

---

*Araştırma Makalesi / Research Article*

---

## **Pirazin Sübstitüe Kaliks[4]arenin Bazı Toksik Metal ve Oksianyon Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi**

Ömer GÜNGÖR\*

*Kocaeli Üniversitesi, Hereke Ömer İsmet Uzunyol MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknikleri Bölümü, Kocaeli (ORCID: 0000-0002-3835-2920)*

---

### **Öz**

Bu çalışmada, kaliks[4]arenin pirazin-2-karboksilat türevi (**3**) sentezlenmiş ve yapısı spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, bu bileşik büyük çevresel problemlere sebep olan toksik özelliğe sahip metaller ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$ ) ve oksianyonların'ın (kromat ve arsenat) sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonuçlarına göre düşük pH larda kromat (pH=1,5) ve arsenat (pH=3,5) anyonlarının yüksek oranda sulu fazdan organik faza taşındığı görülmüştür. Kaliksaren türevi (**3**) ile oksianyonlar arasındaki kompleks oranı Job's Plot analiz yöntemi ile 1:1 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Bileşik **3**, çalışılan toksik metalleri ise yüksek oranda sulu fazdan organik faza taşımıştır.

**Anahtar kelimeler:** Kaliksaren, Kromat, Arsenat, Sıvı-sıvı Ekstraksiyon, Toksik Metal

---

## **Investigation of Some Toxic Metal and Oxyanion Extraction Properties of Pirazine Substituted Calix[4]arene**

---

### **Abstract**

In this study, pyrazine-2-carboxylate derivative of calix[4]arene was synthesized and the structure was characterized by spectroscopic methods. In addition, this compound was used as carrier in the liquid-liquid extraction studies for toxic metals and oxyanions (chromate and arsenate) which cause major environmental problems. According to the extraction results, it was observed that the chromate (pH = 1.5) and arsenate (pH = 3.5) anions were removed from the waste water at low pH levels. The stoichiometric complex ratio between calixarene derivative (**3**) and oxyanions was estimated through Job's Plot and it was found to be 1: 1. Also, compound **3** carried the studied toxic metals from the aqueous phase to the organic phase.

**Keywords:** Calixarene, Chromate, Arsenate, Liquid-liquid Extraction, Toxic Metal

---

### **1. Giriş**

Kaliksarenler, p-sübstitüe fenol ve formaldehit kondenzasyonu ile C. David Gutsche tarafından 1974 yılında elde edilen kupa şeklindeki moleküllerdir. Sentezlerinin kolay olması ve çok yönlü fonksiyonlandırılabilirliklerinin yanı sıra 3D iskelete sahip olan kaliksarenler, siklodekstrin ve taç eterlerden sonra subramoleküler kimyanın üçüncü jenerasyonu olarak bilinmektedir. Ayrıca üst ve alt kısımlarından (upper and lower rim) farklı olarak sübstitüe edilebilmeleri kaliksarenlere ayrı bir önem kazandırmaktadır [1]. Bu bileşiklerin; molekül ve iyon taşıyıcı, iyon selektif elektrot, HPLC'de sabit faz, monolayer, sıvı membran çalışmalarında taşıyıcı, enzim mimik katalizörü gibi birçok kullanım alanı vardır. Kaliksarenler, aril halkasının yukarı ve aşağı yönlendirmelerine göre çözelti içerisinde farklı konformasyonlara sahip olabilmektedirler. Kaliks[4]arenler, 1,2 karşılıklı, 1,3 karşılıklı, kısmi koni ve koni olmak üzere 4 konformasyona sahiptirler [2]. Kaliksarenler 4 ila 20 arasında farklı aril halkasına sahip olduklarından farklı molekül boşluğuna (cavite) sahiptirler. Ayrıca bu halka boşluğuna uygun olan çeşitli molekül ve iyonlar ile kompleks oluşturabilmektedirler [3].

---

\*Sorumlu yazar: [omer.gungor@kocaeli.edu.tr](mailto:omer.gungor@kocaeli.edu.tr)

Geliş Tarihi:20.02.2019, Kabul Tarihi: 01.07.2019

Endüstriyel gelişmeler ve her geçen gün sanayide kullanılan kimyasal sayısı ve oranının artması maalesef çevre kirliliğinin de artmasına sebep olmaktadır. Metaller endüstride en çok kullanılan kimyasallardandır. Bu metallerin doğaya bırakılması canlılar üzerinde ciddi sağlık problemlerine yol açtıkları bilinmektedir. Kurşun özellikle kemik dokularına zarar verirken cıva ve kadmiyum böbrek rahatsızlıklarına sebep olmaktadır [4].

