ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Kaliks[4]arenin Yeni Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Katyonu Ekstraksiyonunda Kullanılması

Mevlüt BAYRAKCI

Selçuk Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Danışman: Yard. Doç. Dr. Şeref ERTUL
2007, sayfa : 80

Jüri: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Yard.Doç.Dr. Şeref ERTUL
Yard.Doç.Dr. Ahmet Okudan

Bu çalışma değişik fonksiyonel gruplar ihtiva eden *β*-ketoimin türevli kaliksaren bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerin faz transfer reaksiyonlarının incelenmesini içermektedir.

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

Sentez çalışmalarında, literatürde belirtilen metoda göre 5,11,17,23-tetra-*t*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**1**) sentezlendikten sonra, bu bileşiğin dialkilnitril türevi (**2**), susuz asetonun çözücü olarak kullanıldığı ortamda K_2CO_3 ve NaI beraberinde klorasetonitril ile etkileştirilerek sentezlendi. Daha sonra **2**'nolu bileşikteki nitril grupları BH_3.THF ile kuru THF ortamında etkileştirilerek

indirgendikten sonra elde edilen **3**'nolu bileşik asetilaseton türevleri ile reaksiyona sokularak *β*-ketoimin yapısındaki bileşik **4** ve **5** elde edildi.

Sentezlenen bu bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini incelemek amacıyla bazı alkali (Li^{+}, Na^{+}, K^{+} ve Cs^{+}) ve geçiş metal (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) pikrat çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, *β*-Ketoimin, Faz-transfer reaksiyonu, Schiff bazı

ABSTRACT

Master Thesis

The Synthesis of New Schiff Base of Calix[4]arene and
Using in Extraction of Metal Cation

Mevlüt BAYRAKCI

Selcuk University
Faculty of Science and Arts
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Şeref ERTUL
2007, page: 80

Jury: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Yard.Doç.Dr. Şeref ERTUL
Yard.Doç.Dr. Ahmet Okudan

The study comprises synthesis of calixarenes compounds with *β*-ketoimin derivative containing different functional groups and investigation of their phase-transfer reactions. The molecular structures of the synthesized compounds were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, ^{1}H NMR), elemental analysis.

In the synthetic work, the synthesis of 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene **1,** and its conversion to its dialkylnitrile derivative **2** by the treatment with chloroacetonitrile in dry acetone in the presence of K_2CO_3 and NaI was made according to the literature methods. After the reduction of nitrile groups of this synthesized compounds (**2**) with BH_3.THF in dry THF, compound **3** was obtained, which was sequentially reacted with acetylacetone derivatives to obtain compound **4** and **5** with *β*-ketoimin structure.

Liquid-liquid extraction studies were performed to investigate the ion transfer properties of these synthesized compounds with alkali (Li^{+}, Na^{+}, K^{+} ve Cs^{+}) and transition metal (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) picrate solutions.

Keywords: Calixarene, *β*-Ketoimin, Phase-transfer reaction, Schiff-base

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yard. Doç. Dr. Şeref ERTUL' un danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FBE 07201016 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendirip yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Şeref ERTUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana destek veren başta Arş. Gör. Özlem EDİZ olmak üzere tüm kimya bölümü araştırma görevlisi arkadaşlarıma sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmam boyunca benden manevi desteğini esirgemeyen çok değerli aileme, eşime ve güzel kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mevlüt BAYRAKCI

Konya - 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vi
1. GİRİŞ 1
1.1. KALİKSARENLER 1
1.2. p-t-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi 3
1.3. p-tert-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi 4
1.4. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması 6
1.5. Kaliks[n]arenlerin İsimlendirilmesi 10
1.6. Kaliksarenlerin Konformasyonları 11
1.7. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması 15
1.7.1 Kaliksarenlerin fenolik-OH üzerinden fonksiyonlandırılması 15
1.7.2 Kaliksarenlerin para-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması 16
2. KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI 23
2.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler 23
2.2. Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler 24
2.3. Enantiomerlerin Ayrılmasında Kaliksarenlerin Kullanılması 32
2.4. Sabit Faz Olarak Kromotoğrafide Kullanılması 33
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 35
4. DENEYSEL KISIM 49
4.1. Enstrümental Teknikler 49
4.2. Sentezler 49
4.2.1 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) 50
4.2.2 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-disiyanometoksi-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (2) 51
4.2.3 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-diaminoetoksi-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (3) 51
4.2.4 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-3-metil[(*β*-ketoimin)etoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (4) 52
4.2.5 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-3-klor[(*β*-ketoimin)etoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (5) 53
4.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları 54

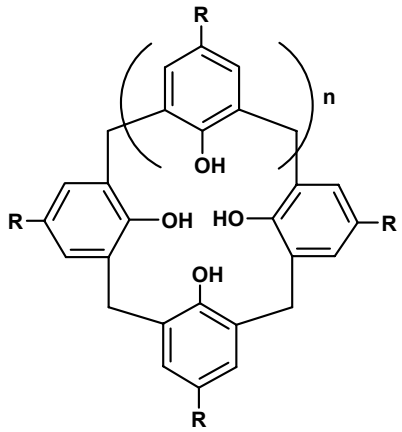
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 55
5.1. Kaliksaren Bazlı Bileşiklerin Sentezi 55
5.2. Faz-Transfer Çalışmaları 58
5.2.1 Metal katyonları ekstraksiyonu 58
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 61
7. KAYNAKLAR 62

1. GİRİŞ

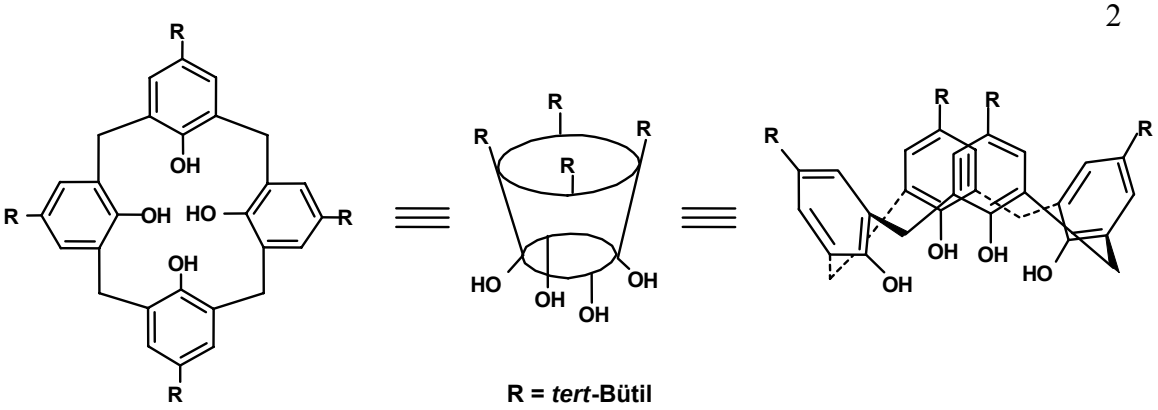
Çevre kirliliği oluşturan toksik katyon ve anyonların bulundukları ortamdan giderilmesi üzerine son yıllarda değişik metotlar geliştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan tekniklerden birisi de sıvı-sıvı ekstraksiyon metodudur. Bu çalışmalarda kullanılan ekstraktantlardan (konuk molekül) birisi de crown eterlerden sonra supramoleküler kimyada en iyi bilinen ve her geçen gün önemi artan "*kaliksarenler*"dir.

1.1. KALİKSARENLER

Kaliksarenler metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış olan fenolik birimlerin meydan getirmiş oldukları halkalı makrosiklik bileşiklerdir. Bu tür moleküllerin yapısı arkeolojik kazılardan çıkarılan sunak, tas, vazo, sepet veya saksı görünümündeki kaplara benzediği için *Calix* kelimesiyle adlandırılmıştır.

