

Taç Eter Halkası Taşıyan Biskaliks[4]aren'in Sentezi ve Katyon Taşıma Özelliğinin İncelenmesi

Gülderen UYSAL AKKUŞ

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar

8-2A

Özet: Bu çalışma, metal katyonlar için seçicilik gösteren taç eter halkası taşıyan biskaliks[4]aren bileşiğinin sentezlenmesini ve bu bileşiğin sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını kapsamaktadır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik metotlarla (FTIR, ¹H NMR, Kütle ve Elemental Analiz) aydınlatıldı. Daha sonra bu bileşiklerin katyon taşıma özelliklerini belirlemek amacıyla bazı metal katyonlarının (Na⁺, K⁺, Cs⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ ve Hg²⁺) pikrat çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlardan 4 nolu bileşiğin K⁺ metaline karşı seçici olduğu, fakat iki kaliksaren biriminin bir arada olduğu biskaliks[4]aren bileşiğinde bu seçiciliğin ortadan kalktığı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler kaliksaren, biskaliksaren, sıvı-sıvı ekstraksiyon, seçicilik

Synthesis of Biscalix[4]arene Bearing Crown Ether Ring and Examining the Cation Transfer Properties

Abstract: The study comprises synthesis of biscalix[4]arene compound bearing crown ring that selective for metal cations, and its liquid-liquid extraction studies. Structures of these compounds were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, ¹H NMR, MAS and elemental analysis). Then liquid-liquid extraction studies were performed with metal cations (Na⁺, K⁺, Cs⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Hg²⁺) in order to determine the transport properties these compounds. From the extraction studies, it has been showed that the compound 4 is selective against K metal, but the biscalix[4]arene compound which is combination of two calixarene unit this selectivity appears to be eliminated.

Key Words: calixarene, biscalixarene, liquid-liquid extraction, selectivity

e-mail: guakkus@aku.edu.tr

Giriş

Toksik ağır metaller günümüzde 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, ortamdan giderilmesi üzerine son yıllarda değişik metotlar geliştirilmiştir. En çok kullanılan metotlar adsorpsiyon ve nanofiltrasyon-komplekleşme metodudur (Shan ve ark. 2009; Tabakci ve ark. 2007; Sayin ve ark., 2010). Bu metotlarda siklodekstrinler ve crown eterler adsorban veya ligant olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda bunların arasına supramoleküler kimyada en iyi bilinen ve her geçen gün önemi artan kaliksarenler de katılmaktadır. 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. 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 (Dung ve Ludwig 1999; Yordanov ve ark., 1995; Tabakci ve ark., 2006; Wang, ve ark., 2009; Schühle ve ark., 2011; Gubbuk ve ark., 2010; Raut ve ark., 2013; Mohapatra, ve ark., 2012, El-Sayed, 2013).

Bu çalışmada amacımız iki kaliksaren biriminin bir arada bulunduğu yeni bir biskaliksaren bileşiği sentezlemek ve daha sonra bu bileşiğin çeşitli alkali ve geçiş metal katyonları için iyi bir konakçı molekül yapısına sahip olup olmadığını incelemektir

Materyal ve Metot

1 Enstrümental Teknikler

Erime noktası tayinleri, Barnstead /electrothermal marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ¹H NMR spektrumları CDCl₃ içinde Bruker Avance DPX 400 MHz spektrofotometre ile alındı. ¹H NMR

spektrumunda standart olarak TMS kullanıldı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları, KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum BX spektrofotometresinden alındı. UV-visible ölçümlerinde Shimadzu UV-1700 pharma spektrometresi kullanıldı. Kütle spektrumları Varian MAT 312 model cihazla alındı. Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanılarak yapıldı. Kolon kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063mm, 230-240 mesh) kullanıldı. NaH, % 60'lık parafinli olarak kullanıldı ve kullanılmadan önce iki kez *n*-hekzan ile yıkandı. Asetonitril ve toluen (BDH) CaH₂ ile tetrahidrofuran sodyum/benzofenon üzerinden geri soğutucu altında kaynatılarak kurutulduktan sonra fraksiyonlu destilasyonla destillenip kullanıldı. CH₂Cl₂, CaCl₂'den ve MeOH, Mg üzerinden destillenip kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

