



## MERRIFIELD REÇİNESİNE DESTEKLENMİŞ KALIKS[4]AREN DİNİTRO TÜREVİNİN SULU ORTAMDAKİ FENOLİK TÜRLERE KARŞI EKSTRAKSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Farabi TEMEL 

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya,  
TÜRKİYE

[ftemel@ktun.edu.tr](mailto:ftemel@ktun.edu.tr)

(Geliş/Received: 12.06.2019; Kabul/Accepted in Revised Form: 16.08.2019)

**ÖZ:** Bu çalışmada, Merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4]aren dinitro türevi (DNK[4]MR) hazırlanarak, sulu ortamda bulunan önemli organik kirleticilerden olan fenol (FEN), *p*-klorofenol (PKF), *m*-nitrofenol (MNF) ve *p*-nitrofenol (PNF) gibi bazı fenolik türlere karşı ekstraksiyon özellikleri incelendi. Sentezlenen bileşiklerin, FT-IR analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirildi. Sonuçlara göre, yukarıda bahsi geçen fenolik türlere karşı sırasıyla % 24,3, 40,5, 62,4 ve 65,9 ekstraksiyon verileri elde edildi. Ayrıca, farklı fenolik tür konsantrasyonlarına karşı DNK[4]MR'nin ekstraksiyon özellikleri incelendi. Son olarak, DNK[4]MR'nin fenolik türlere karşı ekstraksiyon kabiliyetlerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi için farklı konsantrasyonlarda ligand çözeltileri hazırlanarak  $\log D$ 'ye karşı  $\log [L]$  grafiği çizilerek etkileşim sonucu oluşan ekstraksiyon denge sabitleri ( $K_{ex}$ ) hesaplandı. Hem literatür bilgileri hem de yapılan bu çalışmanın sonuçlarına göre, kaliksaren türevlerinin kendisine özgü üç boyutlu yapısı ve hidrojen bağı yapabilme kabiliyetleri sayesinde, fenolik türlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması konusunda oldukça kullanışlı olabileceklerini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ekstraksiyon, Hidrojen bağı, Fenolik türler, Kaliksaren, Merrifield reçinesi.

### Investigation of extraction properties of calix[4]arene dinitro derivative supported in merrifield resin towards phenolic species in aqueous media

**ABSTRACT:** This article describes the preparation of calix[4]arene dinitro derivative supported in Merrifield resin (DNC[4]MR) and the investigation of its extraction properties towards some phenolic species such as phenol (PHE), *p*-chlorophenol (PCP), *m*-nitrophenol (MNP) and *p*-nitrophenol (PNP) which are important organic contaminants in aqueous media. Synthesized compounds were characterized by FT-IR analysis. According to results, % extraction values of phenolic species above mentioned were found 24,3, 40,5, 62,4 ve 65,9 %, respectively. Additionally, the extraction properties of DNK[4]MR were investigated towards phenolic species towards different concentrations. Finally, the extraction properties of DNK[4]MR were also evaluated for different concentrations of the ligand. Extraction equilibrium constants were calculated by  $\log D$  vs.  $\log [L]$  graphs. Consequently, according to both literature and this study, calixarene derivatives which have a unique three-dimensional structure and hydrogen bonding capabilities can be useful for removal of phenolic species from aqueous media.

**Key Words:** Calixarene, Extraction, Hydrogen bonding, Merrifield resin, Phenolic species.

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Teknolojinin gelişmesiyle endüstriyel faaliyetlerin artışı çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Birçok endüstriyel faaliyetin sonucunda çevreye salınan kompleks yapılu kimyasallar, havaya, suya ve toprağa karışarak canlı sağlığını ciddi anlamda tehdit etmektedir (Nayak, 2007). Sanayi ve endüstri kuruluşlarının, hayvancılık ve konutların kullanımı sonucu oluşan sular, içerdikleri sağlığa zararlı, biyolojik ve kimyasal maddelerden dolayı "atık su" olarak tanımlanmaktadır. Petrokimya ve rafineri tesisleri, kömür fırınları, plastik, boya ve tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu endüstrilerin atık sularında, organik maddeler, özellikle fenol ve türevleri bol miktarda bulunmaktadır (Banat, 2000). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA) göre, fenolik türler en zararlı olarak sınıflandırılan 126 kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır (Caturla, 1988). Bu nedenle, bu kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çevre ve insan sağlığı açısından önem arz etmektedir. Bu amaçla, fenolik türlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için ekstraksiyon, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve membran prosesleri gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Al-Asheh, 2003). Bu metotlar arasında, ekstraksiyon tekniği gerek basitliği ve ucuzluğu gerekse organik kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki performansı açısından son zamanlarda özellikle atık sulardan birçok kimyasal kirleticinin uzaklaştırılabilmesinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Cesari, 2017; Azzouz, 2018).

Makromoleküller, nötr yada yüklü moleküller için çeşitli reseptörlerin hazırlanması amacıyla host-guest kimyasında geniş bir kullanıma sahiptirler. Makromoleküller arasında kaliksaren türevleri kolay türevlendirilebilir kabiliyetleri ve kendisine has üç boyutlu yapıları ile birçok uygulamada kullanılmaktadır (Gutsche, 1998). Kaliksarenler, fenolik oksijenlerden oluşan polar alt bölgesinden (lower rim) iyonik türlerin taşınması yada bağlanması için yaygın bir şekilde türevlendirilmektedir. Ayrıca, küçük organik molekülleri ya da büyük bileşiklerin polar bölgelerini içinde tutabilecek aromatik halkaları ile birlikte vazo görünümüne sahiptir (Memon, 2003).

Kaliksaren bileşiklerinin polimerik ya da reçine yüzeyine immobilizasyonları, iyonların sorpsiyonu ya da bağlanması hususunda destek yüzey oluşturabilmesi için çok kullanışlı bir metot olarak görülmektedir (Tabakcı, 2008). Bu nedenle bu çalışmada da, merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4]aren dinitro türevi (**DNK[4]MR**) hazırlanarak (Şekil 1) sulu ortamdan fenol (FEN), *p*-klorofenol (PKF), *m*-nitrofenol (MNF) ve *p*-nitrofenol (PNF) gibi farklı fenolik türlerin ekstraksiyon yöntemiyle giderimi hedeflenmiştir.