Kromat, elektro kaplama, kağıt üretimi, tabaklama, bronz, cevher ve petrol rafineri gibi birçok endüstriyel proses tarafından kullanılmaktadır. Hindistan'daki tabakhanelerin yaklaşık % 80'i krom tabaklama işlemi yapmaktadır ve bu işletmelerin büyük bir çoğunluğu atık sularını çevreye boşaltmaktadırlar [5]. Kromatlar [Cr(VI)] güçlü oksitleyici olduklarından bitki, hayvanlar ve insanlar için toksiktirler. İçme suyundaki çözünmüş Cr için mevcut sınır, bazı endüstriyel atık solüsyonlarının çevreye deşarj edilmeden önce Cr (VI) konsantrasyonlarının azaltılması gereken seviye olan  $10^{-6}$  M'dir. Sulu atıklarda Cr(VI), asidik ortamlarda dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) veya alkali ortamlarda kromat ( $\text{CrO}_4^-$ ) olarak bulunur [6].

Arsenik, toksik ve kanserojen bir bileşiktir [7]. Doğada, inorganik arsenik türleri olarak arsenat (yükseltgenme basamağı +5) ve arsenit (yükseltgenme basamağı +3) yaygın olarak bulunmaktadır. Sulu ortamda arsenit türleri ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  ve  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) ve arsenat türleri ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ve  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) baskındır. Arsenik içme sularında bulunduğu deri kalınlaşması, pigmentasyon değişikliği, adale zayıflığı, nörolojik bozukluğuna ayrıca mesane, deri, akciğer ve böbrek kanserine sebep olmaktadır [8-11]. İnorganik arsenik zehirlenmesine oral yoldan maruz kalınması halinde akut toksisite semptomları bulantı, kas krampları, kusma, epigastrik ve karın ağrısı, dermatit, anoreksi, kalp anormallikleri ve hepatotoksitesidir [12-14]. Dünya Sağlık Örgütü'nün(WHO) içme suyunda tavsiye ettiği arsenik sınır değeri  $10 \mu\text{g}/\text{lt}$ 'dir [15]. Yer altı sularında arsenik problemi olan başlıca ülkeler arasında Türkiye'nin yanı sıra Çin, Vietnam, Meksika, Nepal, Hindistan, Arjantin, Tayvan, Bangladeş gibi ülkelerde yer almaktadır.

Son yıllarda farklı fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılan kaliksarenlerin katyon ve anyonların katı-sıvı, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve membran çalışmalarında kullanılması literatürde fazlasıyla yer edinmektedir [16-18]. Nicolai I. Nikishkin ve ark. bir dizi pirazin sübstitüe kaliksaren sentezlemiş ve bunları Evropiyum (Eu) ve Amerikyum (Am)'a karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen ligandların, f-blok metal iyonlarına karşı çok yüksek bir afinite ve Am (III) için seçicilik gösterdiği rapor edilmiştir [19]. Bu çalışmada pirazin karbonil sübstitüe kaliks[4]aren türevi sentezlenmiş ve yapısı standart spektroskopik yöntemler (FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve kütle) ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni kaliksaren türevinin bazı toksik metallere ve oksianyonlarına (kromat ve arsenat) karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Sulu fazın pH'ı uygun miktarda HCl veya NaOH (0,1 M) karıştırılarak ayarlandı. Diklormetan, 4-tert-butil fenol, kolon kromatografisi için silika jel 60, dikromat ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ve arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) Merck firmasından hazır olarak temin edilmiştir. İnce tabaka kromatografisi (İTK) silikajel tabakasıyla (Merck 60 F<sub>254</sub>,  $\text{SiO}_2$ ) kaplanmış alüminyum plakalar ile yapılmıştır. Kolon kromatografisinde silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0,040-0,063mm, 230-240 mesh) kullanılmıştır. Pirazin-2-karbonil klorit, Alfa Aesar firmasından hazır olarak temin edilmiştir.

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

Kromat ve arsenat çözeltileri, Millipore Milli-Q Plus su arıtma sisteminden alınan ultra saf su ile hazırlandı. pH ayarlaması pH metre (WTW pH 720) ile yapıldı. UV-Vis spektrumları Shimadzu 2101 UV spektrofotometre ile FTIR Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR sistemi, kütle spektrumu bir Bruker Micro ES<sup>+</sup> ile,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları ise TMS kullanılarak bir Varian 500 MHz spektrometrede  $\text{CDCl}_3$  çözücü içerisinde kaydedilmiştir. H-NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm olarak alınmıştır.

