



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN ve FURAN HALKALARI İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ KALİKS[4]AREN AMİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve BAZI TOKSİK ANYONLARLA EKSTRAKSİYONU

Şengül YİĞİTER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz–2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Şengül YİĞİTER

11.07.2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİRİDİN ve FURAN HALKALARI İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ KALİKS[4]AREN AMİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve BAZI TOKSİK ANYONLARLA EKSTRAKSİYONU

Şengül YİĞİTER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL

2011, 81 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL

Bu çalışma piridin ve furan fonksiyonel grupları taşıyan yeni kaliks[4]aren türevlerinin sentezi ve seçilmiş bazı toksik anyonlarla faz transfer çalışmalarını içermektedir.

Sentezlenen makrosiklik bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ^{1}H NMR) ve element analizi kullanılarak aydınlatıldı.

Sentez çalışmalarında, literatürde belirtilen metoda göre *p-tert*-bütilkaliks[4]aren**(1)**, kaliks[4]aren**(2)**, kaliks[4]aren diester**(3-4)** ve kaliks[4]aren-dibrom-propan**(5)** türevleri başlangıç maddesi olarak sentezlendi. Amaçlanan kaliks[4]aren türevlerini **(6-9)** elde etmek için diester türevleri ve bromopropan türevi toluen/methanol çözücü ortamında aminoetil-piridin ve aminometil-furan ile etkileştirildi.

Sentezlenen kaliks[4]aren monoamit bileşikleri**(7 ve 8)** ayrı ayrı amino uçlu 3-aminopropil silika jele immobilize edildi. Böylece kaliksaren bağlı polimerler **10** ve **11** başarıyla elde edildi. Sentezlenen polimerlerin yapıları FT-IR tekniği kullanılarak aydınlatıldı.

Bu bileşiklerin (**6-9** ve **10-11**) sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları farklı pH'larda seçilen dikromat ve fosfat iyonları kullanılarak gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Dikromat, kaliksaren, sıvı-sıvı ekstraksiyon, silika jel

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENE AMIDE DERIVATIVES FUNCTIONALIZED WITH PYRIDINE AND FURAN RINGS AND THEIR EXTRACTION WITH SOME TOXIC ANIONS

Şengül YİĞİTER

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Advisor: Asst. Prof. Dr. Şeref ERTUL

2011, 81 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Asst. Prof. Dr. Şeref ERTUL

This study contains synthesis of new calix[4]arene derivatives containing pyridine and furan functional groups and investigation of their phase transfer studies with some selected toxic anions.

The molecular structures of the synthesized compounds were characterized by spectroscopic techniques (FT-IR, ^{1}H NMR) and elemental analysis.

In the syntheses, according to literature, the *p-ter*-butylcalix[4]arene**(1)**, calix[4]arene**(2)**, calix[4]arene diester(**3-4)** and calix[4]arene-dibromo-propane**(5)** derivatives were synthesized as a starting material. To obtain calix[4]arene derivatives (**6-9**) are intended diester derivatives and bromopropan derivative were treated with pyridine and furan in toluene/methanol (2:1) solvent environment.

Synthesized calix[4]arene monoamit compounds (**7** and **8**) were immobilized on 3-aminopropyl silica gel amino-ended separately. Thus, calixarenes polymers (**10** and **11**) were obtained successfully. The molecular structures of the synthesized polymers were characterized by using FT-IR technique.

The synthesized compounds (**6-9** and **10-11**) were used in liquid-liquid and solid-liquid extraction studies with dichromate and phosphate ions at different pHs.

Keywords: Calixarene, dichromate, liquid-liquid extraction, silica gel

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 10201088 nolu proje olarak desteklenmiştir.

İlk olarak bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkânı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma, özellikle değerli fikirlerinden yararlandığım Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda bana bilgi ve tecrübesiyle her konuda yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında emeği geçen Arş. Gör. Mevlüt BAYRAKÇI'ya teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin analizinde emeği geçen NMR ve IR uzmanı hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca arkadaşlarım Enise AKÖZ, Nefise KILIÇ, Mehmet BÜYÜKSARI, Hasan Hüseyin GÜNEŞ, Özer IŞILAR ve Ayşe KARASAKAL'a teşekkürler.

Değerli ailem, sonsuz teşekkürler. Çalışmalarım süresince gösterdiğiniz büyük sabır için… güveniniz için… maddi-manevi destekleriniz için…

Şengül YİĞİTER
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Genel Bilgiler 1
1.2. Kaliksarenler 3
1.2.1. Kaliksarenlerin sentezi 5
1.2.2. Kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesi 9
1.2.3. Kaliksarenlerin konformasyonları 10
1.2.4. Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması 13
1.2.5. Kaliksarenlerin türevlendirilmesi 16
1.2.6. Kaliksarenlerin oluşumuna etki eden faktörler 21
1.2.7. Kaliks[n]arenlerin fiziksel özellikleri 23
1.2.8. Kaliksarenlerin spektroskopik özellikleri 24
1.2.9. Kaliksarenlerin kullanım alanları 25

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI **36**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **44**

3.1. Enstrümental Teknikler 44
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 44
3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) 46
3.2.2. 25,26,27,28-Tetrahidroksikaliks[4]aren (2) 46
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (3) 47
3.2.4. 25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4] aren (4) 47
3.2.5. 25,27 bis(3-bromopropoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (5) 47
3.2.6. 25,27-bis(4-piridilmetilaminopropoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (6) 48
3.2.7. 25-[(4-piridilmetil)amino-karbonilmetoksi]-27-[metoksikarbonilmetoksi]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (7) 48
3.2.8. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25-[(4-piridilmetil)amino-karbonilmetoksi]-27-[metoksikarbonilmetoksi]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (8) 49
3.2.9. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-bis[(5-metilfurfuril)amino karbonilmetoksi]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (9) 49
3.2.10. Monoamit türevlerinin (7-8) silika jele immobilizasyonu için genel metot 50 50

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **51**

4.1. Çalışmanın Amacı 51
4.2. Kaliks[4]arenin Piridin ve Furan Fonksiyonlu Türevlerinin Sentezi 53
4.3. Ekstraksiyon Çalışmaları 57
4.3.1. Dikromat ekstraksiyon çalışmaları 57
4.3.2. Fosfat ekstraksiyon çalışmaları 61

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 63

KAYNAKLAR 64

EKLER 68

EK-1 7 Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu 69
EK-2 8 Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu 70
EK-3 9 Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu 71

ÖZGEÇMİŞ 69

KISALTMALAR

APS	**:**	3-Aminopropil Silika
APTES	**:**	Aminopropil Trietil Silan
APTMS	**:**	Aminopropil Trimetoksi Silan
$CDCl_3$	**:**	Döteryumlu Kloroform
DMF	**:**	Dimetilformamit
FT-IR	**:**	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HPLC	**:**	High Pressure Liquid Chromatography
ISE	**:**	Ion Selective Electrode
IUPAC	**:**	International Union of Pure and Applied Chemistry
İTK	**:**	İnce tabaka kromatografisi
NMR	**:**	Nükleer manyetik rezonans
PVC	**:**	Polyvinyl Chloride
TEM	**:**	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	**:**	Termogravimetrik Analiz
THF	**:**	Tetrahidro Furan
UV vis.	**:**	Ultraviyole Visible
E.n.	**:**	Erime Noktası
s	**:**	Singlet
d	**:**	Dublet
m	**:**	Multiblet
t	**:**	Triblet

1. GİRİŞ

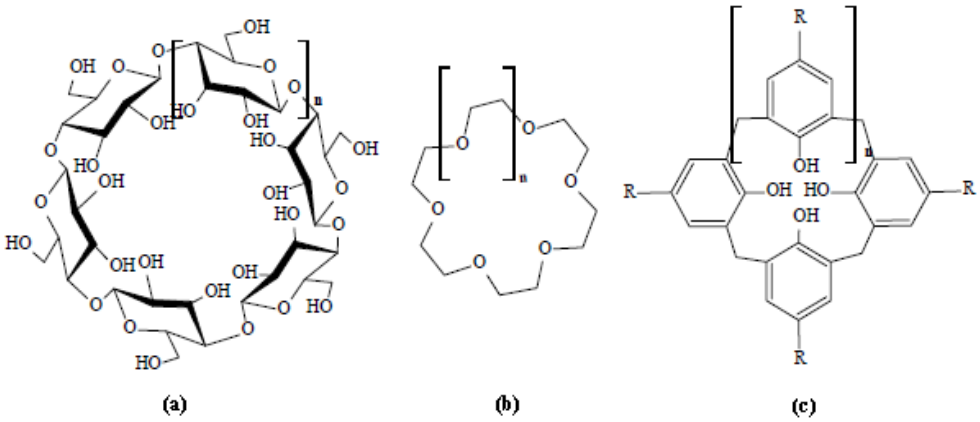
1.1. Genel Bilgiler

İnsanlar yaşadıkları çevre içinde yaşam koşullarını geliştirirken doğa ile sürekli olarak etkileşim halinde bulunmuşlardır. İnsan ve doğa arasındaki bu etkileşim, ekolojik sistemin bir parçasıdır. İnsanoğlunun yeryüzünde yaşamaya ve kendine ait bir çevre oluşturmaya başlamasından bu yana insan ve doğa arasındaki denge insan için olumsuz yönde hızlı bir şekilde değişmektedir. Bu olumsuz değişim sonucunda da çevre kirliliği artmaktadır.

Son yıllarda bilim adamları artan çevre, hava ve su kirliliklerini azaltmak için kirliliklere neden olan ağır metallerin, özellikle de radyoaktif ve toksik metallerin ortamdan uzaklaştırılması üzerine çalışmalarda bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan yöntemlerle aynı zamanda bazı değerli metallerin geri kazanımı da mümkün olmaktadır. Bu yöntemlerden en sık kullanılanları adsorpsiyon ve çeşitli filtrasyon teknikleridir.(nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon…)

Bilim adamları bu tür katyon ve anyonların sulardan uzaklaştırılmasında bu anyon ve katyonlarla kompleks oluşturabilecek bileşikler, polimerler ve reçineler sentezlemişlerdir. Özellikle bilimsel çalışmalarda bu katyon ve anyonlarla konak-konuk (host-guest) tipi kompleks yapabilen makrosiklik bileşikler kullanmışlardır. Çünkü bu tür bileşikler, anyon ve katyonlarla halka boşluğunda iyon-dipol, dipol-dipol, elektrostatik, hidrojen bağı ve Van Der Waals gibi değişik etkileşimde bulunarak kompleks oluştururlar. Aynı zamanda bu tür bileşikler uygun bir reaktif ve pH ortamında rejenerasyon ile tekrar tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir. Genel olarak supramoleküler kimya bu sınftaki bileşikleri inceler.

Supramoleküler kimyada kullanılan bileşik gruplarından taç eterler ve siklodekstrinler birinci ve ikinci kuşak supramolekülleri oluştururken; bunlara benzer özellik göstermesi sebebiyle kaliksarenler de üçüncü kuşak supramoleküller olarak adlandırılmaktadır(Gutsche, 1989). Siklodekstrinler; organik moleküller ile kompleks yapabilir ve suda çözünebilirken; taç eterler, metal iyonları ile seçimli kompleks oluşturabilirler. Kaliksaren türevleri ise, taç eter ve siklodekstrinlere benzer özellik göstermekle kalmayıp artı olarak her ikisine ait bazı özellikleri de göstermektedir. Bu bakımdan kaliksaren türevleri supramoleküler kimyada birinci ve ikinci kuşak supramoleküler bileşiklerden daha fazla ilgi görmüştür.



Şekil 1.1 Supramoleküllerin yapısı (a:siklodekstrin, b:crown eter, c:kalix[n]aren)

Kaliksarenler ayrıca hücre içinde enzimatik olarak kullanılabilen bileşiklerdir. Keza α-fenilendiamin ve alloksanın asidik ortamda etkileştirilmesiyle oluşan flavinler de ölü ya da çok yavaş çalışan hücreleri programlayarak bunları aktif hale getirmektedir. Bu sayede biyolojik özelliği yüksek olan bu iki bileşiğin birleştirilmesiyle elde edilen yapıların daha büyük aktiviteye sahip olacağı düşünülmektedir.

Halkalı yapıda olması, kolaylıkla türevlendirilebilmesi ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmesi nedeniyle kaliksarenler; katyon, anyon ve nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdırlar (Böhmer, 1995). Bu özellikleri sebebiyle özellikle son 20 yıldır üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Asfari, 2001).

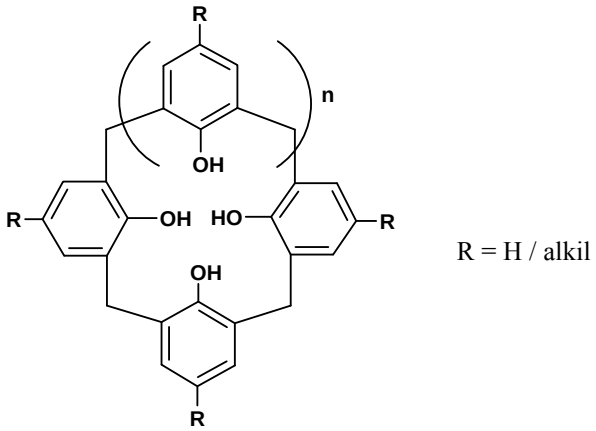
Son yıllarda farklı fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılarak elde edilen kaliksarenlerin bazı katyon ve anyonların sıvı-sıvı, katı-sıvı ekstraksiyon ve membran çalışmalarında kullanılmasına literatürde rastlanılmaktadır (Yilmaz, 2001; Tabakci, 2004; Demirel, 2006; Alpoğuz, 2007).

Halkalı fenolik bileşiklerin biyolojik sistemlere karşı aktivite gösterdikleri tespit edildiği için kaliksaren şeklindeki bileşiklerin anti-bakteriyel özellikleri araştırılmaktadır. Diğer yandan halojenli kaliksarenlerin anti-bakteriyel etkilerinin varlığı yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur (Gutsche, 1989).

Günümüze kadar kaliksarenlerin sentezi ve uygulama alanları ile ilgili yüzlerce yayın, derleme ve kitap yazılmıştır. Özetle tanımlamak gerekirse; kaliksarenler, fenolik boşluğa sahip metilen köprüleri ile birbirine bağlı fenol halkalarından oluşan fenol türevli 2,6 metasiklofanlardır (Karaküçük, 2006).

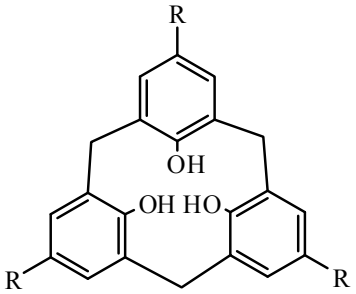
1.2. Kaliksarenler

Kaliks[n]arenler makrosiklik oligomerler olup, p-sübstitüe fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyonuyla sentezlenirler(Gutsche 1989).

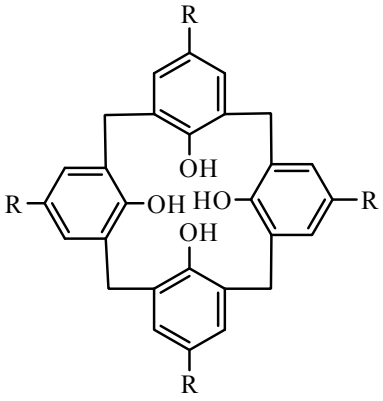


Şekil 1.2. Kaliks[n]arenler

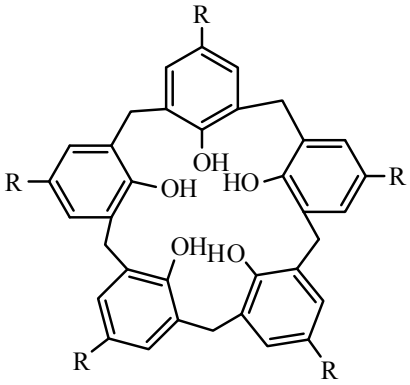
Kaliksarenler ilk olarak 1905'te Nobel ödülü alan Johann Friedrich Wilhelm Adolph Von Baeyer tarafından 1872 yılında sentezlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır (Gutsche, 1989). 20. yy.'da Leo Hendrick Baekeland fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak katı, esnek bir reçine elde etmiş ve "bakalit" adı altında ticari başarı sağlamıştır (Baekeland, 1908). Bu gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Zinke ve Ziegler isimli bilim adamları *p*-sübstitüe fenol ile formaldehitin reaksiyonundan elde ettikleri bu ürünün halkalı tetramer olduğunu iddia etmişlerdir. 1980'lerde profesör David Gutsche ve grubu halkalı yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır (Gutsche, 1990). Bu bileşiklerden tetramer, hekzamer ve oktamer yüksek verimlerle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük oranda elde edilmiştir. Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3–20) kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Mc Mahon, 2002).



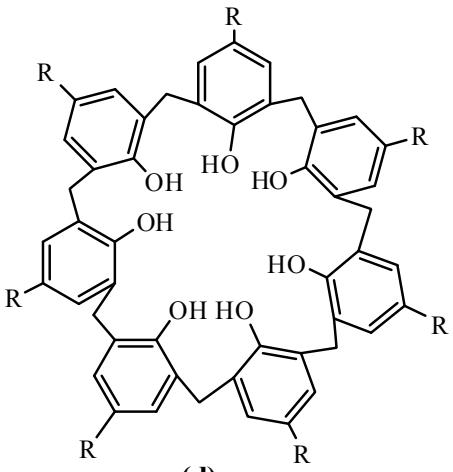
(a)



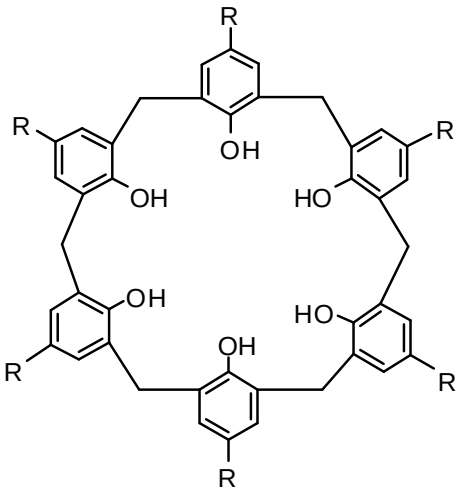
(b)



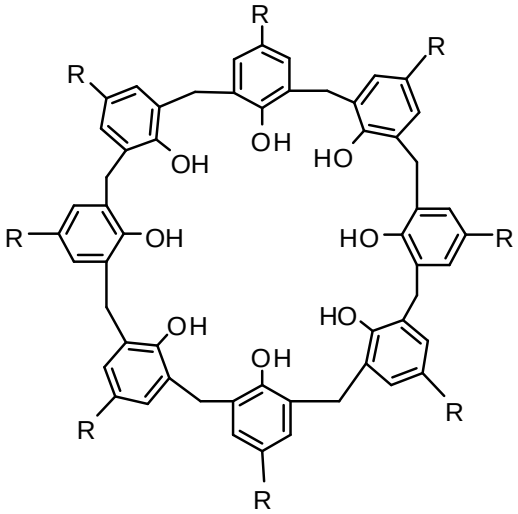
(c)



(d)



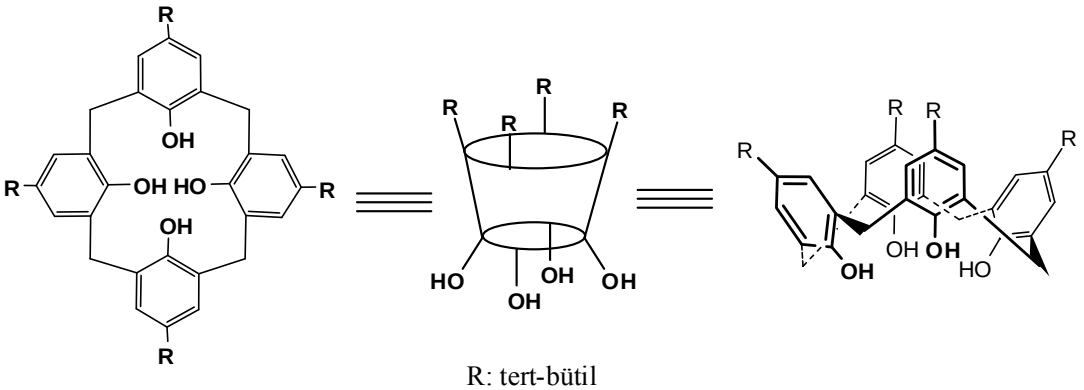
(e)



(f)

Şekil 1.3. Kaliks[n]arenlerin yapısı (n; a:3, b:4, c:5, d:7, e:6, f:8)

Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde '*calix*' kelimesi Yunanca 'vazo' anlamına gelirken '*arene*' kelimesi ise aromatik halkaların varlığını göstermektedir. Kaliks (*calix*) ve aren (*arene*) arasında parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir.



R: tert-bütil

Şekil 1.4. Kaliks[4]arenin değişik şekillerde gösterimi

1.2.1. Kaliksarenlerin sentezi

Kaliksarenlerin sentezinde asidik ve bazik katalizörler kullanılmıştır. Genel olarak bazik katalizörlerle yapılan reaksiyonlar daha basit olurken asidik katalizörlerle yapılan reaksiyonlar daha zordur. Ancak bu reaksiyon sonucunda farklı ürünlerin elde edilmesi mümkündür.

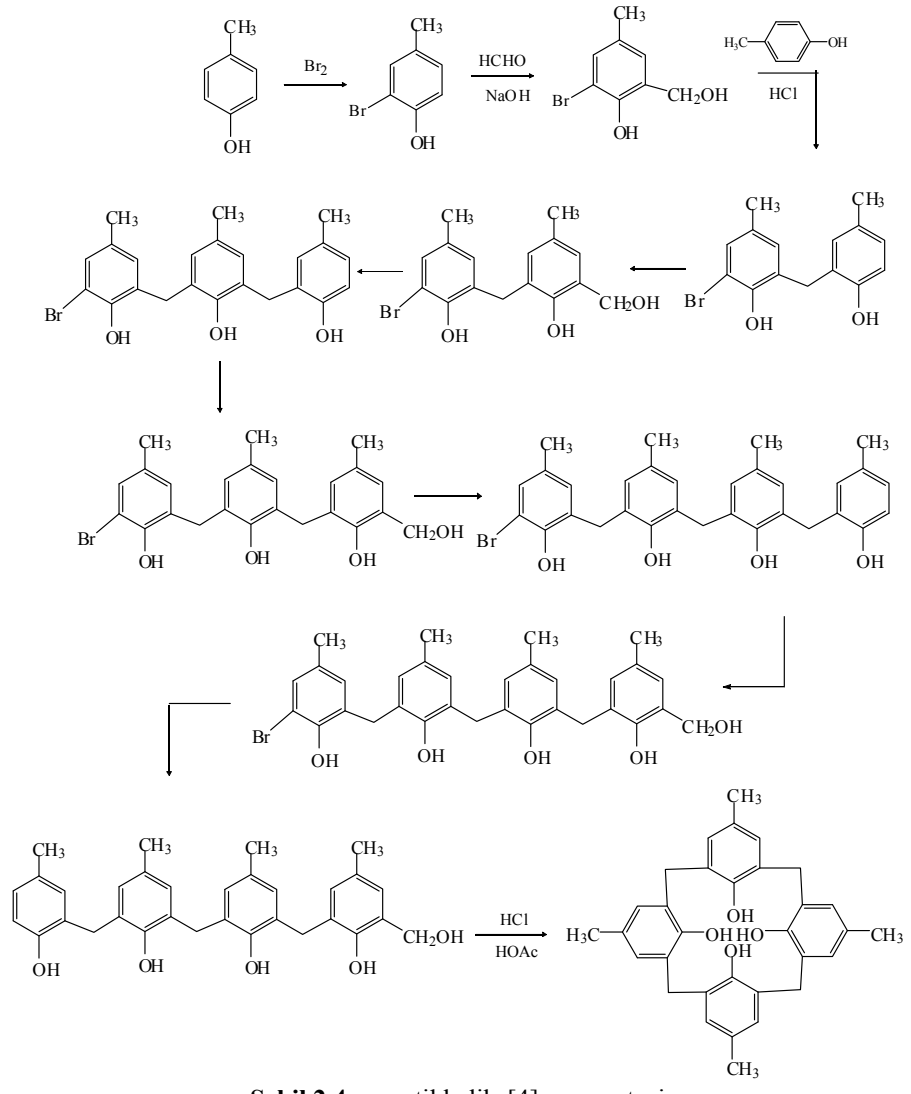
Kaliks[n]arenler host (konak) moleküller olup, host-guest (konak-konuk) kimyasının önemli bir sınıfını teşkil etmektedir. Literatürde daha çok halkalı tetramer, hekzamer ve oktamer şeklindeki kaliks[n]aren ve türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çünkü bu tür kaliksarenler kolay ve yüksek verimle sentezlenebilmektedir. Kaliksarenlerin sentezinde reaksiyon şartları üzerine çalışmalar uzun yıllar sürmüştür.

Kaliksarenlerin sentezini çok basamaklı ve tek basamaklı sentez olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Her geçen gün önemi artan kaliksarenleri, ilk defa tek basamakta sentezleyebilen Gutsche olmuştur (Gutsche, 1978). Gutsche'nin dört (Gutsche ve Iqbal, 1990), altı (Gutsche, 1990) ve sekiz (Munch ve Gutsche, 1990) tekrarlanan birimlere sahip *tert*-bütilkaliksarenler için tek basamaklı sentez metotlarını ileri sürmesiyle, literatürdeki yeni kaliksaren türevlerinin sayısı artmıştır. Gutsche

tarafından geliştirilen bu metot günümüzde de kullanılmaktadır (Zinke, 1944; Gutsche, 1990). Zinke ve Ziegler fenol-formaldehit kondenzasyonunda fenol yerine p-sübstitüe fenollerin kullanılması gerektiğini tespit etmişlerdir. Aksi takdirde fenol kullanıldığı zaman hem orto hem de para konumundan bağlanmalar gerçekleşeceğinden çapraz bağlı polimerler elde edilmektedir (Hultzsch, 1950).

1.2.1.1. Çok basamaklı sentez yöntemi

Bu sentezde, orto pozisyonlarından biri bir halojen tarafından bloke edilmiş p-sübstitüe fenolden yola çıkılarak hidroksimetilasyon ve arilasyon işlemleri sırayla uygulanır. Oluşan lineer yapıdaki tetramerin, debromasyon işlemini çok seyreltik ortamdaki halkalaştırma işlemi takip eder. Bu olay sonucunda da p-metil kaliks[4]aren elde edilir.

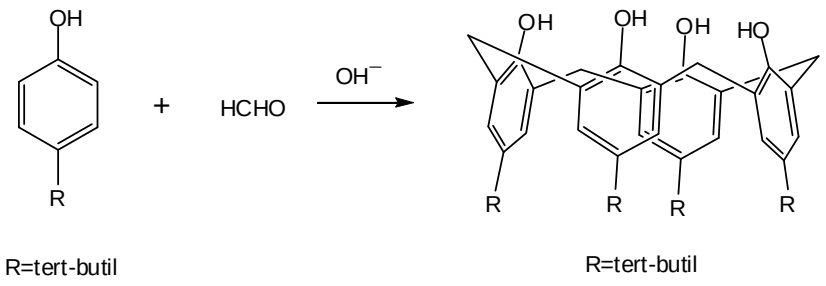


Şekil 2.4. p-metil kaliks[4]aren sentezi

p-alkilfenol ile formaldehitin reaksiyonunun asidik şartlar altında gerçekleştirilmesi halinde çok yüksek verimlerle lineer oligomerler oluşmasına rağmen, çok düşük verimlerle halkalı oligomer elde edilmiştir (Ludwig, 1986). Bununla birlikte *p-tert*-bütilfenol ile s-trioxane, kloroformda *p*-toluen sülfonik asit varlığında oldukça yüksek verimli kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Gutsche, 1990).

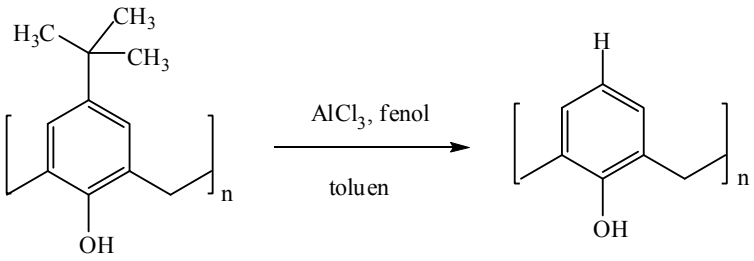
1.2.1.2. Tek basamaklı sentez yöntemi

Bu yönteme göre *p-tert*-bütilfenol, formaldehit ve fenole bağlı olarak 0.045 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda sodyum hidroksit karışımı önce 2 saat 110-120 °C' de ısıtıldıktan sonra oluşan ürün 2 saat difenil eterle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım daha sonra soğutulur. Oluşan ham ürün süzülerek ayrılır ve toluenden kristallendirilerek saflaştırılır.