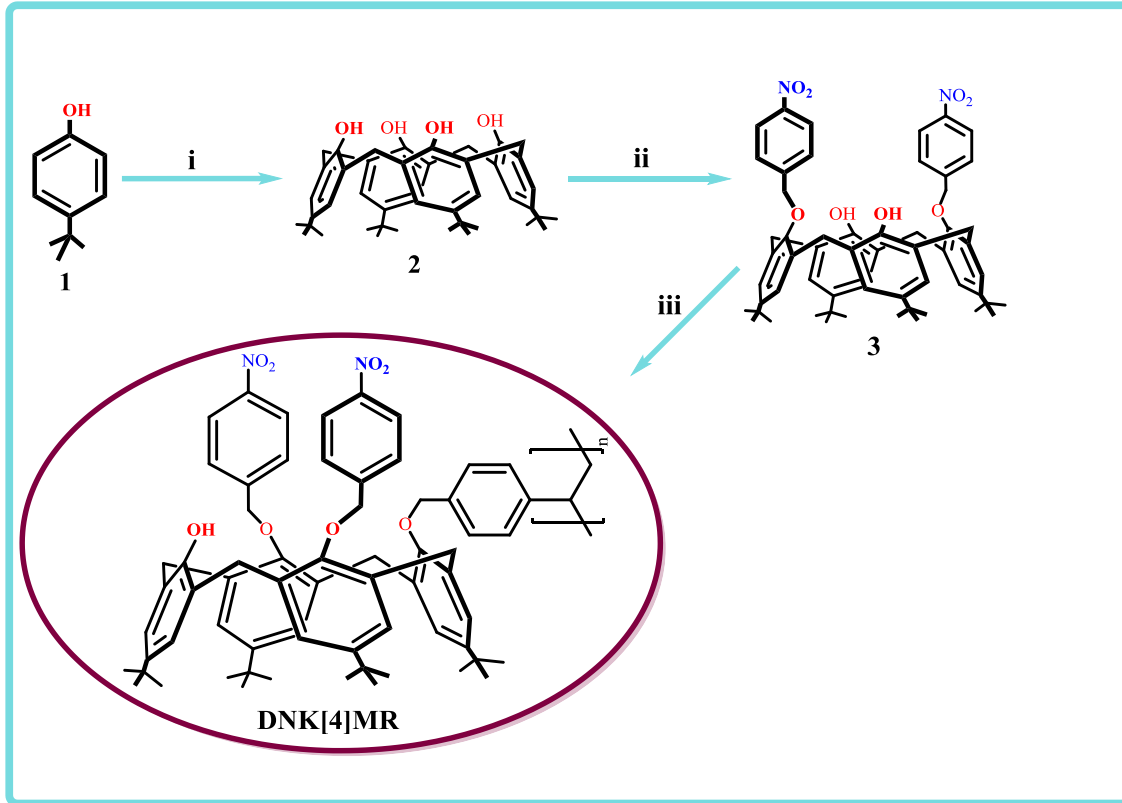
## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Instrumentations)

Sentezlenen moleküllerin erime noktası tayinleri, Krüss marka erime noktası tayin cihazı ile gerçekleştirildi. Perkin Elmer marka 100 FTIR spektrometresi ve Leco marka CHNS-932 Analizer elementel analiz cihazı kullanılarak elde edilen bileşikler karakterize edildi. İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO<sub>2</sub>, Merck 60 F<sub>254</sub>) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak gerçekleştirildi. Çalışma sırasında kullanılan tüm malzemeler ve reaktifler 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.

### Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Merrifield Reçinesine Desteklenmesi (Synthesis of calix[4]arene derivatives and supporting in merrifield resin)

Kaliks[4]aren (Bileşik 2), *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile (Gutsche, 1990), kaliks[4]aren dinitro türevi (Bileşik 3) ise Bileşik 2 ile *p*-nitrobenzil bromürün asetonitril ortamında  $K_2CO_3$  varlığında etkileştirilmesi ile literatürde belirtilen metotlar kullanılarak sentezlendi (Gutsche, 1990; Tabakci, 2004). Sentezlenen kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmesi ise, Bileşik 3 ile merrifield reçinesinin,  $K_2CO_3$  ve NaI varlığında, kuru aseton ortamında 2 gün boyunca kaynatılmasıyla literatürdeki bilinen yöntem uygulanarak gerçekleştirildi (Memon, 2006).



**Şekil 1.** Merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4]aren dinitro türevinin (DNK[4]MR) sentez şeması (i) Formaldehit, NaOH, Difenileter; (ii) *p*-nitrobenzil bromür,  $K_2CO_3$ ,  $CH_3CN$ ; (iii) Merrifield reçinesi, NaI,  $K_2CO_3$ , Kuru aseton

**Figure 1.** Synthesis scheme of calix[4]arene dinitro derivative supported in merrifield resin (i) Formaldehyde, NaOH, Diphenyl ether; (ii) *p*-nitrobenzyl bromide,  $K_2CO_3$ ,  $CH_3CN$ ; (iii) Merrifield resin, NaI,  $K_2CO_3$ , dry acetone

### Kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmesi (DNK[4]MR) (Supporting of calix[4]arene dinitro derivative into merrifield resin)

Merrifield reçinesi (0,17g, 0,153 mmol), potasyum karbonat (0,75 g), sodyum iyodür (1 g, 10 mmol), ve 0,4 g 3 nolu bileşik (1,372 g, 1,53 mmol) kuru aseton (50 mL) içerisinde 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Süresi tamamlandıktan sonra karışım süzülür ve üzerinden aseton ile yıkanır, ardından çözücü vakum altında kuruluğa kadar uzaklaştırılır. Diklorometan içerisinde çözülen katı madde, HCl ile ekstrakte edilip, asitliği giderilir. Organik faz ayrılır, kurutulur ve çözücüsü uzaklaştırılır (Memon, 2006). IR:  $3421\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1521\text{ cm}^{-1}$  (N-O),  $1012\text{ cm}^{-1}$  (C-O).

### Sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları (Liquid-liquid extraction studies)

Fenol türevlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre gerçekleştirildi (Pedersen, 1968). Sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları için, fenol türevlerinin saf su içerisinde  $5 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde çözeltileri hazırlandı. Ayrıca, DNK[4]MR reçinesinin ise, kloroform içerisinde  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan fenol türevlerinin çözeltilerinden 10 mL alınarak farklı erlenler içerisine eklendi. Ayrıca DNK[4]MR çözeltisinden 10'er mL alınarak içerisinde fenol çözeltileri bulunan erlenler içerisine ekleme yapılarak karışımların  $25^{\circ}\text{C}$ 'da 1 saat boyunca karışmaları sağlandı. Karışım öncesi ve sonrası, sulu ortamda bulunan fenol çözeltilerinin konsantrasyonları literatürde belirtilen yöntemlerle spektrofotometrik olarak belirlendi (Zhu, 2000; Rawajfih, 2006). Yüzde ekstraksiyon değerleri Eşitlik 1'e göre hesaplandı.

$$\text{Ekstraksiyon Yüzdesi (E\%)} = \left[ \frac{C_o - C}{C} \right] \times 100 \quad (1)$$

$C_o$  ve  $C$ , sırasıyla çözelti ortamında bulunan fenol türevlerinin ekstraksiyon öncesi ve sonrası konsantrasyonlarını (M) ifade etmektedir (Tabakci, 2012).

Ekstraksiyon çalışmalarının sonuçlarının daha iyi anlaşılması ve hazırlanan bileşiğin (L=ligand) ekstraksiyon kabiliyetinin ölçülebilmesi için fenolik türlerin (A) iki faz arasında dağılma sabiti D'nin hesaplanması gerekir. Genel ekstraksiyon denge denklemi Eşitlik 2'de verildi.

$$n(L)_{org} + n(A)_{aq} \in \left( (L)_n, (A)_n \right)_{org} \quad (2)$$

Ekstraksiyon denge sabiti  $K_{ex}$ , Eşitlik 3'de gösterildi.

$$K_{ex} = \frac{\left[ (L)_n, (A)_n \right]_{org}}{\left[ A \right]_{aq}^n \left[ L \right]_{org}^n} \quad (3)$$

Dağılma sabiti D, ekstraksiyon sonrası fenolik türün her iki fazdaki konsantrasyon oranını ifade etmektedir (Eşitlik 4).

$$D = \frac{\left[ A \right]_{org}}{\left[ A \right]_{aq}} \quad (4)$$

Eşitlik 4'ü, Eşitlik 3 içerisine yerleştirilerek her iki tarafın logaritması alındığında Eşitlik 5 elde edilir.

$$\log D = \log K_{ex} + n \log \left[ L \right]_{aq} \quad (5)$$

Burada  $[L]$ , hazırlanan ligandın organik fazdaki konsantrasyonunu ifade etmektedir. Sonuç olarak, bu yaklaşımla  $\log D$ 'ye karşı  $\log [L]$  grafiği farklı konsantrasyonlarda ekstrakte edilen fenol türlerinin stokiometrisinin hesaplanması için lineer olmalıdır (Yilmaz, 2009).

### Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları (Batchwise adsorption studies)

Merrifield reçinesinin sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmasında kullanılamaması (çözünmemesinden dolayı) ve kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmiş halinin fenolik türlerle karşı davranışlarını merrifield reçinesi ile kıyaslayabilmek için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu amaçla, 25 mg merrifield reçinesi 10 ml fenol türevi ( $5 \times 10^{-5}$  M) ile erlen içerisinde  $25^{\circ}\text{C}$ 'da 1 saat boyunca karıştırıldı. Adsorpsiyon deneylerinden sonra, örnekler santrifüjlenerek sulu ortamda kalan fenol çözeltilerinin konsantrasyonları belirlendi. Yüzde adsorpsiyon değerleri Eşitlik 6'ya göre hesaplandı.

$$\text{Adsorpsiyon Yüzdesi (A\%)} = \left[ \frac{(C_o - C)}{C} \right] \times 100 \quad (6)$$

$C_o$  ve  $C$ , sırasıyla çözelti ortamında bulunan fenol türevlerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası konsantrasyonlarını (M) ifade etmektedir (Temel, 2020).

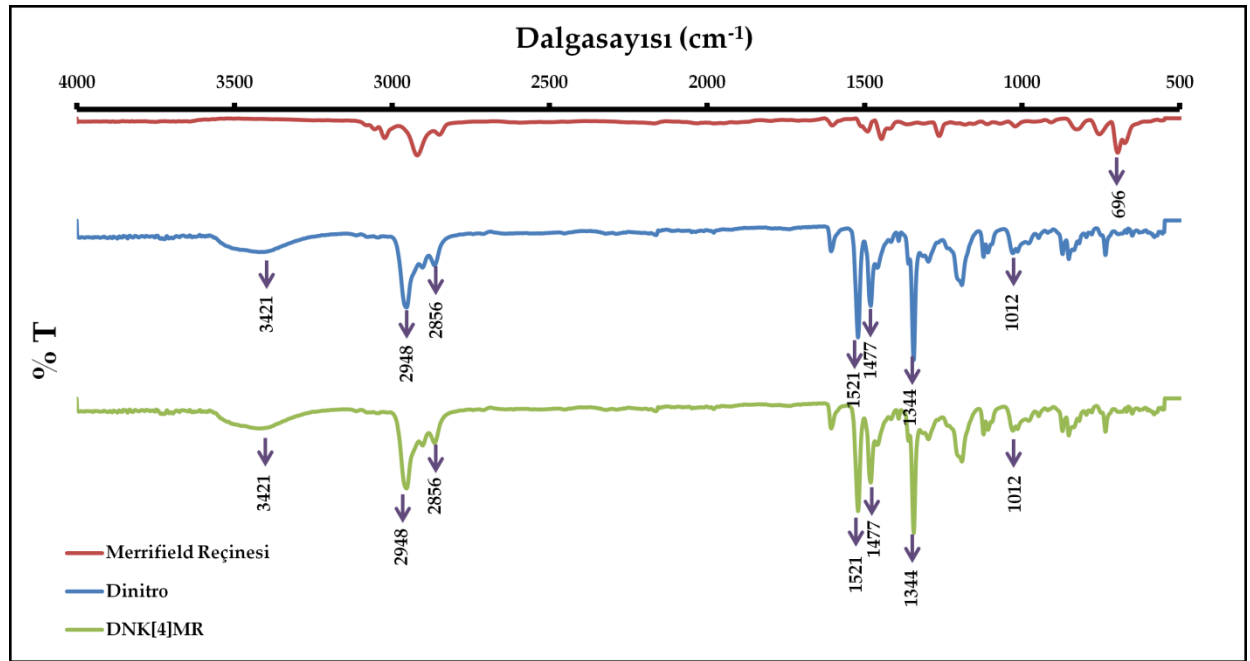
## BULGULAR (RESULTS)