### 2.3. Sıvı-sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon, Pedersen prosedürüne göre yapılmıştır [20]. Oksianyon ekstraksiyonu için, 10 mL ultra saf su içerisinde  $1 \times 10^{-4}$  M dikromat ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) veya arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) çözeltisi,  $1 \times 10^{-3}$  M 10 mL bileşik **3** ile karıştırılarak ağzı kapalı bir erlene alındı. Metal ekstraksiyonu için ise, ultra saf su içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M metal pikrat çözeltisi ile diklormetan içerisindeki  $1 \times 10^{-3}$  M 10 mL bileşik **3** ile karıştırılarak ağzı kapalı bir erlen içerisinde alındı. Hazırlanan karışımlar mekanik sallayıcıda 3 dakika hızlı bir şekilde sallandı. Daha sonra 1 saat oda sıcaklığında orta devirde sallandı. Sulu ve organik fazın tamamen ayrılması için yarım saat beklendi. Kromat iyon ekstraksiyonu 610nm'de, arsenat ekstraksiyonu 346nm'de ve metal pikrat ekstraksiyonu 354nm'de UV-Vis spektrometresi (Shimadzu 2101) kullanılarak belirlenmiştir.

$$E\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

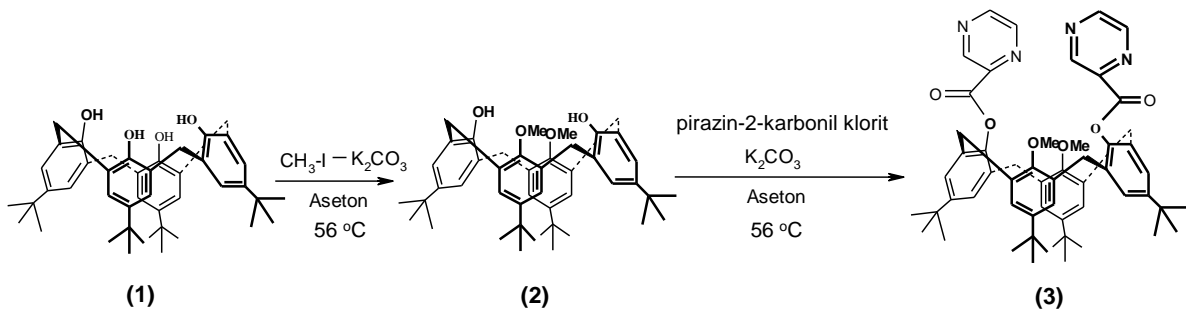
Burada,  $A_0$  değeri sulu fazdaki oksianyon ( $1 \times 10^{-4}$  M) veya metal pikratın ( $1 \times 10^{-5}$  M) başlangıç absorbansdır. A değeri ise ekstraksiyon olduktan sonra sulu fazın absorbansını göstermektedir. Ekstraksiyon yüzdesi yukarıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

### 3. Sentez

Bileşik **1** ve **2** literatüre göre sentezlenmiştir [21, 22].

#### 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-dipirazinkarbonil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren Sentezi(3)

2 g (3 mmol) bileşik **2**, 122 g (8.8 mmol) potasyum karbonat ve 0,84 g (6 mmol) pirazin-2-karbonil klorit azot atmosferi ve bir geri soğutucu altında 200 mL susuz aseton içerisinde 24 saat karıştırılarak kaynatılır. Çözücü kuruluğa kadar distile edilir. Katı kısım kolon kromatografisi (Silikajel; Aseton/Hekzan (1/4) ile saflaştırılır. Verim: 2,21 g (%84). IR: 3065 (aromatik C-H), 2921–2850 (alifatik C-H), 1766  $\text{cm}^{-1}$ (C=O).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,98 (s, 18H, t-Bu), 1,21 (s, 18H, t-Bu), 3,10 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3,23 (d, J = 11,3 Hz, 4H, AB sistem, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,43 (d, J = 11,3 Hz, 4H, AB sistem, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6,89 (s, 4H, ArH), 7,12 (s, 4H, ArH), 8,35 (d, J = 6.5 Hz, 4H, PyzH), 9,03 (s, 2H, PyzH). Hesaplanan:  $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_6\text{N}_4$ : C, 76,65; H, 7,25%; N, 6,30 % Bulunan: C, 76,94; H, 8,11%; N, 6,42. MS (ES<sup>+</sup>), (m/z): Hesaplanan:  $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{O}_6\text{N}_4$ , 889,13; Bulunan: 890,68 [ $\text{M}+1$ ]<sup>+</sup>.