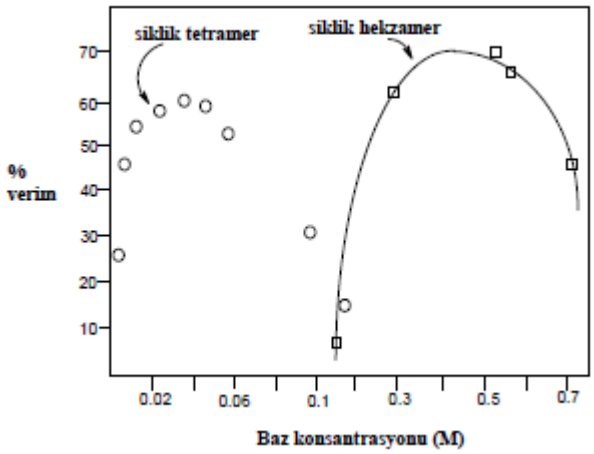
Şekil 1.5. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezi

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için p-pozisyonunda farklı fonksiyonel gruplar bulunduran fenolleri 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirerek bu fenollerden sadece p-tert-bütilfenolden saf ürünlerin izole edilebileceğini, farklı fenoller kullanıldığında ise birden çok ürün veya reçinemsi ürünler oluştuğunu gözlemlemiştir. *p-tert*-bütil fenolün kullanılmasının bir avantajı da tert-bütil gruplarının kolaylıkla dealkilleme yapılarak kaliksarenlerden ayrılmasıdır (Gutsche, 1986).



Sekil 1.6. Kaliks[n]arenlerin dealkillenmesi

Gutsche kaliksarenlerin halka sayısının, kullanılan metal hidroksitin fenole oranına göre değiştiğini görmüştür. Halkalı oktamer ve halkalı tetramerin oluşması için katalitik miktarda baz kullanılması gereklidir. Halkalı hekzamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanılır. Tetramer veriminin baz oranının 0.03–0.04 eşdeğer oranında maksimuma ulaştığı, bunların dışında ise azaldığı bildirilmiştir. Kullanılan bazın az ya da çok olması siklik tetramer verimini azaltır. Şayet baz oranı arttırılmaya devam edilirse siklik hekzamer oluşmaya başlar. Kısaca siklooligomerizasyon reaksiyonunda kullanılan bazın miktarı, ürün verimi için son derece önemlidir (Gutsche, 1981; Dhawan, 1987).



Şekil 1.7. p-tert-bütilkaliks[4]aren oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

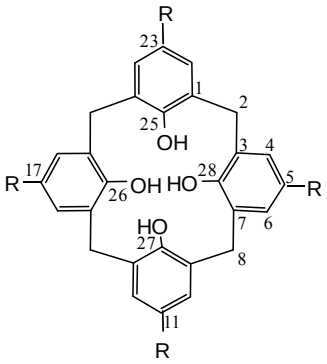
Burada kullanılan bazın türü önemlidir. Örneğin NaOH genellikle halkalı tetramer için tavsiye edilirken, diğer şartlar aynı olmak kaydıyla KOH, RbOH ve CsOH halkalı hekzamerin daha yüksek verimle oluşmasını sağlar.

1.2.2. Kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesi

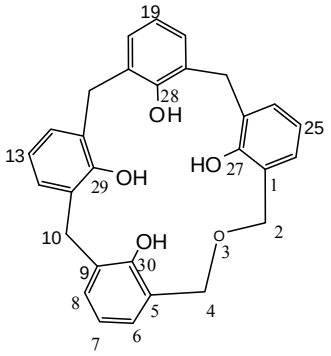
Fenolik halkaların, metilen grupları ile birbirine bağlanmasıyla oluşan siklik tetramer taç şeklinde bir yapıdadır. Kaliksarenler değişik araştırmacılar tarafından farklı şekillerde isimlendirilmişlerdir. Kaliksarenleri ilk keşfeden Zinke ve grubu 'Cylischen Mehrkernmethylenehenol verbindungen' olarak 1952 yılında isim verirken, Conforth ve grubu, 1955 yılında 'Tetrahydrxycyclotetra-m-benzylenes' olarak, Hayes ve Hunter ise, 1958 de 'Cyclictetranuclear novolaks' olarak isimlendirmişlerdir. 1977 yılında Patrick ve Egan köprülü aromatik bileşikler olan siklofanlara benzerliklerinden dolayı 'Metacyclophane' şeklinde isimlendirmiştir.

Bu tip bileşiklerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesi çok uzun olduğundan, Gutsche (1978), bu bileşikleri daha pratik bir yoldan isimlendirerek IUPAC' a kabul ettirmiştir. Örneğin, dört üyeli tetramer bileşiği, 5,11,17,23-tetraalkil-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]aren şeklinde isimlendirmiştir. 'Kaliks' terimi, Yunanca taç anlamına gelen "*chalice*" ve 'aren' organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden "*arene*" kelimeleri ile fenolik birimlerin miktarını ifade eden "*n*" sayısının birleştirilmesinden 'kaliks[n]aren' ismi ortaya çıkmıştır (Gutsche 1989, Gutsche 1990). Onun için bu türden bileşiklerin isimlendirilmesinde son yıllarda; ya aromatik halka üzerindeki substitüentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi kullanılır ya da fenolün substitüe kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden daha kısa bir isimlendirme sistemi kullanılır.

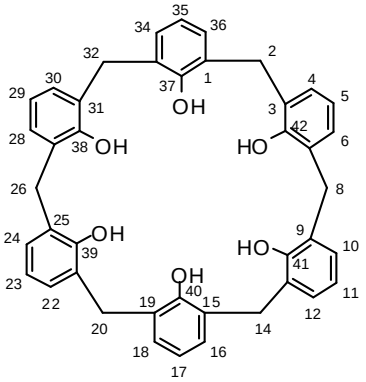
Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,… gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve substitue gruplardan meydana gelebilirler. Farklı substitue fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün substitue kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır. Bununla ilgili olarak, literatürlerde p-alkil fenolden oluşan dört üyeli siklik tetramer yapıdaki kaliksaren, daha sistematik olarak 5,11,17,23-tetra-alkil-25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks[4]aren şeklinde, daha kısa ise *p*-alkil kaliks[n]arenler şeklinde isimlendirilir.



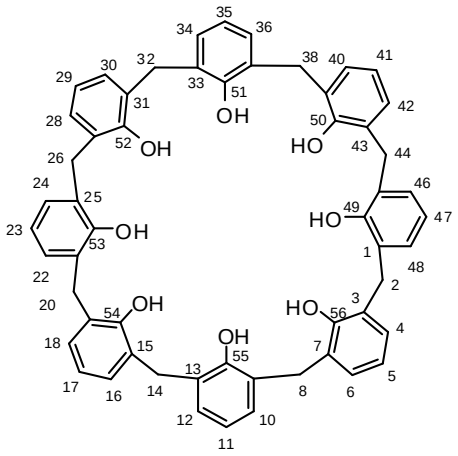
5,11,17,23- tetra-alkil-25,26,27,28-tetra hidroksikaliks[4]aren



27,28,29,30-tetrahidroksi-2,3-dihomo-3-oksa-kaliks[4]aren



37,38,39,40,41,42-octahydroxycalix[6]arene



49,50,51,52,53,54,55,56-octahydroxycalix[8]arene

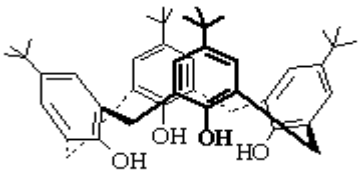
Şekil 1.8. Farklı kalik[n]sarenlerin isimlendirilmesi

1.2.3. Kaliksarenlerin konformasyonları

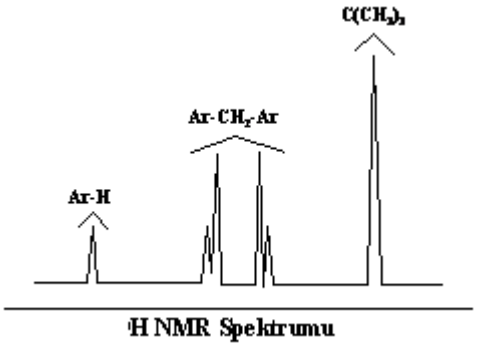
Serbest fenolik hidroksil grupları içeren kaliksarenlerin hepsi oda sıcaklığında çözelti içerisinde konformasyonel olarak hareketlidir. İlk defa Cornforth ve ark. (1955) kaliksarenlerin konformasyonel izomeriye sahip olduğunu fark etmişlerdir. Gutsche bu izomerleri, koni, kısmi koni, 1,2 karşılıklı ve 1,3 karşılıklı olarak tasnif etmiştir (Şekil 1.9.).

Çizelge 1.1. Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarına ait ^{1}H NMR spektrumları

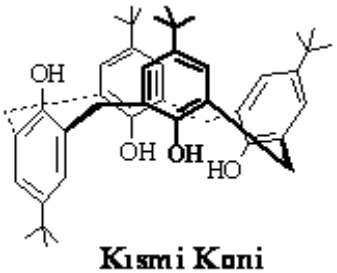
Konformasyon	*Ar-$\underline{CH_2}$-Ar protonuna ait sinyaller*
Koni	Bir çift dublet
Kısmi koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2-karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3- karşılıklı	Bir singlet



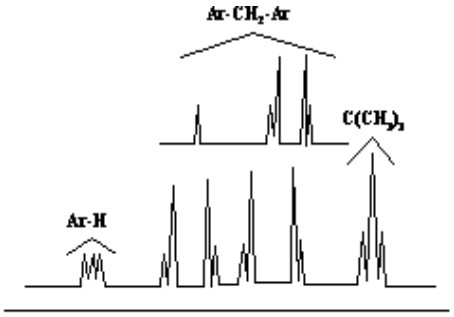
Koni



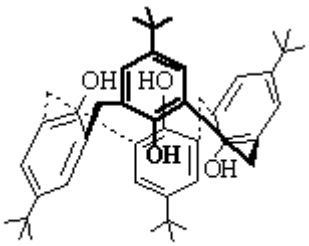
^{1}H NMR Spektrumu



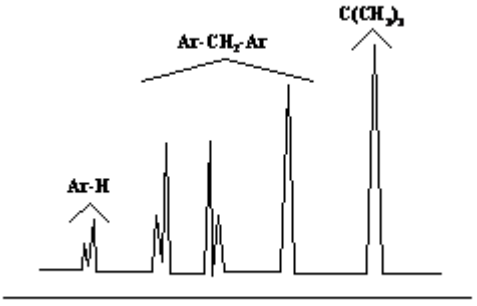
Kısmi Koni



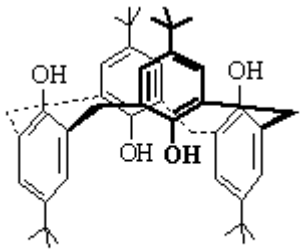
^{1}H NMR Spektrumu



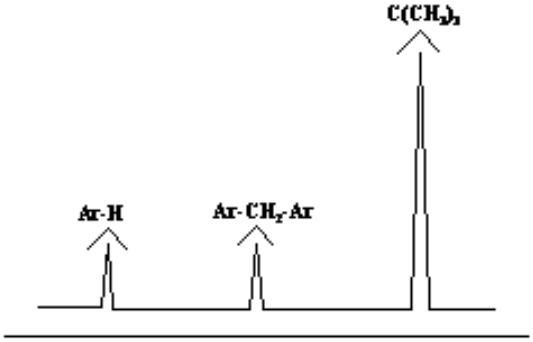
1,2-Karşılıklı



^{1}H NMR Spektrumu



1,3-Karşılıklı



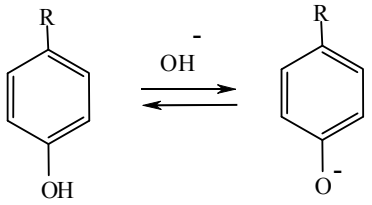
^{1}H NMR Spektrumu

Şekil 1.9. Kaliks[4]aren izomerlerinin ^{1}H-NMR spektrumları

1.2.4. Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması

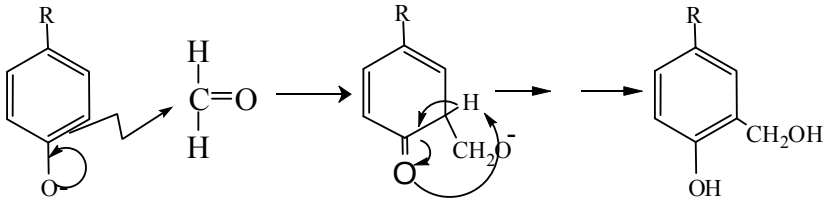
Fenol- formaldehit oligomeri olan kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması şu şekildedir:

Birinci aşama: Bazın etkisiyle nükleofilik olarak rol oynayan fenoksit iyonunun oluşmasıdır.



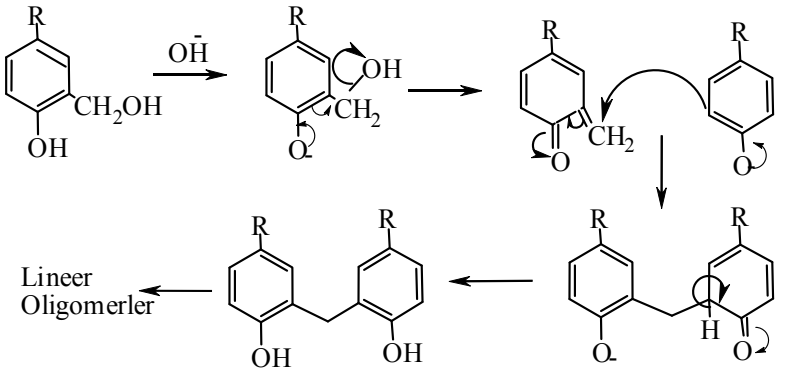
Şekil 1.10. Fenoksit oluşumu

İkinci aşama: Etkin hale gelen bu nükleofilin formaldehitin karbonil karbonu ile reaksiyona girmesidir.



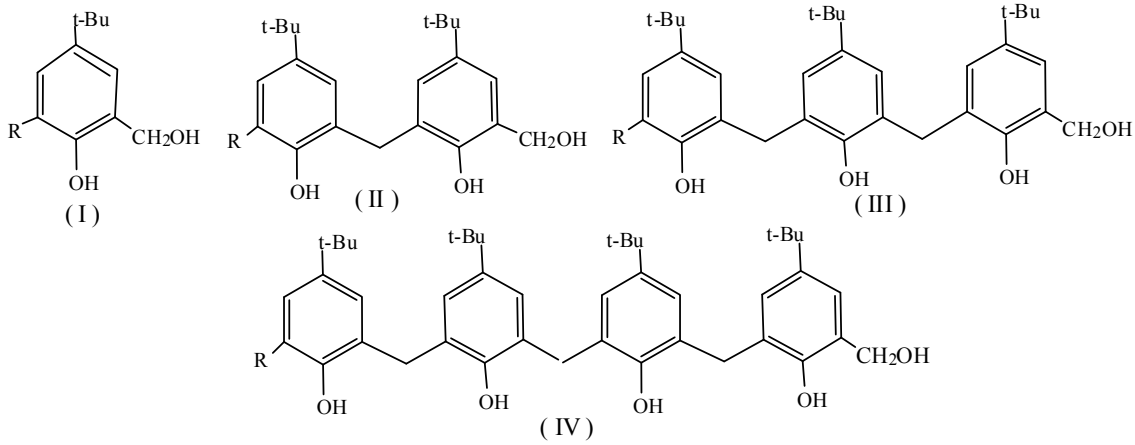
Şekil: 1.11. Hidroksimetil fenol oluşumu

Üçüncü aşama: Oluşan hidroksimetilfenollerin o-kinon metit ara ürünlerine dönüşmesi ve fenolat iyonu ile reaksiyona girerek diarilmetil bileşiklerinin meydana gelmesidir.



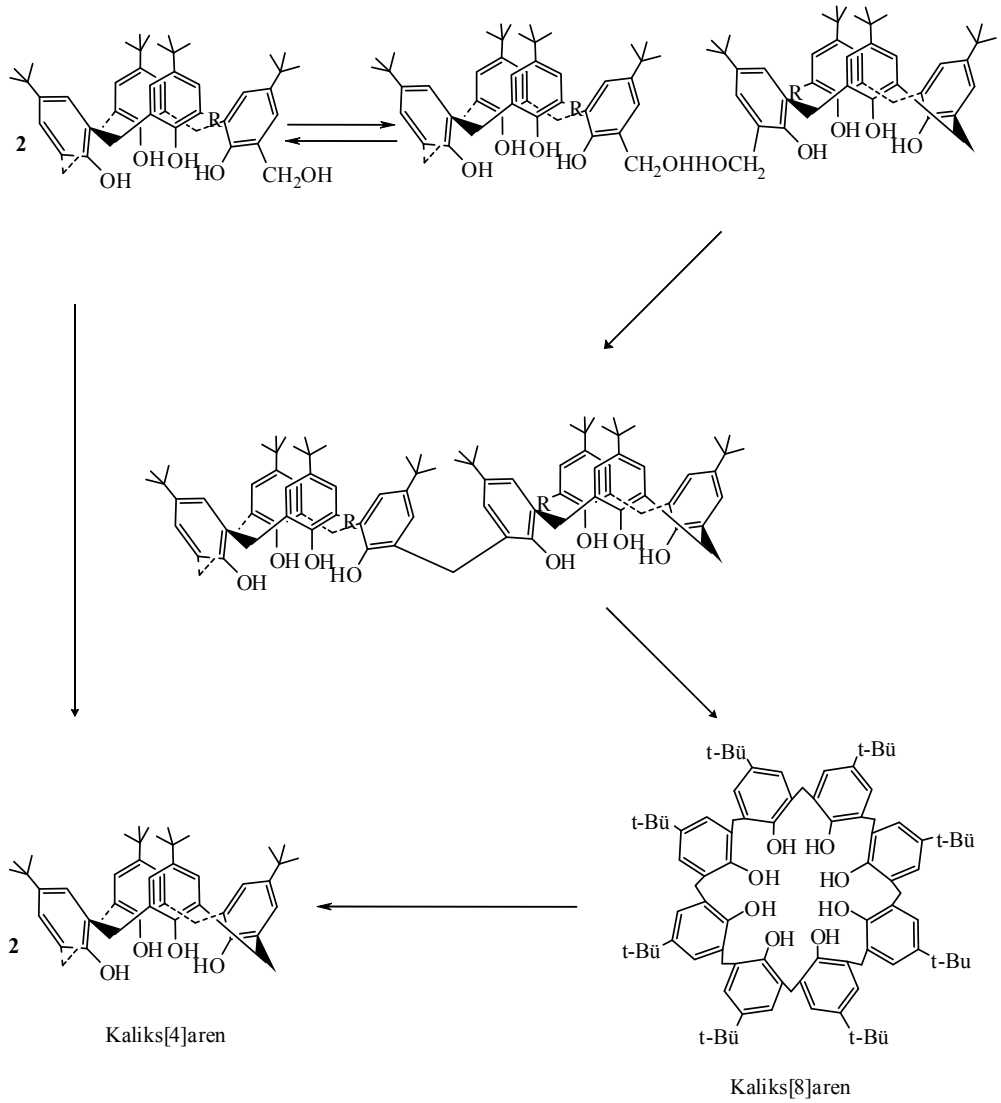
Şekil: 1.12. Diarilmetil bileşiklerinin oluşumu

Dördüncü aşama: Oluşan dimerik yapının reaksiyonun devam etmesiyle önce trimere, daha sonra ise tetramere dönüşmesidir.



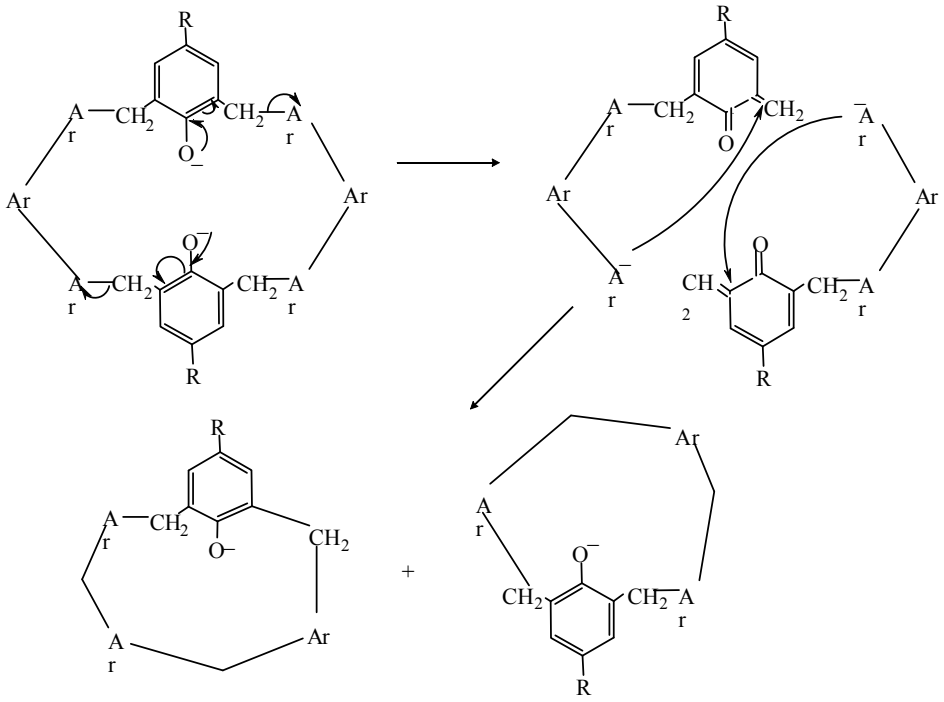
Şekil 1.13. Ön ürünün (precursor) bileşimleri

Beşinci aşama: Gutsche, oluşan lineer tetramerlerin ikişer tanesinin halkalı oktamere dönüştüğünü iddia etmiştir. Her ne kadar burada bazı kanıtlar olsa da, dönüşüm küçük moleküllerden daha büyük moleküllere de olabilir. Halkalı tetramerin oluşumunda halkalı bir oktamerin zorunlu bir ara ürün olduğu varsayılmaktadır. Bu dönüşümler, hem halkalı hem de lineer oligomerlerdeki hidrojen bağı göz önünde bulundurularak açıklanabilir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Lineer tetramerin halkalı yapıdaki kaliks[4]arene dönüşümü

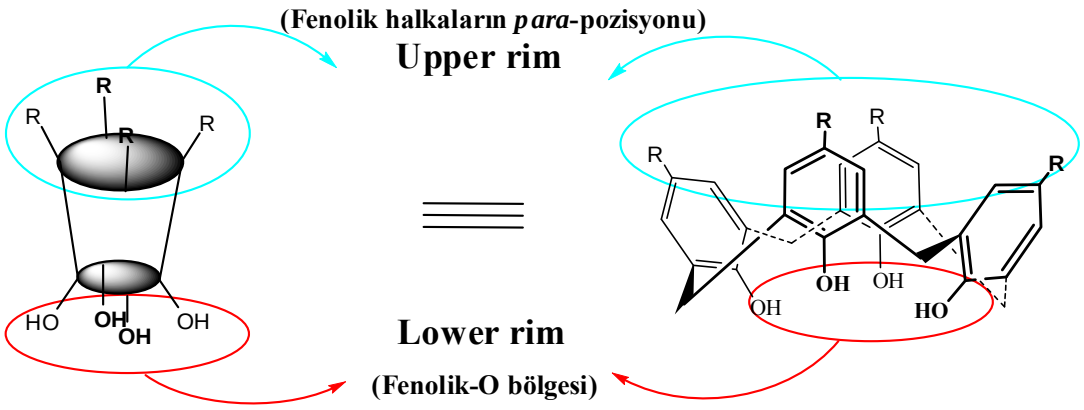
Oluşan *p-tert*-bütilkaliks[8]arenin %75 verimle *p-tert*-bütilkaliks[4]arene dönüştüğü görülmüştür (Gutsche, 1986; Dhawan, 1987). Isı ve baz etkisiyle bu proses, Gutsche tarafından "Molecular Mitosis" olarak karakterize edilmiştir. İlgili reaksiyon mekanizması Şekil 1.15'te verilmiştir.



Şekil 1.15. Kaliks[8]arenin kaliks[4]arene dönüşümü

1.2.5. Kaliksarenlerin türevlendirilmesi

Kaliks[n]arenlerin koni şekilleri fenolik bir metasiklofan yapısında olduğundan, bunların üst kenarları (upper-rim) aromatik halkanın para pozisyonları, alt kenarları (lower-rim) ise fenolik oksijen atomlarının olduğu yerlerdir. Bu sınıf bileşikler her iki kenarına değişik fonksiyonel grupların bağlanması ile türevlendirilebilir.

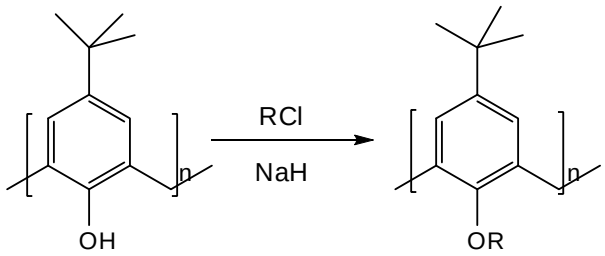


Şekil 1.16. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.2.5.1. Kaliksarenlerin fenolik-OH üzerinden fonksiyonlandırılması

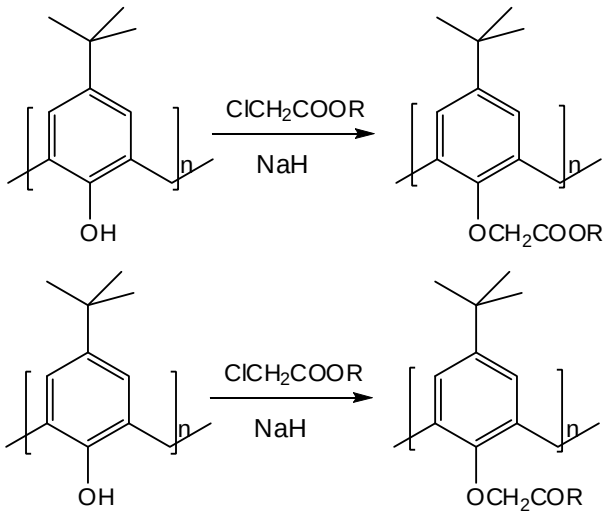
Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarına, ester ve eter grupları kolaylıkla bağlanabilir. Oluşan yeni kaliksaren türevlerinin çıkış maddelerine göre daha düşük erime noktasına sahip olması sebebiyle üzerlerindeki çalışma artmıştır. Ayrıca hareketli konformasyonları olan kaliksarenler, bu grupların takılmasıyla kolaylıkla hareketsiz yapılar haline gelir.

Kaliksarenlerin eter türevleri genellikle NaH katalizörlüğünde THF-DMF çözücüsü içerisinde alkil halojenürler ile etkileştirilerek elde edilmektedir. Bu metotla kaliksarenlerin metil, etil, allil ve benzil eterleri yüksek verimle elde edilebilmektedir (Gutsche, 1983).



Şekil 1.17. Kalix[n]arenlerin eter türevleri

Kaliksarenlere oksijen üzerinden keton ve ester gruplarının bağlanması da NaH kullanılarak gerçekleştirilir (Gutsche,1983, 1985; Arnaud-Neu, 1989).



Şekil 2.18. Kalix[n]arenlerin keton ve ester türevleri

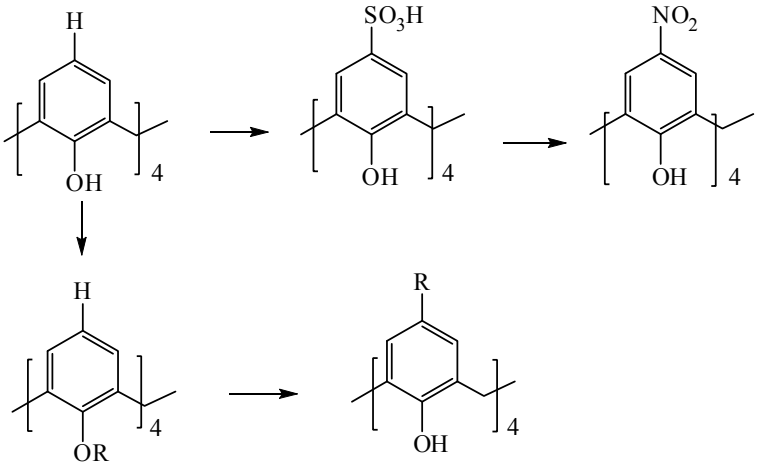
Kaliksarenlerin 1,2-di-, 1,3-di-, tri- veya tetra-türevlerinin sentezinde de kullanılan bazın ve çözücünün önemi çok fazladır. Aseton veya asetonitril ortamında Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bazlar kullanılarak 1,3-difonksiyonlu kaliksarenler, DMF/THF ortamında NaH gibi güçlü bazlar kullanılarak 1,2-difonksiyonlu kaliksarenler ve DMF ortamında $Ba(OH)_2$ kullanılarak trifonksiyonlu kaliks[4]aren türevleri sentezlenebilir (Groenen, 1991). Tetrafonksiyonlu kaliksaren türevleri sentezlenirken aseton veya asetonitril ortamında baz olarak NaOH kullanılırsa koni konformasyon, K_2CO_3 veya $CsCO_3$ kullanılırsa kısmi koni ve 1,3-karşılıklı konformasyonda ürünler elde edilir (Shinkai, 1990).