### Sentez ve Karakterizasyon (Synthesis and Characterization)

Kaliksarenler, kendine has üç boyutlu yapıları sayesinde nötral moleküller, katyon ve anyonlar, biyolojik moleküller, uçucu organik bileşiklerin (UOB) tanınması yada algılanması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Erdemir, 2016; Temel, 2016; Akpınar, 2019; Ozcelik, 2019a; Ozcelik, 2019b; Temel, 2019a; Temel, 2019b; Temel, 2020a; 2020b). Bu çalışmada, sulu ortamdan fenolik türleri uzaklaştırmak için, merrifield reçinesine desteklenmiş kaliksaren dinitro türevi hazırlandı (Şekil 1). Bileşik 2, 3 ve kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmesi literatürdeki bilinen yöntem uygulanarak gerçekleştirildi (Gutsche, 1990; Tabakci, 2004; Memon, 2006). Kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmesi ile elde edilen **DNK[4]MR**'nin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Şekil 2'de verilen FT-IR spektrumlarından **DNK[4]MR**'nin varlığı merrifield yapısına ait olan  $696 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C-Cl bağına ait bandın kaybolmasından anlaşıldı. Ayrıca, C-O bağına ait gerilmenin  $1012 \text{ cm}^{-1}$ , tersiyer bütül gruplarında bulunan C-H bağına ait gerilmenin  $1344 \text{ cm}^{-1}$ , karakteristik benzen halkalarına ait gerilmenin  $1477 \text{ cm}^{-1}$ , N-O bağına ait gerilmenin  $1521 \text{ cm}^{-1}$ , C-H bağına ait gerilmenin  $2856-2948 \text{ cm}^{-1}$  ve N-H bağına ait gerilmenin  $3421 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi, kaliks[4]aren dinitro yapısının merrifield reçinesine desteklenmesi ile kaliks[4]aren dinitro türevinin yapısında bir bozulma gerçekleşmeden **DNK[4]MR**'nin elde edildiğini ispatladı.

### Ekstraksiyon Çalışmaları (Extraction Studies)

Sentezlenen ligandların fenolik türlere karşı ekstrakte özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu amaçla fenol türlerinin (FEN, PKF, MNF, PNF) sulu çözeltileri ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) ile ligandların kloroform içerisinde çözeltileri ( $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) 10'ar mL alınarak  $25^\circ\text{C}$ 'da 1 saat etkileştirildi (Pedersen, 1968). Ekstraksiyon sonunda sulu fazda bulunan fenol türevinin denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle (Abay, 2005) tayin edildi ve % Ekstraksiyon sonuçları ise Çizelge 1'de verildi. Ayrıca, en iyi ekstraksiyon sonuçlarının gözlemlendiği **DNK[4]MR**'a ait spektrofotometrik sonuçlar ise Şekil 3'de verildi. Çizelge 1'de verilen sonuçlara göre, 3 no'lu kaliks[4]aren dinitro türevinin MNF ve PNF hariç diğer fenolik türleri sulu ortamdan organik faza aktarması eser miktarlarda gerçekleştiği belirlendi. Ayrıca, merrifield reçinesinin kullanıldığı adsorpsiyon sonuçlarına göre ise tüm fenolik türlere karşı adsorpsiyonun istenen verimde gerçekleşmediği ve reçinenin kendi başına kullanımının fenolik türlerin adsorpsiyonu konusunda kullanışsız olduğu görüldü. Kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmesi sonucu elde edilen **DNK[4]MR** reçinesinin ise monomerik yapıdaki kaliks[4]aren türevine ve merrifield reçinesine göre çok iyi sonuçlar verdiği görüldü. Bunun nedeni, kalik[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesine desteklenmesi ile daha sağlam bir yapı oluşmuş ve böylece fenolik türlerin sulu ortamdan organik faza transferleri daha iyi gerçekleşmiş oldu (Memon, 2006). **DNK[4]MR** reçinesinin fenolik türlere karşı ekstraksiyon performanslarının literatür ile karşılaştırılabilmesi için Çizelge 2'de farklı literatürlere ait % Ekstraksiyon verileri verildi. Bu sonuçlara göre, **DNK[4]MR** reçinesinin literatürde kullanılan bileşikler ile kıyaslanabilir bir performans gösterdiği belirlendi.



Şekil 2. Merrifield reçinesi, sentezlenen kaliks[4]aren dinitro türevi ve DNK[4]MR için FTIR spektrumları

Figure 2. FTIR spectra for merrifield resin, calix[4]arene dinitro derivative and DNK[4]MR

Çizelge 1. Fenolik türlerin sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçları

Table 1. Liquid-liquid extraction results of phenolic species

| Ligand                           | FEN (270 nm) | PKF (280 nm) | MNF (274 nm) | PNF (317 nm) |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| K[4]A <sup>a</sup>               | <1,0         | <1,0         | 27,5         | 62,0         |
| DNK[4]MR <sup>a</sup>            | 24,3         | 40,5         | 62,4         | 65,9         |
| Merrifield Reçinesi <sup>b</sup> | 5,7          | 5,7          | 6,7          | 8,5          |

<sup>a</sup>Sıvı-sıvı ekstraksiyon; Sulu faz, [fenolik türler]=  $5 \times 10^{-5}$  M; organik faz, kloroform, [ligand]=  $1 \times 10^{-3}$  M, 25°C, 1 saat.