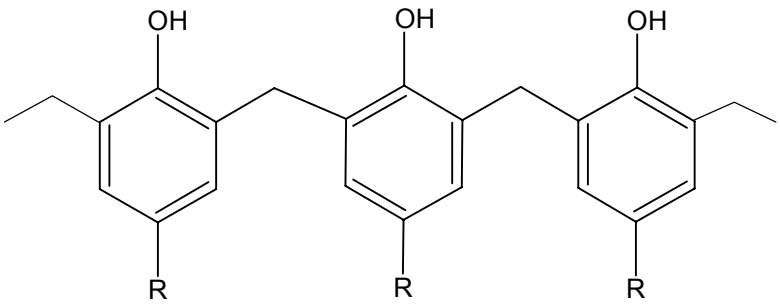


Şekil 1.1. Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması



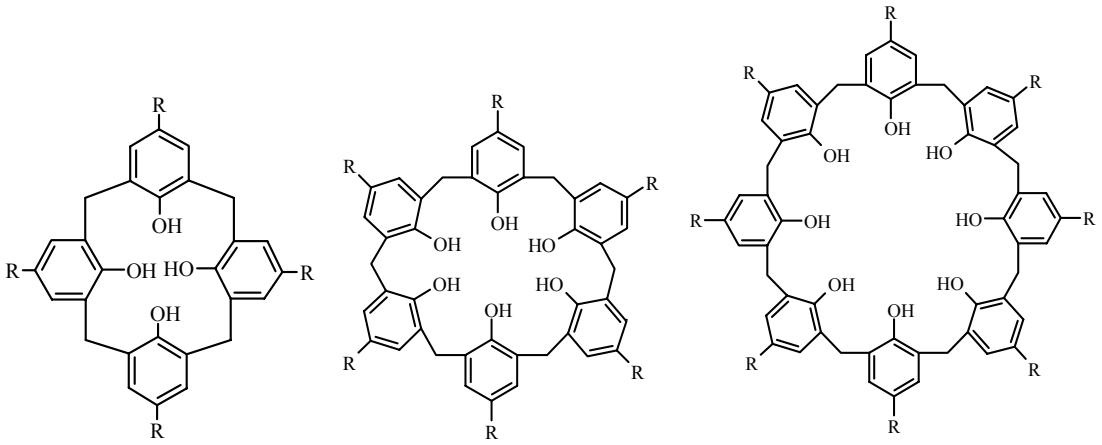
Şekil 1.2. *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Kaliksarenlerin oluşumu fenol-formaldehit reçineleriyle benzerlik göstermektedir. Aradaki tek fark, fenol formaldehit reçinelerinin polimer yapılı olmasına karşın, kaliksarenlerin daha küçük oligomerlerin halkalaşması şeklinde olmasıdır. Bu yüzden, öncelikle tarihsel gelişimi daha iyi anlayabilmek için fenol-formaldehit reçinelerinin oluşumuna bakalım. Fenol hidroksilinin orto konumları ile ve para konumuna formaldehidin saldırmasıyla buralarda metilen köprüleri oluşmakta ve ikinci bir fenol molekülü bu bölgelerden bağlanmaktadır. Bu türden bileşiklerin ilk ciddi sentezini 1872'de Adolf von Bäyer yapmış (Gusche 1989), sulu formaldehit ile fenolü ısıtarak oldukça sert, reçinemsi ve kristal olmayan bir ürün elde etmiştir, daha sonra Leo Bäkeland bu işi ticari anlamda oldukça geliştirmiştir. Daha sonra, kendi adına "Bakalit" adı verilen reçineyi bulmuştur. Bakalit ve benzeri maddeler kuvvetli plastik özelliğinde ve yalıtkan olduğundan özellikle elektrikli cihazlarda 1970'li yıllara kadar ihtiyacı başarıyla karşılamıştır. Bakalit gibi düzensiz polimerler yerine daha çizgisel (lineer) polimerlerin yapılması, fenol birimlerinin para mevkiinde sübstitüent bulunmasıyla mümkün olmuştur. Böylece yalnızca orto konumları serbest kalacağından "tespih tanesi" gibi bir dizilmiş bileşikler elde edilmesi mümkün olmuştur.



Şekil 1.3. Lineer olarak sıralanmış polimer yapısı.

Alois Zinke'nin 1942 yılında yaptığı araştırmaların ürünü olan bu tür bileşiklerde kullanılan sübstitüentler alkil, Bu_t, izobutil, sikloheksil, fenil, benzil gibi sübstitüentlerdir. Erich Zeigler 1944 de *p*-ter-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamda kondensasyon ürünü olan bir halkasal tetramerik yapı önermiştir (Zinke 1944). 1970'lerde C.David Gutsche öncülüğünde yapılan çalışmada ise, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilgili artmaya başlamıştır (Gutsche 1981). Daha sonra Gutsche ve ark. *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondensasyonu sonucunda siklik tetramer, hekzamer ve oktameri ayrı ayrı saf olarak, yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır (Gutsche 1990). (Şekil 1.1) Siklik pentamer ve heptameri de saf olarak fakat oldukça düşük verimlerle elde edebilmiştir (Stewart ve Gutsche, 1993). Ayrıca 9-20 aromatik halka taşıyan kaliksarenlerde elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Stewart 1997).

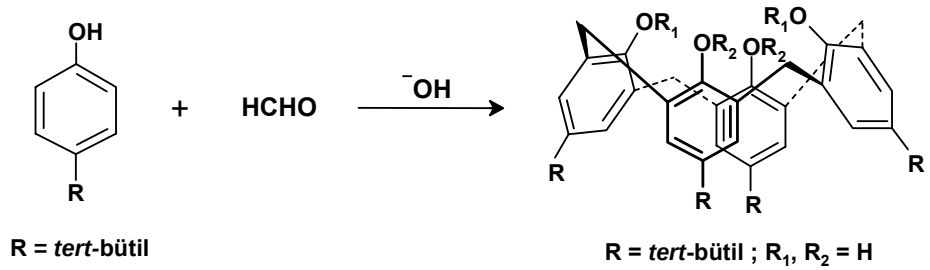


Şekil 1.4. *p*-allkil-kaliks[n]aren Türevleri

1.2. p-t-Bütilkaliks[n]arenlerin Sentezi

Kaliks[n]arenler konuk (host) moleküller olup, konuk-konak (host-guest) kimyasının önemli bir sınıfını teşkil etmektedir. Literatürde daha çok halkalı tetramer (Gutsche ve Iqbal 1990), hekzamer (Gutsche 1990) ve oktamer (Munch ve Gutsche 1990)

şeklindeki kaliks[n]aren ve türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır, çünkü bu tür kaliksarenler kolay, yüksek verimle ve tek basamakta sentezlenebilmektedir.



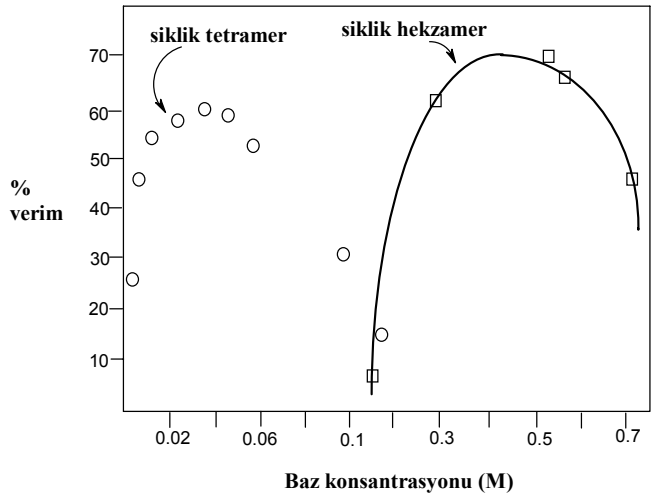
Şekil 1.5. Kaliks [4] aren Sentezi

p-t-Bütilkaliks[4]arenlerin sentez metodu: Bunun için *p-t*-bütilfenol, %37'lik formaldehit ve fenole göre 0.045 eşdeğer oranında sodyum hidroksitten oluşan karışım 110-120^{o}C da 2 saat ısıtıldıktan sonra, oluşan koyu, jelimsi ürün içerisine difenil eter ilave edilerek 2 saat daha karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra soğutulan reaksiyon karışımı üzerine etil asetat ilave edilir ve ilk saflaştırma işlemi gerçekleştirilir. Oluşan çökelti süzülür ve sonra da toluenden kristallendirilerek %50 verimle parlak, beyaz ürün elde edilir. Oluşan rombik kristallerin erime noktası 342-344^{o}C dur.

1.3. p-tert-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi

Şekil 1.6' de görüldüğü gibi kaliksarenlerin sentezinde baz miktarı oldukça önem taşımaktadır. Kaliks[4]arenin sentezinde baz miktarı optimum miktarda kullanılmalıdır. Baz miktarı 0,03 ile 0,04 arasında eşdeğer miktarda kullanılırsa ürünün maksimum miktarda olduğu görülür. Bazın bu konsantrasyonlarının dışında kalan her iki bölgede ise, ürün miktarında düşme gözlenir. Ürünün maksimum olduğu bu noktadaki bazın eşdeğer miktarından biraz daha fazla baz ilavesi, siklik tetramerin miktarını düşürür hatta en sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Daha fazla baz ilavesinde ürünün siklik tetramer değil siklik hekzamere dönüştüğü görülür. Bu nedenle sentezlenecek olan oligomer için baz uygun miktarda seçilmelidir. Siklik oktamer ve tetramerin eldesi için katalitik miktarda baz kullanımı tercih edilir. Siklik

hekzamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanılmalıdır (Gutsche 1981, 1984, Dhawan 1987).



Şekil 1.6. *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

Tetramer, hekzamer ve oktamerin sentezinde kullanılan bazın miktarı önemli olduğu kadar bazın türü de önemlidir. Bu yüzden tetramer, hekzamer ve oktamerin sentezi için farklı alkali metal hidroksitleri kullanılmıştır. Bir siklik hekzamer olan *p-tert*-bütilkaliks[6]aren'in RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "template etki" nin bir sonucudur. Bu, kaliksarenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8°A, siklik hekzamerde 2,0-2,9°A, siklik oktamerde ise 4,5°A 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.

Tablo 1.1 Alkali metal hidroksitlerinin kaliksaren verimi üzerine etkisi

Alkali hidroksit	Katyon çapı (^{o}A)	Hekzamer(%)
LiOH	1.36	-
NaOH	1.94	-
KOH	2.66	56
RbOH	2.94	70
CsOH	3.34	40

Kaliksarenlerin sentezine bazı reaksiyon faktörleri etki etmektedir. Bu faktörler;

Çözücü: Kaliksarenlerin oluşumunda apolar çözücüler (ksilen, difenil eter) tercih edilir.

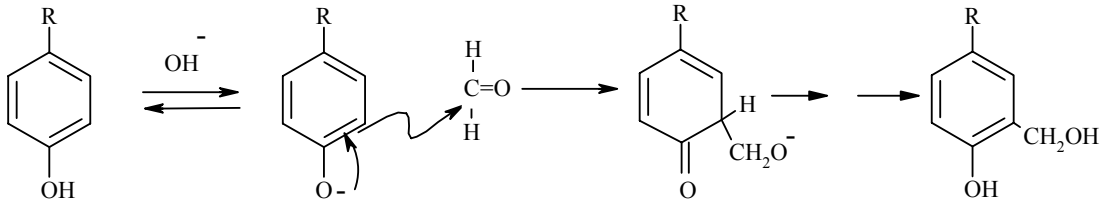
Sıcaklık: Kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenin sentezinde ılıman şartlar gerekirken, kaliks[4]aren için yüksek sıcaklık gerekmektedir.

Baz konsantrasyonu: Kaliks[4]aren ve kaliks[8]arenin elde edilmesinde kullanılan baz katalitik miktarda alınırken, kaliks[6]aren için stokiyometrik oranda alınmalıdır.