1.2.5.2. Kaliksarenlerin para-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

1.2.5.2.1. Elektrofilik sübstitüsyon

Para pozisyonuna bir grup bağlamak için en fazla kullanılan metot, aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonudur. Shinkai ve çalışma arkadaşları kaliks[6]arenin 100^oC'de sülfirik asit ile reaksiyonundan % 75 verimle suda çözünen p-sülfonato kaliks[6]areni sentezlemişlerdir. Daha sonra aynı metotla p-sülfonato kaliks[4] ve kaliks[8]arenleri de sentezlemişlerdir (Shinkai, 1986).

Bir başka çalışmada kaliks[n]arenler sülfolandıktan sonra –5 ˚C'de 10 saat nitrik asitle muamele edilerek normal verimle p-nitrokaliks[6]aren elde etmişlerdir. Yüksek verimle p-nitrokaliks[n]aren elde etmek için benzen, nitrik asit ve asetik asit karışımından oluşan direk nitrolama metodu da kullanılmaktadır (Verboom, 1992; Beer, 1993).

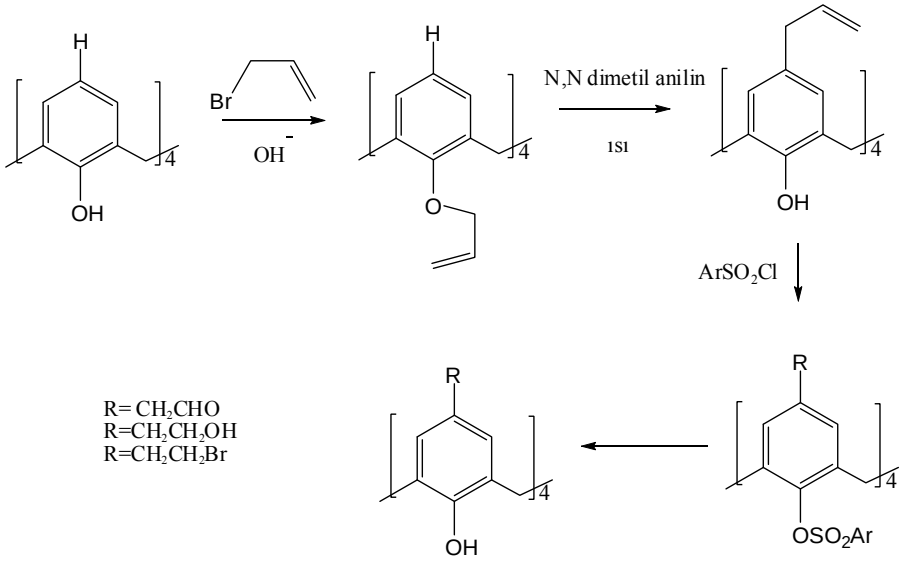


Şekil 1.19. Kaliksarenlerin elektrofilik reaksiyonları

Ayrıca nitrolama (Verboom, 1992), bromlama (Gutsche, 1985; Hamada, 1990), iyotlama (Arduini, 1990; Timmerman, 1994), sülfolama (Gutsche, 1985; Shinkai, 1986), klor sülfolama (Morzherin, 1993), klor metilleme (Almi, 1989; Nagasaki, 1993), açilleme (Gutsche, 1986), diazolama (Morita, 1992; Deligöz, 2002), formilasyon (Arduini, 1991) ve aminometilleme (Alam, 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir.

1.2.5.2.2. p-Claisen çevrimi

Kaliksaren türevlerini sentezlemek için kullanılan diğer bir alternatif yol ise p-claisen çevrilmesidir. Kaliks[4]arenin bazik ortamda allil bromür ile reaksiyonundan kaliks[4]aren tetraallil eteri oluşur. Bu bileşik N, N-dimetil anilin ile geri soğutucu altında ısıtılırsa, %75 verimle p-allil kaliks[4]aren elde edilir. p-allil kaliks[4]aren sülfonilklorür ile etkileştirilerek fenolik oksijeni korunur. Bundan sonra kaliks[4]arenlere çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanabilir (Gutsche, 1982; 1986). (Şekil 1.20).

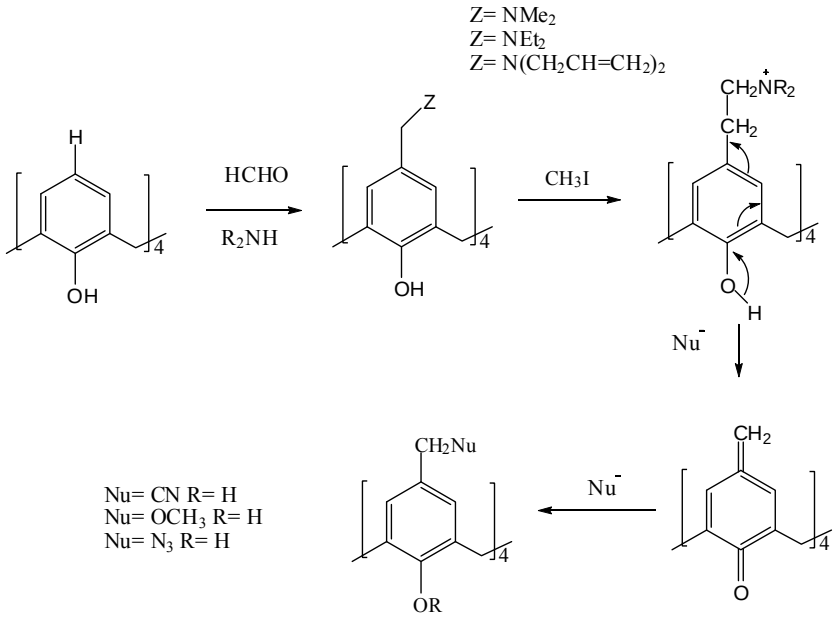


Şekil 1.20. p-claisen çevrimi ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.2.5.2.3. p-Kinonmetit metodu

Kaliksaren türevlerini elde etmenin bir diğer yolu da, fenolatların p-pozisyonunun nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan p-kinonmetit metodudur. Kaliks[n]aren THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözünmüş dialkil amin ve

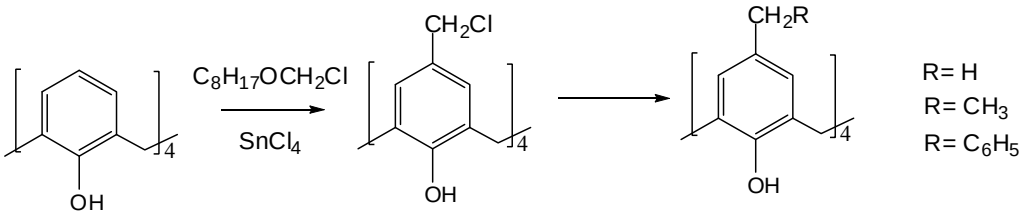
formaldehit ile reaksiyona sokulursa, p-alkil amino kaliks[n]aren bileşikleri elde edilir. Bu bileşiğin metil iyodürle reaksiyonundan kuaterner amonyum tuzu meydana gelir. Daha sonra çeşitli nükleofillerle etkileştirilerek kaliksaren türevleri sentezlenir (Gutsche, 1985; 1986; 1982).



Şekil 1.21. p-Kinonmetit metodu ile kaliksaren türevi bileşiklerin eldesi

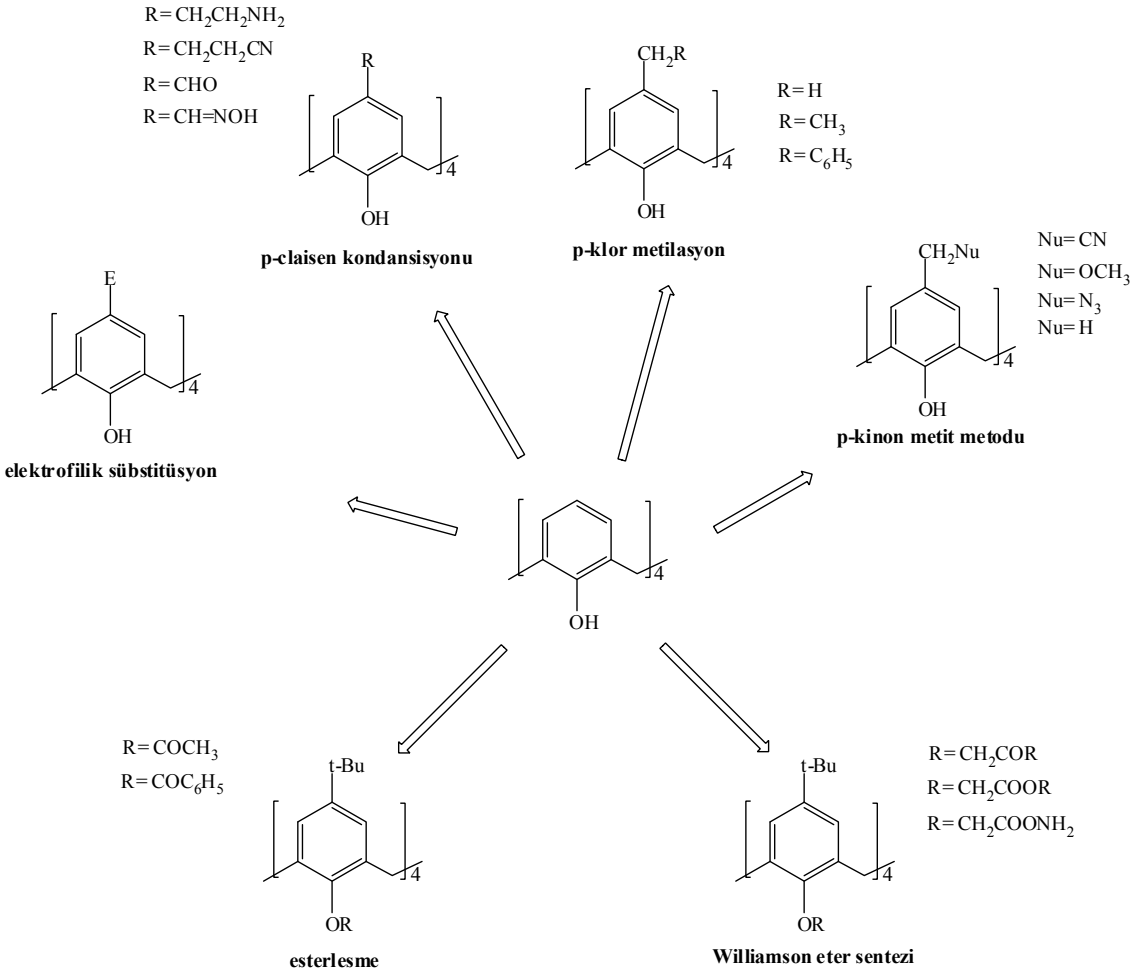
1.2.5.2.4. p-Klormetilasyon metodu

Kaliksarenlerin türevlendirilmesinde bilinen yöntemlerden bir diğeri de p-klor metillemedir. Kaliks[4]arenin oktil klormetil eter ve $SnCl_4$ ile reaksiyonundan %80 verimle p-klor metil kaliks[4]aren elde edilir.



Şekil 1.22. p-klor metilleme reaksiyonu

Tüm bu metodları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz;



1.2.6. Kaliksarenlerin oluşumuna etki eden faktörler

1.2.6.1. Çözücü etkisi

Apolar çözücüler (ksilen, difenileter, tetralin) kaliksaren oluşumu için daha çok tercih edilirken, polar çözücülerin çoğunluğu (kinolin) ise kaliksaren oluşumunu inhibe ettiği için tercih edilmez.

1.2.6.2. Baz etkisi

p-tert-bütilkaliks[n]aren sentezinin sırrı yıllardır tam olarak çözülememiştir. Ancak farklı sıcaklıklarda, kullanılan baz katalizörünün farklı miktarlarının etkisi

araştırılmış ve bu kaliksarenlerin kolay sentezlenebilmesi için önemli bir ipucu sağlamıştır (Gutsche, 1990). Bu alanda yapılan araştırmalarda hekzamer oluşumunda LiOH ve NaOH bazları kullanılırken hiç ürün oluşmadığı, ancak KOH ve CsOH bazları kullanırken ürün oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte bu reaksiyonun verimlerinin %60'dan fazla olmadığı tespit edilmiştir. RbOH (katyon çapı 2.94 Å) gibi katyon çapı büyük bir baz kullanıldığında ise, verim % 70 olmuştur. Bu durum '*template etki'* ile açıklanmaktadır.

Bu etki kaliksarenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8 Å, siklik hekzamerde 2,0-2,9 Å, siklik oktamerde ise 4,5 Å kadardır. Alkali metal katyonlarının iyon çaplarına göre siklik tetramer ve oktamer elde etmek için LiOH, NaOH; siklik hekzamer elde etmek için ise RbOH veya CsOH katyonları tercih edilir.

1.2.6.3. Sıcaklık etkisi

Siklik oktamer ve siklik hekzamer için düşük sıcaklık tercih edilirken (~ 140 °C) siklik tetramer için ise yüksek sıcaklık gereklidir (~ 256 °C).

1.2.6.4. Katyon çapının etkisi

Siklik oktamer ve siklik tetramer elde etmek için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, siklik hekzamer için ise büyük çaplı (RbOH, CsOH) katyonlar tercih edilir.

Çizelge 1.2'de kaliks[n]arenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi gösterilmiştir:

Çizelge 1.2: Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi

Kalix[n]aren	Sıcaklık (˚C)	Çözücü	Katalizör	Miktar	OksijenAtomları Arası Mesafe
4	256	Difenileter	NaOH	Katalitik	0,8 A°
6	139	Ksilen	KOH	Stokiyometrik	2,0-2,9 A°
8	138	Ksilen	NaOH/KOH	Katalitik	4,5 A°

1.2.7. Kaliks[n]arenlerin fiziksel özellikleri

1.2.7.1. Erime noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-tert*-bütil kaliks[4]aren 342-344^{o}C'de, *p-tert*-bütil kaliks[6]aren 380-381^{o}C'de ve *p-tert*-bütil kaliks[8]aren 411-412^{o}C'de erir. Erime noktası, *p-tert*-bütil kaliks[n]arenlerin saflıklarını kontrol etmek için önemli bir parametredir.

Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerinde etkilidir. Örneğin; p-fenil kaliks[8]aren 450^{o}C'nin üzerinde erirken ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela *p-tert*-bütil kaliks[n]arenin tetrametil ve tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228 °C ve 230-231 °C'dir (Gutsche, 1989; Gutsche ve diğ., 1990).

1.2.7.2. Çözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbon disülfürde yeteri kadar çözünür. Para pozisyonundaki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple Munch, kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı ^{1}H NMR çalışmalarında p-oktil bileşiklerini p-tert-bütil bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır (Gutsche, 1989; Gutsche, 1987). Yapılarında eter, ester gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerini arttırır. Bundan dolayı araştırmacılar, karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolunu tercih etmektedirler (Gutsche, 1989).

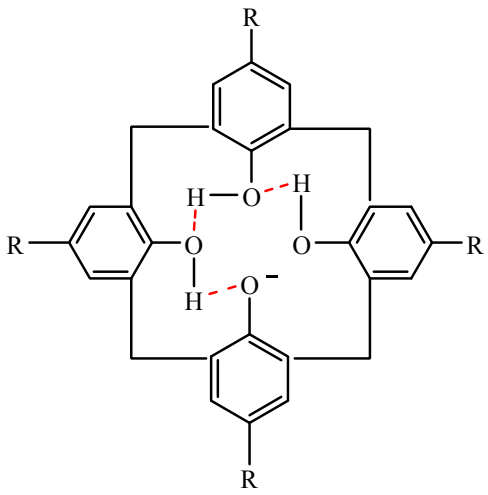
Ester, sülfonat ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar kaliksarenlerin sudaki çözünürlüğünü arttırır.

1.2.7.3. pKa değerleri

pKa değerleri potansiyometrik olarak yapılan titrasyon çalışmalarında, susuz çözücülerde (etilen diamin veya benzen/izopropil alkol) o,o-dihidroksi difenil metanın ve yüksek asitliğe sahip olan benzer izomerlerin karşılaştırılmasıyla gözlenmiştir. Bu

etki lineer orto bağlanmış tri veya tetra nükleer bileşikler için daha da belirgindir ve bu özellik "*hiperasidite*" olarak tanımlanmıştır. Bu durum molekül içerisindeki mono anyonu dengeleyen hidrojen bağıyla açıklanmaktadır (Gutsche, 1989; Knop ve Pilato, 1985).

Kaliks[4]arenler içinde molekül içi hidrojen bağı olacağından diğer fenollere göre daha asidiktir. Para pozisyonundaki fonksiyonel grup fenolik birimin asitliğini değiştirir.



Şekil 1.23. Kaliks[4]aren mono anyonunda H bağı

1.2.8. Kaliksarenlerin spektroskopik özellikleri

1.2.8.1. FT-IR spektrumu

Kaliksarenlerin OH gerilmeleri, siklik tetramerlerde 3150 cm^{-1}, siklik pentamerlerde ise 3300 cm^{-1} bölgesidir. Parmakizi bölgesinde (1500–900 cm^{-1}) ise; siklik pentamerler 693-571 cm^{-1} aralığında, siklik hekzamerler 762 cm^{-1}'de, siklik heptamerler 796 cm^{-1}'de ve siklik oktamerler 500-600 cm^{-1} aralığında absorsiyon verir.

1.2.8.2. NMR spektrumu

Simetrik substitüe kaliksarenlerin ^{1}H NMR spektrumunda aromatik proton, t-butil protonu ve hidroksil protonunun rezonansları singlettir, CH_2 protonlarının rezonansları ise çift dublettir.

1.2.8.3. TLC ve HPLC analizleri

İnce tabaka kromotografisi (TLC) daha çok reaksiyon seyrini tespit etmekte kullanılırken, HPLC ise oluşan ürün karışımlarını birbirinden ayırmada kullanılan bir yöntemdir. Örneğin, *p-tert*-butilkaliks[n]arenlerin kloroform-heptan ile silika jel kolonda ayrılmaları;

siklik oktomer > *siklik heptamer* > *siklik hekzamer*> *siklik pentamer* sırasındadır.

1.2.8.4. X Işını kristallografisi

Bu yöntem sayesinde kaliksarenlerin molekül yapısı tespit edilerek, birçok kaliksaren türevleri aydınlatılmıştır (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. p-tert-bütil kaliks[4]arenin X ışını kristallografik yapısı

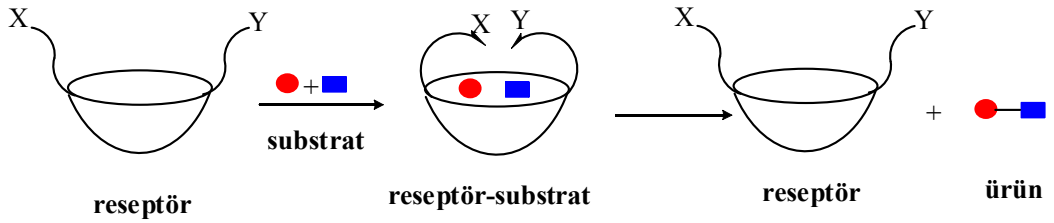
1.2.9. Kaliksarenlerin kullanım alanları

Kaliksarenlerin fenolik-o ve fenolik birimlerin para pozisyonlarından fonksiyonlandırılabilmesi, bir çok patent alınabilmesine ve ticari öneminin artmasına neden olmuştur. Kaliksarenler üniversitelerin araştırma konusu olması yanında özel enstitü ve şirketlerde; ağaç, deri, seramik, plastik ve metal sanayisinde kullanılmıştır. Nükleer atıklardan Cs'un kazanıldığı, deniz suyunda UO_2^{+2}'un uzaklaştırıldığı laktik asidin geri kazanıldığı, iyon seçici alan transistörlerde kullanıldığı, saç boyalarında kullanıldığı, metallerin ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde kullanıldığı, kromotografide sabit faz olarak kullanıldığı, enzimatik tepkimelerde katalizör olarak

kullanıldığı ve sıvı kristal olarak kullanıldığı literatür araştırmalarında görülmüştür (Hayırov, 2002).

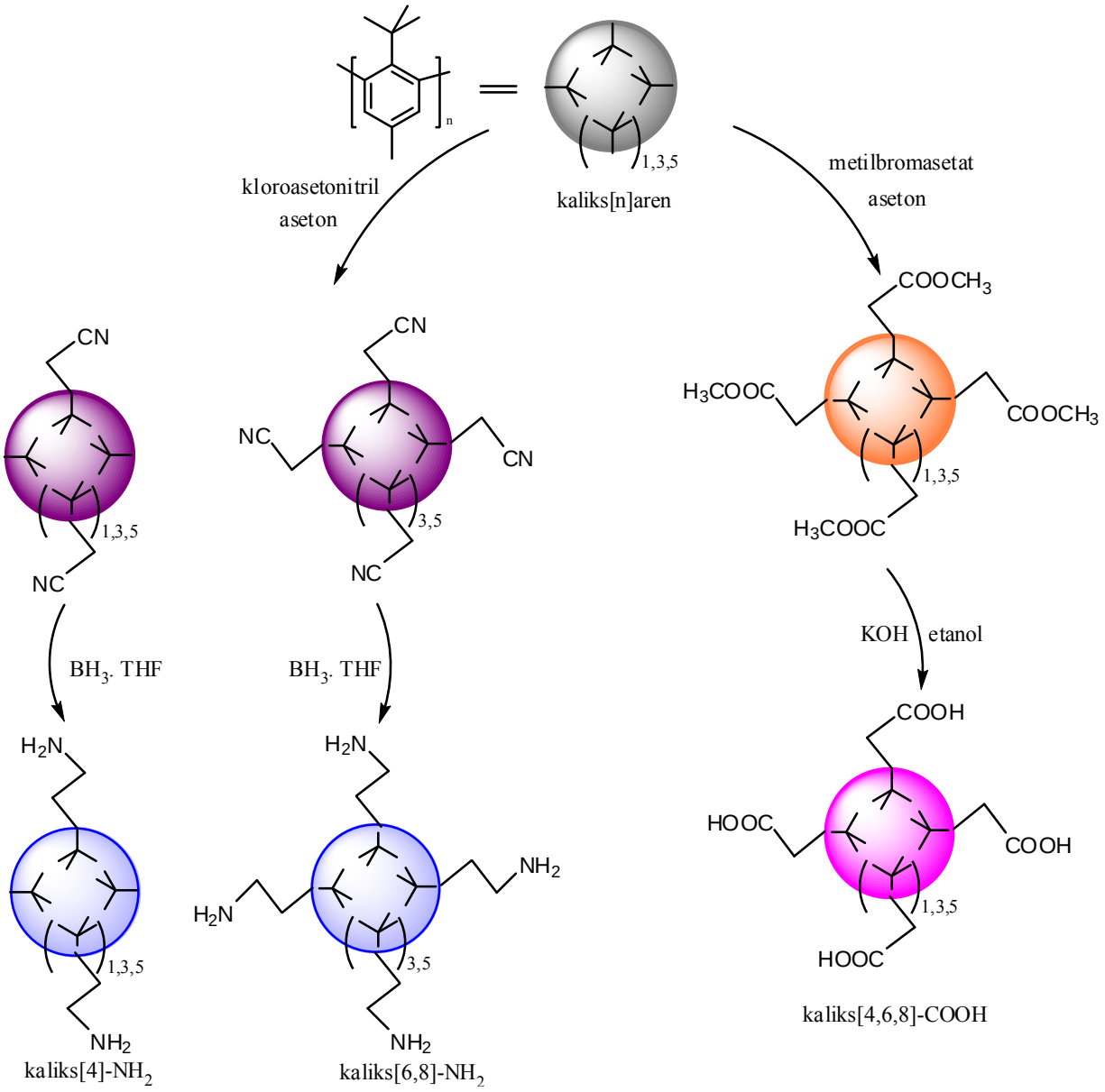
1.2.9.1. Enzim mimik katalizörleri olarak kaliksarenler

Kaliksarenlere uygun fonksiyonel gruplar bağlanarak, enzimlerin aktif bölgesi oluşturulabilir. Bu sayede kaliksarenlere enzim mimik özelliği kazandırılmış olur. Enzim mimik özelliği kazanan kaliksarenler, enzimin aktif bölgesini oluşturup substratların katalitik olarak ürünlere dönüşmesini sağlar (Şekil 1.25).

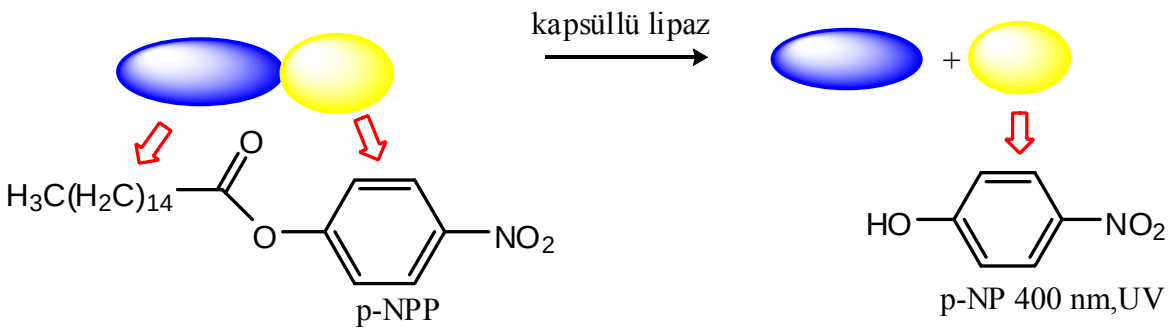


Şekil 1.25. Enzim modellerinin şematik gösterimi

Yılmaz ve grubu(2011), yaptıkları bir çalışmada Candida Rugosa lipazı(CRL) katkı maddesi olarak kaliks[n]aren, kalix[n]-NH_2 ve kaliks[n]-COOH(n=4,6,8) bileşikleri kullanılarak ve kullanılmayarak oktiltrietoksisilan(OTES) ve tetraetoksisilan(TEOS)un polikondensasyonu üzerinden sol-jel kapsülleme tekniğini kullanarak kapsüllemişlerdir. Kapsüllü lipazın katalitik aktivitesini p-nitrofenilpalmitatın hidrolizi ve Naproksen metil esterin enantioselektif hidrolizi gibi reaksiyonlarda değerlendirmiş ve elde ettiği sonuçlardan da kaliks[4,6]-NH_2 ve kaliks[6]-COOH bazlı kapsüllü lipazların, sol-jelsiz lipazlara oranla kısmen daha yüksek dönüşüm ve enantioselektiflik gösterdiğini açıklamışlardır. Ayrıca dönüşüm ve enantioselektiflik üzerinde kaliks[n]aren bazlı bileşiklerin etkisinin de büyük olduğunu ve CRL için en uygun rxn şartlarına benzeyen immobilizasyon koşullarının oluşturulmasının enzimi daha erişilebilir hale getirdiğini belirtmişleridr. pH=7 ve sıcaklık=35 ^{0}C ve kaliks[4,6]-NH_2 ve calix[6]-COOH katkı maddelerinin bulunduğu koşulların en etkili hidroliz koşulları olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 1.26. Sol-jel işleminde kullanılan kaliks[n]arenler

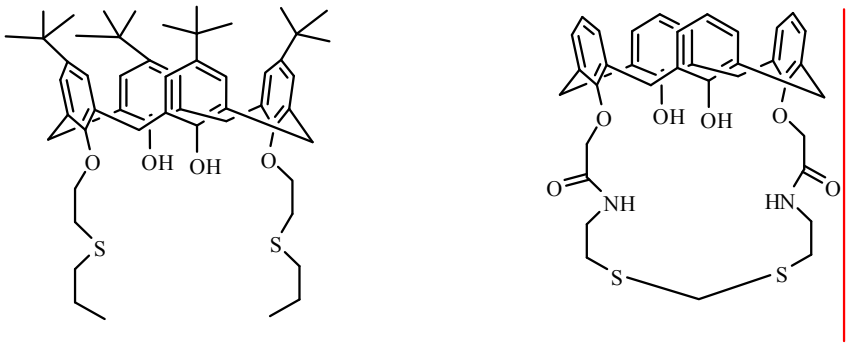


Şekil 1.27. p-nitrofenilpalmitatın hidrolizi

1.2.9.2. Kaliksarenlerin sensör (iyon selektif elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kullanılması

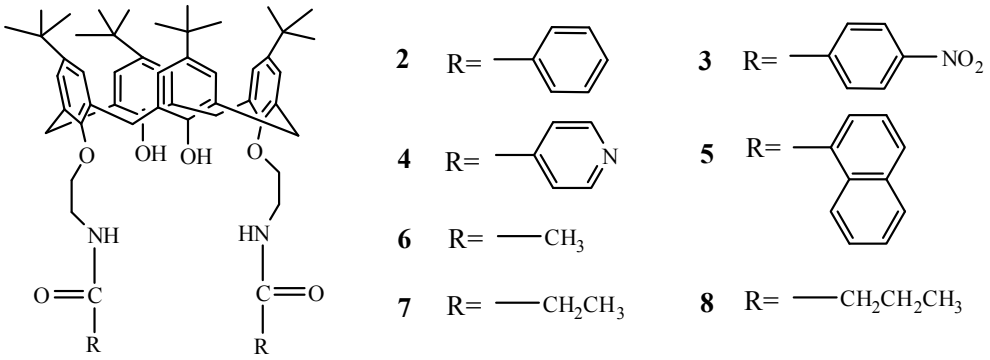
Kaliksarenler fenolik-o ve fenolik birimlerin para pozisyonlarının hidrofilik gruplarla türevlendirilmesi ile sulu fazda tabaka oluşturabilirler. Bu moleküller çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla tek veya çok tabakalı olarak kararlı hale getirilip (Markowitz, 1988; 1989) Langmuir-Blodgett tekniğiyle uygun taşıyıcılara dönüştürülürler (Brake, 1993; Conner, 1993 a, b).