Şekil 1. Kaliks[4]aren pirazin-2-karboksilat türevi

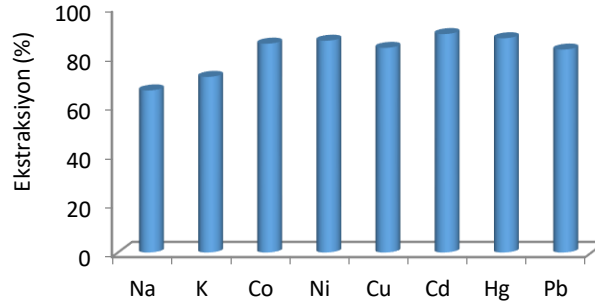
### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada pirazin substitüe kaliksaren sentezleyerek toksik metal ve oksianyonların (kromat ve arsenat) atık sulardan temizlenmesi amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Yeni sentezlenen bileşik **3**'ün yapısı,  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, FTIR ve element analizi ile aydınlatılmıştır. Bileşik **3**'in FTIR spektrumunda 3297  $\text{cm}^{-1}$ 'deki OH titreşim pikinin kaybolduğu ve yerine C=O fonksiyonel gruplara ait yeni bir titreşim pikinin 1766  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmesiyle reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ayrıca  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda OH pikine ait olan sinyalin kaybolmasıyla

pirazin aromatik halkasına ait olan 9,03ppm ve 8,35ppm'de sinyaller gelmiştir. Aromatik köprü ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ) protonlarına ait olan sinyallerin 3,23 ppm ve 4,43 ppm de AB sistem şeklinde iki çift dublet olarak rezonans olması bileşik 3'ün koni konformasyonuna sahip olduğunun kanıtıdır. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 890,68  $[\text{M}+1]^+$  'da saptanmıştır.

Koni konformasyonu diğer konformasyonlara göre (1,3 karşılıklı, 1,2 karşılıklı ve kısmi koni) daha kararlı bir yapıya sahip olduklarından dolayı iyonlar ve metaller ile daha yüksek oranda kompleks yapabilmektedir. Yani kaliksarenlerin koni konformasyonunun uzaysal alanda eğilme ya da bükülmesi sonucunda molekül boşluğunda (kavite) bir değişiklik olmamaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada kullanılan bileşik 3 koni konformasyonunda sentezlenmiştir. Kaliksarenlerin konformasyonu aril halkaları arasındaki  $\text{CH}_2$  protonlarının  $^1\text{H-NMR}$ 'deki sinyalleri ile anlaşılmaktadır [23].

Katyonlar ile taşıyıcı reseptörler arasındaki etkileşimler genellikle kovalent olmayan (hidrojen bağı, iyon etkileşimi,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi vb.) etkileşimlere dayanmaktadır. Metal ekstraksiyonunda ilk olarak pikrik asidin ekstraksiyona etkisini incelemek amacıyla bileşik 3'ün olmadığı ortamda ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Yapılan bu kontrol çalışmasında sulu fazdan organik faza herhangi bir metal pikratın geçmediği görülmüştür. Bu çalışma tüm metal pikratlar için ayrı ayrı yapılmıştır. Ayrıca çalışma oksianyonlar içinde yapılmış yine herhangi bir ekstrakt gözlenmemiştir. Sübstitüe edilmemiş kaliks[4]arenlerin metalleri ve anyonları sulu fazdan organik faza taşımadığı bilinmektedir [24, 25]. Bu sonuç organik faza taşınan metal pikratların bileşik 3'ün pirazin grubu ile yaptığı kompleks sonucunda olduğunu göstermektedir. Ekstraksiyon sonuçlarına göre bileşik 3'ün metal pikratları yüksek oranda sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmektedir (Şekil 2). Yüksek ekstraksiyon yüzdesi, pirazin halkasındaki azot atomları ile metaller arasında oluşan dipol-iyon etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca +1 değerlikli sodyum ve potasyum diğer +2 değerlikli metallere (Co, Ni, Cu, Cd, Hg ve Pb) göre daha düşük ekstraksiyon yüzdesi sergilemektedirler. Bu da dipol-iyon etkileşimin ekstraksiyon üzerinde etkili olduğunun kanıtıdır.