Katyon çapı: Kaliks[4]aren ve kaliks[8]aren elde etmek için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, kaliks[6]aren için ise büyük çaplı (KOH, RbOH, CsOH) katyonlar kullanılmalıdır.

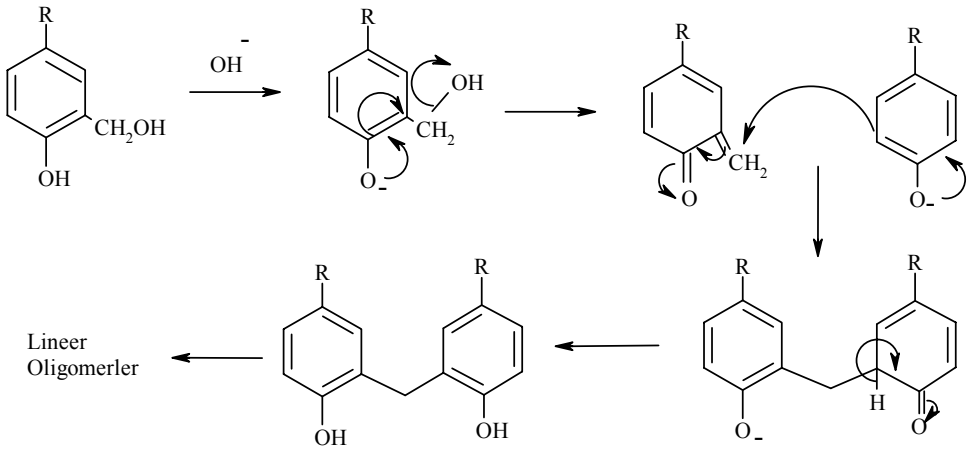
1.4. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

Fenol- formaldehit oligomeri olan kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması şu şekildedir: İlk aşama bazın etkisiyle nükleofilik olarak rol oynayan fenoksit iyonunun oluşmasıdır. Etkin hale gelen bu nükleofil formaldehitin karbonil karbonu ile reaksiyona girmektedir.

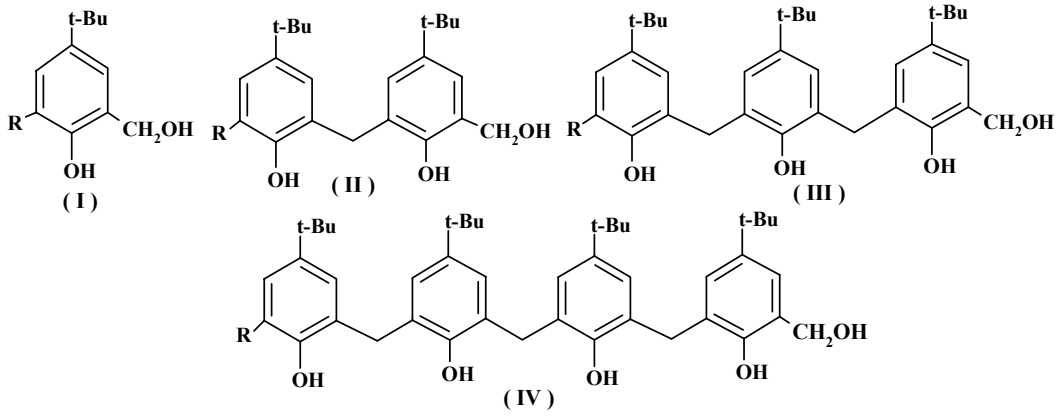


Şekil 1.7a Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

Daha sonra oluşan hidroksimetilfenoller o-kinon metit ara ürünlerine dönüşür ve fenolat iyonu ile reaksiyona girerek diarilmetil bileşiklerini meydana getirir.

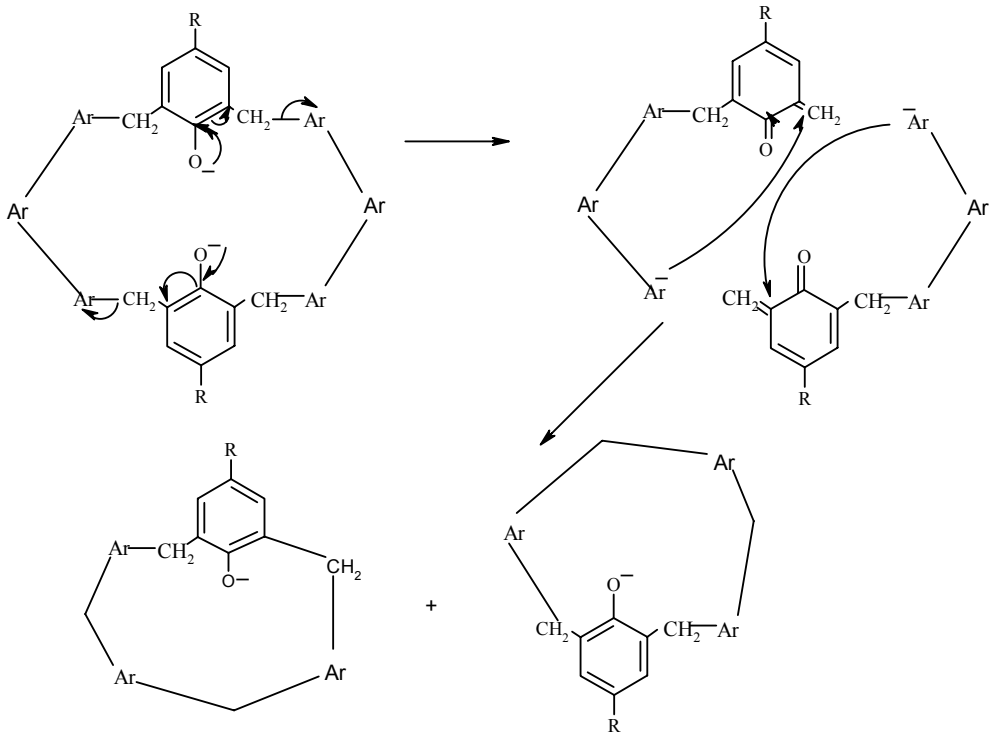


Şekil 1.7b Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması



Şekil 1.7c Ön ürünün (precursor) bileşimleri

Oluşan dimerik yapı reaksiyonun devam etmesiyle önce trimere, daha sonra ise tetramere dönüşmektedir (Şekil 1.7c). Oluşan *p-tert*-Bütilkaliks[8]aren veya *p-tert*-bütilkaliks[6]aren'in %75 kadarı yüksek verimlerde *p-tert*-bütilkaliks[4]arene dönüştüğü görülmüştür (Gutsche 1986, Dhawan 1987). Isı ve baz etkisiyle bu proses, Gutsche tarafından "Molecular Mitosis" olarak karakterize edilmiştir.

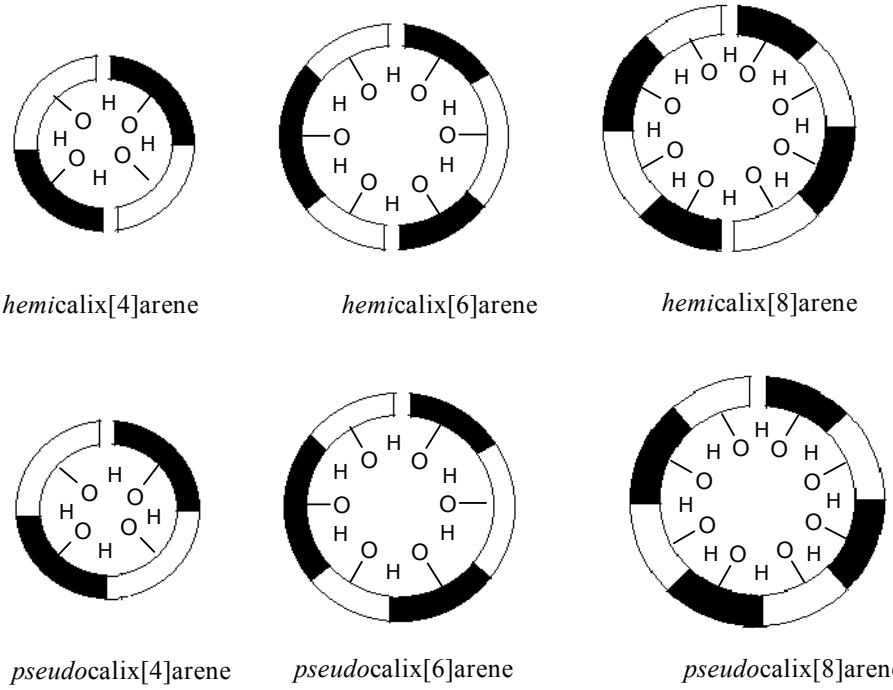


Şekil 1.8. Kaliks[8]arenin kaliks[4]arene dönüşümü: "Molekuler Mitosis"

Gutsche, Şekil 1.8'de anlatıldığı gibi siklik oktamerin oluştuğunu ve daha sonra da bu bileşiğin bir çift siklik tetramere dönüştüğünü iddia etmiştir. Her ne kadar burada bazı kanıtlar olsa da dönüşüm, daha küçük moleküllerden büyük moleküllere de olabilir. Bunun kuvvetli delilleri vardır. Bu sebeple "Kimyasal Mitosis Deneyi" nin temelinde siklik tetramerin oluşumu sırasında siklik oktamerin zorunlu bir araürün olduğu varsayılır. Bu dönüşümler, hem siklik hem de lineer oligomerlerdeki hidrojen bağı göz önünde bulundurularak açıklanılabilir.