Yapılan bir çalışmada (Wang, 2001) Şekil 1.26'daki *p-tert*-bütilkaliks[4]aren türevleri sensör filmi olarak kullanılmış ve Ag^{+} ile Cu^{2+} için duyarlı bir sensör geliştirilmiştir.



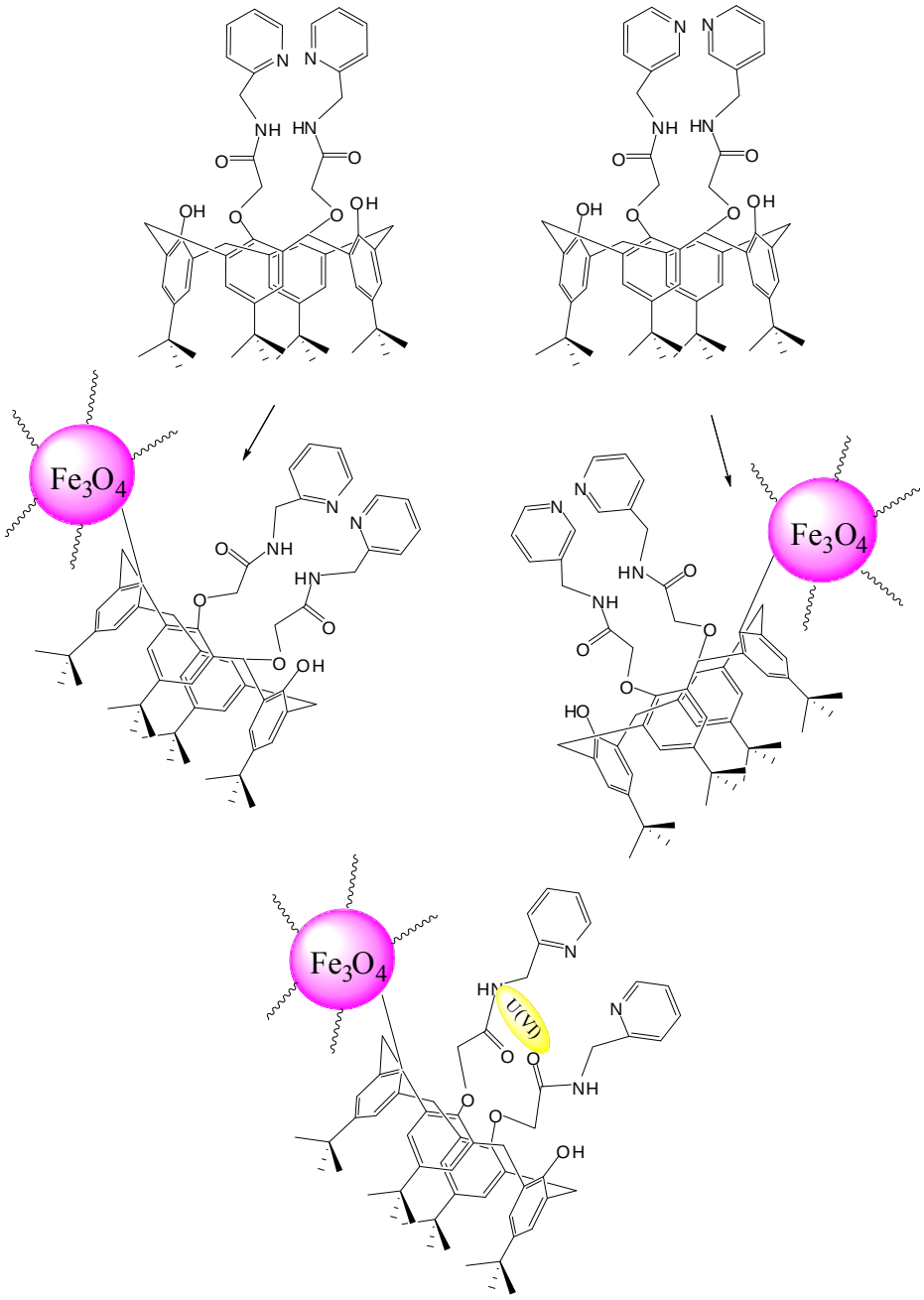
Şekil 1.28. Sensör olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi

Liu ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada diamit fonksiyonel grupları taşıyan kaliks[4]aren-bazlı kurşun seçici PVC elektrotlarını oluşturmuşlardır. Bu elektrotlar diğer alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonlarına kıyasla Pb^{2+}'a karşı daha iyi bir seçicilik göstermiştir (Şekil 1.28).



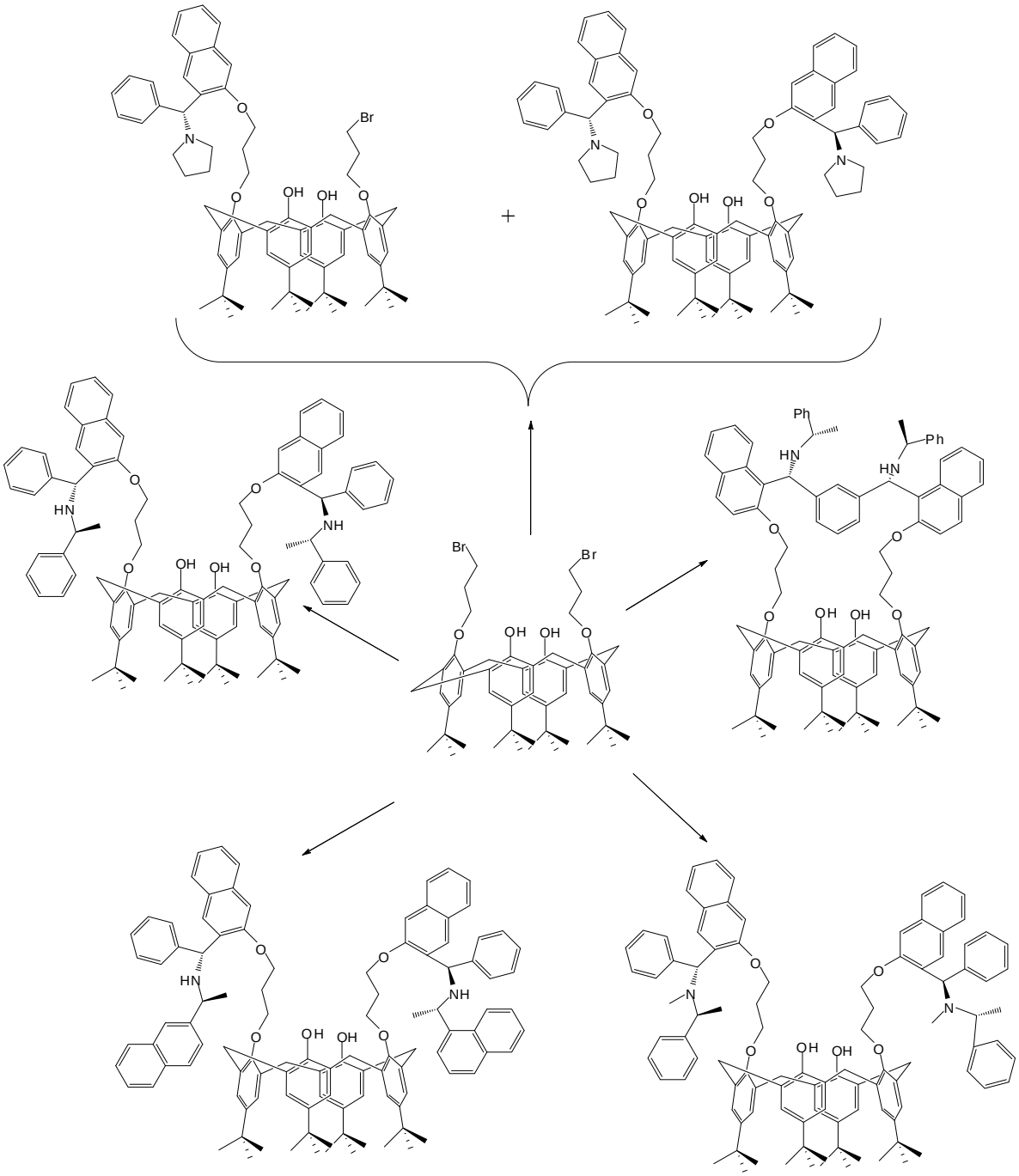
Şekil 1.29. ISE-çalışmalarda Pb^{2+} iyonuna karşı seçicilik gösteren kaliks[4]arenler

Yılmaz ve grubu (2011), sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon teknikleri ile sulu çözeltilerden uranil katyonunu uzaklaştırmak için kaliks[4]aren bazlı manyetik nano partiküller sentezlemişlerdir. Bunun için öncelikle kaliks[4]arenin diamit türevlerini sentezlemiş ve daha sonra bu maddeleri Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri ile modifiye edilmiş [3-(2,3 epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan üzerine tutturmuşlardır. Ekstraksiyon çalışmaları sonuçlarından da sentezlenen manyetik nano partiküllerin öncü maddelerine kıyasla uranil katyonunu daha iyi taşıdığını gözlemişlerdir.



Şekil 1.30. Uranyum ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]aren türevleri

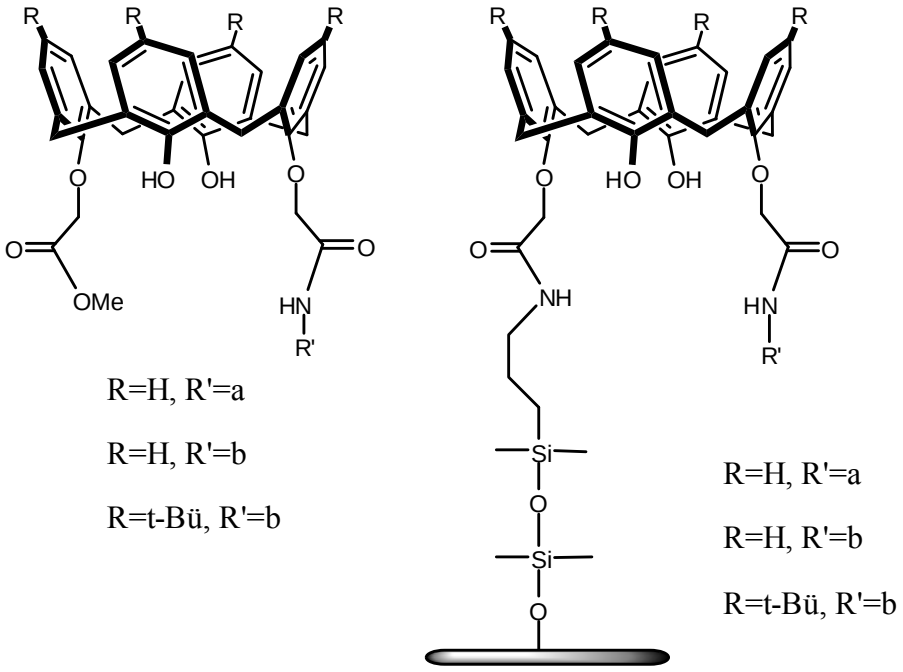
Durmaz ve ark.(2011), kiral amino naftol grupları ile fonksiyonlandırılmış kiral kaliks[4]aren türevlerini sentezlemişler ve yapılarını da ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve elementel analiz metotları ile aydınlatmışlardır. Kiral kaliks[4]aren türevleri varlığında bulk-likit membran üzerinden mandelik asit ve amino asit türevlerinin taşınmasını incelemişler, çalışılan amino asit esterlerinin enantioselektifliği ve taşınma oranının ağırlıklı olarak kiral reseptörlerin yapısına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak hidrojen bağlayıcı kısımlar ve aromatik gruplar bulunduran reseptörlerin yüksek oranda taşıma kapasitesi ve stereoselektiflik gösterdiğini açıklamışlardır.



Şekil 1.31. Kiral kaliks[4]aren türevler**i**

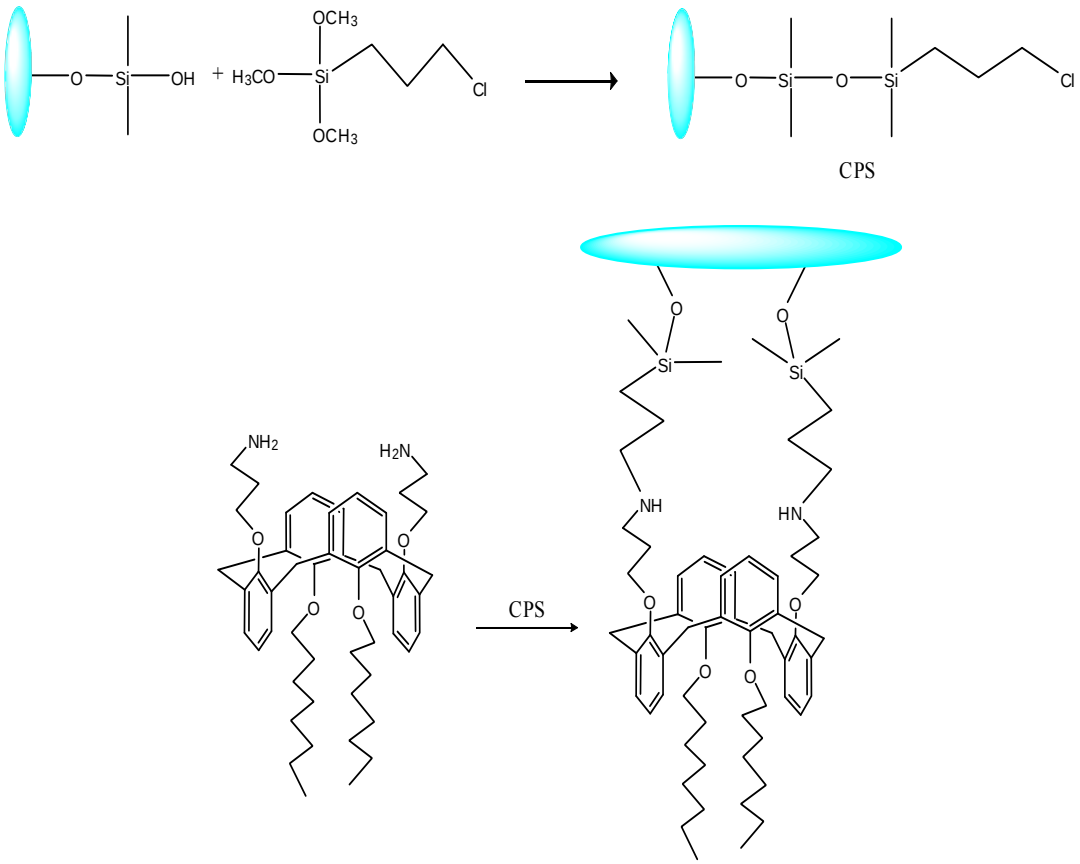
1.2.9.3. Sabit faz olarak kaliksarenlerin kromotografide kullanılması

Sırıt ve grubu (2008), kaliks[4]arenlerin mono amit türevlerini 3-aminopropil trietoksisilanla (APTES) etkileştirmiş ve daha sonra silika jelle aktifleştirmişlerdir. Böylece silika jel immobilize edilmiş üç yeni kaliks[4]aren polimeri hazırlamışlardır. Katı-sıvı ekstraksiyon metoduyla dikromat ($HCr_2O_7^-$ / $Cr_2O_7^{-2}$) anyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanmışlarıdr. Yapılan çalışmada, kaliks[4]aren bazlı polimerlerin dikromat anyonlarını taşımada kaliks[4]aren monomerlerinden daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.



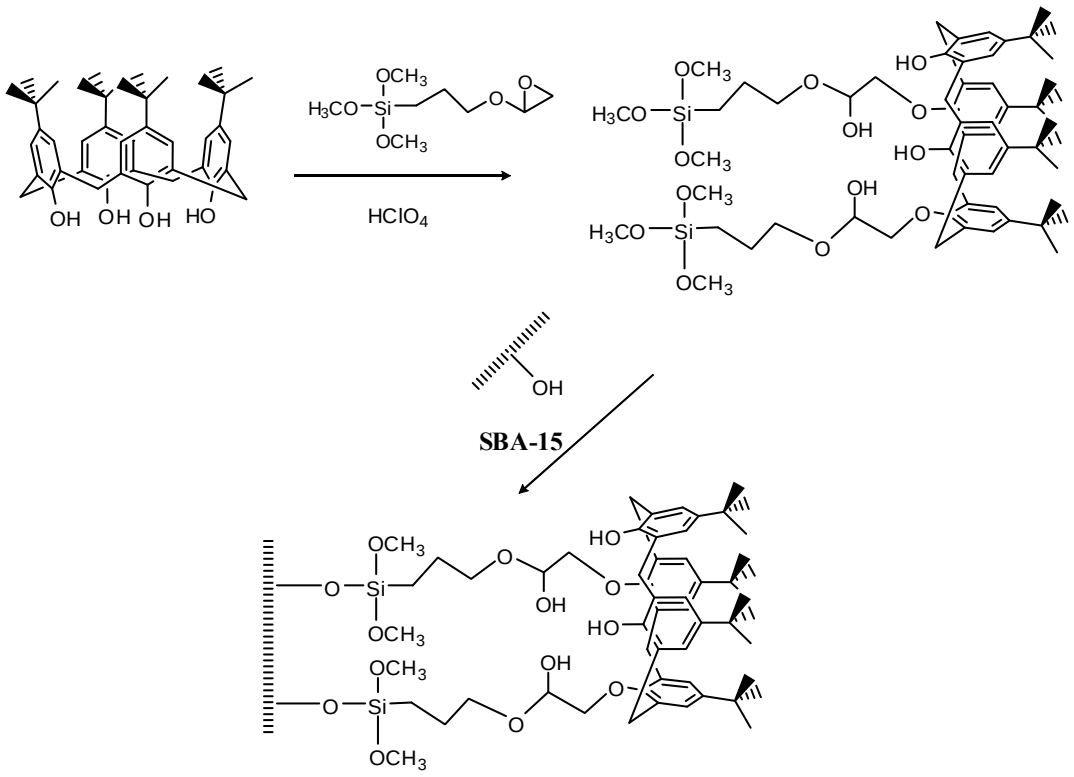
Şekil 1.32. Dikromat anyonlarının ekstraksiyonu için kullanılan kaliks[4]aren bazlı sabit faz

Yılmaz ve grubu(2011), 1,3-alternatif 25,27 dioktiloksi-26,28-bis[3aminopropiloksi] kaliks[4]aren bileşiğini sentezleyip kloropropilsilika jel (CPS) üzerine immobilize etmişlerdir. Yeni sentezlenen bu kolon dolgu maddesinin(CIMS) kromatografik performansı bazı aromatik hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik aminler ve ilaç bileşikleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışma sonuçlarından bazı aromatik bileşikler ile fenolik bileşiklerin CIMS üzerinden başarılı bir şekilde ayrıldığı gözlenmiştir. Kromatografik verilere göre analitler için CIMS'ın seçiciliğinin analitler ile CIMS arasındaki hidrofobik, hidrojen bağı , π-π etkileşimi gibi çeşitli etkileşimlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 1.33. Kalix[4]arene bazlı silika jel kolon dolgu maddesi

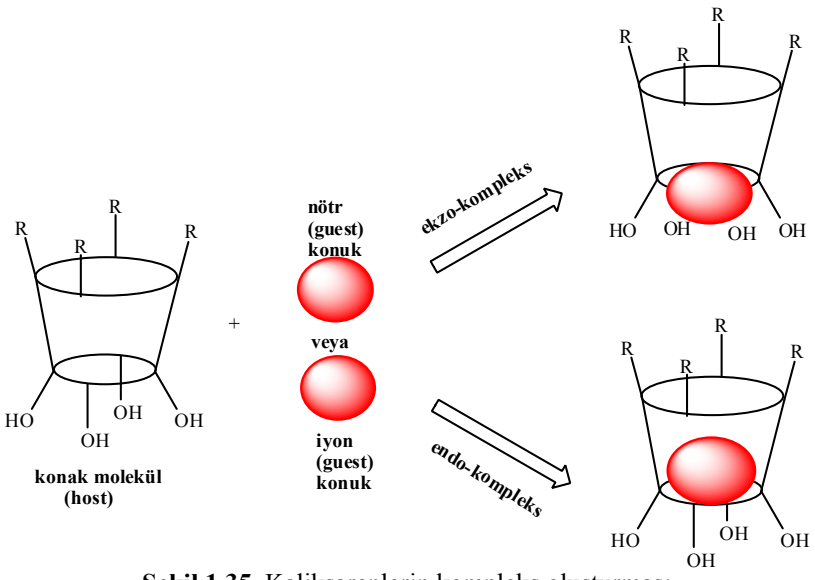
Huayu Huang ve ark. (2010), kaliks[4]aren bileşiği ile SBA-15'in modifikasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmiş ve molekülün gözenekli yapısını korumuşlardır. Sonuçlar elde edilen bu modifiye kaliks[4]aren SBA-15 parçacıklarının su örneklerindeki DES(diethylstilbestrol) ve BPA(bisphenol A) gibi çeşitli bileşiklerin zenginleştirilmesi için kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 1.34. Kaliks[4]aren SPA-15 bileşiği

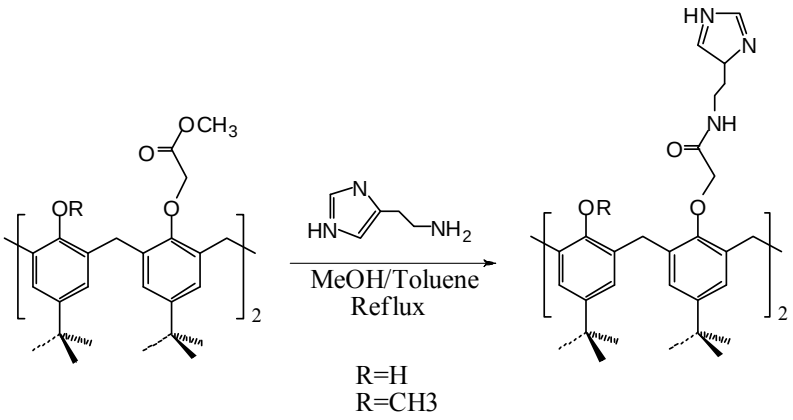
1.2.9.4. Molekül veya iyon taşıyıcı kaliksarenler

Kaliksarenler farklı konformasyonlarda ve taç eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından bir çok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri endo ve ekzo-kompleks şeklindedir (Şekil 1.35).



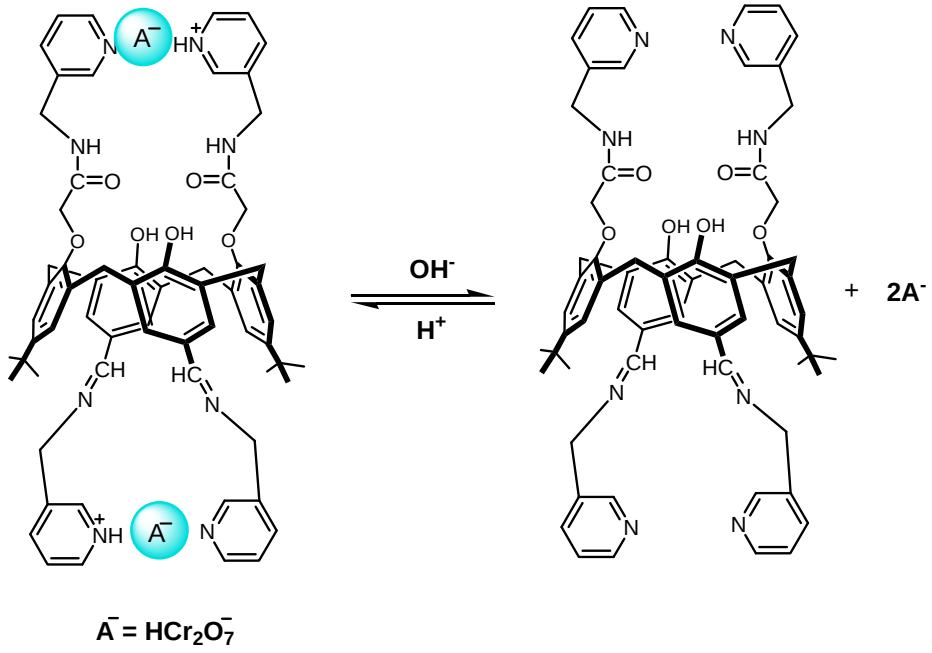
Şekil 1.35. Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

Cheriaa ve grubu (2008), diimidazol-dimetoksi asetamido *p-tert*-bütil kaliks[4]areni sentezlemiş ve alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve ağır metallere karşı bağlayıcı özelliğini ve kompleks sitokiyometrilerini incelemişlerdir.



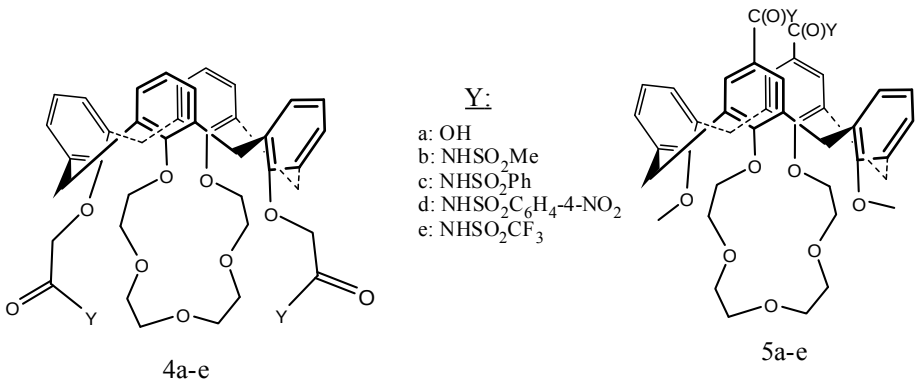
Şekil 1.36. Diimidazol-dimetoksi asetamido grubu içeren kaliks[4]arenler

Yılmaz ve grubu, Cr^{+6} için uygun bir resöptör sentezlemişlerdir. Bunun için 11,23-diformil-25,27-di-metoksikarbonilmetoksikaliks[4]aren ile 3-amino metilpiridini tek basamakta etkileştirerek şekildeki bileşiği (Şekil 1.37) elde etmişler ve bu bileşik pH (<2,5) da suda çözünmekte ve $HCr_2O_7^-$ için iyi bir ekstraktanttır.



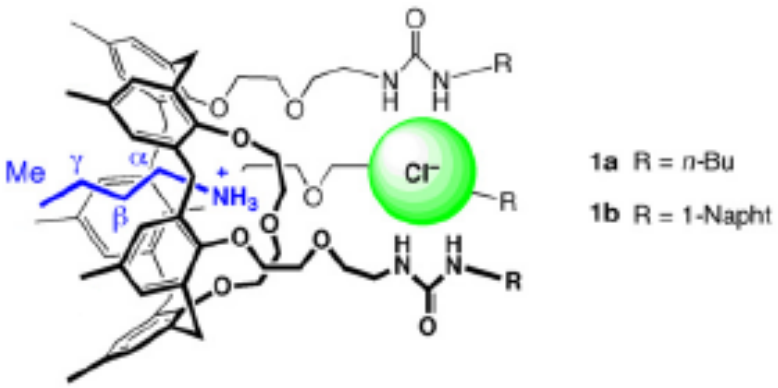
Şekil 1.37. Kaliks[4]aren bazlı Cr^{+6} reseptörü

Yang ve ark. (2011), metal iyon ekstraksiyonu üzerine, yapıdaki asidik grupların konumunun etkisini incelemek amacıyla di-ionizable kaliks[4]aren-crown-5 izomerlerini iki seri halinde sentezlemişlerdir. İlk seride iyonlaşabilen gruplar taç eter boşluğuna yakın lower rimden fonksiyonlandırılırken ikinci seride ise taç eter halkasına uzak fakat kaliksarenin hidrofobik kısımlarına yakın olan upper rimden fonksiyonlandırılmıştır. Sentezlenen bu iki seri bileşik ile toprak alkali metal katyonlarının (Hg^{+2}, Pb^{+2}) ekstraksiyon özelliklerini kıyasladıklarında seri5'deki ligandların seri4'e göre daha iyi birer Hg^{+2} ekstraktantı olduğu, Pb^{+2} için ise seri 4'deki ligandların daha fazla metal taşıdığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 1.38. İzomerik kaliks[4]aren-crown-5 türevi

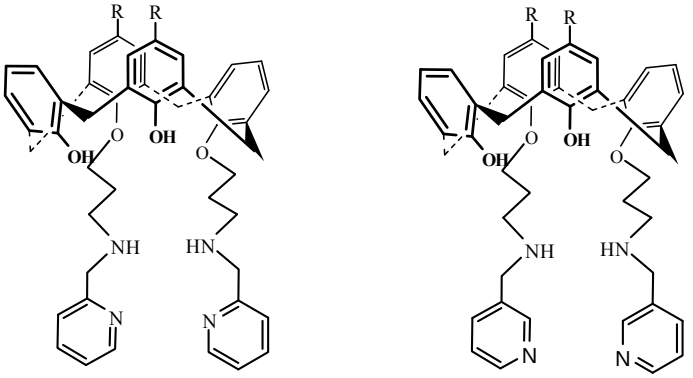
Capici ve ark. (2010), (1,3)-kaliks[5]arene-crown-3 türevi bileşikleri sentezleyerek alkilamonyum halojen tuzları ile anyon ve katyon bağlama özelliklerini incelemişlerdir. Kompleksleşme verilerine göre kaliks[5]crown-3 bileşiğinin fenolik birimlerin para pozisyonundan bağlanan 1-naftil gruplarının anyon bağlama yatkınlıklarının n-bütil grubu içeren türevlerinden daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 1.39. Kaliksaren türevileri ile alkilamonyum halojen tuzlarının kompleksleşmesi

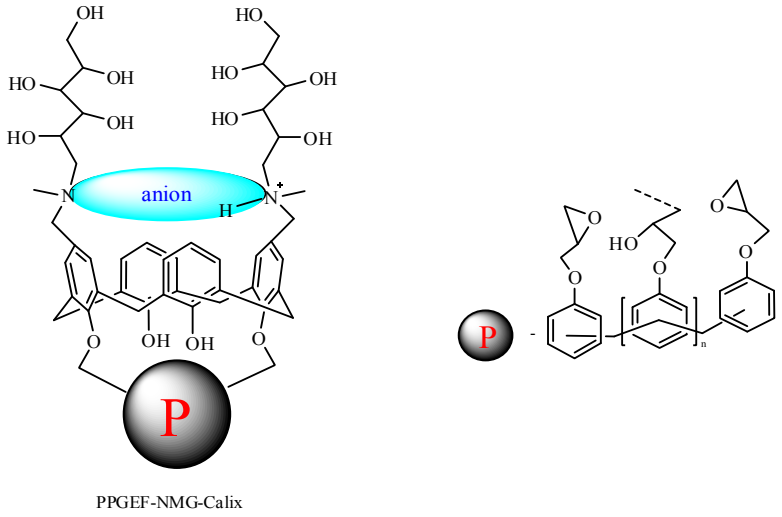
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bayrakçı ve ark.(2009), piridin grupları taşıyan yeni kaliks[4]aren ve dinitrokaliks[4]aren türevlerini sentezleyerek arsenat ve dikromat anyonlarının tanınmasında uygun bir reseptör olup olmadığını incelemişlerdir.