2.2 Metot

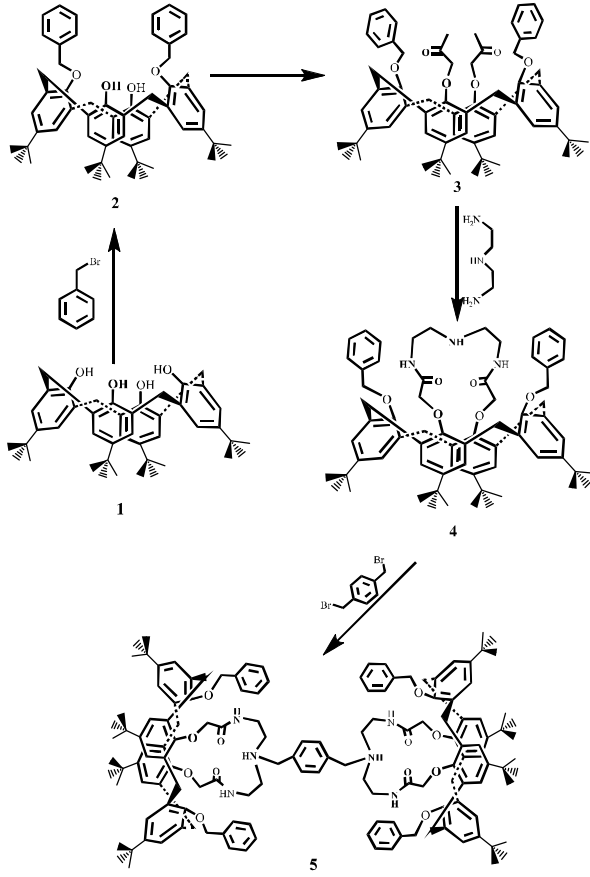
Bileşikler (1-3) literatürdeki metotlara göre (Gutsche ve ark., 1986, Oueslati ve

ark., 2000, Uysal Akkuş ve ark., 2003) sentezlenmiştir. 4-5 numaralı bileşikler ise aşağıda verilen metotlara göre sentezlenmiştir (Şekil 1).

2.2.11,3-dibenziloksi-*p*-*tert*-bütikaliks[4](*aza*)monocrown (4).

1,3-dimetoksi-2,4-dimetilester-*p*-*ter*-bütikaliks[4]-aren **2** (0.504 g; 0.61 mmol) ve trietilen diamin (0.121 g; 1.18 mmol)'nin metanol: tolendeki (1:1) karışımı (20 mL) bir geri soğutucu altında 4 gün kaynatılır. Daha sonra çözücü düşük basınçta uzaklaştırılır. Kalan madde metanol ile etkileştirilerek 1,3-dimetoksi kaliks[4](*aza*)monocrown (**3**) bileşiği beyaz katı bir madde olarak elde edilir. Verim: 67 % (0.380 g), en: > 270°C. IR: 1667 cm⁻¹ (CONH). 3400 cm⁻¹ (N-H). ¹H NMR (CDCl₃): 1.10 (s, 18 H, *ter*-bütül), 1.25 (s, 18 H, *ter*-bütül), 2.1 (b s, 1 H, NH), 2.81 (b m, 4H, CH₂-amin), 3.20 (b d, *J* = 12.6 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.66 (b m, 4H, CH₂-amit), 4.16 (br d, *J* = 12.6 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.27 (s, 4H, ArOCH₂), 4.81 (s, 4H, OCH₂CO), 7.06 (br s, 8H, ArH), 7.30 (br s, 6H, ArH *benzil*), 7.42 (br s, 4H, ArH *benzil*), 7.95 (br t, 2H, CONH), FAB(+) MS, *m/z* 1012.62 (M+H)⁺. Analitik hesaplanan, C₆₆H₈₁N₃O₆: C,

78.30; H, 8.06; N, 4.15. Bulunan C, 78.13; H, 7.84; N, 4.01.