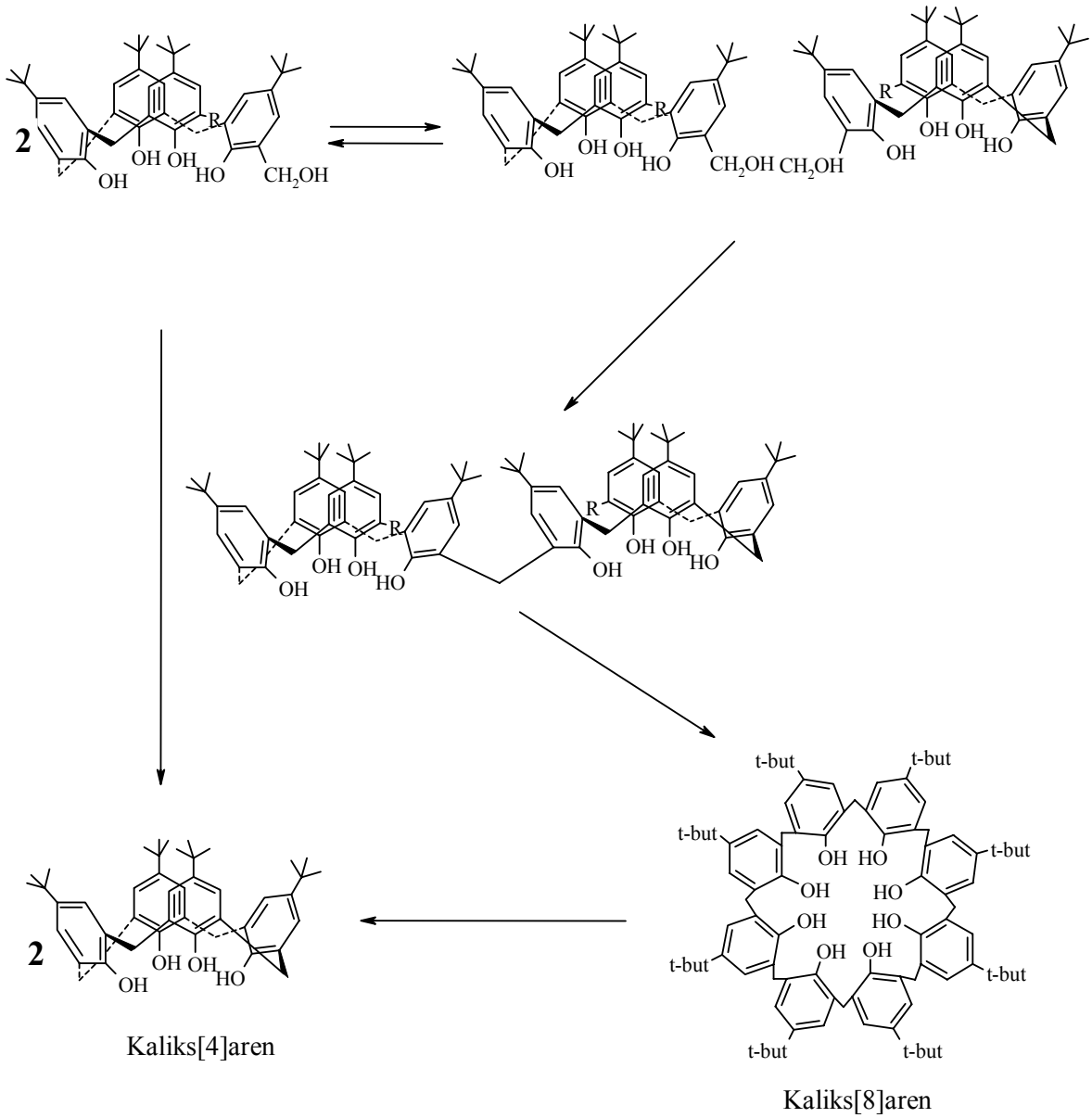
Molekül içi hidrojen bağı, lineer oligomerlerin konformasyonunun sabitleşmesinde önemli bir rol oynar. Lineer tetramerin siklik tetramere dönüşmesi bir konformasyonel ters dönüşüm ile olur. Bunun için molekülün merkezinden geçen

eksen etrafında bir dönme olmalıdır. Hilal şeklindeki bu ürün türleri "Pseudokaliksaren" olarak isimlendirilmiştir (Dhawan 1983) (Şekil 1.9). Burada zig-zag konfomasyonu tutulan bir çift lineer tetramerlerin moleküller arası etkileşme enerjisinin daha düşük olduğu düşünülmektedir (Dhawan 1987). Oluşan türler ise "Hemikaliksaren" olarak isimlendirilmiştir (Dhawan 1983).



Şekil.1.9. Hemikaliksaren ve Pseudokaliksaren'lerin şematik göstermesi

Hemikaliks[8]arenin kararlılığını artıran faktör etkili dairesel bir biçimde hidrojen bağı oluşturabilmesidir. Buna göre siklik tetramer oluşum prosesi Şekil 1.9'de anlatıldığı şekilde tasarlanmıştır.

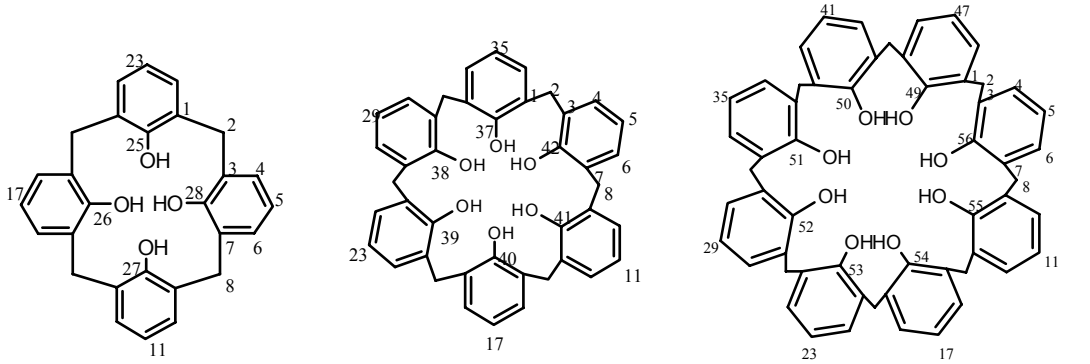


Şekil 1.9. Lineer tetramerin kaliks[8]arene ve daha sonra kaliks[4]arene dönüşümü

1.5. Kaliks[n]arenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, aralarında metilen gruplarının bağlı olduğu halkalı yapıdaki oligomerlerdir. Kaliksarenlerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesi çok uzun olduğundan (örneğin; halkalı tetramerin isimlendirilmesi:

"Pentacyclo[19.3.1.^{3,7}1.^{9,13}1.^{15,19}1]octacosa-1-(25),3,5,7-(28),9,11, 13-(27), 15,17,19-(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetrol" şeklindedir) Gutsche daha kısa ve kolay ifade edilebilen "kaliksarene / kaliks[n]arene" şeklinde isimlendirmiştir (Gutsche 1989). Kaliks[n]aren terimi; "*kaliks*" yunanca taç, "*aren*" organik kimyada aromatik halka, köşeli parantez içerisindeki "*n*" ise fenolik birimlerin sayısını ifade etmektedir (Gutsche 1978). Sübstitüe kaliksarenlerin isimlendirilmesinde numaralandırma sistemi uygulanır. Eğer sübstitüe gruplar (-alkil) aynı ise kısaca *p*-alkil-kaliks[n]aren şeklinde de isimlendirilebilir (Şekil 1.10).



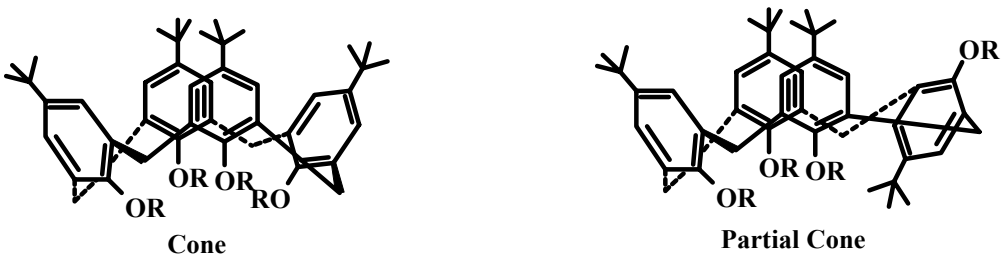
25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene

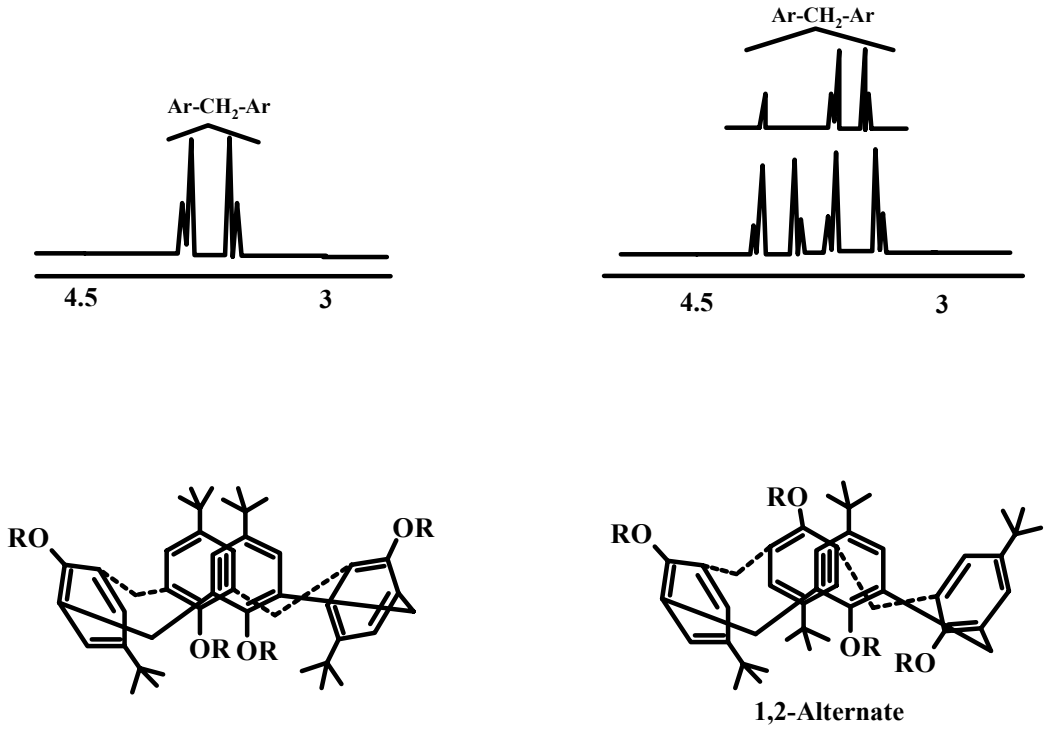
37,38,39,40,41,42-hexahydrox calix[6]arene

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

Şekil 1.10. Farklı kaliksarenlerin isimlendirilmesi

1.6. Kaliksarenlerin Konformasyonları





Şekil 1.11. *p-t*-Bütilkaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonları ve ^{1}H NMR spektrumları

Substitue olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Bu konformasyonlar aril halkalarının aşağı ve yukarı yönlenmesinden dolayı gerçekleşmektedir. Kaliks[4]arenin 4 farklı konformasyonu vardır. Bunlar "koni", "kısmi koni" , "1-2 karşılıklı" , "1-3 karşılıklı" olarak adlandırılır. Bir Kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin köprü Ar-CH_2 –Ar protonlarının ^{1}H-NMR spektrumlarına bakılarak ayırt edilebilir. (Çizelge 1.1.)