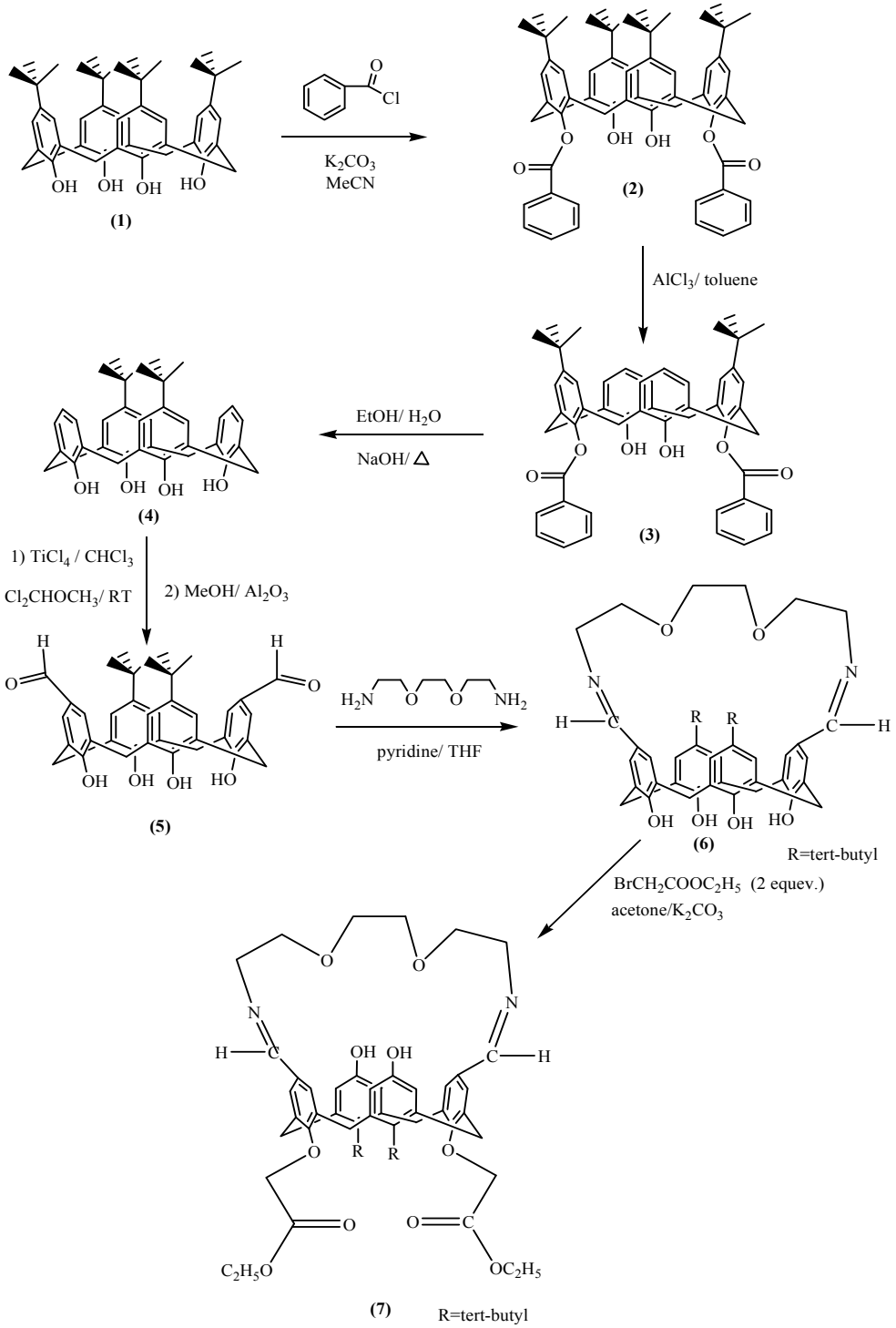
Şekil 2.1. Piridin türevli kaliks[4]aren bileşiği

Yılmaz ve grubu (2009), yaptıkları bir çalışmada N-metilglukamin ile kaliks[4]areni mannich reaksiyonu ile etkileştirmişler ve kaliksaren bazlı polimer elde etmek üzere bu bileşiği poli[(fenil glisidil eter)-coformaldehid üzerine immobilize etmişlerdir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır. Sorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen kaliksaren polimer bileşiğinin düşük pH'da sulu ortamdan dikromat ve arsenat gibi anyonların uzaklaştırılması için kullanılabilecek etkili bir madde olduğunu açıklamışlardır.



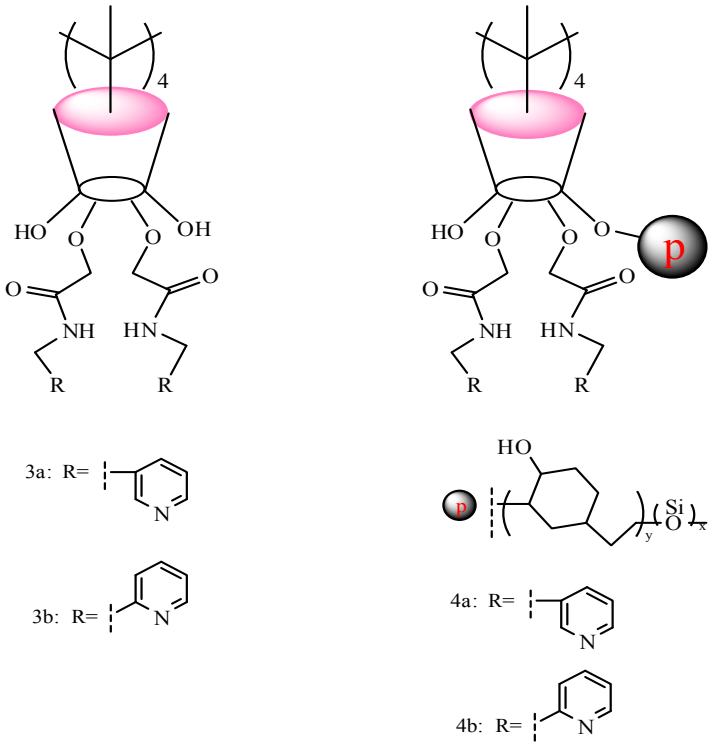
Şekil 2.2. PPGEF-NMG-kaliks türevi

Yılmaz ve ark. (2002), kolaylıkla ester türevlerine dönüşebilen azacrown iyonofor grupları ihtiva eden *p-tert*-bütil-kaliks[4]aren türevi bileşikleri sentezlemeyi başarmışlar ve sentezlenen bileşiklerin fenolik-o ve fenolik birimlerin para pozisyonlarını modifiye ederek metal ve anyon ekstraksiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.



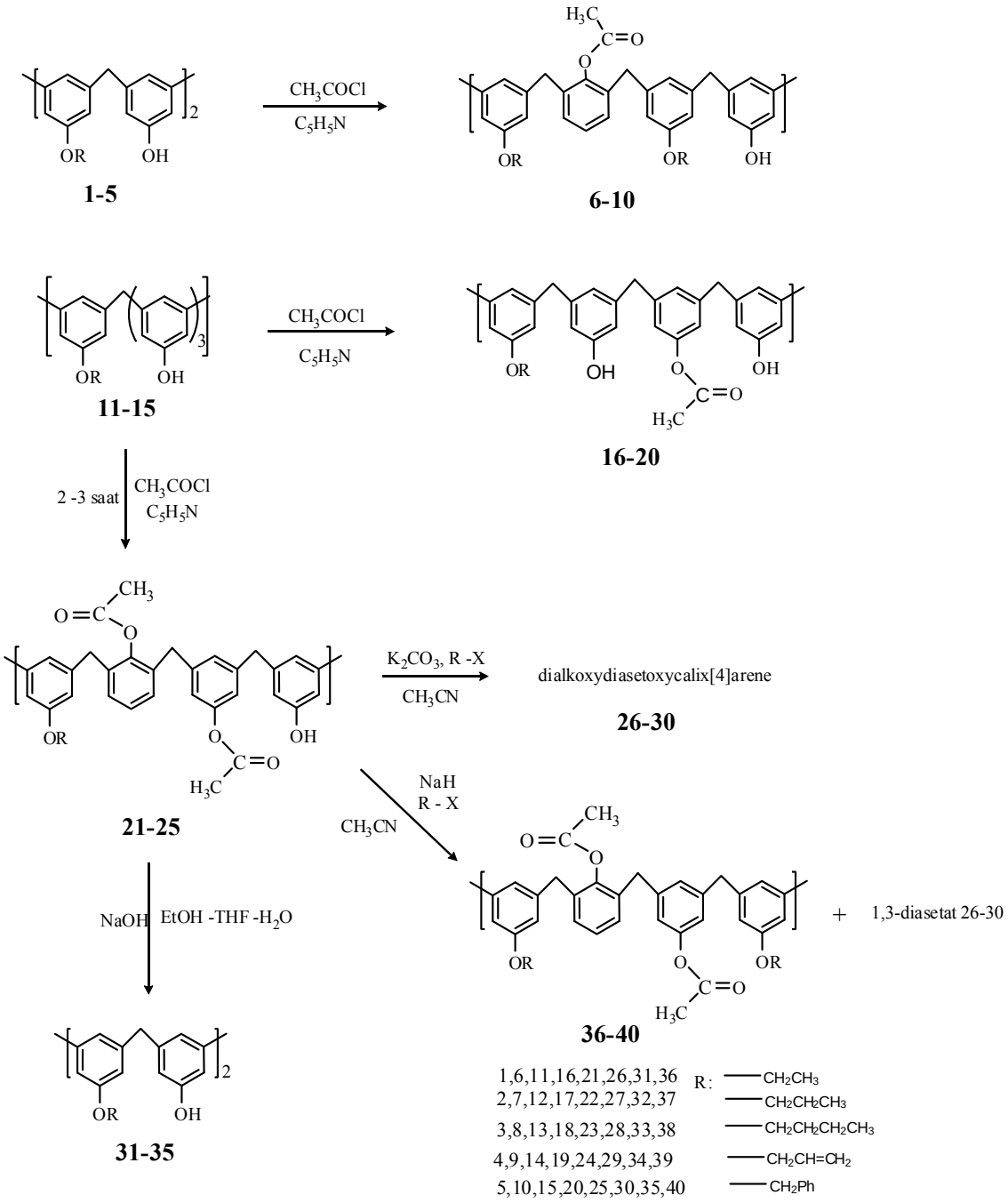
Şekil 2.3. Azacrown iyonofor grupları ihtiva eden p-tert-butyl-kaliks[4]aren türevi

Yılmaz ve grubu (2010), piridil grupları içeren kaliks[4]aren polimerlerini silika jele immobilize etmişler ve elde ettikleri bu yeni bileşiklerle arsenat ve dikromat iyonlarının ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir.



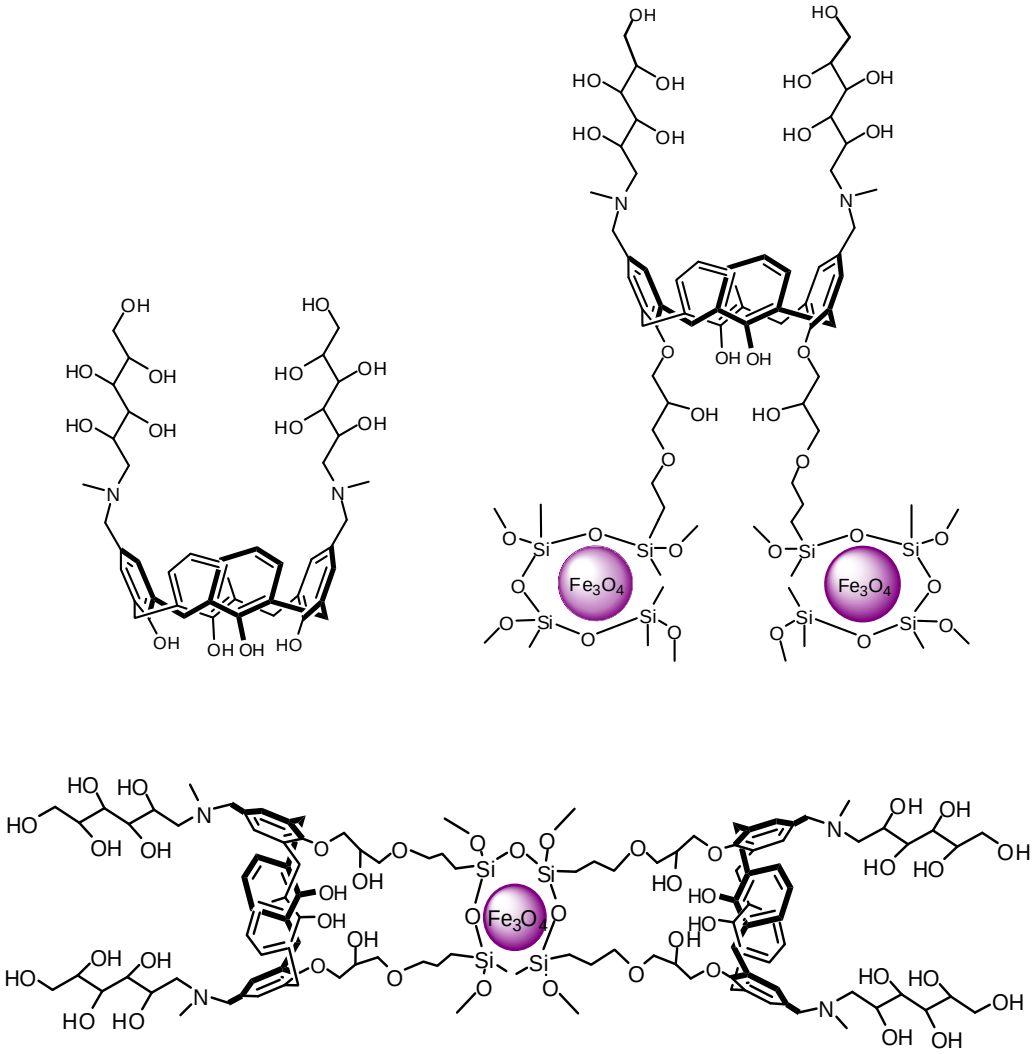
Şekil 2.4. Silika jele immobilize edilen kaliks[4]aren türevi

Wu ve ark. (2011), yaptıkları bir çalışmada monoalkoksi kaliks[4]arenleri ilgili 2,3-diasetat türevlerine dönüştürmek için genel bir sentez prosedürü belirtmişlerdir. Kaliks[4]arenlerin eter türevleri üzerine pekçok çalışmanın bulunduğunu ve tetra alkoksi türevlerinin hazırlanan fenolik-o fonksiyonlu ilk kaliksarenlerden olduğunu belirtmişlerdir. 1,3-dialkoksi türevlerinin sentezi tek adımda gerçekleştirilirken diğer alkoksi türevlerinin (monoalkileterler ve tri alkil eterler) çok basamaklı olarak sentezlendiğini daha sonra ise monoalkileterlerin baz olarak $NaOCH_3$ ve K_2CO_3 kullanılarak tek adımda sentezlenebileceğini açıklamışlardır. Ancak bu güne kadar 1,2-dialkoksi türevlerin sadece aktif alkil halojenürler(allil bromür, benzil bromür…) varlığında sentezlenebildiğini ileri sürmüşlerdir. Bu nedenle yaptıkları bu çalışmada 25,26-dibenziloksikaliksaren sentezinin 3 aşamalı prosedürünü ve 25-alkoksi-26,27-diasetoksikaliks[4]aren sistemlerindeki asetil göçünü incelemişlerdir.



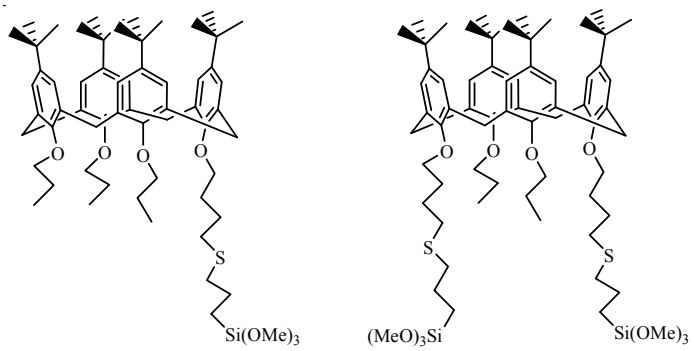
Şekil 2.5. Monoalkoksi kaliks[4]arenden 2,3-diasetat türevlerinin sentezi

Yılmaz ve grubu (2010), kaliks[4]aren'in N-metil glukamin türevini sentezlemiş ve daha sonra bu bileşiği APTMS ile etkileştirilmiş olan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri bu yeni bileşiğin yapısını FT-IR, TEM ve TGA analizleriyle aydınlatmışlardır. Katı-sıvı ekstraksiyon tekniğiyle arsenat ve dikromat iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kaliks[4]aren bazlı manyetik nanoparçacıkların iyi bir ekstraktant olduğunu belirtmişlerdir.

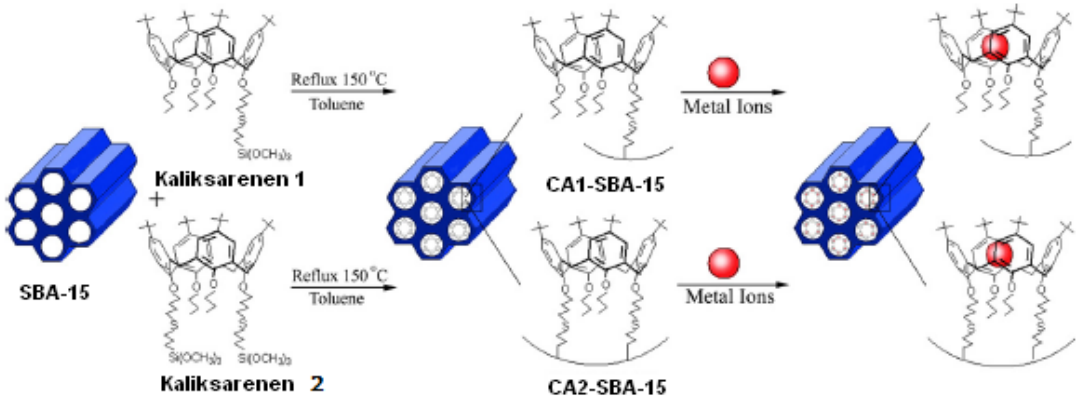


Şekil 2.6. Manyetik özellik gösteren kaliks[4]aren türevi

Su ve ark.(2011), bir kısım kaliks[4]aren türevlerini mezogözenekli SBA-15 ile modifiye ederek ağır geçiş metal iyonları için yüksek verimli bir ekstraktant geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bunun için kaliks[4]aren türevlerini SBA-15 yüzeyine birinde bir trimetoksi silan fonksiyonel grup ile bir başkasında iki trimetoksi silan fonksiyonel grup ile modifiye etmişlerdir. NMR, TGA ve FT-IR analizleri her iki kaliksaren türevinin SBA-15 yüzeyine başarılı bir şakilde bağlandığını göstermiştir. Tek trimetoksi silan fonksiyonel gruplu kaliksaren türevi, iki trimetoksisilan gruplu türevine göre daha etkili bir bağlanma verimliliği göstermiştir. Bunun nedeni ise iki trimetoksi silan grubu arasındaki molekül içi ve moleküller arası polikondenzasyondur. Elde edilen bu SBA-15 modifiyeli makrosiklerin ağır geçiş metalleri ile ekstraksiyon yetenekleri incelenmiş ve Pb^{+2} iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği belirtilmiştir.

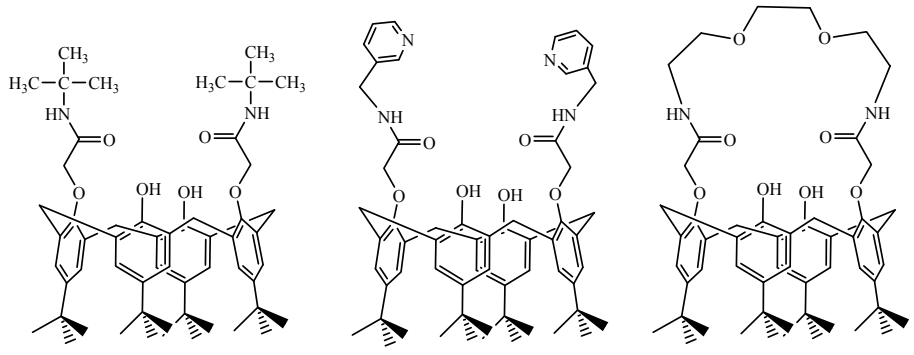


Kaliks[4]aren 1 **Kaliks[4]aren 2**



Şekil 2.7. Kaliks[4]aren SBA-15 türevleri

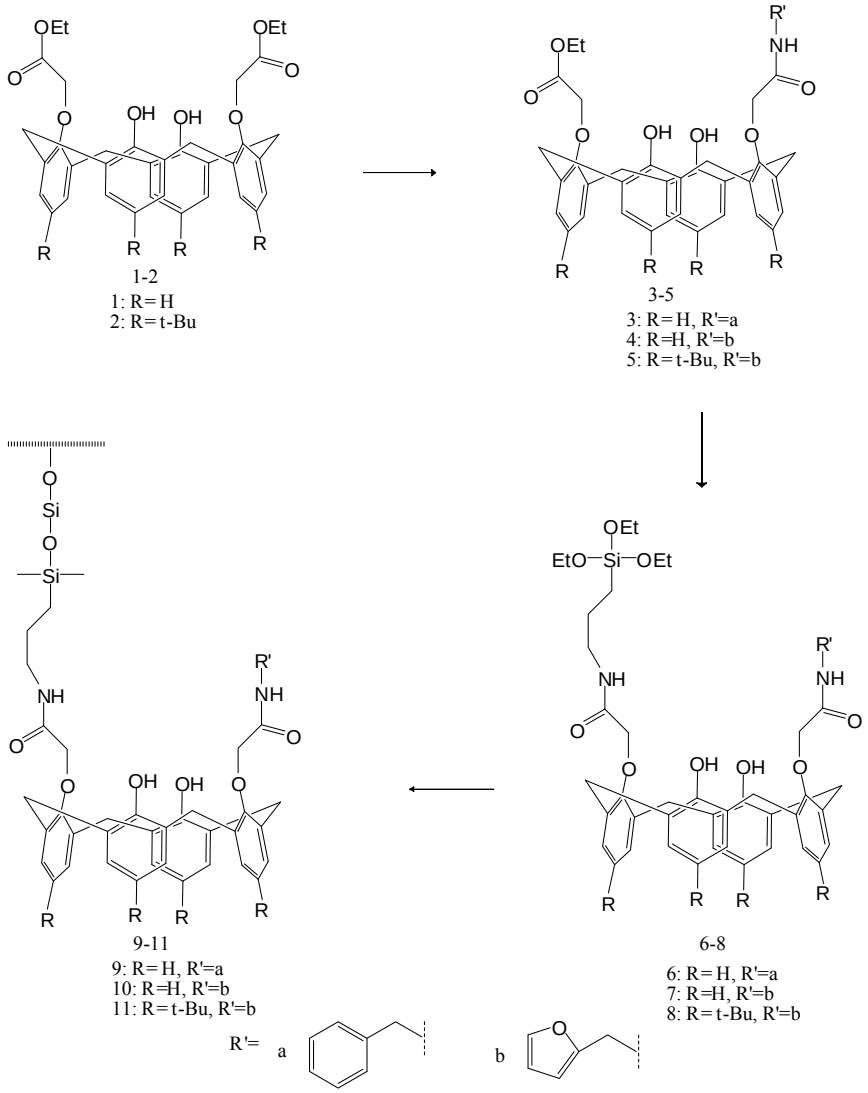
Yılmaz ve grubu (2007), *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin diester türevine farklı aminlerin bağlı olduğu diamit türevlerini sentezlemiş ve dikromat anyonunun ($Cr_2O_7^{=}/HCr_2O_7^{-}$) ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Dikromat anyonlarına karşı bu diamitlerin ekstraksiyon özellikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ölçülmüş ve *p-tert*-bütilkaliks[4]aren'nin halkalı yapıdaki diamit türevi olan 7, dikromat anyonuna karşı 6 nolu diamit türevine göre daha yüksek seçicilik göstermiştir. Alkil amit türevi olan 5 ise en az etkili olan liganttır.