<sup>b</sup>Kesikli sistem adsorpsiyon; Sulu faz, [fenolik türler]=  $5 \times 10^{-5}$  M; katı faz [ligand]= 25 mg, 25°C, 1 saat.

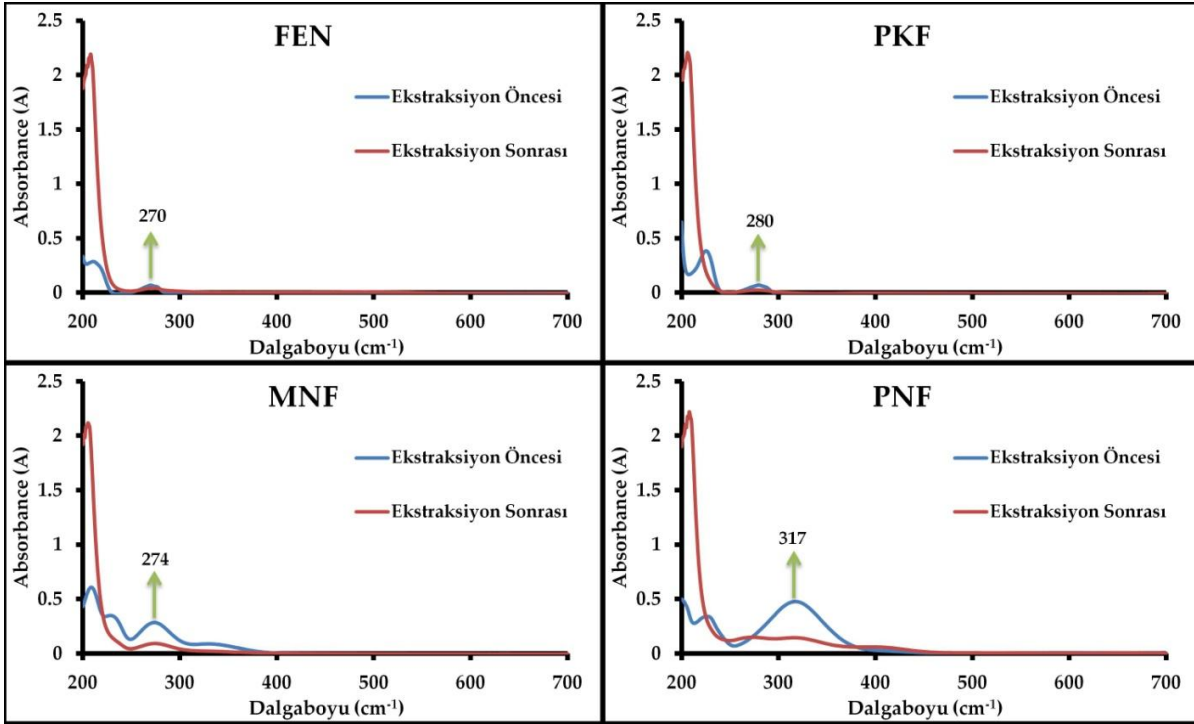
Çizelge 2. Fenolik türlerin sulu ortamdan % giderimlerine ait literatür sonuçları

Table 2. Literature results regarding removal of phenolic species in aqueous media

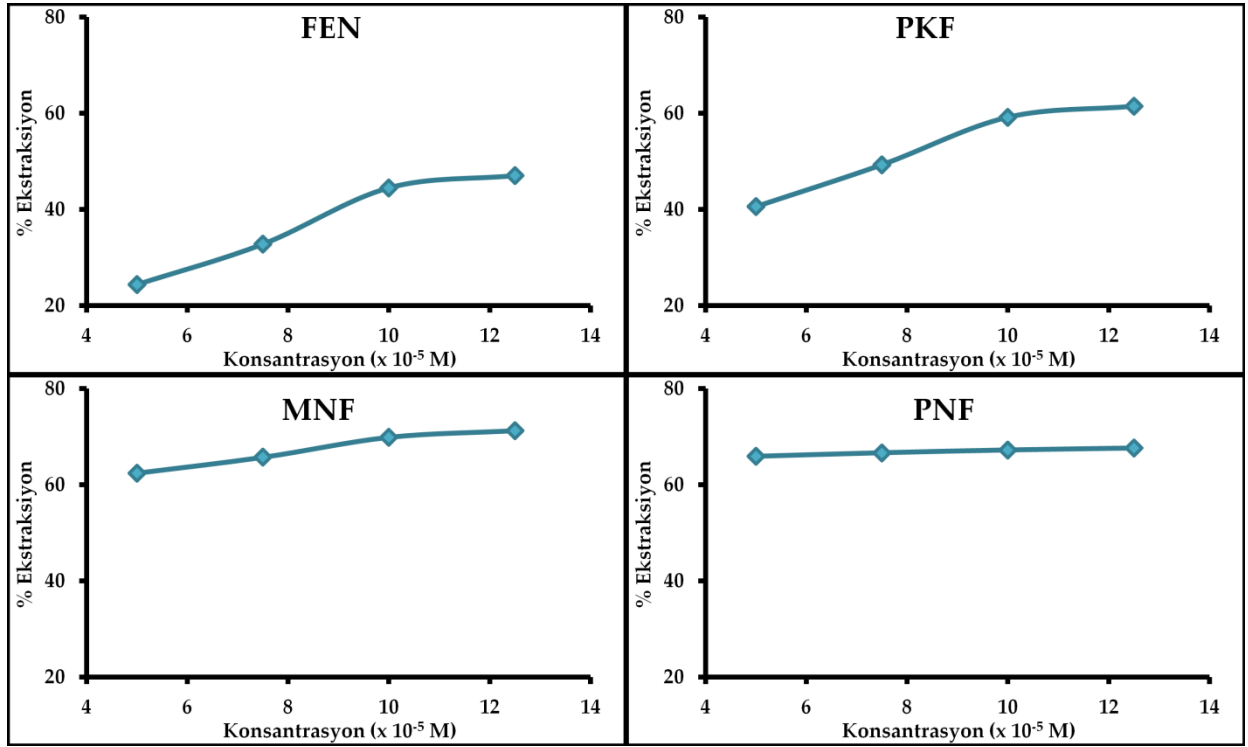
| Yöntem                    | Bileşik                | FEN  | PKF  | MNF  | PNF  | Ref.             |
|---------------------------|------------------------|------|------|------|------|------------------|
| Sıvı-sıvı ekstraksiyon    | Emülsiyon Sıvı Membran | -    | -    | -    | 36,9 | (Chaouchi, 2014) |
| Bulut nokta ekstraksiyonu | Triton X-114           | 47,3 | -    | 43,8 | -    | (Wei, 2008)      |
| Sıvı-sıvı ekstraksiyon    | Ionic Liquids          | 58,9 | 68,1 | -    | -    | (Brinda, 2013)   |
| Sıvı-katı ekstraksiyon    | Porapak RDX            | 14   | 25   | -    | 25   | (Castillo, 1997) |
| Kesikli adsorpsiyon       | C[4]BS                 | 2,1  | 2,4  | 2,8  | 23,5 | (Dolaksiz, 2018) |
| Kesikli adsorpsiyon       | C[4]APS                | -    | -    | -    | 76,0 | (Aladağlı, 2015) |
| Sıvı-sıvı ekstraksiyon    | DNK[4]MR               | 24,3 | 40,5 | 62,4 | 65,9 | Bu çalışmada     |