Çizelge 1.1 Kaliks[4]aren'in Ar-CH_2-Ar protanlarının ^{1}H NMR spektrumları

Konformasyon	**Ar-CH_2-Ar protonları**
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

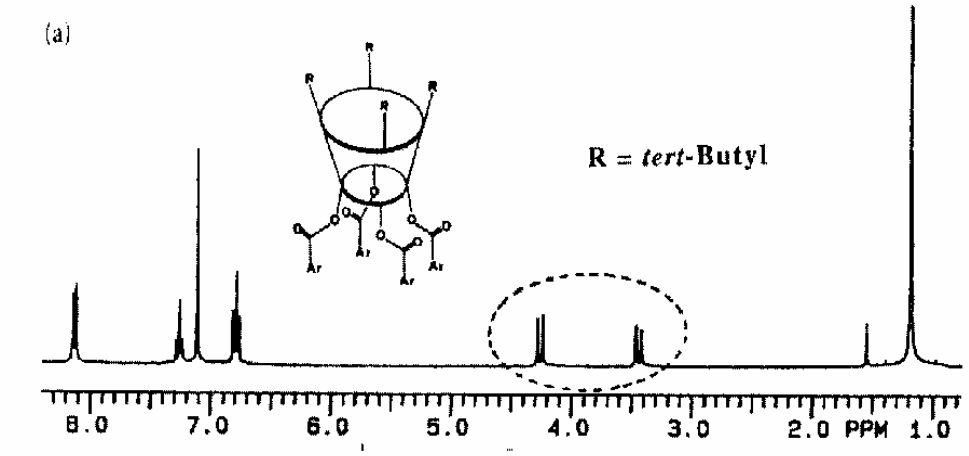
Genellikle sübstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Burada konformasyonel ara dönüşümün azaltılması için başlıca iki yol vardır (Gutsche 1989).

a) Fenolik-O'den ve *p*-pozisyonundan büyük hacimli gruplar bağlamak
b) Her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak (Takeshita 1995).

Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızına sübstitüentlerin yanı sıra çözücüler de etki etmektedir. Kloroform, toluen, brombenzen ve karbondisülfür gibi çözücüler konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bu da çözücünün kaliksarenlerle (endokaliks) kompleks oluşturduğunu gösterir. Aseton ve asetonitril gibi çözücülerin bilhassa piridinin molekül içi hidrojen bağlarını bozması sebebiyle konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir (Gutsche 1981).

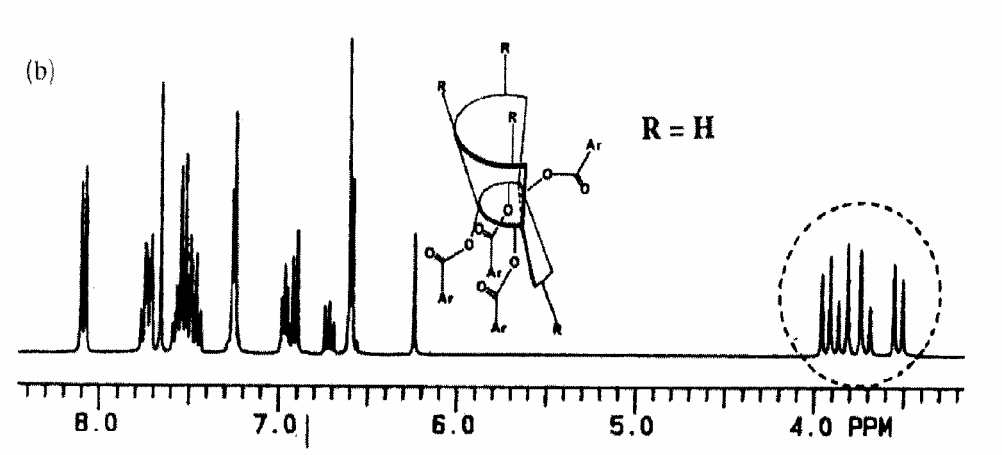
Aromatik halka arasındaki metilen hidrojenleri yüksek sıcaklıklarda singlet pik verirken düşük sıcaklıklarda bir çift dublet verir. Bu durum kaliks[4]arenlerin sıcaklık değişmesiyle konformasyonlarının değiştiğini göstermektedir. (Gutsche 1989).

Örneğin oda sıcaklığında *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ^{1}H NMR spektrumuna (Şekil 1.12) baktığımızda metilen protonlarının bir çift dublet verdiğini görürüz. Bu spektrum *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın koni konformasyonunda olduğunu gösterir.

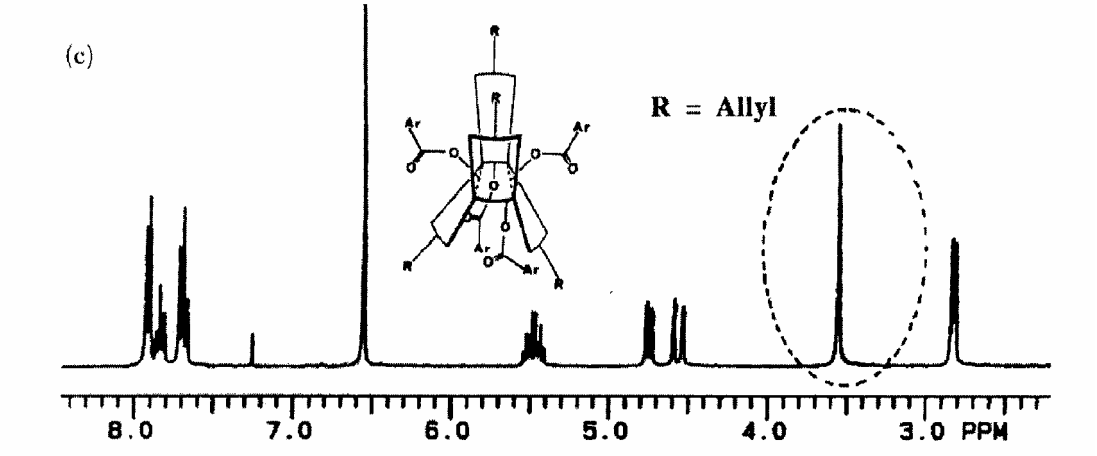


Şekil 1.12. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ^{1}H NMR spektrumu

Şekil 1.13 ve Şekil 1.14 sırasıyla kısmi koni ve 1,3- karşılıklı konformasyona sahip kaliks[4]aren tetrabenzoat ile *p*-allilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ^{1}H NMR spektrumlarını gösterir. Kaliks[4]aren tetrabenzoat bileşiğindeki metilen protonlarının iki çift dublet vermesi bileşiğin kısmi koni konformasyonunda olduğunu gösterir. *p*-allilkaliks[4]aren tetrabenzoat bileşiğinde ise metilen protonlarının bir singlet vermesi onun 1,3-karşılıklı konformasyonda olduğunu ifade eder.



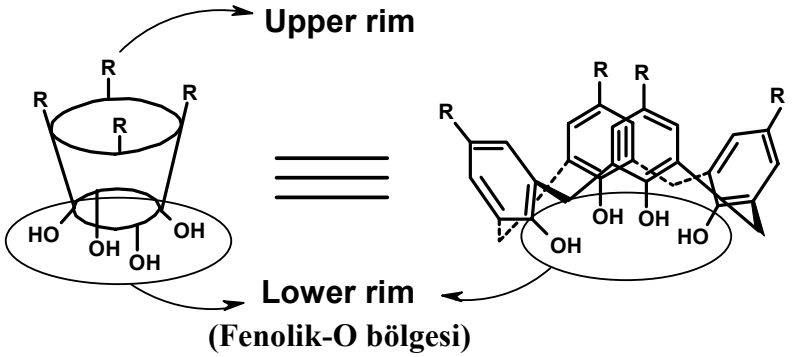
Şekil 1.13. Kaliks[4]aren tetrabenzoatın ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 1.14. *p*-allilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ^{1}H NMR spektrumu

1.7. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin halkalı yapıdaki crown eterlere ve siklodektrinlere göre sentezlerde çok fazla tercih edilmesinin nedeni kolaylıkla türevlendirilebilmesidir.