5 **6** **7**

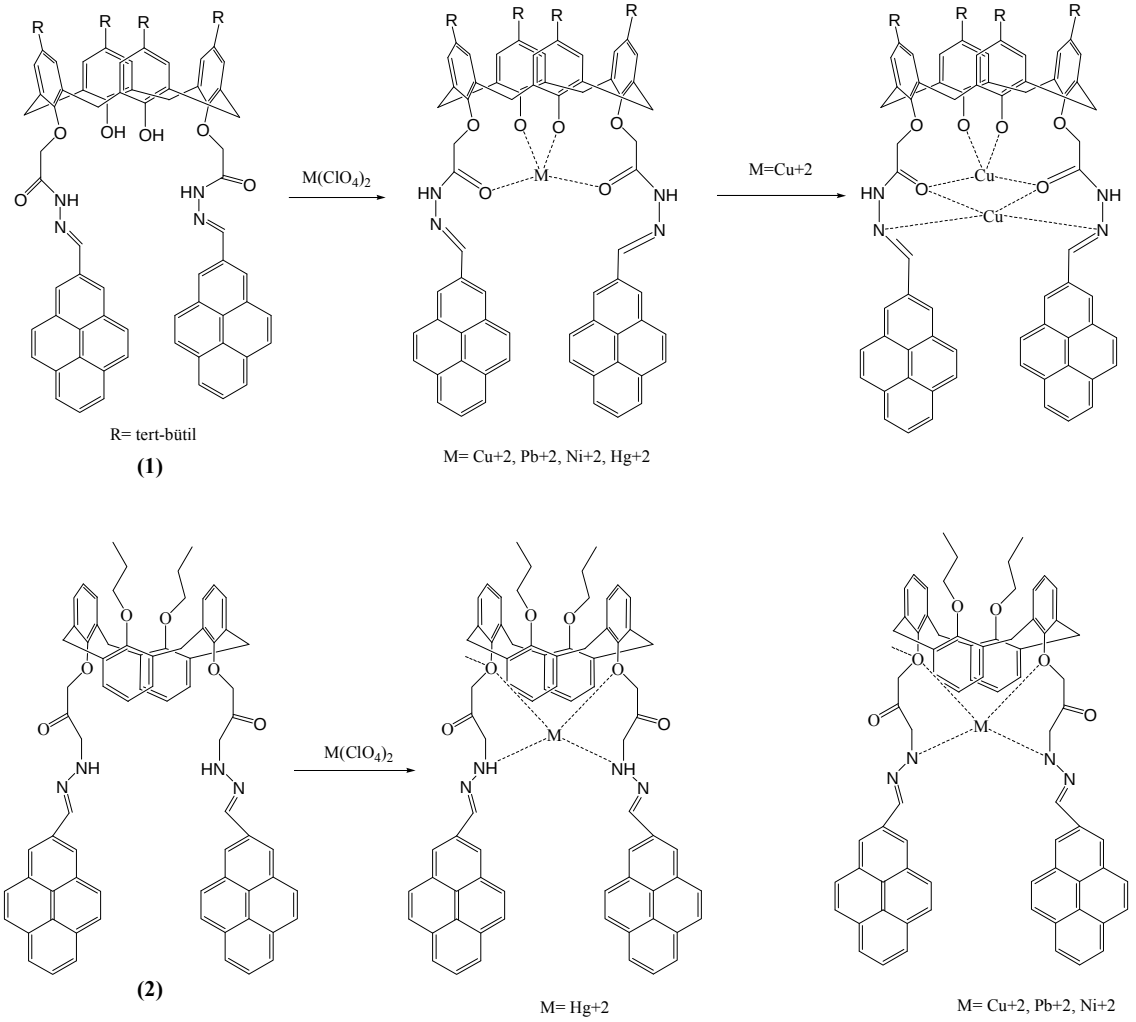
Şekil 2.8. Dikromat ekstraksiyonu için sentezlenen kaliks[4]arenin diamit türevleri

Bozkurt ve ark.(2008), fenolik-o bölgesinde amit bulunduran kalix[4]aren türevlerini sentezleyerek bu kaliks[4]aren mono amit türevlerini 3-aminopropil trietoksisilanla (APTES) etkileştirmiş ve daha sonra silika jelle aktifleştirmişlerdir. Böylece silika jele immobilize edilmiş üç yeni kaliks[4]aren polimeri hazırlamışlardır. Katı-sıvı ekstraksiyon metoduyla dikromat ($HCr_2O_7^-$ / $Cr_2O_7^{-2}$) anyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, kaliks[4]aren bazlı polimerlerin dikromat anyonlarını taşımada kaliks[4]aren monomerlerinden daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.9. Kaliks[4]aren polimer türevi

Maity ve ark.(2011), sentezledikleri kaliks[4]aren türevlerini piren gruplarıyla etkileştirerek floresans moleküller elde etmişler ve bu floroiyonoforların çeşitli metal iyonlarıyla iyon bağlama özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.10. Floroiyonofor kaliksaren türevleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

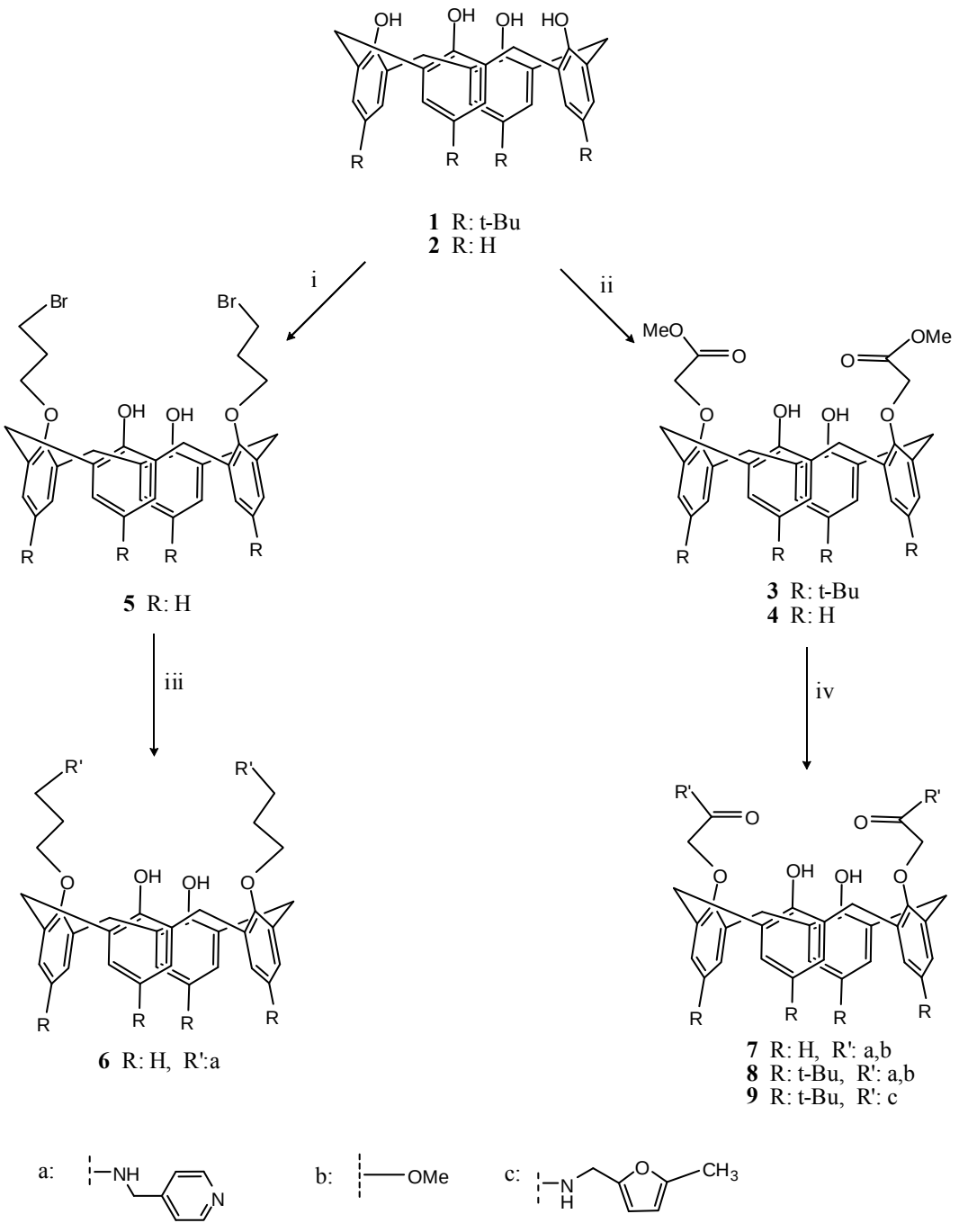
3.1. Enstrümental Teknikler

Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ^{1}H NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde Bruker 400 MHz spektrofotometre ile alındı ve standart olarak TMS kullanıldı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları KBr diskleri halinde Perkin Elmer 100 A FTIR spektrofotometresinden (ATR) alındı. UV-vis. ölçümlerinde Jen way 6105 ve Shimadzu 160 A UV-vis. spektrofotometresi kullanıldı. Elementel analizler Leco CHNS-932 ile yapıldı. pH ölçümlerinde Orion 410 A + pH metre kullanıldı.

Analitik İTK'lar silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Sentez işlemlerinde kullanılan tüm kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan alındı. NaH, % 60'lık parafinli olarak kullanıldı ve kullanılmadan önce iki kez n-hekzan ile yıkandı. Tetrahidrofuran ve toluen (BDH) sodyum/benzofenon üzerinden refluks edilerek kurutulup daha sonra fraksiyonlu distilasyonla distillenip kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlanmıştır.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerden bazıları literatürdeki metodlara göre hazırlandı diğerleri ise daha önceki metodların modifiye edilmesiyle elde edildi. Aşağıda bu çalışmada kullanılan **1-11** nolu bileşiklerin genel sentez prosedürleri verildi:



Şekil 3.1. Kaliks[4]aren türevlerinin sentez şeması **i)** 1,3-dibromopropan, CH_3CN, refluks, 48h **ii)** MeBrOAc, K_2CO_3, aseton **iii)** THF, NaI,4-aminometilpridin **iv)** 4-aminometilpridin,5-metilfurfurilamin, toluene: methanol(1:2)

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)

1 L'lik bir balona, 100 g (0.665 mol) *p-tert*-bütilfenol, 62.3 ml (0.83 mol) %37'lik formaldehit ve 1.2 g (0.03 mol) NaOH alınır. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı 110-120 ^{o}C'da sabit tutularak ksilol cihazı takılı bir geri soğutucu sisteminde azot gazı altında 1.5-2.0 saat ısıtılır. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 ml difenil eter ile süspanse edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır, azot girişi ve bir ksilol cihazı takılır, balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1.5-2.0 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, 1 L etil asetat ile muamele edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla, bir kez 200 ml asetik asitle ve en son su ile yıkanır. Kurutulan 66.5 g (%62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 61.6 g parlak, beyaz kristal yapıda, erime noktası 344 ^{o}C (lit: 344-346 ^{o}C) (Gutsche 1990) olan **1** elde edilir. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.45 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.25 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, OH).

3.2.2. 25,26,27,28-Tetrahidroksikaliks[4]aren (2)

250 mL' lik iki boyunlu bir balona 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren (12.98 g, 0.02 mol) alınır ve üzerine 125 mL kuru toluen ilave edilerek 20 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Karışımın üzerine fenol (9.04 g, 0.096 mol) ilave edilerek 30 dakika daha karıştırılır. Bu karışıma (14.0 g, 0.105 mol) susuz $AlCl_3$ üç eşit miktarda 15'er dakika ara ile ilave edilip oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. En son $AlCl_3$ ilavesinde karışımın rengi kahverengiye döner. 3 saat karıştırılan reaksiyon karışımına 250 ml 0,2 N HCl çözeltisi buz banyosunda ilave edilir ve organik faz ile su fazı birbirinden ayrılır. Organik faz iki kez saf su ile yıkanır ve $MgSO_4$ ile kurutularak çözücüsü vakum altında evaporasyonla tamamen uzaklaştırılır. Elde edilen katı metanol ile yıkanarak süzülür. $CHCl_3$/MeOH karışımdan yeniden kristallendirilerek kaliks[4]aren (**2**) elde edilir. Verim 6.37 g, % 75. E.N. : 312-313°C (Lit., 313-315°C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$+CCl_4): δ (ppm) 3.48 (d, 4H $ArCH_2Ar$), 4.27 (d, 4H, $ArCH_2Ar$), 7.02 (s, 12H, ArH), 10.25 (s, 4H, OH).

3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (3)

5 g (7,73 mmol) *p-tert*-butil kaliks[4]aren ve 2,92 g (21,08 mmol) K_2CO_3 350 ml aseton içersinde 1 saat azot atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen karışıma 3,56 ml (26,34 mmol) $BrCH_2COOCH_3$ ilave edilir. Reaksiyon karışımı refluks edilir ve reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlenerek bitirilir. Reaksiyon karışımı 2 N HCl çözeltisi ile ekstrakte edilir. Organik faz ayrılarak $MgSO_4$ ile kurutulur. Organik fazın çözücüsü uçurulduktan sonra CH_2Cl_2/MeOH karışımından yeniden kristallendirilir. Bileşik **3**, % 77 verimle elde edilir. E.N.: 181-183 °C (Lit., 182-184 °C) IR (KBr) cm-1 3430 (OH) ve 1755 (C=O); ^{1}H NMR ($CDCl_3$) ppm: δ 0.96 (s, 18H, But), 1.24 (s, 18H, But),1.30 (t, 6H, CH_3, Et), 3.25 (d, J=12.6 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.23 (q, 4H, CH_2 , Et), 4.48 (d, J=12.6 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.75 (s, 4H, OCH_2CO), 6.91 (s, 4H, ArH), 7.11 (s, 4H, ArH), 7.12 (s, 2H, ArOH).

3.2.4. 25,27-dietoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4] aren (4)

Bileşik **4** % 78 verimle elde edildi. En: 180-182 °C (Lit.,182-184 °C) ^{1}H NMR ($CDCl_3$) ppm: δ 1.30 (t, 6H, CH_3, Et), 3.25 (d, J=13.2, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.23 (q, 4H, CH_2,Et), 4.32 (d, J=13.2, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.62 (s, 4H, OCH_2CO), 6.51 (t, 2H, ArH), 6.59 (t, 2H, ArH), 6.75 (d, 4H, ArH), 6.90 (d, 4H, ArH), 7.40 (s, 2H, ArOH).

3.2.5. 25,27 bis(3-bromopropoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (5)

2,12 g (5,00 mmol) kaliks[4]aren (**2**) bileşiği 250 mL CH_3CN içerisinde çözülür ve karışıma 3,45 g (25,00 mmol) K_2CO_3 ve 20,2 g (0,10 mmol) 1,3-dibrompropan ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 48 saat kaynatılarak karıştırılır. Reaksiyonun tamamlandığı ince tabaka kromatografisi ile takip edilir ve reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü ve reaksiyona girmeyen dibrompropan bileşiği vakumda süzerek uzaklaştırılır. Elde edilen kalıntı 200 mL $CHCl_3$ ve 5% HCl (100 mL) ile ekstrakte edilir. Organik faz ayrılarak su ile yıkanır, $MgSO_4$ ile kurutulur ve çözücü tamamen uzaklaştırılır. Elde edilen yağımsı kalıntı CH_2Cl_2-petrol eteri (60-90 °C) 2:3 çözücü çifti kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutularak beyaz renkli saf ürün **5** % 69 verimle elde edilir. E.n.= 220-222 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 8.05 (s, 2H, OH),

7.10, 6.94 (d, *J*) 6.2 Hz, *J*) 6.5 Hz, 4H her biri, ArH *meta*), 6.77, 6.70 (4, *J*) 6.2 Hz, *J*) 6.4 Hz, 2H her biri, ArH *para*), 4.32 (d, *J*) 12.9 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.16 (t, *J*) 8.0 Hz, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 4.06 (t, *J*) 7.2 Hz, 4H, $BrCH_2CH_2CH_2$), 3.44 (d, *J*) 12.9 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 2.58 (m, 4H, $BrCH_2CH_2CH_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 133.9, 133.2, 129.4, 129.1, 129.0,128.3 (d), 127.9, 125.7, 122.6, 119.3, 119.1, 73.6, 68.0, 38.1, 33.5, 32.7, 31.6, 31.4, 30.9, 30.3, 30.0; MS (EI), *m*/z 666 (M+).

3.2.6. 25,27-bis(4-pyridylmethylaminopropoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (6)

25,27-bis(3-bromopropoksy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene **(5)** bileşiği (0,328 mmol) kuru THF (16,4 ml) içerisinde çözülür ve üzerine NaI (1,64 mmol) ilave edilir. Karışım bir saat karıştıktan sonra 4-(aminomethyl)pyridine (0,765 mmol) ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında refluks edilir. Reaksiyon süresi TLC ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışımdaki fazla NaI süzülür. Organik çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde CH_2Cl_2:MeOH çözücü karışımından yeniden kristallendirilir ve koyusarı renkli saf madde **6** elde edilir. E.n. >300 ^oC. ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.66 (br s, 2H, Py-H), 8.61 (d, 2H, Py-H), 8.31 (m, 2H, Py-H), 7.91 (m, 2H, Py-H), 7.42 (s, 2H, OH), 7.2 (m, 4H, ArH), 6.96–6.80 (m, 8H, ArH), 4.27–4.20 (overlapped, 8H, OCH_2 and $ArCH_2Ar$), 4.09 (br s, 4H, $NHCH_2Ar$), 3.58–3.51 (overlapped, 6H, NH and $ArCH_2Ar$), 3.10–3.08 (m, 4H, $NHCH_2$), 2.30–2.26 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_2$)

3.2.7. 25-[(4-pyridylmethyl)amino-karbonilmetoksi]-27-[metoksikarbonilmetoksi]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (7)

2 mmol (1,586 g) **(4)** bileşiği 10 mL toluende çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen karışıma 10 mL toluen + 20 mL metanol + 10 mmol (1,011 mL) 4-pyridylmethyl amino karışımı damla damla 1-2 saat süreyle ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı refluks edilir ve reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlenir. İTK'da başlangıç maddesi gözlenmediği anda reaksiyon sonlandırılır. Çözücü vakum altında evaporasyonla tamamen uzaklaştırılır ve CH_2Cl_2:MeOH çözücü karışımından yeniden kristallendirildikten sonra beyaz renkli ham ürün **7** % 46 (0,65 g) verimle elde edilir. E.n.=248-250 ^oC; IR (KBr): 3362 (OH), 1689 (CONH), 1745 (CO) cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 9.26 (t, 1H, NH), 8.42 (d, 2H, *J*=

8.0, Py-H), 7.98 (s, 2H, OH), 7.40 (d, 2H, *J*= 7.6, Py-H), 7.14 (m, 4H, ArH), 6.93 (m, 4H, ArH), 6.80-6.82 (m, 2H, ArH), 6.72-6.75 (m, 2H, ArH), 4.84 (d, *J*= 6.2, 2H, $NHCH_2$), 4.60 (s, 2H, OCH_2CO), 4.46 (s, 2H, OCH_2CO), 4.26 (d, 2H, *J*= 13.3 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.17 (d, 2H, *J*= 13.2 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 3.48 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, $ArCH_2Ar$)

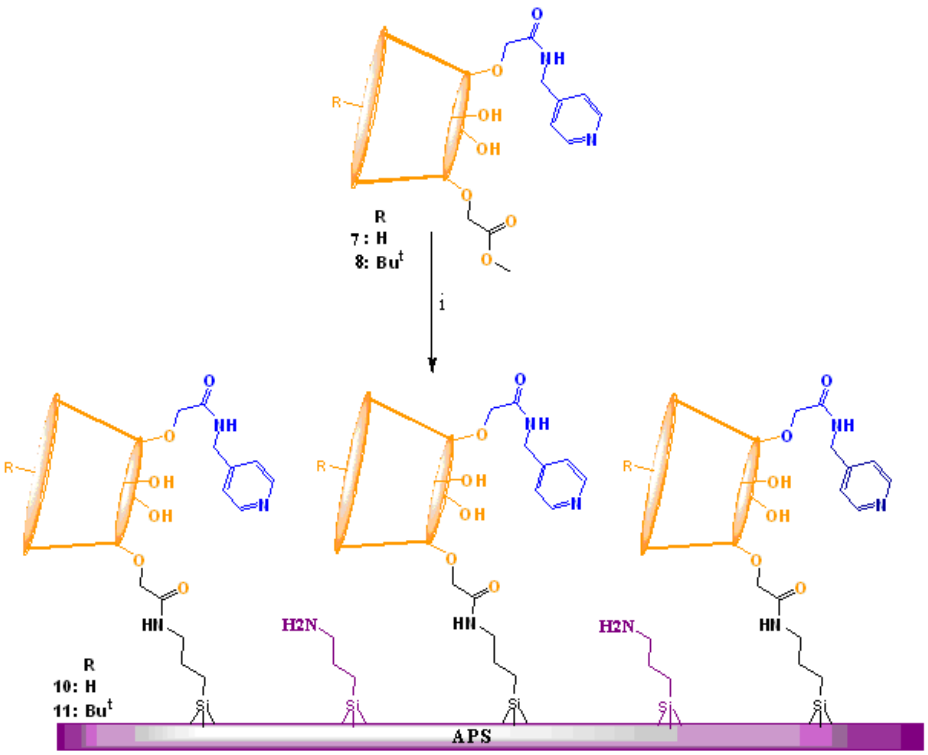
3.2.8. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25-[(4-piridilmetil)amino-karbonilmetoksi]-27-[metoksikarbonilmetoksi]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (8)

Bileşik 7 eldesindeki şartlara göre sentezlenir ve beyaz renkli saf ürün **8** % 45 (0,71 g) verimle elde edilir. E.n.= 222 ^oC; IR (KBr): 3399 (OH), 1687 (CONH), 1750 (CO)cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 9.28 (t, 1H, NH), 8.48 (d, 2H, *J*= 8.0, Py-H), 7.49 (s, 2H, OH), 7.39 (d, 2H, *J*= 7.6, Py-H), 7.06 (s, 4H, ArH), 6.83-6.87 (m, 4H, ArH), 4.78 (d, *J*= 6.0, 2H, $NHCH_2$), 4.57 (s, 2H, OCH_2CO), 4.47 (s, 2H, OCH_2CO), 4.24 (d, 2H, *J*= 13.3 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.16 (d, 2H, *J*= 13.2 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.55 (s, 3H, OCH_3), 3.39 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, $ArCH_2Ar$), 1.27 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 0.99 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.96 (s, 9H, $C(CH_3)_3$)

3.2.9. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-bis[(5-metilfurfuril)amino karbonilmetoksi]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (9)

Bileşik 7 eldesindeki şartlara göre sentezlenir ve sarı renkli saf ürün **9** % 57 (0,90 g) verimle elde edilir. E.n.= 249-252 ^oC; IR (KBr): 3330 (OH), 1680 (CONH), 1741 (CO) cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 9.19 (t, 2H, NH), 7.43 (s, 2H, OH), 7.17 (s, 4H, ArH), 6.87 (s, 4H, ArH), 6.26 (d, *J*= 3.0, 2H, ArH, ph), 5.84 (d, 2H, *J*= 3.0, ArH, ph), 4.48-4.55 (m, 8H, $NHCH_2$, OCH_2CO), 3.91 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.36 (d, 2H, *J*= 13.1 Hz, $ArCH_2Ar$), 1.63 (s, 6H, CH_3, ph), 3.26 (d, 2H, *J*= 13.2 Hz, $ArCH_2Ar$), 1.22 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 0.93 (s, 18H, $C(CH_3)_3$)

3.2.10. Monoamit türevlerinin (7-8) silika jele immobilizasyonu için genel metot



Şekil 3.2. Kaliksaren polimerlerinin(**10-11**) sentez şeması (i) Aminopropil silica jel, toluen, refluks, 48h.

3-Aminopropil silika jel (1.5 g) kuru toluen (25 ml) içerisine eklenir ve üzerine bileşik 7 ve 8'in (1.12 mmol) 5 mL toluen içerisindeki çözeltileri damla damla ilave edilir. Oda sıcaklığında 0.5 saat karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 2 gün reflux edilir. Reaksiyon tamamlanınca karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur, süzülür ve ardından sırasıyla sıcak toluen, metanol, aseton ve distile su ile üç kez yıkanır. Ürün vakumlu etüvde 120 ˚C'de 3 saatte kurutulur ve 1.5 g kaliksaren polimerleri **10** ve **11** elde edilir. Ürün desikatör içerisinde muhafaza edilir.

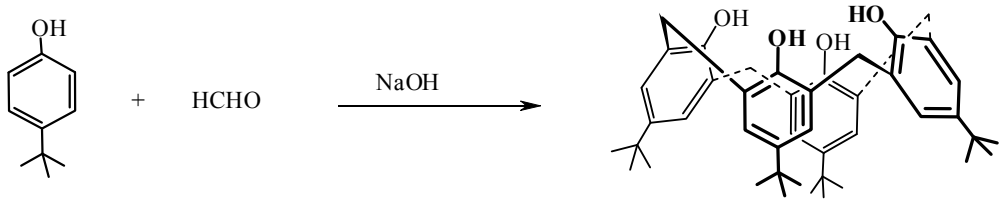
Polimer 10: Elementel analiz sonuçlarına göre, kaliksarenin APS'ye bağlanma miktarı yaklaşık olarak 0.30 mmol **(7)**/g polimer bulundu. IR νmax (KBr)/cm^{-1}: 3329; 1564; 1461; 1193; 863; Bileşik 10 için elementel analiz sonuçları: C, 19.07; H, 2.02; N, 1.17%.

Polimer 11: Elementel analiz sonuçlarına göre, kaliksarenin APS'ye bağlanma miktarı yaklaşık olarak 0.22 mmol **(8)**/g polimer bulundu. IR νmax (KBr)/cm^{-1}: 3270; 1583; 1524; 1481; 1432, 1393, 1048; 862; Bileşik 11 için elementel analiz sonuçları: C, 12.68; H, 1.04; N, 1.08%.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Çalışmanın Amacı

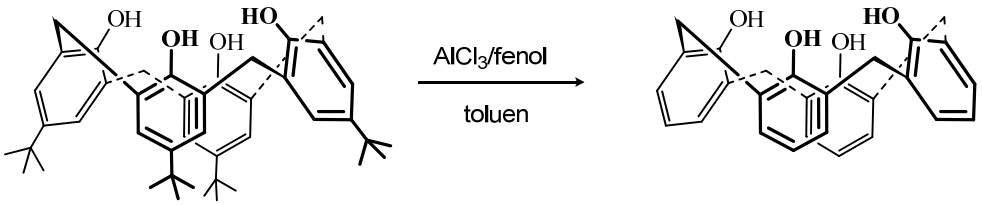
Bu çalışmanın amacı, piridin ve furan halkaları ile fonksiyonlandırılmış farklı yapıda kaliks[4]aren türevlerini sentezleyerek, bu bileşikleri çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşıyan toksik oksianyonların sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanmaktır. Bileşikler **1-4** önceden yayınlanan literatürlerden yararlanılarak sentezlendi. Bu amaç için, başlangıç maddesi olarak seçilen *p-tert*-bütilkaliks[4]aren**(1)** (Şekil 4.1.) literatüre göre sentezlendi (Gutsche, 1990).



(1)

Şekil 4.1. *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin sentezi

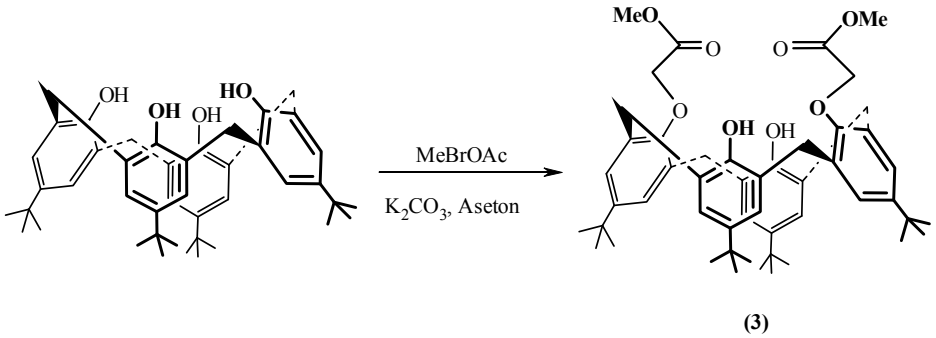
Elde edilen bileşik **(1)** $AlCl_3$ ve fenol varlığında toluenin çözücü olarak kullanıldığı ortamda dealkilasyon reaksiyonuyla kaliks[4]arene **(2)** dönüştürüldü(Şekil4.2.).



(2)

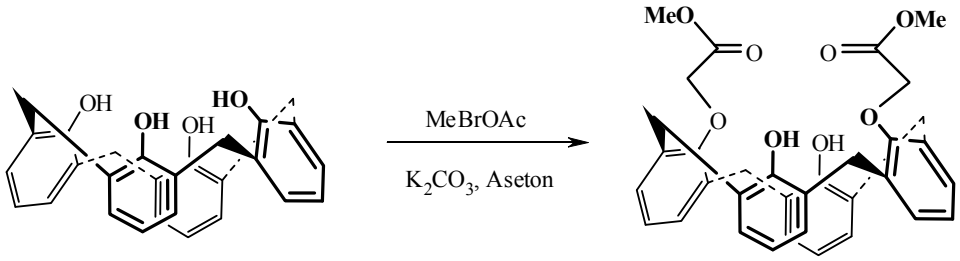
Şekil 4.2. *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu

p-tert-bütilkaliks[4]aren ve kaliks[4]arenin diester türevleri (**3,4**) metil brom asetatla K_2CO_3'lı ortamda çözücü olarak aseton kullanılarak sırasıyla %77 ve %78 verimle sentezlenmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Bileşik IR ve ^{1}H-NMR spektoskopisi ile karakterize edildi ve diester türevlerinin oluştuğu doğrulandı.



(3)

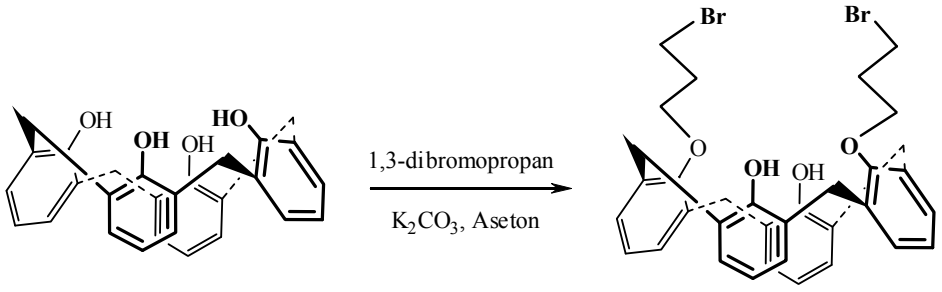
Şekil 4.3. *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin diester türevinin sentezi



(4)

Şekil 4.4. Kaliks[4]arenin diester türevinin sentezi

Kaliks[4]aren, 1,3-dibromopropan ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde literatüre göre etkileştirilerek kaliks[4]aren bromopropoksi türevine dönüştürülerek bileşik **5** elde edildi.