### Farklı Konsantrasyon Çalışmaları (Different Concentration Assay)

Yapılan ilk çalışmalar ışığında fenolik türlere karşı en iyi ekstraksiyon özelliklerini gösteren DNK[4]MR reçinesinin farklı konsantrasyonlardaki fenolik türlere karşı ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi için farklı konsantrasyonlarda ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $10 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $12,5 \times 10^{-5} \text{M}$ ,) fenol türevleri hazırlandı. Böylece, ekstraksiyon çalışmaları farklı konsantrasyonlardaki fenol türevlerine karşı daha önce de bahsedildiği gibi  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  ligand kullanılarak,  $25^\circ \text{C}$ 'de 1 saat süreyle gerçekleştirildi. Deney sonrası elde edilen veriler kullanılarak, farklı fenolik tür konsantrasyonuna karşı % ekstraksiyon sonuçları Şekil 4'de verildi. Şekil 4'de, % Ekstraksiyon değerlerinin fenol türevlerinin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak beklenen şekilde arttığı gözlemlendi. Bu durumun, DNK[4]MR reçinesinin düşük analit konsantrasyonlarında doygunluğa ulaşmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Burada, fenolik türlerin başlangıç konsantrasyonlarının fenolik tür moleküllerinin her iki sıvı faz arasındaki geçişlerine engel olacak kütle transfer direncinin üstesinde gelmek için itici güç olarak önemli bir rol oynadığı anlaşıldı. Sonuç olarak, çözelti içinde bulunan bütün fenolik tür moleküllerinin DNK[4]MR reçinesinin bağlanma kısımları ile etkileşimlerinin fenolik türlerin başlangıç konsantrasyonlarının artışıyla giderek arttığı sonucuna varıldı.



Şekil 3. DNK[4]MR'nin fenolik türlere karşı ekstraksiyon öncesi ve sonrası absorbans spektrumları  
Figure 3. Absorbance spectra of DNK[4]MR before and after extraction against phenolic species



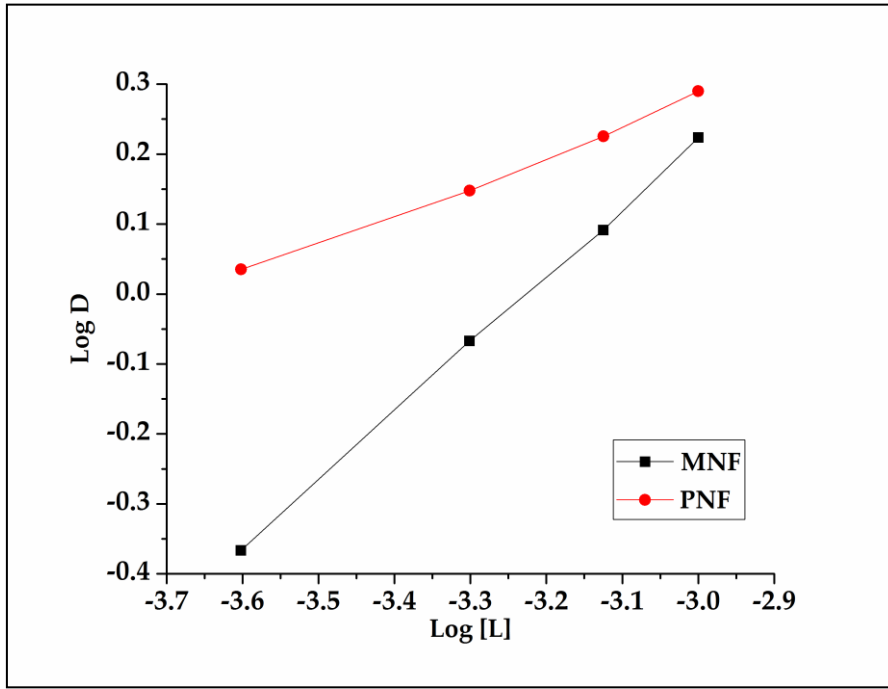
Şekil 4. DNK[4]MR'nin farklı konsantrasyonlardaki fenolik türlere karşı % ekstraksiyon değerleri

Figure 4. % extraction data of DNK[4]MR against phenolic species in different concentrations

Bu fenolik türlerin ekstraksiyon olayını anlamak için yapılan çalışmalar sonucunda, hem kaliksaren dinitro yapısının hem de MNF ve PNF türlerinin hidrojen bağı yapabilme kabiliyetleri bu çalışmada analit/ligand arasında kompleks oluşumu açısından hidrojen bağının ön plana çıktığını gösterdi (Li, 2009; He, 2018). Bu yaklaşım, fenolik türlerin hidrojen bağ yapma kabiliyetlerinin asitlik dereceleri ile doğru orantılı olması ve asitlik derecelerinin (pKa değerleri FEN, PKF, MNF ve PNF için sırasıyla; 10,0, 9,2, 8,3 ve 7,2) de ekstraksiyon kabiliyetleri ile doğru orantılı olarak değişmesiyle desteklendi. Şöyle ki, daha güçlü bir hidrojen bağı etkileşiminin gözlemlendiği MNF ve PNF'den ligand yüzeyindeki oksijen atomlarına proton transferi diğer fenolik türlere göre daha kolay gerçekleşmektedir (Dolaksız, 2018).