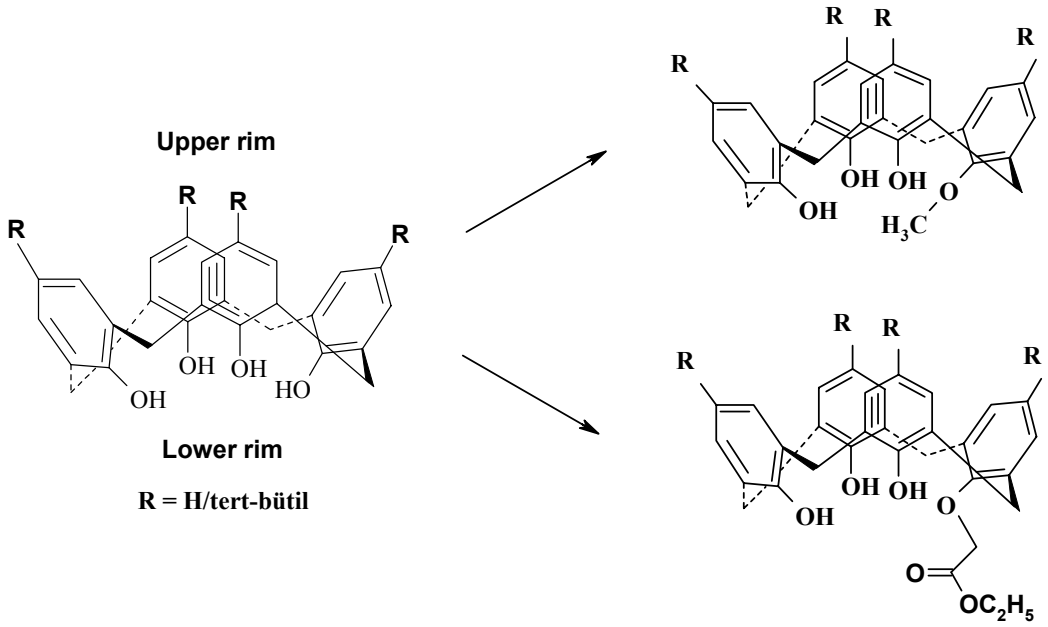


Şekil 1.15. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin çözünürlüklerinin sınırlı olmasından dolayı, istenilen amaca yönelik kaliksarenler elde etmek için, kaliksarenlerin upper rim (fenil halkasının *para* konumundan) veya lower rim (fenolik oksijen) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi gerekmektedir (Şekil 1.15)

1.7.1 Kaliksarenlerin fenolik-OH üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarından (lower rim) modifikasyona uğratılması eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile oluşturulur (Yilmaz 1999, Ting 1990, Cameron 1995). Seçimli fenolik-O'den modifikasyonu, değişik vasıta ve şartların seçilmesiyle başarılabilmiştir. Örneğin kaliksarenlerin mono eter veya ester türevleri CH_3CN çözücü ortamında K_2CO_3 veya DMF çözücü ortamında CsF gibi zayıf bazlar ve uygun reaktifler kullanılarak oluşturulur (Reinhoudt 1991) (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Monofonksiyonlu kaliks[4]arenler

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).

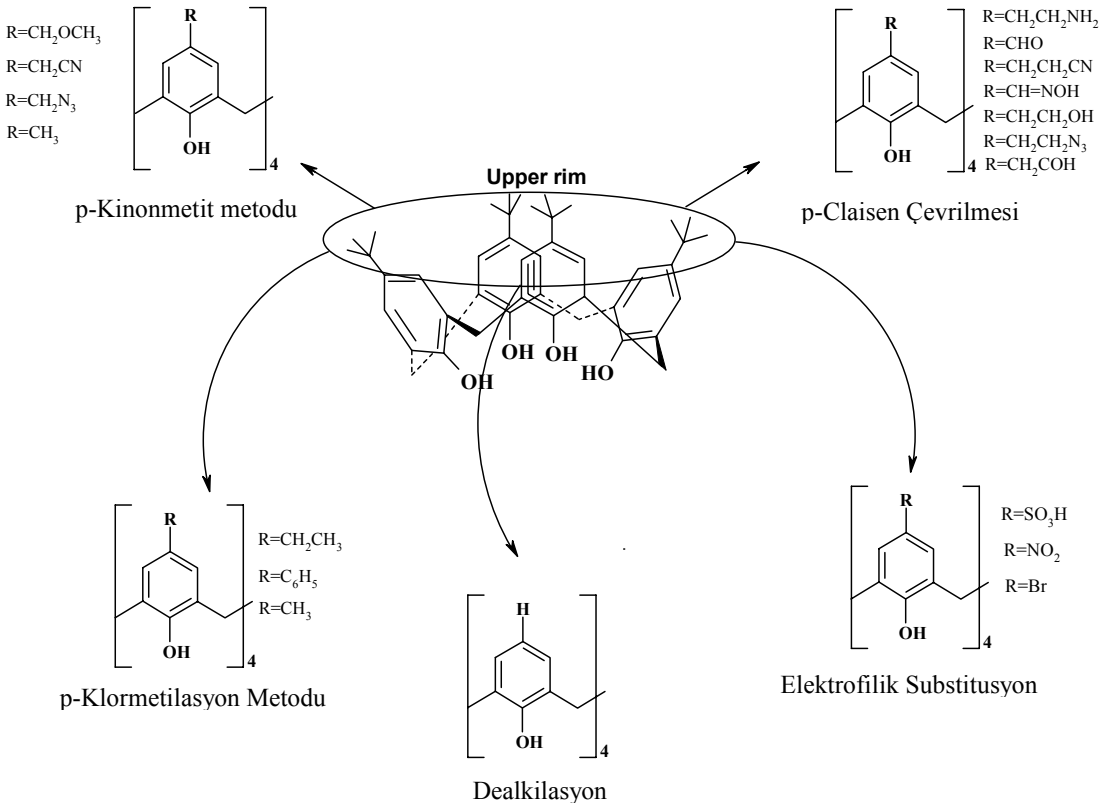
1.7.2 Kaliksarenlerin para-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

Kaliksarenin fenil halkalarına bağlı *tert*-bütil gruplarının $AlCl_3$/toluen ortamında kolayca giderilmesi (dealkilasyonu), kaliksarenlerin fenolik grupların *p*-pozisyonuna birçok fonksiyonel grubun bağlanmasına da imkan sağlar. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırma çalışmalarının çoğu bromlama (Gutsche 1985, Hamada 1990), iyotlama (Arduini 1990), nitrolama

(Verboom 1992), sülfolama (Gutsche 1985, Shinkai 1986), klorsülfolama (Morzherin 1993), klormetilleme (Almi 1989, Nagasaki 1993), açilleme (Gutsche 1986), diazolama (Shinkai 1989, Deligöz 2002) ve formülasyon (Arduini 1991) gibi elektrofilik "*kinon-metit*" tipi substitüsyon reaksiyonlarıdır. Gutsche ve Nam (1988) tarafından önerilen bu metot, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaternizasyon ve düşünülen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile *p-tert*-tetrakis(siyanometil)kaliksarenin reaksiyonudur.

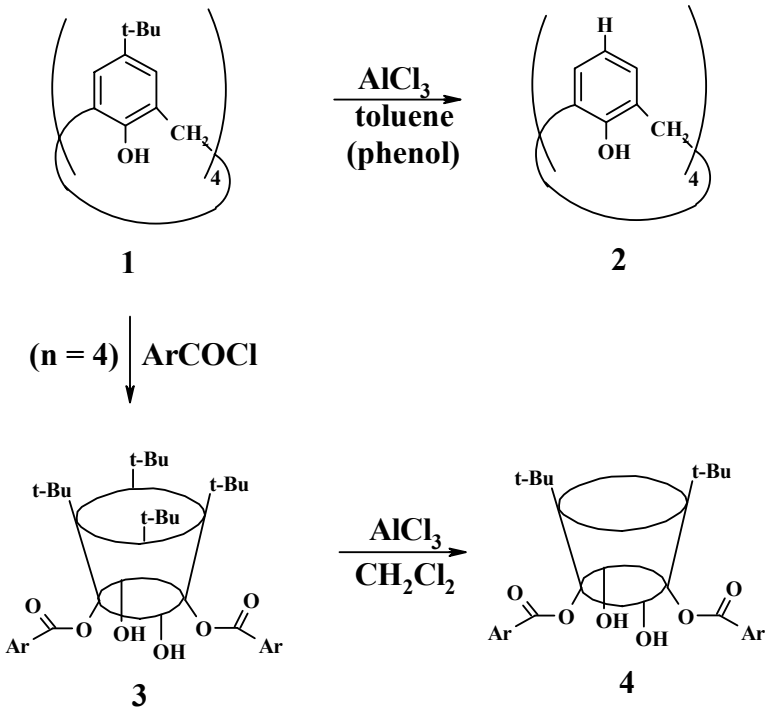
Kaliks[4]arenin allil eterlerinin *p*-Clasien çevrilmesi metodu ise, fenolik grupların *p*-pozisyonuna fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir metottur (Gutsche 1985).

Kaliksarenin belirli pozisyonları için kontrollü substitüsyon yapmak mümkündür. Nitrolama, formilasyon (Vanloon 1992), iyotlama (Timmerman 1994) ve aminometilleme (Alam 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca *o*-alkilli, *o*-açilli kaliksarenlerin *tert*-bütil grupları seçimli olarak giderilmiş ve daha sonrada para pozisyonlarından seçimli olarak fonksiyonlandırılabilmiştir (See 1991, Kanamathareddy 1995, Sharma 1996). Ayrıca fenolik grupların *p*-pozisyonunda (upper rim) pozisyonunda iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunduran kaliksarenlerin sentezi için birtakım metotlar geliştirilmiştir (Gutsche 1989, Böhmer 1995, Gutsche 1995) (Şekil 1.17).