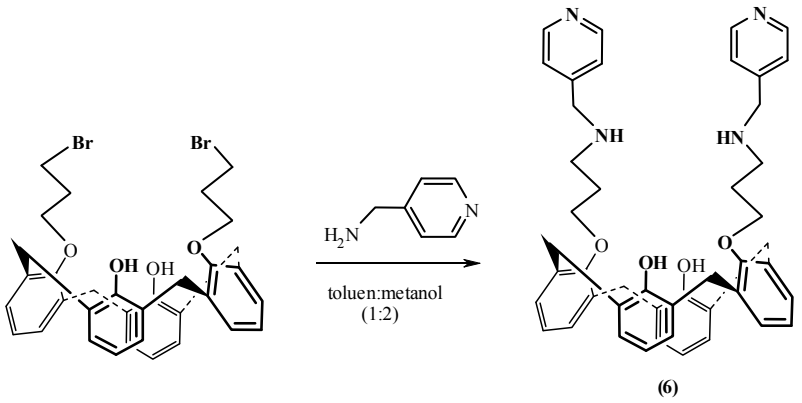


(5)

Şekil 4.5. Kaliks[4]aren-dibromo-propan türevinin sentezi

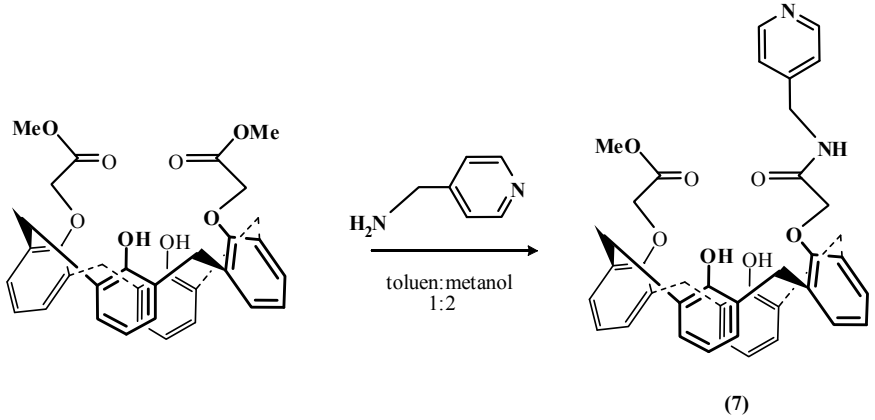
4.2. Kaliks[4]arenin Piridin ve Furan Fonksiyonlu Türevlerinin Sentezi

Elde edilen 3, 4, ve 5 nolu bileşikler 4-aminometilpiridin ve 5-metilfurfurilamin ile etkileştirilerek *p-tert*-bütilkaliks[4]aren ve kaliks[4]arenin yeni türevleri **6, 7, 8** ve **9** % 45-75 aralığındaki verimlerle elde edildi(Şekil 4.6., Şekil 4.7., Şekil 4.8., Şekil 4.9.).



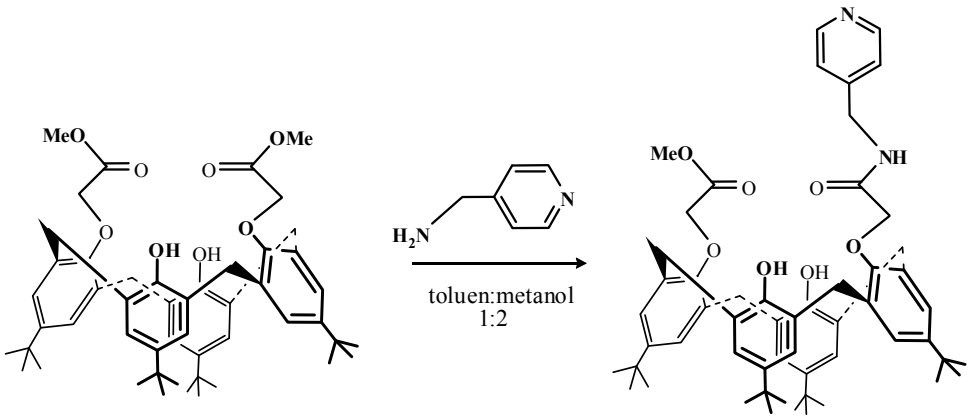
Şekil 4.6. 6 bileşiğinin sentezi

6 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3300 cm^{-1} civarında amine ait pik görülmektedir. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde ise yapının koni konformasyonuna sahip olduğu anlaşılmaktadır. **6** bileşiğine ait $ArCH_2Ar$ protonları sırasıyla 4.27 ppm and 3.58 ppm. Bu bileşik için yukarı alan dubletleri 3.58 ppm, metilen grubunun ekvatoryal protonları olarak belirlenirken, aşağı alan sinyalleri 4.27 ppm aksiyal protonlar olarak belirlenmiştir. Ancak bileşik **6**'da bazı metilen protonlarının çakıştığı gözlenmiştir. Bu çakışan pikler 3.58–3.51 ppm (NH ve $ArCH_2Ar$) ve 2.30–2.26 ppm ($OCH_2CH_2CH_2$ ve NH) aralığındadır. Ayrıca bileşik **6**'daki pridinyum varlığı 4.09 ppm'de görülen ($NHCH_2Ar$) singlet piklerle tespit edildi.



Şekil 4.7. 7 bileşiğinin sentezi

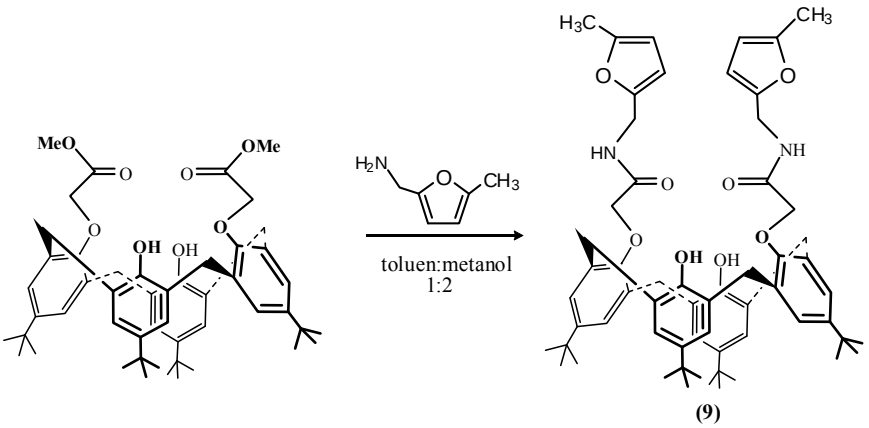
7 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 1688 cm^{-1}'de amit karboniline ve 1749 cm^{-1}'de ester karbonile ait keskin pikler görülmektedir. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde ise yapının koni konformasyonuna sahip olduğu anlaşılmaktadır. **7** bileşiğine ait $ArCH_2Ar$ protonları sırasıyla 4.26, 4.17 and 3.48 ppm (J=13.2 Hz) iken metoksi protonları 3.62 ppm'de singlettir. Bu bileşik için yukarı alan dubletleri 3.48 ppm metilen grubunun ekvatoryal protonları olarak belirlenirken, aşağı alan sinyalleri 4.26 and 4.27 ppm aksiyal protonlar olarak belirlenmiştir. Ayrıca bileşik **7**'deki pridinyum varlığı 4.84 ppm'de görülen ($NHCH_2Ar$) singlet piklerle tespit edildi.



(8)

Şekil 4.8. **8** bileşiğinin sentezi

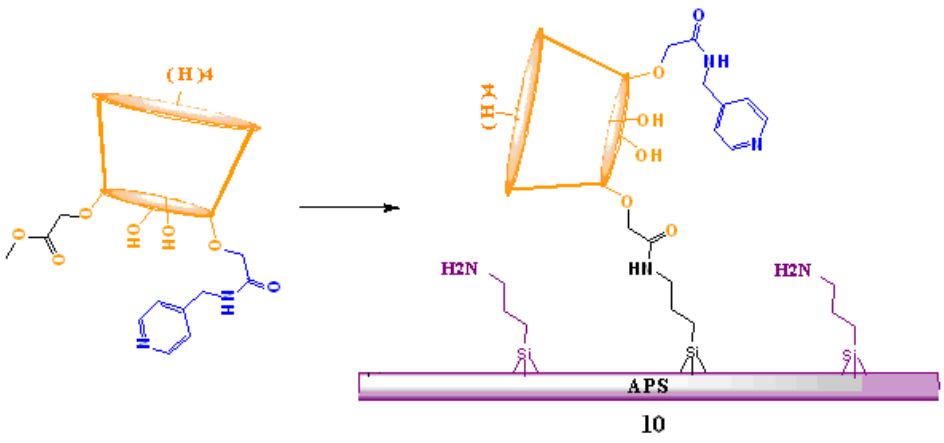
8 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde karakteristik amit ve ester bantları sırasıyla 1688, 1749 cm^{-1}'de keskin pikler şeklinde görülmektedir. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde ise yapının koni konformasyonuna sahip olduğu anlaşılmaktadır. **8** bileşiğine ait $ArCH_2Ar$ protonları sırasıyla 4.24, 4.16 and 3.39 ppm (J=13.2 Hz) iken metoksi protonları 3.55 ppm'de singlet pikler vermiştir. Bu bileşik için yukarı alan dubleti 3.39 ppm metilen grubunun ekvatoryal protonları olarak belirlenirken, aşağı alan sinyalleri 4.24 and 4.16 ppm aksiyal protonlar olarak belirlenmiştir. Ayrıca bileşik **8**'deki piridin grubu varlığı8.48 ve 7.39 ppm'deki piridin –H'lerine ait pikler ve 4.78 ppm'de görülen ($NHCH_2Ar$) singlet piklerle tespit edildi.



Şekil 4.9. 9 bileşiğinin sentezi

Kaliksaren diamit türevi **9**'a ait ^{1}H NMR sonuçları incelendiğinde yapının koni konformasyonuna sahip olduğu gözlendi. Sadece 9.19 ppm'de amit protonları gözlenirken IR değerlerinde karakteristik amit bandı 1680 cm^{-1} de gözlenirken yaklaşık 1741 cm^{-1}'deki ester karbonil bandının da kaybolduğu gözlendi. **9** bileşiğine ait $ArCH_2Ar$ protonları sırasıyla 3.91 ppm and 3.36 ppm (J=13.1 Hz)dir. Bu bileşik için yukarı alan dubleti 3.36 ppm metilen grubunun ekvatoryal protonları olarak belirlenirken, aşağı alan sinyalleri 3.91 ppm aksiyal protonlar olarak belirlenmiştir. Ayrıca bileşik **9**'daki furan varlığı 4.48 ppm'de görülen ($NHCH_2Ar$) singlet piklerle tespit edildi.

Son olarak immobilize kaliks[4] aren iyonoforları **10-11**, kaliks monoamit iyonoforlarının **7-8** şekil 4.10 ve 4.11'de gösterildiği gibi 3-aminopropil silika ile reaksiyonundan elde edildi. İmmobilize kaliksaren iyonoforları 10 ve 11'in yapısı elementel analiz ve FT-IR ile aydınlatıldı.

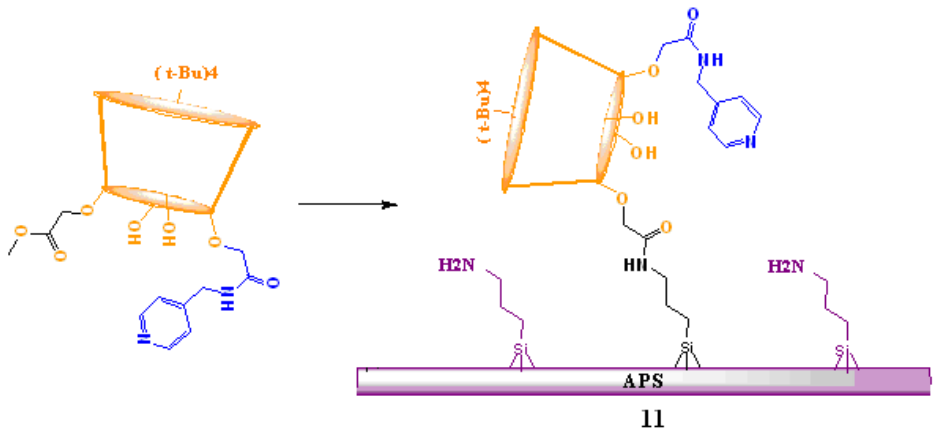


Şekil 4.10. 10 polimerinin sentezi

Monoamit türevlerinin polimer zincirine bağlanma miktarı literatürdeki prosedürlere göre hesaplandı:

(mmol/g)=%Cx10/12n

%C üründeki % karbon miktarını ve n liganddaki karbon sayısını ifade etmektedir. Buna göre polimer halkasına bağlanan kaliksaren miktarının ; 0.30 mmol **(7)** /g polimer olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca şekil 4.12'de gösterilen FT-IR sonuçlarından bileşik 7'nin polimer zinciri üzerinde sınırlı olduğu gözlenmiştir. Bileşik 7'ye ait verilerde C=O karbonil gerilme bandı 1745 cm^{-1}'de gözlenirken immobilize kaliksaren bazlı reseptörlere ait FT-IR spektrumunda 1700 cm^{-1} civarında bu keskin bantlar görülmedi (Şekil 4.12). Bu sonuçlar kaliks[4]aren monoamit türevi 7'nin amit bağları ile aminopropil silika iskeletine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



11

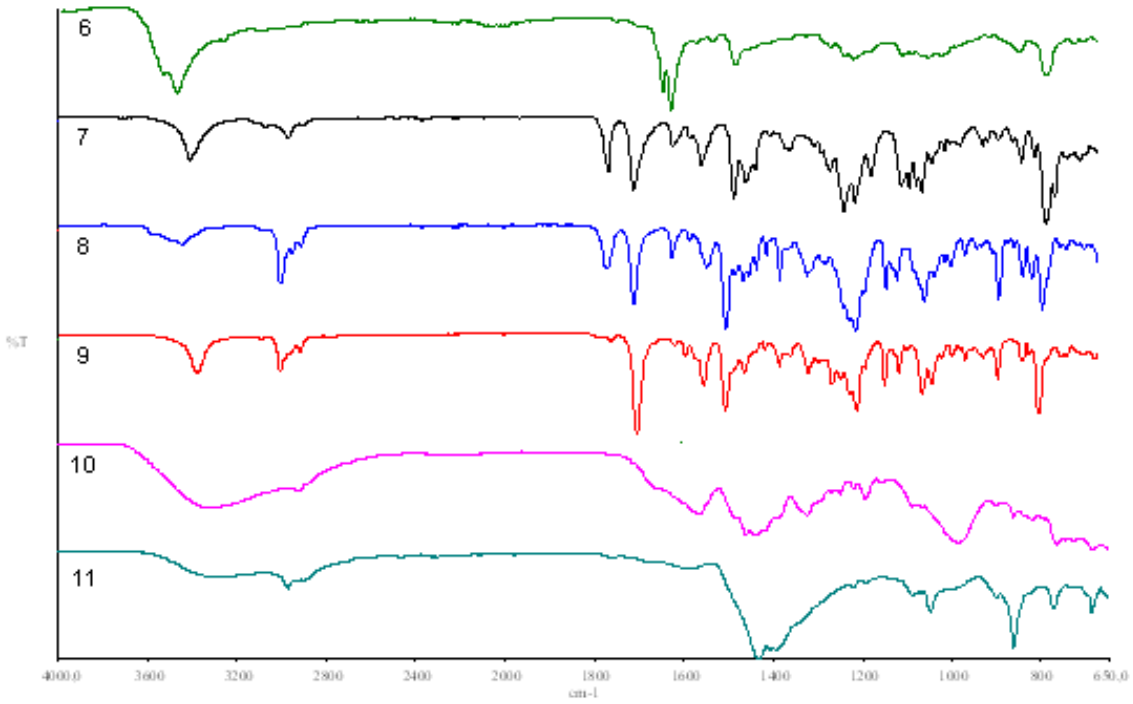
Şekil 4.11. 11 polimerinin sentezi

Polimer halkasına bağlanan kaliksaren miktarı ; 0.22 mmol **(8)** /g polimer'dir. Bileşik 8'e ait C=O karbonil gerilme bandı 1750 cm^{-1}'de gözlenirken immobilize kaliksaren bazlı reseptörlere ait FT-IR spektrumunda 1700 cm^{-1} civarında bu keskin bantlar görülmedi (Şekil 4.12). Sonuçlar kaliks[4]aren monoamit türevi 8'in amit bağları ile aminopropil silikaya başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

İmmobilize kaliks[4]aren iyonoforları 10 ve 11'e ait elementel analiz verilerini desteklemek için immobilizasyon reaksiyonundan sonra ortamda bulunan ve reaksiyona girmemiş olan kaliks[4]aren öncü maddelerinin (7 ve 8) miktarları da 284 nm'de spektrofotometrik olarak analiz edildi ve sırasıyla başlangıç ve son absorbans değerleri

immobilizasyondan önce ve sonra olmak üzere hesaplandı. Elde edilen sonuçlar gösterdi ki reaksiyona girmeyen kaliks[4]aren miktarları 7 ve 8 için sırasıyla 0.81 and 0.88 mmol şeklindedir. İmmobilize kaliks[4]aren iyonoforlarına ait FT-IR sonuçlarından, 3300–3330 cm^{-1}, 2955–2970 cm^{-1}, 1600 cm^{-1} and 1000 cm^{-1}'de görülen ve sırasıyla Si–OH ve kaliks-OH gerilme, alifatik C–H grubu, NH–C=O ve –Si–O-Si'ne karşılık gelen spektrumlardan dolayı öncü maddeleri 7 ve 8'in polimer iskeleti üzerine bağlandığı ortaya çıkmıştır.

İmmobilize iyonoforlara ait FT-IR sonuçlarında ester karboniline ait karakteristik gerilme bandının 1700cm^{-1} civarında görülmemesi(Şekil 4.12) ve yukarıdaki tüm sonuçlara dayanarak kaliks[4]aren monoamit türevlerinin 3-aminopropil silika iskeleti üzerine başarılı bir şekilde immobilize edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. Bileşikler **6-9** ve immobilize kaliksaren reseptörlerine **10-11** ait FT-IR değerleri

4.3. Ekstraksiyon Çalışmaları

4.3.1. Dikromat ekstraksiyon çalışmaları

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin dikromat anyonunu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Dikromat sulu çözeltisinin ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılmıştır (Pedersen,

1967). Farklı pH'larda dikromat ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için dikromat çözeltisinin başlangıç pH'sı sırasıyla 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 ve 5.5'a 0.01 M KOH / HCl kullanarak ayarlandı. 10 mL $2.0x10^{-5}$ M sulu dikromat ve kaliksaren türevleri 6-9'un CH_2Cl_2'daki 10 mL $1.0x10^{-3}$ M çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dak. kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25°C'da 1 saat süreyle manyetik olarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dak. beklenir. Sulu fazda kalan dikromat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi spektrofotometrik olarak ölçülür (Yılmaz, 1999). Ekstraksiyon çalışmaları ortamda kaliksaren bulunmadığı zaman dikromat iyonlarının taşınmadığını göstermektedir. Katı-sıvı ekstraksiyon deneyleri için ise 25 mg sorbent (kaliksaren bazlı polimerler) ve 10 mL $Na_2Cr_2O_7$ ($1x10^{-4}$ M) çözeltisi kullanıldı. Ekstraksiyon yüzdesi (%E) (sulu fazın absorbansı *A;* 375 nm pikrat için) aşağıdaki denge kullanılarak hesaplanır:

$$\% E = \frac{Ao - A}{Ao \times 100}$$

A_o ve A sırasıyla sulu dikromatın ekstraksiyondan önce ve sonra başlangıç ve son konsantrasyonudur.

Bu çalışmada sentezlenen **6-9** nolu bileşikler ile $Na_2Cr_2O_7$ arasında yapılan sıvı-sıvı ve **10-11** ile yapılan katı-sıvı ekstraksiyon sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

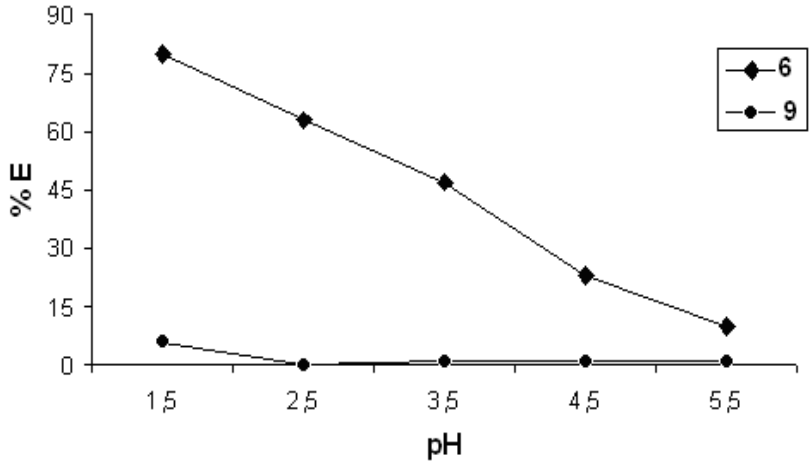
Çizelge 4.1 Bileşik **6-11** ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

Bileşik	pH 1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
6	80±2	63±2	47±2	23±2	10±2
7	< 0,1±3	< 0,1±2	< 0,1±3	< 0,1±3	< 0,1±3
8	< 0,1±3	< 0,1±3	< 0,1±3	< 0,1±3	< 0,1±3
9	6,0±2	< 0,1±2	< 0,1±3	< 0,1±3	< 0,1±3
***10**	62±3	50±3	36±3	30±3	23±3
***11**	70±3	55±3	50±3	34±3	27±3

Sulu faz, [dikromat]=$1x10^{-4}$ M; organik faz, [ligand]=$1x10^{-3}$ M **6-9** için 25 °C, 1 saat. *Katı faz, sorbent = 25mg immobilize kaliks[4]aren **10-11**için ; sulu faz, $Na_2Cr_2O_7$ =1.0×10^{-4} M, 25 °C, 1saat.

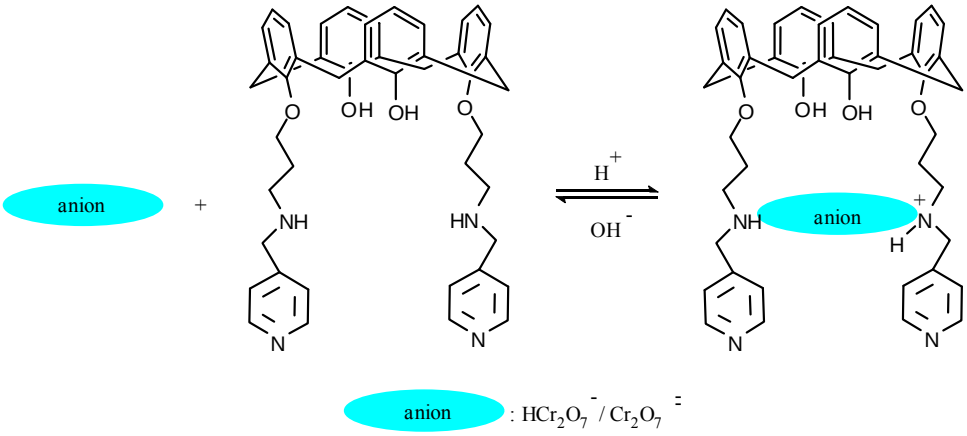
Çizelge 4.1'de verilen ekstraksiyon sonuçlarından kaliks[4]arenin monomerik türevleri 7ve 8'in dikromat anyonu için zayıf bir ekstraktant olduğu fakat iyonofor 6'nın düşük pH'larda dikromat anyonlarına karşı önemli bir ekstraksiyon yeteneği gösterdiği

gözlenmiştir. pH 1.5'de dikromat ekstraksiyon yüzdesi 6 için % 80, 9 için % 6.0 iken pH 5.5'e yükseltildiğinde ekstraksiyon yüzdeleri 6 için % 10, 9 için % 0.1'e düşmüştür. Ayrıca pH 1.5'da bileşik 7 ve 8'in dikromat ekstraksiyon yüzdeleri çok düşüktür. Monoamit türevleri 7, 8 ve bileşik 9 ile kıyaslandığında bileşik 6'nın dikromat iyonlarına karşı ekstraksiyon sonuçları daha yüksektir. Sonuçlar protonlanabilir amin bağlı gruplar içeren kaliksaren türevlerinin daha güçlü ekstraktant olduğunu gösterirken bu durum literatüre de uygundur. Pridinyum grubu içeren monoamit kaliksaren bileşikleri 7 ve 8, amin pridinyum grubu içeren kaliksaren türevi 6'dan daha düşük ekstraksiyon yeteneği göstermiştir. Bu durum düşük pH'larda sekonder amin bağlı grupların dikromat ile daha kuvvetli kompleks oluşturduğu gerçeğini yansıtmaktadır.



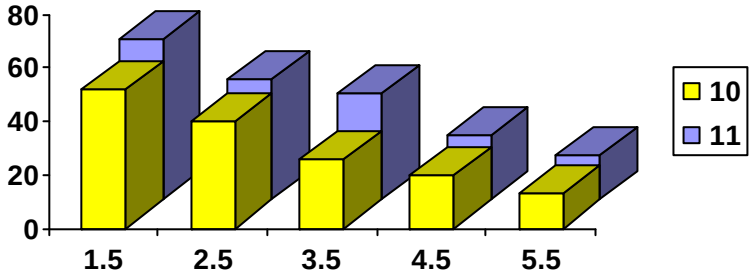
Şekil 4.13. Dikromat ekstraksiyon değerleri

Sonuçlardan da görüldüğü gibi en iyi dikromat taşıma oranı pH 1.5'da gözlenmiştir ve bu oran pH arttıkça azalmıştır. Düşük pH'da dikromatın büyük miktarda organik faza taşınması, yapıda bulunan N atomunun protonlanarak, pozitif yüklü kaliksaren bileşiğinin iyon çifti olarak dikromatı da yapıya dahil etmesinden kaynaklanır. Artan pH'larda ekstraksiyon yüzdelerinin az olması bu pH'larda protonlanmanın zayıf olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. Dikromat anyonu ile kaliksarenin kompleksleşmesi

İmmobilize kaliks[4]aren iyonoforları 10-11'in ekstraksiyon özelliklerini öncü maddeleri 7-8 ile kıyaslamak için benzer ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır (Şekil4.15). Çizelge 5.1'de verilen sorpsiyon değerleri, immobilize iyonoforların(10-11) öncü maddelerine (7-8) kıyasla dikromat anyonlarına karşı daha iyi ekstraksiyon yeteneği gösterdiğini özetler.



Şekil 4.15 Bileşik **10-11**'in pH 1.5–5.5'da dikromat ekstraksiyon değerleri

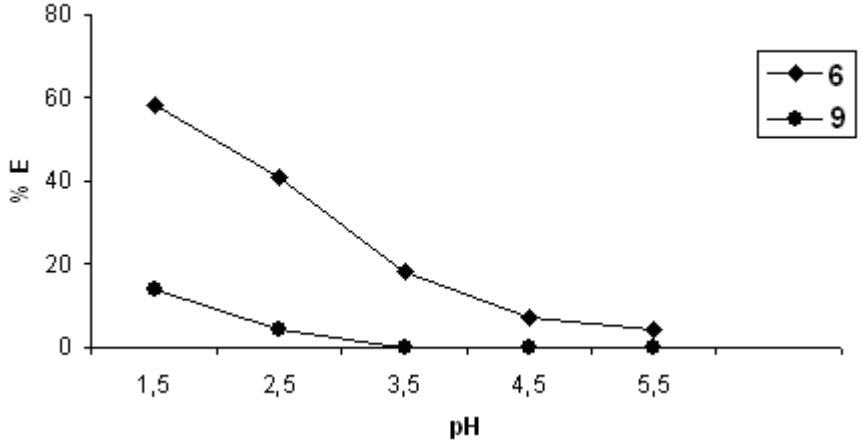
İyonofor 10 ve 11'in yüksek kompleksleşme yeteneği, immobilize kaliks[4]aren bileşiklerindeki amit grupları ile dikromat arasındaki hidrojen bağından dolayıdır. Ayrıca bu artış polimerik matriks içindeki kaliksaren türevlerinin monomerlerine kıyasla dikromat anyonlarının transferine katkıda bulunacak daha kararlı ve uygun bir yapı kazanmış olabileceği gerçeği ile açıklanabilir. Bu durum üzerinde polimer içindeki kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel grupların oksoanyonlar ile kolay etkileşebileceği konformasyona dönüşümü ile de açıklanabilir. pH'a bağımlılık durumu ise anyon hidrasyonu ile açıklanabilir. Düşük pH'da sulu çözeltilerde kromat anyonu monoanyon

halinde ($HCr_2O_7^-$) olacaktır. Bu monoanyon dianyonik formundan ($Cr_2O_7^{-2}$) daha düşük serbest hidrasyon enerjisine sahiptir. Sonuç olarak $HCr_2O_7^-$ sulu fazdan diklormetan fazına transfer olurken hidrasyon enerjisinde küçük bir kayıp olur. $HCr_2O_7^-$'nin $Cr_2O_7^{-2}$'ye göre bir diğer avantajı, $Cr_2O_7^{-2}$ için daha çok hidrasyon enerji kaybı ile iki sodyum iyonu ekstrakte edilirken $HCr_2O_7^-$'de yük dengesini korumaya yönelik koekstraksiyon için sadece bir sodyum iyonu gerekir.

4.3.2. Fosfat ekstraksiyon çalışmaları

Dihidrojen fosfat en temel anyonik guest türler arasında yer almaktadır. Bu nedenle reseptörlerin amit protonları ile güçlü etkileşim içindedir. Dolayısıyla yeni sentezlenen piridin ve furan içeren kaliks[4]aren türevleri 6-9 ile immobilize kaliksaren türevlerinin 10-11 fosfat anyonlarını taşıma kapasiteleri çözücü ekstraksiyonu ve sorpsiyon çalışmaları kullanılarak araştırılmıştır.