Şekil 1. 1-5 nolu bileşiklerin sentezi

2.2.2 Bis kaliks[4](aza) crown'un sentezi (5)

1,3-benziloksi-*p-ter*-bütilkaliks[4] (aza)crown (4) (2.802 g; 2.77 mmol) ve K_2CO_3 (2.823 g; 20.47 mmol)'ın asetonitrildeki (200 mL) karışımı azot atmosferi altında oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra α,α' -dibromo-*p*-ksilen (5.17 g; 24.69 mmol) asetonitrilde (100 mL) çözülerek ilave edilerek 29 saat bir geri soğutucu altında kaynatılır. Bu

sürenin sonunda çözücü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırılır kalan madde metanol ile etkileştirilerek 5 numaralı bileşik beyaz katı olarak elde edilir. Verim % 47. En: 189°C. IR: 1665 cm^{-1} (CONH). 1H NMR ($CDCl_3$): 1.13 (s, 36H, *ter*-bütil), 1.38 (s, 36 H, *ter*-bütil), 2.67 (t, 8H, CH_2N), 3.25 (t, 8H, CH_2NH), 3.37 (d, $J = 13.0$ Hz, 8H, $ArCH_2Ar$), 3.66 (s, 4H, NCH_2Ar), 4.22 (d, $J = 13.0$ Hz, 8H, $ArCH_2Ar$), 4.65 (bs, 8H, CH_2 -amit), 5.18 (s, 8H, OCH_2Ar), 7.06 (b s, 16H, ArH), 7.14 (s, 4H, ArH *ksilol*), 7.38 (s, 12H, ArH *benzil*), 7.47 (s, 8H, ArH *benzil*), 8.12 (br s, 4H, NH). FAB(+) MS, m/z 2127.28 ($M+H$)⁺. Hesaplanan: $C_{140}H_{168}N_6O_{12}$; C, 79.06; H, 7.96; N, 3.95. Bulunan: C, 78.69; H, 7.73; N, 3.80.

2.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılır (Pedersen, 1967). 10 mL 2.5×10^{-5} M sulu pikrat çözeltisi veya 1×10^{-4} M dikromat çözeltisi 10 mL 1×10^{-3} M kaliksarenin CH_2Cl_2 'deki çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dak. kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25°C'da 1 saat manyetik olarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda

fazların ayrılması için 30 dak. beklenir. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi spektrofotometrik olarak ölçülür (Deligöz ve Erdem, 2008; Akkuş ve ark., 2009; Tabakcı ve ark., 2006). Pikrat ekstraksiyon yüzdesi (% Ekstraksiyon) sulu fazın pikrat için 372

nm dalga boyunda absorbansının ölçülmesiyle aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

$$E \% = (A_0 - A) / A_0 \times 100$$

$A_0 =$ Başlangıçta sulu fazdaki pikrat-kasyon konsantrasyonu
 $A =$ Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan kasyon konsantrasyonu

Sonuç Tartışma

Bu çalışmadaki hedefimiz iki kaliksaren biriminin bir arada bulunduğu kaliks[4]aza-crown bileşiklerini sentezlemek ve sentezlediğimiz bu bileşiklerin, bazı toksik kasyonlarla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda başlangıç maddesi 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1), 5, 11, 17, 23-tetra-*ter*-bütil-25, 27-dibenziloksi- 26, 28-dihidroksi kaliks[4]aren (2) ve 1,3-dimetoksi-2,4-dimetilester-*p-ter*-bütilkaliks [4]-aren (3) bileşikleri literatüre (Gutsche ve ark., 1986; Oueslati ve ark., 2000; Uysal Akkuş ve ark., 2003) göre sentezlendi. Elde edilen 3 numaralı bileşik metanol:toluen karışımının çözücü olarak kullanıldığı ortamda trietilen diamin ile etkileştirilerek 1,3-dimetoksi kaliks[4](aza) monocrown (3) bileşiği beyaz katı bir madde olarak % 67