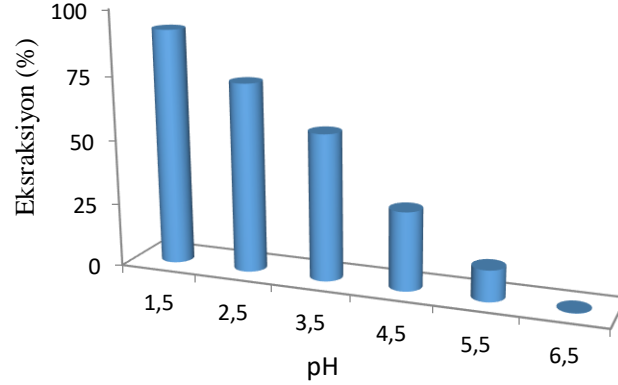


Şekil 2. Metal pikratların Bileşik 3 ile ekstraksiyon yüzdesi

Krom doğal ortamda genellikle Cr(III) ve Cr(VI) olarak iki formda bulunmaktadır. Cr(III)'ün kristal formu doğada krom hidroksit  $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$  ve krom oksit  $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$  olarak bulunmaktadır. Her iki bileşik de suda az miktarda çözünür ve yüksek dozlarda düşük akut ve kronik toksisite sergilemektedirler. Üç değerlikli krom, insanlar için temel bir besin olarak kabul edilirken, Cr (VI) kanserojen olup oksidant ve toksisitesi diğer Cr bileşiklerine göre çok yüksektir. Kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), bikromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ) ve dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) gibi toksik Cr(VI) içeren krom anyonları, alkali ve hafif asidik koşullar altında toprakta güçlü bir şekilde tutunmaktadır [26]. Kromun atık sudan ekonomik olarak geri kazanılması, çevresel etkisini en aza indirmek için çok önemlidir. Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için iyon değişimi, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyon ve sıvı membran gibi çeşitli fizikokimyasal yöntemler üzerinde çalışılmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon, metal geri kazanımı da dâhil olmak üzere ayırma ve saflaştırma yöntemi olarak kullanılan en etkili yöntemlerdendir.

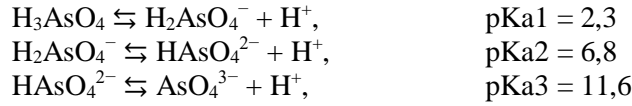
Bileşik 3'ün kromat anyonu taşıma özelliğini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Kromat ekstraksiyonunda en önemli parametre pH olduğu için deneyler farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verilerine göre bileşik 3'ün pH düşüğe dikromat anyonunu yüksek oranlarda organik faza taşıdığı görülmektedir. En yüksek ekstraksiyon yüzdesi pH=1,5'te %91,8 olarak bulunmuştur. pH 6,5'te ise organik faza taşınım olmamıştır (Şekil 3). Cr(VI) hafif asidik ve alkali çözeltilerde  $\text{CrO}_4^{2-}$  formunda iken düşük pH değerlerinde  $\text{HCrO}_4^-$  formunda bulunmaktadır. Ayrıca mono anyon ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ) dianyonik ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) formdan daha az hidrasyon serbest

enerjisine sahiptir. Dolayısıyla mono anyon formunun organik faza taşınması dianyonik forma göre çok daha kolaydır. Ayrıca, bileşik 3'de bulunan pirazin grubundaki azotlar ile anyon arasında güçlü elektrostatik etkileşim ve kovalent bağ oluşmaktadır. Pirazindeki azotların protonlanmasıyla bu etkileşimler daha da güçlenmektedir.

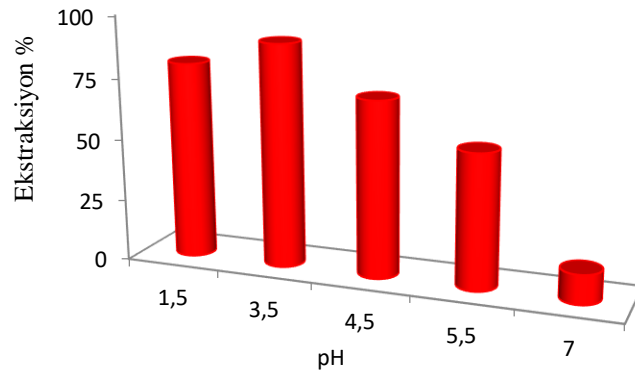


Şekil 3. Dikromat anyonunun Bileşik 3 ile farklı pH'lardaki ekstraksiyon yüzdesi

Arsenik türleri, bazik pH değerlerinde (pH 8-11) dianyon ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), ortalama asidik koşullar (pH 3-6) monoanion ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) ve asidik koşullar (pH 1-3)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  formları halinde bulunmaktadır [27].