Fosfat anyonu için yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmasında 10 mL $2.0x10^{-5}$ M disodyumhidrojen fosfat çözeltisi ve kaliksaren türevleri 6-9'un CH_2Cl_2'daki 10 mL $1.0x10^{-3}$ M çözeltisi kullanılırken katı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında 25 mg adsorban (immobilize iyonofor 10 ve 11) ile 10 mL fosfat çözeltisi 1 saat 30 ^oC'de etkileştirilmiştir. Farklı pH'larda çalışmak için fosfat çözeltisinin pH'ı KOH/HCl kullanılarak 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 değerlerine ayarlandı.



Şekil 4. 16. Bileşik **6-9**'un fosfat ekstraksiyon değerleri

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da özetlenmiştir. Kaliks[4]aren reseptörleri 6-9 hidrojen bağlayıcı kısımların ve protonlanabilir amin gruplarının varlığı nedeniyle

düşük pH'larda fosfat anyonları için uygun etkileşim noktaları sağladı. Bileşik 9 ve monoamit türevleri 7-8 ile kıyaslandığında bileşik 6'nın fosfat ekstraksiyonu için daha iyi sonuçlar gösterdiği gözlenmiştir. Çünkü kaliks[4]aren molekülüne bağlı gruplarda protonlanabilir sekonder amin grupları bulunmaktadır. Düşük pH değerlerinde $H_2PO_4^-$'nun iki formu ve iyonofor 6'nın amin grubundaki azotun protonasyonu diklormetan lehine ekstraksiyon göstermiştir. pH 1.5'da fosfat anyonunun ekstraksiyon yüzdeleri 6 için % 68, 9 için % 14'dür. Fosfat anyonlarının monoamit türevleri 7 ve 8 ile sadece eser miktarda ekstrakte edildiği gözlenmiştir. Bu etkileşim fosfat iyonundaki oksijen ile reseptörlerin piridin ya da sekonder amin grupları arasındaki elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağından kaynaklanır.

Monomerik bileşikler 7 ve 8'in fosfat ekstraksiyon özellikleri ile kıyaslamak için silika jele immobilize edilmiş olan iyonoforlar 10 ve 11 için de benzer ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.

Çizelge 4.2. Bileşik **6-11** ile fosfat iyonlarının ekstraksiyon (%) değerleri

Bileşik	**pH**				
	1.5	**2.5**	**3.5**	**4.5**	**5.5**
6	68±2	51±2	28±2	7±2	4±2
7	< 0,1±2	< 0,1±2	< 0,1±3	< 0,1±2	< 0,1±3
8	< 0,1±2	< 0,1±3	< 0,1±2	< 0,1±3	< 0,1±3
9	14±3	4±3	< 0,1±2	< 0,1±2	< 0,1±2
***10**	63±3	58±3	33±3	21±3	14±3
***11**	76±3	55±3	37±3	19±3	11±3

Sulu faz, Na_2HPO_4= $1x10^{-4}$ M; organik faz, [ligand]=$1x10^{-3}$ M **6-9** için, 25 °C,1 saat. *Katı faz, sorbent = 25mg immobilize kaliks[4]aren **10-11** için; sulu faz, Na_2HPO_4= 1.0×10^{-4} M, 25 °C,1saat.

Çizelge 4.2.'de verilen sorption sonuçlarına göre iyonofor 10 ve 11 monomerleri olan 7 ve 8'e kıyasla fosfat anyonlarına karşı önemli oranda yüksek ekstraksiyon kabiliyeti göstermiştir. Çizelge 4.2'den görülüyor ki pH 1.5'da bileşik 10 için max ekstraksiyon % 63, bileşik 11 için %76'dır. Bu pH değeri fosfat iyonlarının oluştuğu ve ligand 11 ile arasında en iyi etkileşimin gözlendiği pH'dır. İyonofor 10 ve 11'in fosfat anyonlarına karşı gösterdiği yüksek kompleksleşme yeteneğinin dikromat anyonlarında açıklanan sebeplere benzer sebeplerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fosfat anyon ekstraksiyonundan elde edilen tüm sonuçlar şaşırtıcı değildir. Çünkü düşük pH'larda dikromat ve fosfat gibi oksoanyonlar kaliksaren iyonoforları ile çözücü ekstraksiyonu kullanılarak sulu fazdan organik faza etkili bir şekilde taşınabilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada literatürde olmayan kaliks[4]arenin fenolik birimleri seçimli olarak 1,3-karşılıklı monoamit formuna getirildikten sonra 5-metilfurfuril amin ve 4-aminometil piridin gibi bileşiklerle etkileştirilerek yeni kaliks[4]aren türevlerine dönüştürüldü.
- Elde edilen mono amit türevleri 3-aminopropil silika ile etkileştirilerek immobilize kaliks[4]aren iyonoforları sentezlendi.
- Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı.
- Monomerik kaliks[4]aren türevlerinin polimere bağlanma oranının ; 0.30 mmol (7) /g polimer ve 0.22 mmol (8) /g polimer olduğu tespit edildi.
- Hazırlanan bu yeni reseptörler dikromat ve fosfat gibi iyonların sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon çalışmasında kullanıldı.
- Dikromat ve fosfat ekstraksiyonundan pH 1.5 iken reseptörler 6 ve 9 ile yüksek oranda dikromat ve fosfat iyonunun taşındığı gözlendi.
- İmmobilize kaliks[4]aren türevlerinin fosfat ve dikromat iyonlarının taşınmasında monomerlerine oranla daha etkili olduğu gözlendi.

KAYNAKLAR

Alam, I., Sharma, S.K. and Gutsche, C.D., 1994, The Quinonemethide Route to Mono- and Tetrasubstituted Calix[4]arenes, *J. Org. Chem*., 50, 3716.

Almi, M., Arduini, A., Casnati, A., Pochini, A. and Ungaro, R., 1989, Cholоromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts, *Tetrahedron,* 45, 2177-2182.

Arduini, A., Pochini, A., Sicuri, A.R., Secchi, A. and Ungaro, R., 1990, A Novel Synthesis of p-Phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 31, 4653-56.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R., 1991, Selective Formylation of Calix[4]arenes at The 'Upper Rim' and Synthesis of New Cavitands, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*., 14, 936.

Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, M. McB., Vicens, J., 2001, Calixarenes 2001, Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht.

Baekeland, L. H., 1908, Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde, U. S. Patent Number(s) 942, 699.

Bayrakci, M., Ertul, S., Yilmaz, M., 2009, *J. Incl. Phenom. Macro*. 63, 241-247

Beer, P. D., Chen, Z., Goulden, A. J., Graydon, A., Stokes, S. E. and Wear, T., 1993, Selective Electrochemical Recognition of the Dihydrogenphosphate Anion in the presence of Hydrogensulphate and Chloride Ions by New Neutral Ferrocene Anion Receptors, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun*., 1834-1836.

Blanda, M. T.; Adou, E., 1998, Syntheses and Characterization of Three Vinyl Copolymers Containing Pendant Calix[4]arenes, *Polymer* 39, 3821. 63

Blanda, M. T.; Adou, E., 1998, Syntheses and Characterizations of Two Copolymers Containing Cone Conformations of Calix[4]arenes in the Polymer Backbone, *Chem. Commun*. 139.

Bozkurt, S., Durmaz, M., Yilmaz, M., Sirit, A., 2008, *Tetrahedron Asymm*. 19, 618-623

Böhmer, V., 1995, Calixarenes, Macrocycles with (almost) unlimited possibilities, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 34, 713-745.

Brake, M.; Böhmer, V.; Krämer, P.; Vogt, W.; Wortmann, R., 1993, O-Alkylated p-Nitrocalix[4]arenes, Syntheses, LB-Monolayers and NLO-Properties, *Supramol. Chem.*, 2, 65-70.

Capici, C., Zorzi, R., Gargiulli, C., Gattuso, G., Geremia, S., Notti, A., Pappalardo, S., Parisi, M., Puntoriero, F., 2010, Calix[5]crown-3-based heteroditopic receptors for n-butylammoniumhalides, *Tetrahedron*, 66, 4987e4993.

Conner, M.; Janout, V.; Kudelka, I.; Dedek, P.; Zhu, J.; Regen, S. L., 1993_a, Perforated Monolayers-Fabrication Of Calix[6]arene-Based Composite Membranes That Function As Molecular-Sieves, *Langmuir*, 9, 2389-2397.

Conner, M.; Janout, V.; Regen, S.L., 1993_b, Molecular-Sıevıng By A Perforated Langmuir-Blodgett-Film, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1178-1180.

Cornforth, J. W.; D'Arcy Hart, P.; Nicholls, G. A.; Rees, R. J. W.; Stock, J. A., 1955, Antituberculous effects of certain surface-active polyoxyethylene ethers, *J. Pharmacol.* 10, 73

Deligöz, H., Ercan, N., 2002, The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups, *Tetrahedron,* 58, 2881.

Dhawan, B.; Chen, S.-I.; Gutsche, C. D., 1987, Calixarenes .19. Studies of The Formation Of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols And Formaldehyde, *Makromol. Chem*., 188, 921-950.

Groenen, L.C., Ruel, B.H.M., Casnati, A., Timmerman, P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R., Reinhoudt, D.N., 1991, Syn-1,2-Dialkylated Calix[4]arenes-General Intermediates In The Nah/Dmf Tetraalkylation of Calix[4]arenas, *Tetrahedron Lett*., 32, 2675-2678.

Gutsche, C.D. and Mukhukrishnan, R., 1978, Calixarenes.1. Analysis of the Product Mixtures Produce by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with p-Substitued Phenols, *J. Org. Chem*. 43(25):4905-6.

Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H., Muthukrishnan, R., 1981, Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization, and Properties of the Calixarenes from ptert-Butylphenol. *J. Am. Chem. Soc*. 1981,103, 3782–3792.

Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, Calixarenes. 14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc.* 107:6059-6063.

Gutsche, C.D., Lin, L.-G., 1986, Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes. *Tetrahedron* 42 (16):1633-40.

Gutsche, C.D., Iqbal, M., Stewart, D. 1986, Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-ter-Butylcalix[4]arene, *J. Org. Chem*. 51:742-5.

Gutsche, C.D., Nam, K.C., 1988, Calixarenes 22. Synthesis Properties and Metal Complexation of Aminocalixarenes. *J. Am. Chem. Soc*. 110:6153–62.

Gutsche, C. D., 1989, Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes, *The Royal Society of Chemistry,* Cambridge, London.

Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990, p-ter-Butylcalix[4]arene, *Org.Syn*. 68, 234-7.

Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V., 1990, Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes, 3-37

Hamada, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W., Zhang, H. and Atwood, J.L., 1990, Thiocalix[4]arenes .1. Synthesis and Structure of Ethylthiocalix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, 9, 195-206.

Hayırov, H., 2002, Kaliks[4]arenlerin Türevlerinin Sentezi ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Karaküçük, A., 2006, Kimyasal ve Biyoteknolojik Yöntemlerle Kiral Polifonksiyonel Karbonil Bileşiklerinin Sentezleri, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Konya.

Karakucuk, A., Durmaz, M., Sirit, A., Yilmaz, M .and Demir, A. S., 2006, Synthesis and chiral recognition properties of two novel chiral calix[4]arene tartaric ester derivatives, *Tetrahedron: Asymm.*, 17, 1963-1968.

Liu, Y., Zhao, B. –T., Zhang, H. –Y., Ju, H. –F., Chen, L. –X., He, X. –W., 2001, Synthesis of Novel Double-Armed p-(tert-Butyl)calix[4]arene-Derived Amides and Their Lead(II)(Pb^{2+})-Selective-Electrode Properties, *Helvetica Chimica Acta.*, 84, 1970.

Maity, D., Chakraborty, A., Gunupuru, R., Paul, P., 2011, Calix[4]arene based molecular sensors with pyrene as fluoregenic unit: Effect of solvent in ion selectivity and colorimetric detection of fluoride, *Inorganica Chimica Acta,* 372, 126–135.

Markowitz, M. A.; Bielski, R.; Regen, S. L., 1988, Perforated Monolayers – Porous and Cohesive Monolayers from Mercurated Calix[6]arenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7545-7546.

Markowitz, M. A.; Janout, V.; Castner, D. G.; Regen, S.L., 1989, Perforated Monolayers - Design And Synthesis of Porous and Cohesive Monolayers From Mercurated Calix[n]arenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8192-8200.

McMahon, G., Wall, R., Nolan, K. And Diamond, D., 2002, Characterisation of the ester-substituted products of the reaction of p-t-butyl calix[4]arene and ethyl bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD, *Talanta*, 57, 1119.

Memon, S., Uysal, G, Yilmaz. M., 2001, Syntheses and Binding Properties of Polymeric Calix[4]crown-4, *React. Funct. Polym.*, 47, 165.

Memon, S. , and Yilmaz, 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, 101.

Morzherin, Y., Rudkevich, D.M., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N., 1993, Chlorosulfonylated Calix[4]arenes-Precursors for Neutral Anion Receptors With a Selectivity for Hydrogen Sulfate, *J. Org. Chem*., 58, 7602-7605.

Nagasaki, T., Tajiri, Y. and Shinkai, S., 1993, New Water-Soluble Calixarenes Modified with Amino Acids at The Upper Rim, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 112, 407.

Pedersen, C. J., 1967, Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc*., 89, 2495.

Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., 2010, Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials,* 178, 312–319.

Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., Tor, A., Cengeloglu, Y., *Clean-Soil Air Water*. 2010

Shinkai, S., Iwamoto, K., Araki, K., Matsuda, T., 1990, Cone - Partial Cone Isomerism In Tetramethoxy-para-tert-butylcalix[4]arene - Novel Solvent Effects and Metal Template Effects, *Chem. Lett*., 8, 1263-1266.

Shinkai, S.; Mori, S.; Koreishi, H.; Tsubaki, T.; :M:anabe, O., 1986, Hexasulfonated Calix[6]arene Derivatives: A New Class of Catalysts, Surfactants and Host Molecules, *J. Am. Chem. Soc.,* 108, 2409-2416.

Su, B-L., Ma, X-C., Xu, F., Chen, L-H., Fu, Z-Y., Moniotte, N., Maamar, S.B., Lamartine, R., Vocanson, F., 2011, SBA-15 Mesoporous silica coated with Macrocyclic calix[4]arene Derivatives: Solid Extraction Phases for Heavy Transition Metal Ions, *Journal of Colloid and Interface Science.*

Şahin, Ö., Erdemir, S., Uyanık, A., Yılmaz, M., 2009, Enantioselective hydrolysis of (R/S)-Naproxen methyl ester with sol–gel encapculated lipase in presence of calix[narene derivatives, *Applied Catalysis A*: General 369, 36–41.

Timmerman, P., Verboom, W., Reinhout, D.N., Arduini, A., Grandi, S., Sicuri, A.R., Pochini, A., Ungaro, R., 1994, Novel Routes For The Synthesis of Upper Rim Amino and Methoxycarbonyl Functionalized Calix[4]arenes Carrying Other Types Of Functional-Groups, *Synthesis-Stuttgart*, (2): 185-189.

Verboom, W., Durie, A., Egberink, R.J.M., Asfari, Z. and Reinhoudt, D.N., 1992, Ipso Nitration of p-tert-Butylcalix[4]arenes, *J. Org. Chem*., 57, 1313.

Yang, Y., Arora, G., Fernandez, F.A., Crawford, J. D., Surowiec, K., Lee, E. K., Bartsch, R. A., 2011, Lower-rim versus upper-rim functionalization in di-

ionizable calix[4]arene-crown-5 isomers. Synthesis and divalent metal ion extraction, *Tetrahedron* 67, 1389-1397.

Yilmaz, M. and Deligöz, H., 1994, Selective Ionophores for Fe (III) Ion Derived from Calixarenes, *Macromol. Rep*., A31 (Suppls. 1&2), 137-144.

Yilmaz, M. and Deligöz, H., 1998, Studies On Compounds of Uranium(VI)with two vic-Dioxime Derivatives of Calix[4]arene., *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., 28(5), 851-61.

Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M., 1999, Synthesis and Binding Properties of Calix[4]arene Telomers, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem*., 37, 4351- 55.

Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M., 2002, Synthesis and study of allosteric effects on extraction behavior of novel calixarene-based dichromate anion recepters., *Tetrahedron.*, 58, 7735-7740.

Yilmaz, A., 2003, Farklı yapıdaki oligokaliks[4]aren türevlerinin sentezi ve faz transfer reaksiyonlarinin incelenmesi, S.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi

Yilmaz, A., Tabakci, B., Akceylan, E., Yilmaz, M., *Tetrahedron.* 63 (2007) 5000-5005

Yordanov, A.T., Wolf, N.J., Georgiew, E.M., Koch, H.F., Falana, O.M. and Roundhill, D.M., 1999, Derivatized Calix[4]arenes as Selective Phase Transfer Extractants for Hevy Metal and Oxyion Salts, *Comments. Inorg. Chem.,* 20(4-6), 163-175.

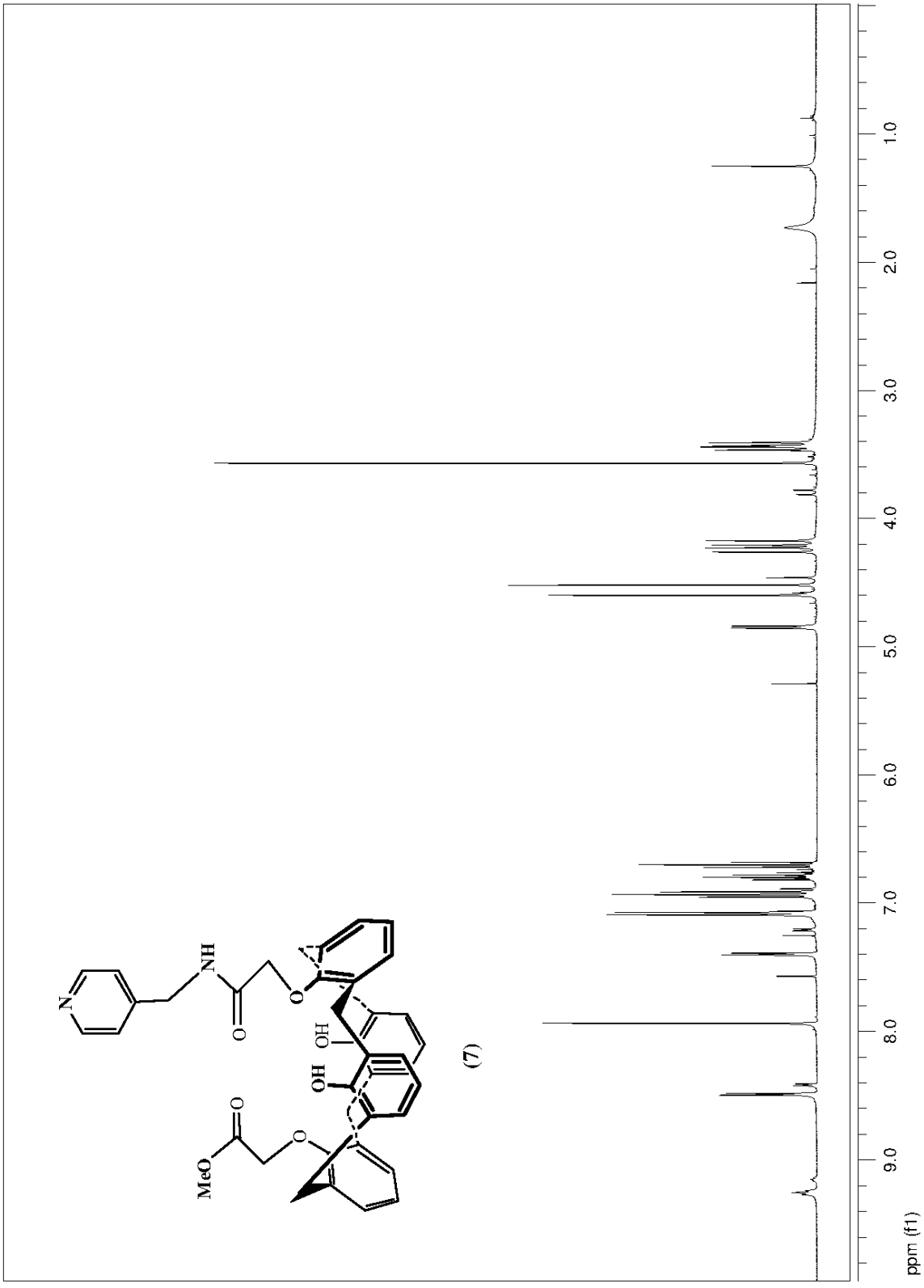
Wang, Z., Zheng, Q.Y., Chen, Y., 2001, Detection of Metal Ions Using A Wavelength Interrogation Surface Plasmon Resonance Sensor with Calix[4]arene Derivatives as Sensing Films, *Anal. Lett*., 34, 2609-2619.

Wu, F-Y., Chang, K-F., Kuo, C-H., Chen, K-C., Lee, K-L., Huang, C-S., Chiang, Y-S., Lin, L-G., 2011, 25,26-Dialkoxycalix[4]arenes. Part 1: 25-Alkoxy–26,27-diacetoxy route, *Tetrahedron* 67, 3238–3247

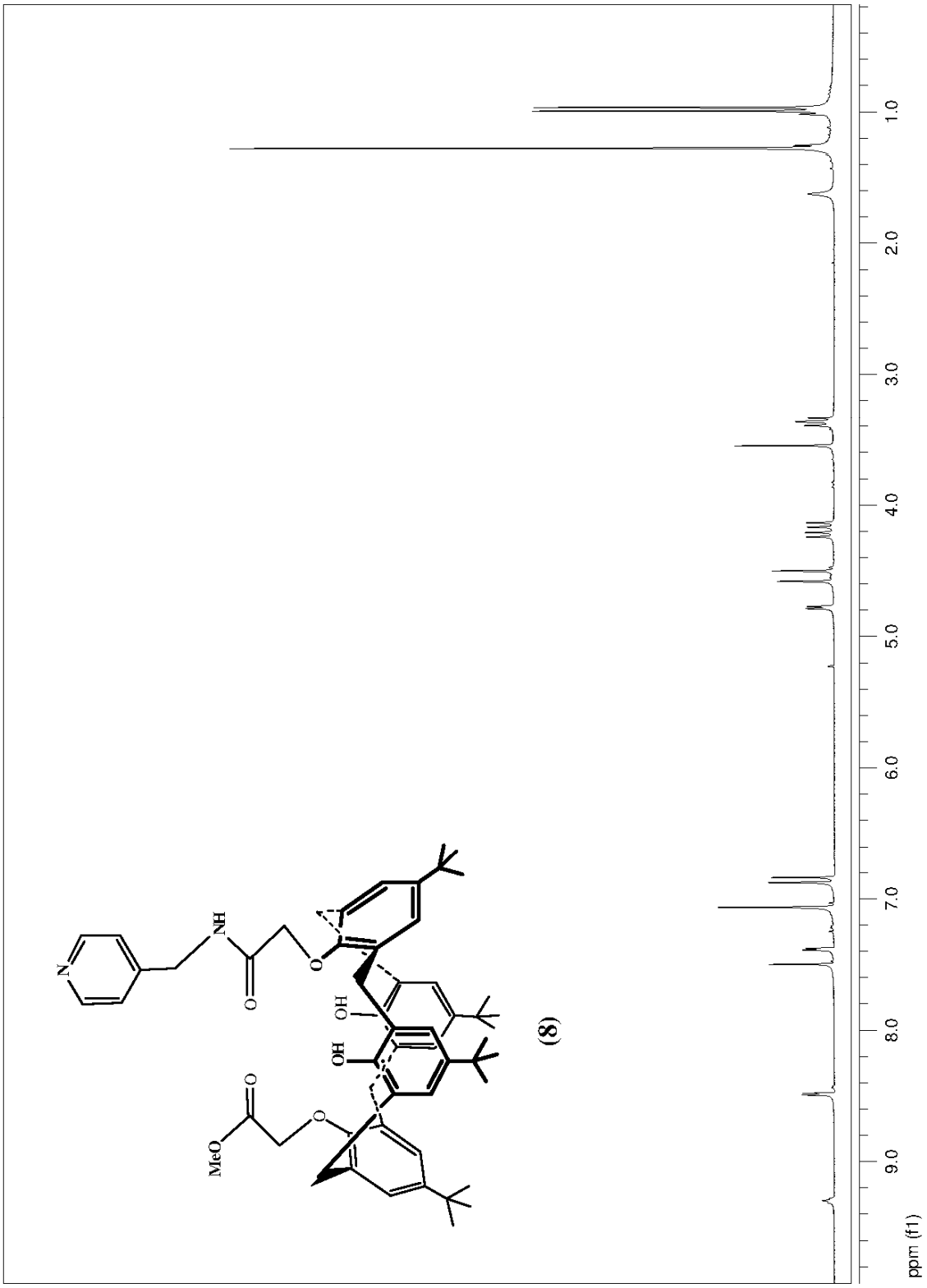
Zinke, A., Ziegler, E., 1944, Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von mPhenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*., 77 (B), 264-72.

EKLER

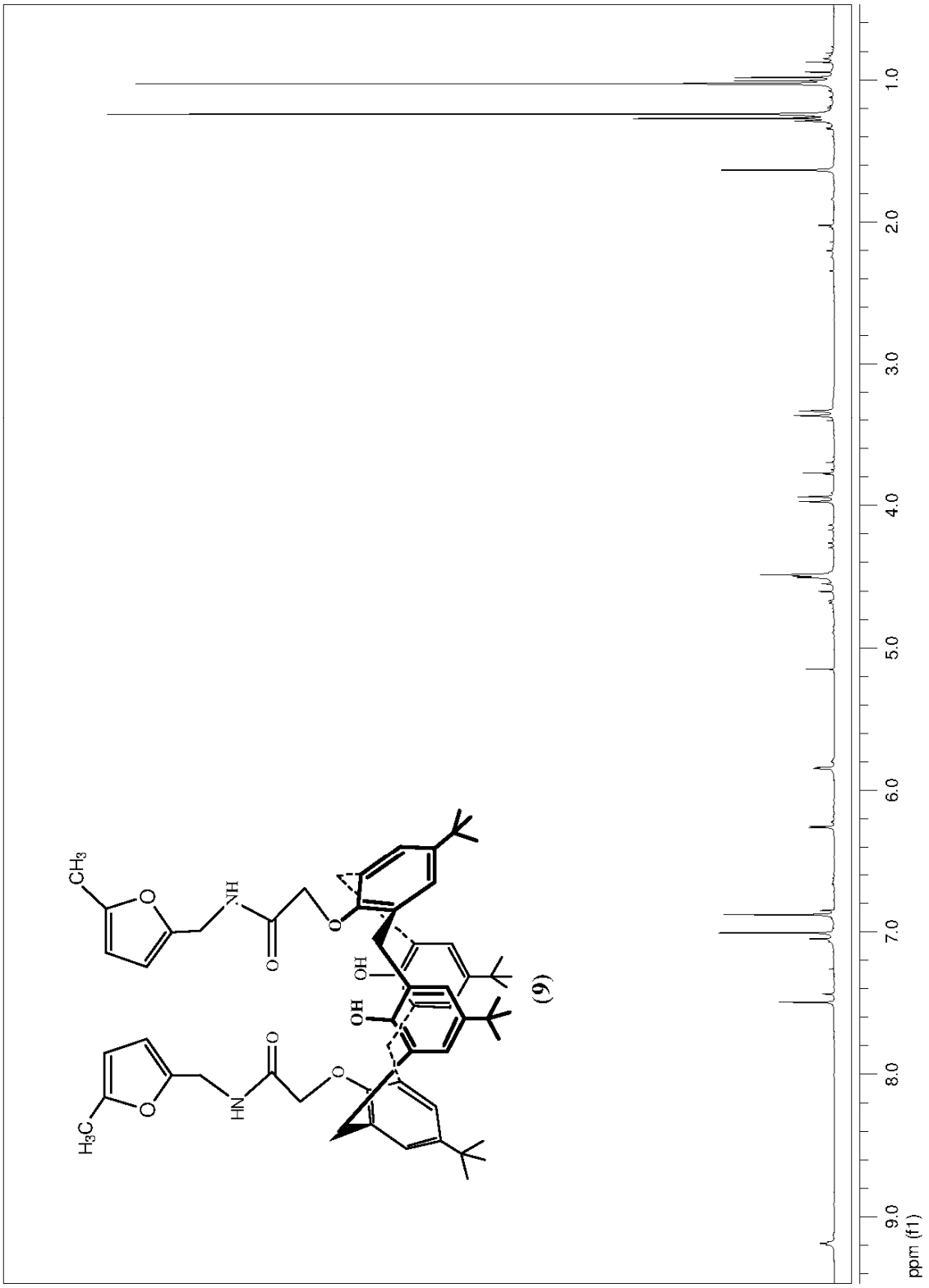
EK-1 7 Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



EK-2 8 Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



EK-3 9 Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şengül YİĞİTER
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ereğli 1983
Telefon : 05557663870

e-mail : sengulyigiter@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Mehmet Akif Ersoy Lisesi, Selçuklu, Konya	2002
Üniversite	:	S.Ü. Eğt.Fak. Kimya Öğr., Meram, Konya	2007
Yüksek Lisans	:	S.Ü. Fen Bil. Ens. Kimya A.B.D., Konya	2011

YABANCI DİL: İngilizce