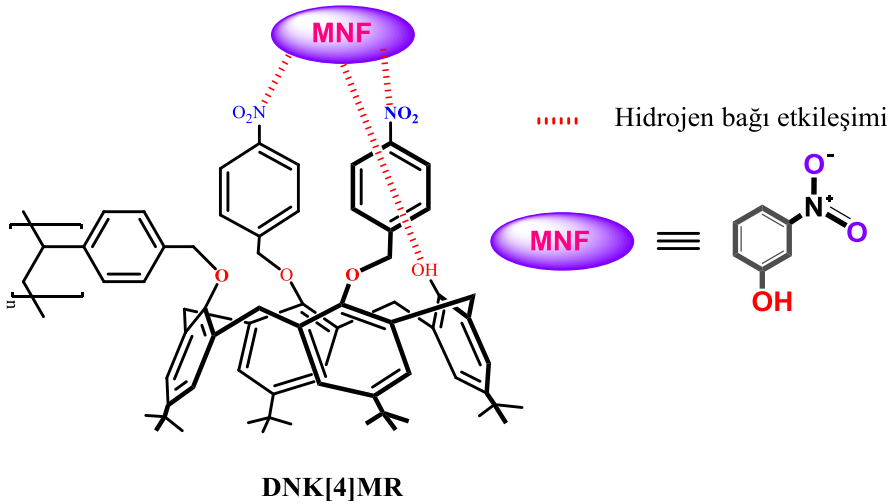
Ayrıca, DNK[4]MR reçinesinin fenolik türlere karşı bu kabiliyetlerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi için kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak ekstraksiyon çalışmaları için kullanıldı. Bu kısımda daha önceki veriler ışığında ekstraksiyon verimi yüksek olması nedeniyle MNF ve PNF çözeltileri kullanıldı. Deney sonrası elde edilen veriler kullanılarak,  $\log D$ 'ye karşı  $\log [L]$  grafiği çizilerek Şekil 5'de verildi. Her iki fenol türevi için yapılan çalışmaların sonuçlarına göre,  $\log D$ 'ye karşı  $\log [L]$  arasında lineer bir ilişkinin olduğu ve bu denklemlerin eğimlerinin ise MNF ve PNF için sırasıyla 0,97 ve 0,42 olduğu belirlendi ( $y_{MNF}=0.97x+3.14$ ;  $y_{PNF}=0.42x+1.54$ ). Bu durumda, DNK[4]MR reçinesi ile MNF ve PNF çözeltileri arasında sırasıyla 1:1 ve 1:2 şeklinde komplekslerin oluştuğu anlaşıldı (Şekil 6). Bununla birlikte,  $\log D$ 'ye karşı  $\log [L]$  grafiğinden elde edilen veriler ışığında, ekstraksiyon denge sabitleri ( $K_{ex}$ ) MNF ve PNF için sırasıyla 1377 ve 35 olarak hesaplandı.





Şekil 5. DNK[4]MR'nin farklı konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin MNF ve PNF ekstraksiyon sonuçlarına ait  $\text{Log } D$ 'ye karşı  $\text{Log } [L]$  grafiği

Figure 5.  $\text{Log } D$  vs.  $\text{Log } [L]$  for the extraction data of MNP and PNP by DNK[4]MR solutions in different concentrations



Şekil 6. DNK[4]MR ile MNF arasında gerçekleşen muhtemel hidrojen bağı etkileşimi

Figure 6. Possible hydrogen bonding interaction between DNK[4]MR and MNF

## SONUÇLAR (RESULTS)

Bu çalışmada, merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4]aren dinitro türevinin (DNK[4]MR) atık ve içme sularında bulunan fenol, *p*-klorofenol, *m*-nitrofenol ve *p*-nitrofenol gibi farklı fenolik türlere karşı sulu çözeltilerdeki ekstraksiyon özellikleri incelendi. Sentezlenen polimerik reçinenin karakterizasyonu FT-IR analizleri ile gerçekleştirildi. Ekstraksiyon deneyleri, kaliks[4]aren dinitro türevinin merrifield reçinesi ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen DNK[4]MR'nin hem merrifield reçinesine göre hem de kaliks[4]aren dinitro türevine göre fenol türevlerine karşı oldukça iyi ekstraksiyon özellikleri gösterdiğini ortaya koydu. Farklı analit konsantrasyon çalışmaları da gerçekleştirilerek, konsantrasyon artışının % Ekstraksiyon verimini artırdığı belirlendi. Sonuç olarak