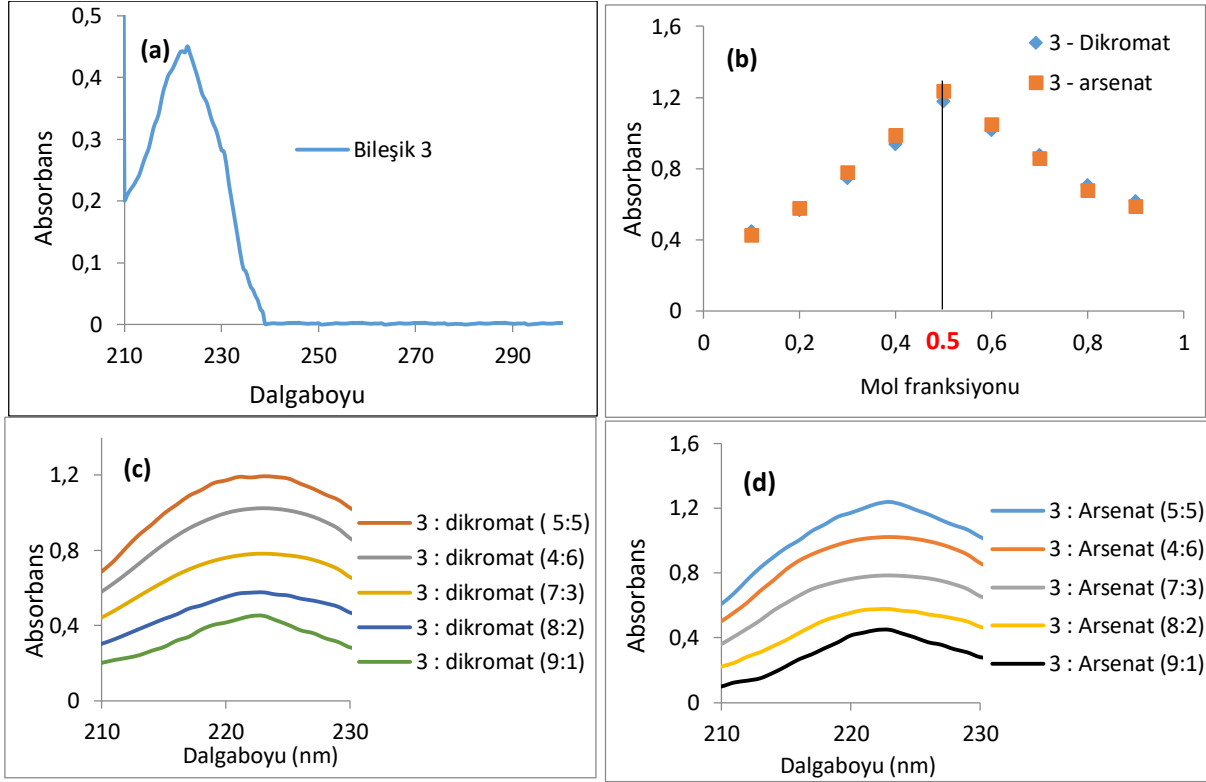
Ayrıca, dianyonik form  $\text{HAsO}_4^{2-}$  monoanion ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) ile karşılaştırıldığında, daha küçük bir serbest hidrasyon enerjisine sahiptir [28]. Arsenat iyonlarının çevresindeki oksit kısımlarıyla konakçı molekülle (bu çalışmada kaliksaren) hidrojen bağları ile kompleks oluşturabilmektedirler. Bu amaçla, arsenat iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları pH 1,5-7,0 aralığında, bileşik 3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonuçları Şekil 4'de gösterilmektedir. Ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde en iyi pH değerinin 3,5 olduğu görülmektedir. Arsenat pH 1,5'de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  formundadır. Bu formda bileşik 3 ile arasındaki elektrostatik etkileşim azaldığından dolayı ekstraksiyon yüzdesi pH 3,5'e göre daha düşük olmaktadır.