verimle elde edildi. Reaksiyon takibi İTK ile yapıldı ve FTIR spektrumunda N-H soğurmasına ait 3400 cm^{-1} pik gözlenmesiyle reaksiyonun gerçekleştiği anlaşıldı. Yapılan ^1H NMR analizi sonucu ArCH_2Ar piklerinin δ 3.20 ve 4.16 ppm de iki çift AB tipi dublet vermesi bileşik 4'ün koni konformasyonunda, olduğunu göstermektedir. Daha sonra yapı iki kaliksaren biriminin bir arada bulunduğu bis kaliks[4]aza-crown (5) bileşiğine dönüştürüldü. Bunun için 4 numaralı bileşiğin asetonitrildeki karışımı K_2CO_3 varlığında azot atmosferi altında oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra bunun üzerine α,α' - dibromo-*p*-ksilen asetonitrilde çözülerek ilave edildi ve 29 saat bir geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda çözücü döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve kalan madde metanol ile etkileştirilerek 5 numaralı bileşik beyaz katı

olarak % 47 verimle elde edildi. Reaksiyon takibi ITK ile yapıldı. Yapılan ^1H NMR analizi sonucu ArCH_2Ar piklerinin δ 3.37 ve 4.22 ppm de iki çift *AB* tipi dublet vermesi bileşik **5**'nin de konformasyonunun koni şeklinde olduğunu göstermektedir.

3.1. Sıvı-sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Kalisarenler crown eterler ve kriptantlara kıyasla metal katyonlarına karşı daha seçici davranmaktadırlar. Kaliksarenlerin fenolik oksijenlerine veya *p-ter*-bütil gruplarının giderilmesi sonucu boşalan *p*-köşelerine farklı fonksiyonel grupların bağlanması sonucu metal katyonlarına karşı gösterdikleri seçiciliklerinin daha fazla olduğu yapılan çalışmalardan görülmektedir (Akkuş ve Cebeci 2008; Mokhtari ve

Pourabdollah 2011; Kawase ve Kurata 2006). Bu çalışmada hedeflenen amaç ise, metal katyonları ile kompleks yapabilme özelliğine sahip yeni kaliksaren bazlı iyonoforlar elde etmektir.

Bu amaçla bazı alkali (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Hg^{2+}) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ($2,5 \times 10^{-5} \text{M}$) ile ligandlarının CH_2Cl_2 çözeltileri ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) eşit hacimlerde etkileştirildi (Pedersen, 1967). Ekstraksiyon sonunda sulu fazda kalan pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle (UV-vis) tayin edildi. Elde edilen sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

% Ekstraksiyon								
Bileşik	Na^+	K^+	Cs^+	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}
2	<1.0	<1.0	2.74	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	17.4
3	0.92	9.92	23.8	10.6	3.3	5.53	19.2	45.5
4	87.9	95.8	37.1	48.5	35.1	31.4	26.6	85.2
5	49.5	44.7	45.8	37.1	45.6	29.3	39.4	63.2

Sulu faz [metal nitrat] = $1 \times 10^{-2} \text{M}$; [pikrik asit] = $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$; organik faz, diklormetan, [ligand] = $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 25 °C, 1 saat.

