101.
- Memon, S., Tabakci., Roundhill, D.M., Yılmaz, M. 2006. Synthesis and Evaluation of the Cr (VI) Extraction Ability of Amino/nitrile Calix[4]arenes Immobilized onto a Polymer Backbone. Reactive and Functional Polymers, 66, 1342-1349.
- Memon, S, Uysal, G., Yılmaz, M. 2000. Selective Complexation of Hg^{2+} by Biscalix[4]arene Nitriles. Separation Sci. and Tech., 35,1247-1256.
- Memon, S., Yılmaz, A., Roundhill, D. M., Yılmaz, M. 2004. Synthesis of Polymeric Calix[4]arene Dinitrile and Diamino-Derivatives: Exploration of Their Extraction Properties Towards Dichromate Anion. J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem., 41, 435-449.
- Memon, S., and Yılmaz, M. 2001. A Complimentary Study of Calixarene Based by Functional Receptor for Alkali or Transition Metal Cations and $Cr_2O_7^-$. J. Molecular. Struct., 595, 1, 101-109.
- Mendes, A. R., Gregório, C.C., Barata, P.D., Costa, A.I., Prata, J.V. 2005. Linear and Crosslinked Copolymers of *p-tert*-butylcalix[4]arene Derivatives and Styrene: New Synthetic Approaches to Polymer-bound Calix[4]arenes. React., and Funct. Polym., 65, 9-21.
- Mohapatra, P.K., Ansari, S.A., Sarkar, A., Bhattacharyya, A., Manchanda, V.K. 2006. Evaluation of Calix-crown Ionophores for Selective Separation of Radio-cesium from Acidic Nuclear Waste Solution. Analytica Chimica Acta, 571, 308-314.
- Ohto, K., Fujimoto, Y., Inoue, K. 1999. Stepwise Extraction of Two Lead Ions with a Single Molecule of Calix[4]arene Tetracarboxylic Acid. Analytica Chimica Acta, 387, 61-6.
- Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I., Lamartine, R. 2005. New Azothiacalix[4]arenes Containing Biheterocyclic Subunits: Extraction and Complexation Properties. Supramol. Chem., 17, 227-232.
- Pearson, R.G. 1963. Hard and soft acids and bases. J. Am. Chem. Soc., 85, 3533-3534.
- Pedersen, C.J. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. J. Am. Chem. Soc., 89, 7017-7036.
- Shinkai, S., Shigematsu, K., Michiko, S., Manabe, O. 1982. Photoreponsive Crown Ethers. Part 6. Ion Transport Mediated by Photoinduced Cis Trans Interconversion of Azobis (Benzocrown Ethers). J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 2735-2738.
- Tabakci, M., Ersöz, M, Yılmaz, M. 2006. A Calix[4]arene-containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metals and Dichromate Anion. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 43, 1-13.
- Tabakci, 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.
- Talanov, V.S., Roper, E.D., Buie, N.M., Talanova, G.G. 2007. A New Fluorogenic Mono-ionizable Calix[4]arene Dansylcarboxamide as a Selective Chemosensor of Soft Metal Ions, Tl^+ and Hg^{2+} . Tetrahedron Letters, 48, 8022-8025.
- Tilki, T., Şener, İ., Karcı, F., Gülce, A., Deligöz, H. 2005. An Approach to The Synthesis of Chemically Modified Bisazocalix[4]arenes and their Extraction Properties. Tetrahedron, 61, 9624-9629.
- Tu, C., Surowiec, K., Bartsch, R.A. 2007. Efficient Divalent Metal Cation Extractions with Di-ionizable Calix[4]arene-1,2-crown-4 Compounds. Tetrahedron, 63, 4184-4189.
- Uysal, G., Memon, S., Yılmaz, M. 2002. Synthesis and Binding Properties of Polymeric Calix[4]arene Nitriles. Reactive and Funct. Polym., 50, 77-84.
- Uysal Akkus, G., Memon, S., Gürkas, 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.
- Vicens, J., Bohmer, V. 1991. Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds Topics in Inclusion Science. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 263 pp.

- Weiss, H., Bertine, K., Kolse, M., Goldberg, F.D. 1975. The Chemical Composition of Greenland Glaciers. *Geochim, Cosmochim. Acta*, 39, 1-10.
- Yılmaz, A., Memon, S., Yılmaz, M. 2002. Synthesis and Study of Allosteric Effects on Extraction Behaviour of Novel Calixarene-based Dichromate Anion Receptors. *Tetrahedron*, 58, 7735-7740.
- Yılmaz, A., Yılmaz, M., Bartsch, R.A. 2006. Synthesis of a Calix[4]crown-6 Cone Conformer-based Oligomer and its Metal Cation Extraction Abilities. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.*, 43, 637-645.
- Yılmaz, M. 1998. Synthesis and Characterisation of Complexes of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt (II) with A Schiff Base Derivative of *p-tert*-Butylcalix[4]arene. *Synthesis of React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 28, 1759-1768.
- Yılmaz, M., Deligöz, H. 1996. Selective Extraction of Fe³⁺ Cation by Calixarene Based Cyclic Ligands. *Separation Science and Technology*, 31, 2395-2402.
- Yordanov, A.T., Roundhill, D.M. 1996. Chemically Modified Calix[4]arenes as Selective Complexants for Heavy Metal Ions, Comparison with Crowns and Thiocrowns and Oxyion Salts. *New J. Chem.*, 20, 447-451.
- Zhou, X., Li, X., Zeng, Z. 2006. Solid-phase Microextraction Coupled with Capillary Electrophoresis for the Determination of Propranolol Enantiomers in Urine Using a Sol-gel Derived Calix[4]arene Fiber. *Journal of Chromatography A*, 1104, 359-365.