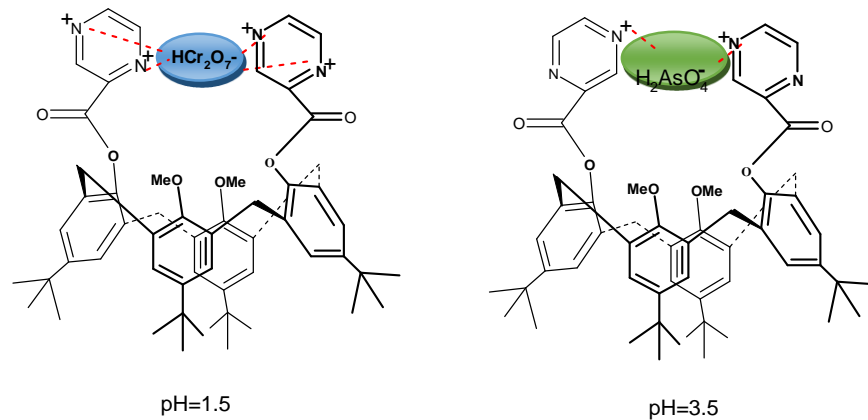
Şekil 4. Arsenat anyonunun Bileşik 3 ile farklı pH'lardaki ekstraksiyon yüzdesi

Bileşik 3 ile dikromat ve arsenat anyonu arasındaki stokiometrisini bulmak için Job's Plot analiz yöntemi kullanılmıştır. Kompleksin stokiometrik oranı, oluşan kompleksin UV-Vis spektrumunun serbest ligandların spektrumları ile karşılaştırılarak tespit edilebilir. Ligand-iyon karışımında bir absorpsiyon bandının şiddetinin artması veya yeni bir absorpsiyon bandının meydana gelmesi kompleks oluşumun kanıtıdır.  $1 \times 10^{-3}$  M kaliksarenin UV-Vis spektrumu alındıktan sonra

farklı oranlarda (9:1 – 1:9) dikromat ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) veya arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) çözeltisi ( $1 \times 10^{-3}$  M) ile karıştırılarak UV-Vis spektrumu alındı. Bileşik 3 ile oksianyonlar arasındaki elektrostatik etkileşim bileşik 3'ün 223nm'deki bandının şiddetini artırmaktadır. Bu da kompleks oluşumunun kanıtıdır. Bu bandın (223 nm) absorpsiyon şiddeti grafiğe geçirildiğinde mol fraksiyon oranı 0,5 olarak bulunmuştur (Şekil 5). Bu değer 1:1 kompleks oluştuğunu göstermektedir. Bileşik 3 ile dikromat (pH=1,5) ve arsenat (pH=3,5) anyonları arasında önerilen kompleksleşme modeli Şekil 6'da gösterilmektedir.



**Şekil 5.** Job's Plot analizi (a) Bileşik 3'ün dikromat içerisinde UV-Vis spektrumu,  $1 \times 10^{-3}$  M. (b) mol fraksiyonu, (c) Bileşik 3 ile Dikromat'ın farklı oranlardaki karışımlarının UV-Vis spektrumları (d) Bileşik 3 ile Arsenat'ın farklı oranlardaki karışımlarının UV-Vis spektrumları