Tablo 1'den **3** nolu bileşiğin hemen hemen hiçbir metal katyonunu sulu fazdan organik faza taşımadığı görülmektedir. Fakat Hg^{2+} iyonuna karşı çok az bir seçicilik gösterdiği görülmektedir. Bu durum yapıdaki ester grubunun varlığıyla açıklanabilir. Karbonil grubundaki pi bağı yumuşak bir donördür. Hg katyonu da yumuşak yapıda bir akseptör olduğu için sert-yumuşak asit-baz kuralına göre etkileşmesi oldukça doğaldır (Pearson, 1963). Bu durum literatürle de uyum halindedir. (Yordanov ve ark., 1996; Sliwa ve Deska 2008; Deligöz ve Erdem 2008; Lee ve ark., 2009; Hudson ve ark., 2012; Creaven ve ark., 2009; Qazi ve ark., 2011). Yapıya aza-crown halkasının takılması ile elde edilen **4** nolu bileşikte ekstraksiyon özelliklerinin tamamen değiştiği görülmektedir. Tablo 1'e bakıldığında **4** nolu bileşiğin K^+ katyonuna karşı oldukça fazla bir seçicilik gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu durum da **4** nolu bileşiğin boşluk çapı ile katyon yarıçapının birbiri ile

uyumlu olması ile açıklanmaktadır. Katyon-Ligand kompleksinin oluşumunu ve seçicilik göstermesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de katyonun çapı ve makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır.

Bu durum yine yapılan daha önceki çalışmalarla açıklanabilir. Bradshaw ve ark. yaptıkları bir kompleksleşme çalışmasında makrosiklik halkalı bileşiğin halka boşluk büyüklüğüne bağlı olarak bir seri katyon içinde sadece bir katyonla güçlü bir şekilde kompleks yaptığını görmüşlerdir (Matsumoto ve ark., 1996; Bradshaw ve ark., 1981).

İki kaliksaren biriminin bir arada olduğu bis kaliksaren yapısında ise K^+ katyonuna karşı olan seçiciliğin ortadan kalktığı görülmektedir. Bu durum yapının oluşturduğu sterik engel yüzünden metal katyonunun tam boşluğa yaklaşamaması ile açıklanabilir.

Kaynaklar

Akkuş GU and Cebeci, C 2008. Synthesis and extraction studies of polymeric phthalimido functionalized calix [4] arene. *J.Incl. Phenom. and Macro. Chem.* 62: 303-309.

Akkuş GU, Aslan S, Taktak FF, Memon S 2009. Synthesis and selective extractant properties of a calixarene thioether derivative and its oligomeric analogue. *Turkish J Chem*, 32: 635-643.

Bradshaw JS, Baxter SL, Lamb JD, Izatt RM, Christensen JJ 1981. Cation-complexing properties of synthetic macrocyclic polyether-diester ligands containing the furan, benzene, tetrahydrofuran, and thiophene subcyclic units, *J Am Chem Soc*, 103: 1821-1827.

Creaven BS, Donlon DF, McGinley J 2009. Coordination chemistry of calix [4] arene derivatives with lower rim functionalisation and their applications. *Coor Chem Rev*, 253: 893-962.

Deligöz H and Erdem E 2008. Comparative studies on the solvent extraction of transition metal cations by calixarene, phenol and ester derivatives. *J Hazard Mat*, 154: 29-32.

Dung NT and Ludwig R 1999. Solvent extraction of heavy metals with macrocyclic ligands based on calix [4] arenes. *New J Chem*, 23: 603-607.

El-Sayed MA 2013. The use of calixarene as ionophores in potentiometric ion-selective electrodes of naftidrofuryl oxalate using micro-sized membrane sensors for kinetic study of naftidrofuryl (NFT) degradation. *Europ J Chem*, 4: 124-131.

Gubbuk IH, Gungor O, Alpoguz HK, Ersoz M, Yilmaz M 2010. Kinetic study of mercury (II) transport through a liquid membrane containing calix [4] arene nitrile derivatives as a carrier in chloroform. *Desalination*, 261: 157-161.

Gutsche CD, Iqbal M, Stewart D 1986. Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix [4] arene". *J Org Chem*, 51(5): 742-745.

Hudson MJ, Harwood LM, Laventine DM and Lewis FW 2012. Use of Soft Heterocyclic N-Donor Ligands To Separate Actinides and Lanthanides. *Inorg Chem*, 52: 3414-3428.

Kawase T and Kurata H 2006. Ball-, bowl-, and belt-shaped conjugated systems and their complexing abilities: exploration of the concave-convex π - π interaction. *Chemic Rev*, 106: 5250-5273.