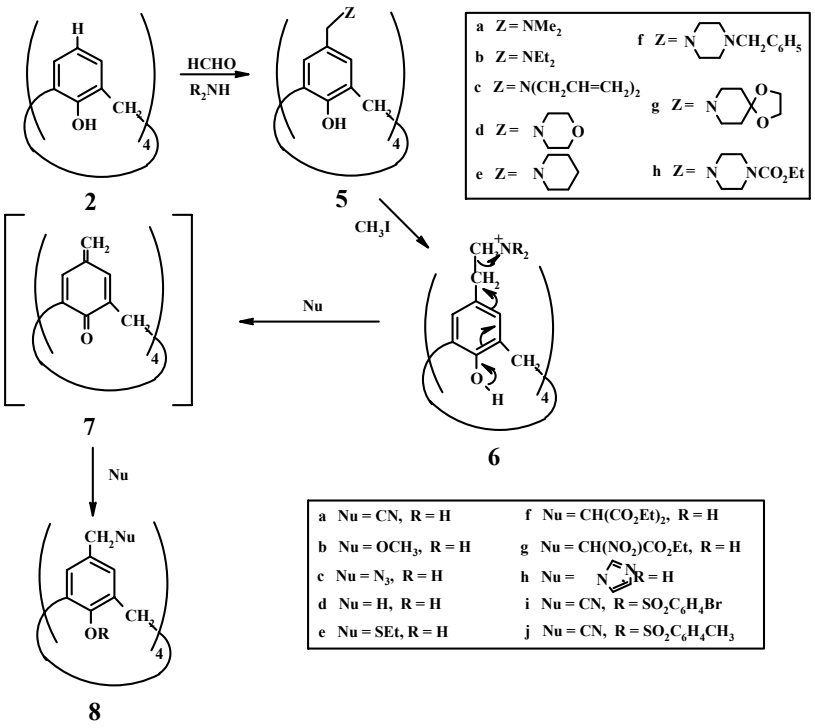
Şekil 1.17. Kaliksarenlerin *p*-konumundan (upper rim) fonksiyonlandırılması

Fenil halkalarına bağlı *p*-*tert*-bütil gruplarının susuz $AlCl_3$/toluen ortamında kolayca giderilmesi (dealkilasyonu), kaliksarenlerin *p*-pozisyonuna (upper rim) bir çok fonksiyonel grubun bağlanmasına da olanak sağlar (Şekil 1.18). Başka bir metot ise, o-alkilli veya o-açilli kaliksarenlerin *tert*-bütil gruplarının seçimli olarak giderilmesi ve daha sonra da para pozisyonundan seçimli olarak fonksiyonlandırılmasıdır (See 1991, Kanamathareddy 1995, Sharma 1996). Ayrıca *p*-pozisyonunda (upper rim) iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunduran kaliksarenlerin sentezi için bir takım metotlar geliştirilmiştir (Gutsche 1989, Böhmer 1995).



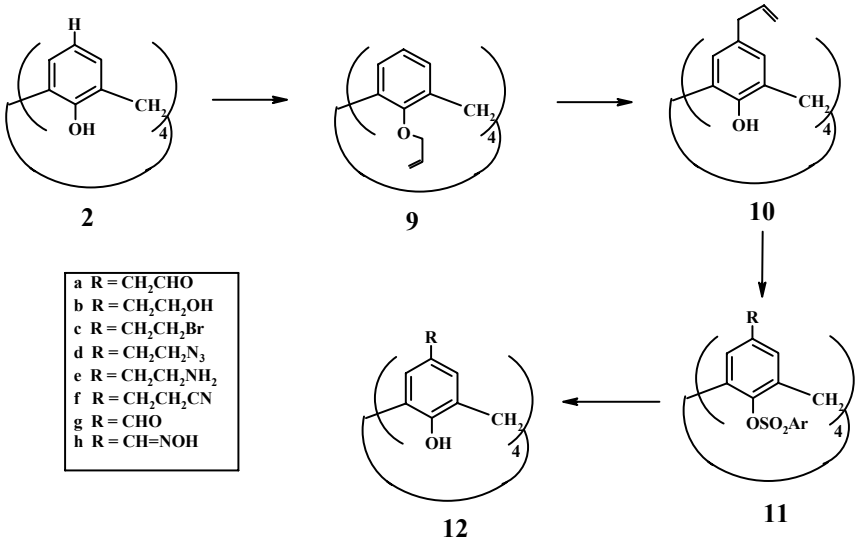
Şekil 1.18 *p-tert*-bütil gruplarının giderilmesi (Dealkilasyonu)

Beklendiği gibi kalikserenler üzerine yapılan reaksiyonlar elektrofilik "kinon-metit" tipi substitüsyon reaksiyonlardır. Gutsche ve Nam (1988) tarafından önerilen bu metot, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaternizasyon ve düşünülen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile p-tert-tetrakis(siyanometil)kaliksarenin reaksiyonudur. Burada örneğin, siyano grupları kuaterner amonyum grubu ile yer değiştirir, daha sonra amino gruplarına indirgenebilir veya karboksilik gruplarına hidroliz edilebilir (Şekil 1.19).



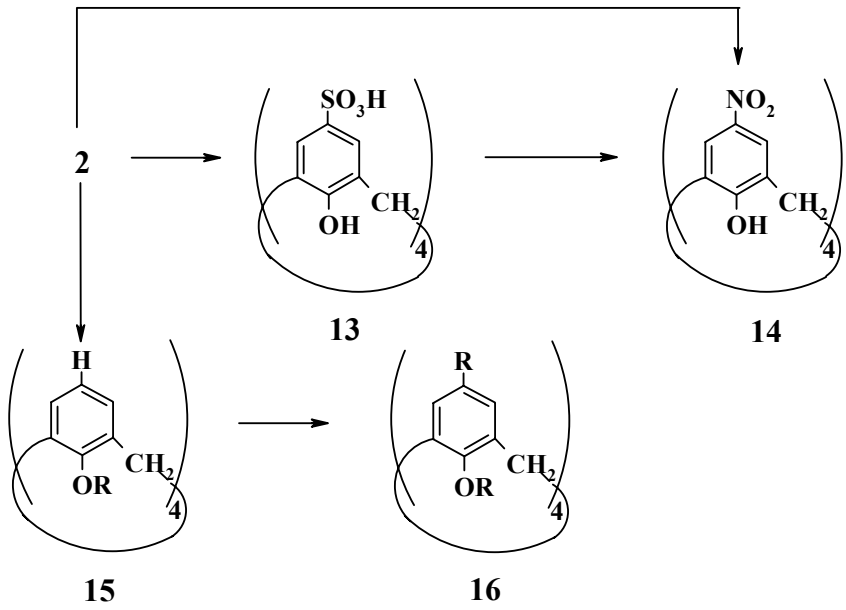
Şekil 1.19 Elektrofilik "*kinon-metit"* tipi substitüsyon reaksiyonları

Kaliks[4]arenin allil eterlerinin *p*-Clasien çevrilmesi metodu, fenolik-O'den para pozisyonlarına fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir metottur (Gutsche 1985). Sadece belirli pozisyonlar için kontrollu substitüsyon yapmak mümkündür (Şekil 1.20).



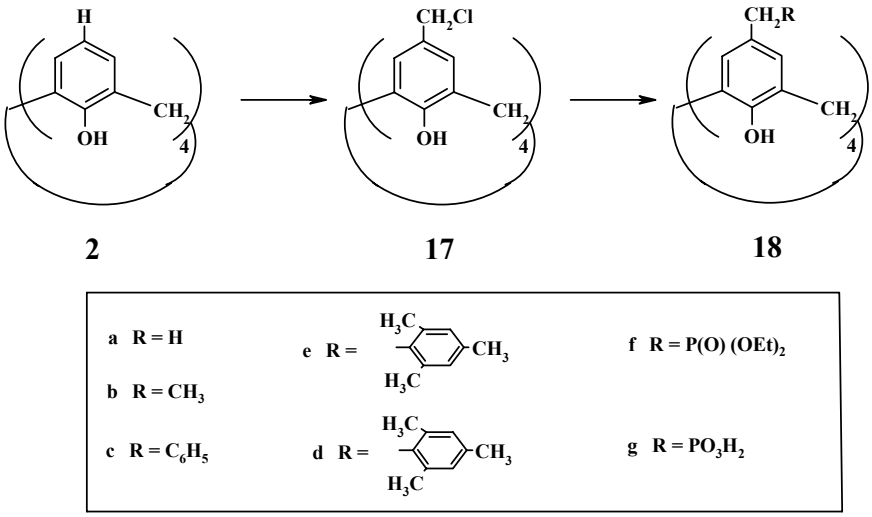
Şekil 1.20 Kaliks[4]arenin allil eterlerinin "*p*-Clasien çevrilmesi" metodu

Nitrolama, (Loon 1992, Verboom 1992), bromlama, (Gutsche 1985, Hamada 1990) iyotlama, (Arduini 1990, Timmerman 1994), sülfolama (Gutsche 1985, Shinkai 1986), klor sulfolama, (Morzherin 1993), klor metilleme , (Almi 1989, Nagasaki 1993) açilleme, (Gutsche1986) diazolama (Shinkai 1989, Deligöz 2002) ve formilasyon, (Arduini 1991), ve aminometilleme (Alam 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.21).



Şekil 1.21

p-Klormetilasyon metodu ise kaliksaren kimyasında farklı bir boyuta sahiptir ve bu metodla sadece belirli pozisyonlar için kontrollü kısmi substitüsyon yapmak mümkündür (Şekil 1.22).