**Şekil 6.** Bileşik 3 ile oksianyonlar (Dikromat ve Arsenat) arasında önerilen kompleks modeli.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-dipirazinkarbonil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (**3**) sentezlenmiş ve yapısı standart spektroskopik yöntemler (<sup>1</sup>H-NMR, kütle ve FT-IR) ve elementel analiz ile tamamen karakterize edilmiştir. Sentezlenen yeni kaliksaren türevi (**3**), ciddi çevresel ve sağlık problemlerine yol açan toksik metaller ile oksianyonların (kromat ve arsenat) atık sularından temizlemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda bileşik **3**'ün pH 1,5'da kromat anyonunu yüksek oranda sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmüştür. Ayrıca bileşik **3**, arsenat anyonunu pH 3,5'da en yüksek oranda sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmüştür. Sonuç olarak bu bileşiğin (**3**) toksik metaller ile toksik ve kanserojen olan dikromat ve arsenat anyonlarının temizlenmesinde kullanılabileceği görülmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Gutsche CD. 1998. Calixarenes Revisited. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [2] Vicens J., Bohmer V. 1991. Calixarenes: A versatile Class of Macrocyclic Compounds. Topics in Inclusion Science, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [3] Yilmaz M., Sayin S. 2016. Calixarenes and Beyond. 1. Baskı, Seattle, USA, 27 (719-742).
- [4] Roundhill M.D. 1995. Metal Complexes of Calixarenes. Book Editor: Kenneth D. Karlin. Progress in Inorganic Chemistry, Volume 43. Online ISBN: 9780470166444.
- [5] Rajamani T., Ramasami S., Langerwerf J.S.A., Schappman J.E. 1995. Environment management in tanneries feasible chromium recovery and reuse system. Proceedings of 3rd International Conference on Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries, Nagpur, 965-973.
- [6] Srinath T., Verma T., Ramteke P.W., Garg S.K. 2002. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. Chemosphere, 48 (4): 427-435.
- [7] Habuda-Stanic M., Kalajdzic B., Kules M., Velic N. Stanic. 2008. Arsenite and Arsenate Sorption by Hydrous Ferric Oxide/Polymeric Material, Desalination, 229 (1): 1-9.
- [8] Yolcubal I., Akyol N.H. 2008. Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption. Chemosphere, 73 (8): 1300-1307.
- [9] Hering J.G., Chen P.Y., Wilkie J.A., Elimelech M. 1997. Arsenic removal from drinking water during coagulation. J. Environ. Eng., 123 (8): 800-807.
- [10] Viraraghavan T., Subramanian K.S., Aruldoss J.A. 1999. Arsenic in drinking water problems and solutions. Water Sci. Technol., 40 (2): 69-76.
- [11] IPCS. 2001. Environmental Health Criteria 224, Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd ed., World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [12] Hall A.H. 2002. Chronic Arsenic Poisoning. Toxicol. Lett., 128 (1): 69-72.
- [13] Valenzuela O., Germolec D., Borja-Aburto V., Contreras-Ruiz J., Garcia-Vargas G., Delraza L. 2007. Chronic arsenic exposure increases TGFalpha concentration in bladder urothelial cells of Mexican populations environmentally exposed to inorganic arsenic. Toxicol. Appl. Pharmacol., 222 (3): 264-70.
- [14] Bayrakci M., Ertul S., Yilmaz M. 2009. Synthesis of Di-Substituted Calix[4]arene-based Receptors for Extraction of Chromate and Arsenate Anions. Tetrahedron, 65 (38): 7963-7968.
- [15] World Health Organization (WHO) 2001. Arsenic in Drinking Water (Geneva: United Nations, 2001).
- [16] Roundhill D.M., Solangi I. B., Memon S., Bhangar M. I., Yilmaz M. 2009. The Liquid-Liquid Extraction of Toxic Metals (Cd, Hg and Pb) by Calixarenes. Pak. J. Anal. Environ. Chem., 10 (1): 1-13.
- [17] Kamboh M.A., Memon S., Zardari L.A., Nodeh H.R., Sherazi S.T.H., Yilmaz M. 2018. Removal of toxic metals from canola oil by newly synthesized calixarene-based resin. Turkish Journal of Chemistry, 42: 918 - 928.
- [18] Sliwa W., Girek T. 2010. Calixarene complexes with metal ions. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 66 (1-2): 15-41.

- [19] Nikishkin N.I., Huskens J., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Verboom W. 2013. Pyrazine-functionalized calix[4]arenes: synthesis by palladium-catalyzed cross-coupling with phosphorus pronucleophiles and metal ion extraction properties. *New J. Chem.*, 37: 391-402.
- [20] Pedersen C.J. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. American Chem. Society*, 89: 7017-7036.
- [21] Gutsche C.D., Lin L.-G. 1986. Calixarenes 12: The synthesis of functionalized calixarenes. *Tetrahedron*, 42 (6): 1633–1640.
- [22] Elizabet M., Collins M., McKeevey A., Madigan E., Moran M.B., Owens M., Ferguson G., Harris S.J. 1991. Chemically Modified Calix[4]arenes, Regioselective Synthesis of 1,3-(Distal) Derivatives and Related Compounds. X-Ray Crystal Structure of Diphenol-Dinitrile. *Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 12: 3137-3142.
- [23] Wamoto K., Ikeda A., Araki K., Seiji Shinkai T.H. 1993. Cone”-“Partial-cone” Isomerism in Tetramethoxycalix[4]arenes. Influence of solvent polarity and metal ions. *Tetrahedron*, 49 (44): 9937–9946.
- [24] 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. *Reactive and Functional Polymers*, 63 (1): 1-9.
- [25] Gubbuk I.H., Gungor O., Alpoguz H.K., Ersoz M., Yılmaz 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 (2): 157-161.
- [26] Bozkurt S., Karakucuk A., Sirit A., Yılmaz M. 2005. Synthesis of two calix[4]arene diamide derivatives for extraction of chromium(VI). *Tetrahedron*, 44 (61): 10443-10448.
- [27] Yusof A.M., Malek N.A.N.N. 2009. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2): 1019–1024.
- [28] Qureshi I., Memon S. 2012. Synthesis and Application of Calixarene-based Functional Material for Arsenic Removal from Water. *Applied Water Science*, 2 (3): 177–86.