Lee JY, Lee SY, Park S, Kwon J, Sim W, Lee SS 2009. Unsymmetrical Calixcrowns Incorporating Hard and Soft Loops as a New Scaffold for Multinuclear Endo/Exocyclic Complexation and Networking. *Inorg Chem*, 48: 8934-8939.

Mohapatra PK, Iqbal M, Raut DR, Verboom W, Huskens J, Godbole SV 2012. Complexation of novel diglycolamide functionalized calix [4] arenes: Unusual extraction behaviour, transport, and fluorescence studies. *Dalton Trans*, 41: 360-363.

Matsumoto H, Shinkai S 1996. Metal-induced conformational change in pyrene-appended calix[4]crown-4 which is useful for metal sensing and guest tweezing, *Tetrahedron. Let*, 37: 77-80.

Mokhtari B and Pourabdollah K 2011. Binding Abilities and Extractive Applications of Nano-baskets of Calixarenes. *Asian J Chem*, 23: 4717-4734.

Oueslati I, Abidi R, Thuery MN, Asfari Z, Horrowfield J, Vicens J 2000. Synthesis and Complexing Properties of Methylated Calix[4](aza)crown Derivatives. *Tetrahedron Let*, 41: 8263-8267.

Pearson RG 1963. Hard and soft acids and bases. *J Am Chem Soc*, 85: 3533-3539.

Pedersen CJ 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J Am Chem Soc*, 89: 7017-7036.

Qazi MA, Qureshi I and Memon S 2011. "Hg (II) selective complexation by chromoionophoric calix [4] arene derivative." *J Fluorescence*, 21(3): 1231-1238.

Raut DR, Mohapatra PK, Choudhary MK, Nayak SK 2013. Evaluation of two calix-crown-6 ligands for the recovery of radio cesium from nuclear waste solutions: Solvent extraction and liquid membrane studies. *J Membrane Sci*, 429: 197-205.

Sayin S, Ozcan F, Memon, S, Yilmaz M 2010. Synthesis and oxoanions (dichromate/arsenate) sorption study of N-methylglucamine derivative of calix [4] arene immobilized onto poly [(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde]. *J Inc Phenom Macro Chem*, 67: 385-391.

Schühle DT, Peters JA, Schatz J 2011. Metal binding calixarenes with potential biomimetic and biomedical applications. *Coord Chem Rev*, 255: 2727-2745.

Shan G, Surampalli RY, Tyagi RD, Zhang TC 2009. Nanomaterials for environmental burden reduction, waste treatment, and nonpoint source pollution control. *Front. Environ. Sci Eng China*, 3: 249-264.

Sliwa W and Deska M 2008. Calixarene complexes with soft metal ions. *Arkivoc*, 1: 87-127.

Tabakci M, Ersoz M, Yilmaz M 2006. A calix [4] arene-containing polysiloxane resin for removal of heavy metals and dichromate anion. *J Macro Sci Part A: Pure Appl Chem*, 43: 57-69.

Tabakci M, Erdemir S, Yilmaz M 2007. Removal of Dichromate Anions with Nanofiltration-Complexation by using Amino Calix [4] arene Derivative. *Sep Sci Technol*, 42: 3321-3331.

Uysal Akkus G, Memon S, Sezgin M, Yilmaz M 2003 A versatile approach toward calix(aza)crown oligomers: Synthesis and metal ion extraction. *J Macro Sci, Part A: Pure Appl Chem*, 40: 95–106.

Wang J, Zhang D, Lawson TR, Bartsch RA 2009. Sorption of heavy metal ions by silica gel-immobilized, proton-ionizable calix [4] arenes. *Talanta*, 78: 477-483.

Yordanov AT, Mague JT, Roundhill DM 1995. Synthesis of heavy metal ion selective calix [4] arenes having sulfur containing lower-rim functionalities. *Inorg Chem*, 34: 5084-5087.