kaliks[4]aren türevlerinin merrifield reçinesine desteklenmesinin sulu ortamdan fenolik türlerin ekstraksiyonunda oldukça verimli ve kullanışlı bir yaklaşım olacağı görüldü.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Abay, İ., Denizli, A., Bişkin, E. ve Salih, B., 2005, Removal and pre-concentration of phenolic species onto  $\beta$ -cyclodextrin modified poly(hydroxyethylmethacrylate-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, *Chemosphere*, 61 (9), 1263-1272.
- Akpınar, M., Temel, F., Tabakci, B., Ozcelik, E. ve Tabakci, M., 2019, A phenyl glycinol appended calix[4]arene film for chiral detection of ascorbic acid on gold surface, *Analytical Biochemistry*, 583, 113373.
- Al-Asheh, S., Banat, F. ve Abu-Aitah, L., 2003, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Separation and Purification Technology*, 33 (1), 1-10.
- Aladağlı, V., Temel, F. ve Tabakcı, M., 2015, Removal of p-nitrophenol from aqueous solutions using aminopropyl silica gel-immobilized calix[4]arene polymer (C[4]APS), *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, 16 (2), 155.
- Azzouz, A., Kailasa, S. K., Lee, S. S., J. Rascón, A., Ballesteros, E., Zhang, M. ve Kim, K.-H., 2018, Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, 347-369.
- Banat, F. A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S. ve Hayajneh, O., 2000, Adsorption of phenol by bentonite, *Environmental Pollution*, 107 (3), 391-398.
- Brinda L., A., Balasubramanian, A. ve Venkatesan, S., 2013, Extraction of phenol and chlorophenols using ionic liquid [Bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> dissolved in tributyl phosphate, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 41 (4), 349-355.
- Castillo, M., Puig, D. ve Barcelo', D., 1997, Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography use of liquid-solid extraction cartridges for stabilization of phenols, *Journal of Chromatography A*, 778 (1), 301-311.
- Caturla, F., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. ve Torregrosa, R., 1988, Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124 (2), 528-534.
- Cesari, L., Canabady-Rochelle, L. ve Mutelet, F., 2017, Extraction of phenolic compounds from aqueous solution using choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Fluid Phase Equilibria*, 446, 28-35.
- Chaouchi, S. ve Hamdaoui, O., 2014, Extraction of priority pollutant 4-nitrophenol from water by emulsion liquid membrane: emulsion stability, effect of operational conditions and membrane reuse, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35 (9), 1278-1288.
- Dolaksiz, Y. E., Temel, F. ve Tabakci, M., 2018, Adsorption of phenolic compounds onto calix[4]arene-bonded silica gels from aqueous solutions, *Reactive and Functional Polymers*, 126, 27-35.
- Erdemir, S., Tabakci, B. ve Tabakci, M., 2016, A highly selective fluorescent sensor based on calix[4]arene appended benzothiazole units for Cu<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup> and HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions in aqueous solution, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 109-116.
- Gutsche, C. D. ve Iqbal, M., 1990, *p*-tert-Butylcalix[4]arene, *Organic Syntheses*, 68, 234.
- Gutsche, C. D., 1998, Calixarenes revisited, Royal Society of Chemistry, p. 1-9.
- He, X., Wu, Z., Sun, Z., Wei, X., Wu, Z., Ge, X. ve Cravotto, G., 2018, A novel hybrid of  $\beta$ -cyclodextrin grafted onto activated carbon for rapid adsorption of naphthalene from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 255, 160-167.
- Li, J.-M., Meng, X.-G., Hu, C.-W. ve Du, J., 2009, Adsorption of phenol, *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol onto functional chitosan, *Bioresource Technology*, 100 (3), 1168-1173.
- Memon, S., Akceylan, E., Sap, B., Tabakci, M., Roundhill, D. M. ve Yilmaz, M., 2003, Polymer supported calix[4]arene derivatives for the extraction of metals and dichromate anions, *Journal of Polymers and the Environment*, 11 (2), 67-74.

- Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D. M. ve Yilmaz, M., 2006, Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone, *Reactive and Functional Polymers*, 66 (11), 1342-1349.
- Nayak, P. S. ve Singh, B. K., 2007, Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay, *Desalination*, 207 (1), 71-79.
- Ozcelik, E., Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B. ve Tabakci, M., 2019a, 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*.
- Ozcelik, E., Temel, F. ve Tabakci, M., 2019b, Kaliksaren türevi immobilize edilmiş merrifield reçinesi ile kaplı QCM sensöründe sulu ortamda 4-nitrofenol algılanması, *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (3), 595-603.
- Pedersen, C. J., 1968, Ionic complexes of macrocyclic polyethers, *Federation Proceedings*, 27 (6), 1305-1309.
- Rawajfih, Z. ve Nsour, N., 2006, Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298 (1), 39-49.
- Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. ve Max Roundhill, D., 2004, Synthesis and evaluation of extraction ability of calix[4]-crown-6 cone conformer and its oligomeric analogue, *Reactive and Functional Polymers*, 58 (1), 27-34.
- Tabakci, M., Tabakci, B. ve 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*, 68 (22), 4182-4186.
- 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*, 61 (1), 53-60.
- Temel, F. ve Tabakci, M., 2016, Calix[4]arene coated QCM sensors for detection of VOC emissions: Methylene chloride sensing studies, *Talanta*, 153, 221-227.
- Temel, F., Erdemir, S., Ozcelik, E., Tabakci, B. ve Tabakci, M., 2019a, Rapid and real-time detection of arginine enantiomers by QCM sensor having a calix[4]arene receptor bearing asymmetric centers, *Talanta*, 204, 172-181.
- Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Akpınar, M. ve Tabakci, M., 2019b, Selective chiral recognition of alanine enantiomers by chiral calix[4]arene coated quartz crystal microbalance sensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Temel, F., 2020a, One novel calix[4]arene based QCM sensor for sensitive, selective and high performance-sensing of formaldehyde at room temperature, *Talanta*, 211, 120725.
- Temel, F., 2020b, Real-time and selective recognition of erythromycin by self-assembly of calix[4]arene on QCM sensor, *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111818.
- Temel, F., Turkyilmaz, M. ve 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*, 125, 109540.
- Wei, W., Yin, X.-B. ve He, X.-W., 2008, pH-mediated dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis determination of phenol and m-nitrophenol, *Journal of Chromatography A*, 1202 (2), 212-215.
- Yilmaz, A., Tabakci, B. ve Tabakci, M., 2009, New diamino derivatives of *p*-tert-butylcalix[4]arene for oxyanion recognition: synthesis and complexation studies, *Supramolecular Chemistry*, 21 (6), 435-441.
- Zhu, L., Chen, B. ve Shen, X., 2000, Sorption of phenol, p-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water, *Environmental Science & Technology*, 34 (3), 468-475.