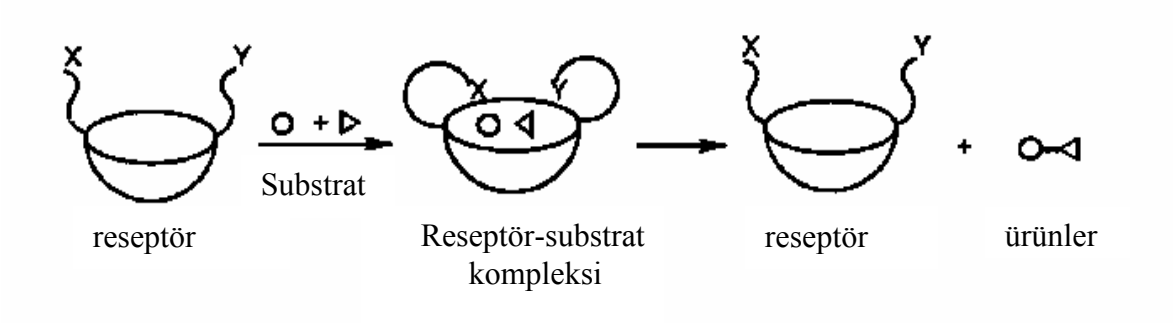

H
CH2
OH
4
CH2Cl
CH2R
2
17
18
a R = H
b R = CH3
c R = C6H5
e R =
H3C
CH3
d R =
f R = P(O) (OEt)2
g R = PO3H2

Şekil 1.22

2. KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI

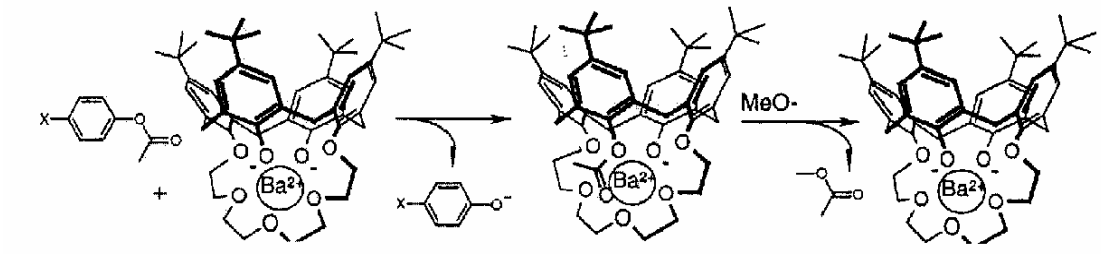
2.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler

Uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması kaliksarenlere, potansiyel enzim-mimik veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir fikri, Gutsche tarafından 1970'lerde ileriye sürülmüştür (Gutsche 1983). Enzim-mimik yapısının temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 2.1) (Breslow 1995).



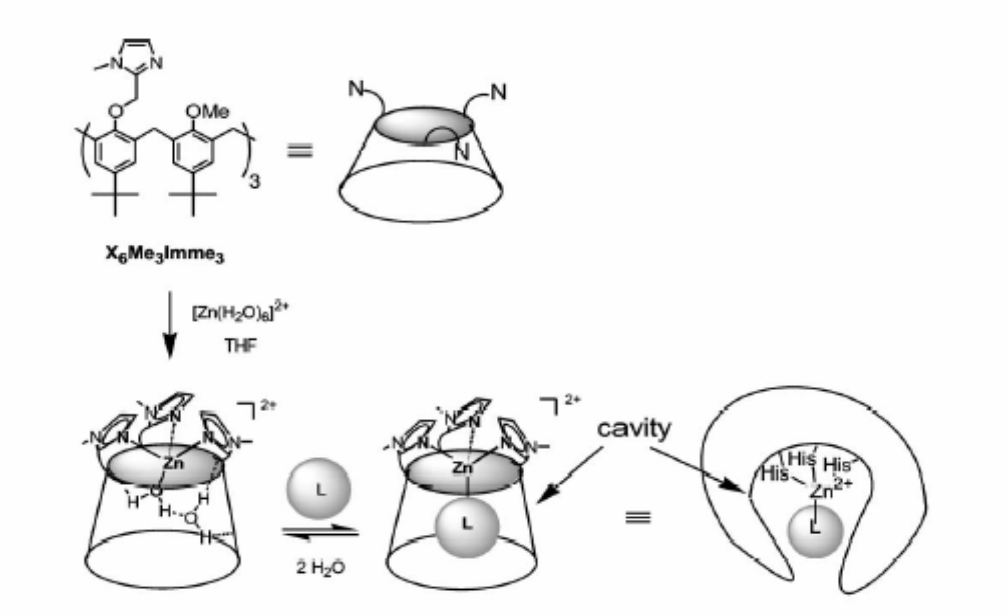
Şekil 2.1. Fonksiyonlaştırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Cacciapaglia ve ark. (1992) *p*-nitrofenil asetatın metanolizi reaksiyonunda *p-tert*-bütilkaliks[4]aren-crown-5'in Ba^{II} kompleksini etkili bir transaçilaz katalizör olarak nitelendirmişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. *p-tert*-bütilkaliks[4]aren-crown-5'in Ba^{II} kompleksinin transaçilaz katalizörü olarak kullanım mekanizması

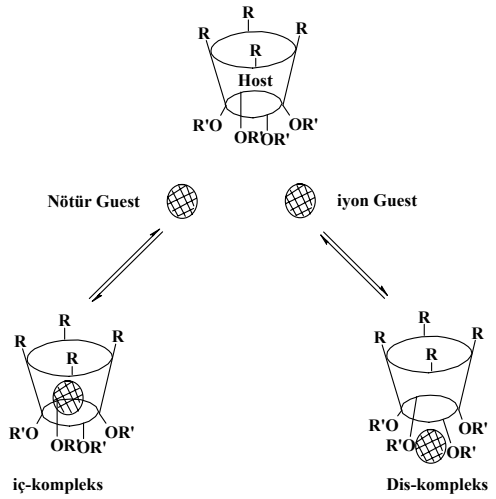
O. Seneque ve ark. (2003) p-tertbütil calix[6]aren türevini enzim mimik çalışmalarında kullanmıştır.



Şekil. 2.3. Yapılan enzim mimik çalışmasının şematik gösterimi

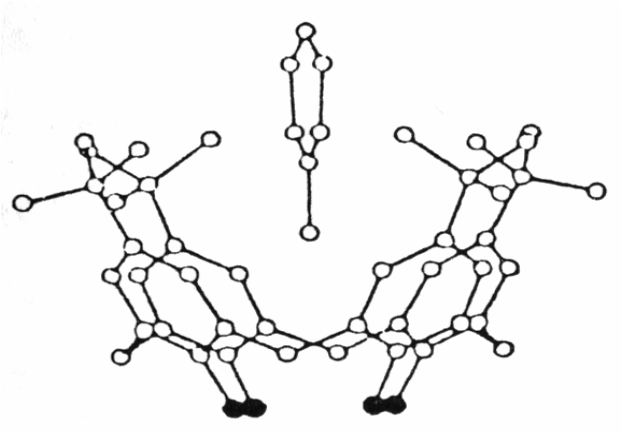
2.2. Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

Kaliksarenler, halkalı yapıya sahip olduklarından halka içerisindeki boşluğa uygun molekül veya iyonlar yerleşerek kompleks oluşturabilmektedir. Kompleksleşme Şekil 2.4 'te görüldüğü gibi endo- veya ekzo- tipinde olmaktadır.



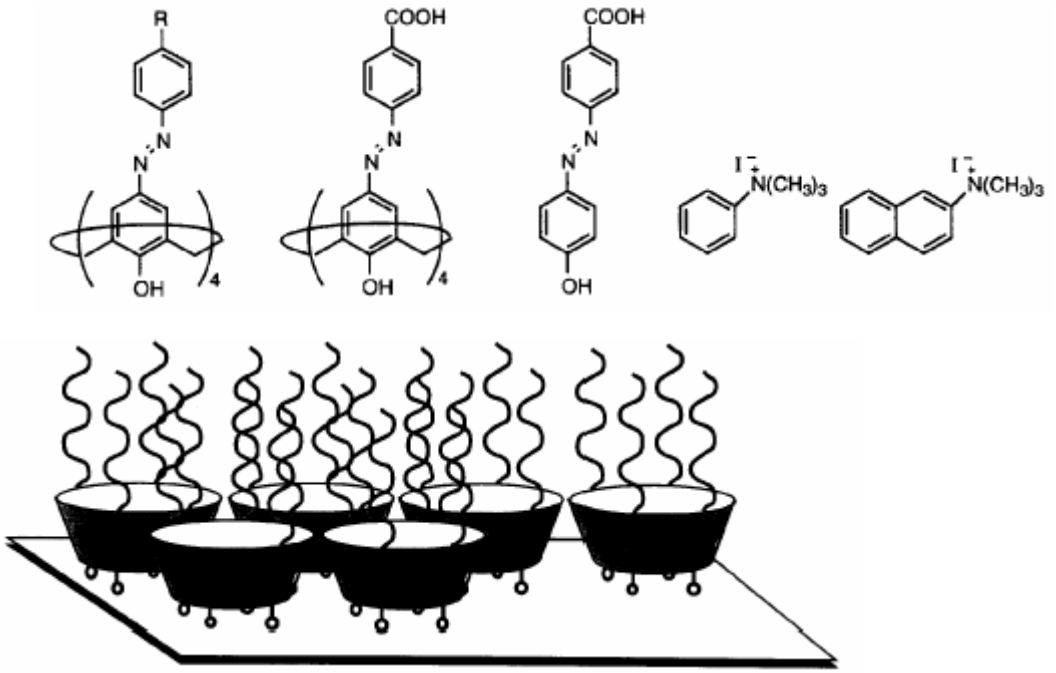
Şekil 2.4. Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

Bunlardan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile; *p-tert*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile; *p-tert*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-tert*-Bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257 ^{o}C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakmaktadır (Gutsche 1983, Gutsche ve Bauer 1985). *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin X-Ray kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-tert*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu (Şekil 2.5) gözlemlenmiştir (Andreetti 1979).



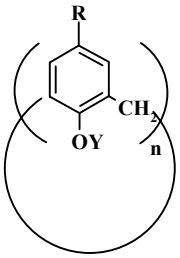
Şekil 2.5 Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı

Tyson ve ark. (1997) suda çözünebilen tetrakis-(4-karboksifenilazo)kaliks[4]aren'in fincan-şekilli boşluklar oluşturarak N,N,N-trimetilarilamoniyum iyodürlerle moleküler komplekslerini gözlemişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Fincan-şekilli kaliksarenin yapısı ve hava-su arafazdaki gösterimi

Kaliksarenlerin metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik O-üzerinden (lower rim) karbonil ve eter gibi fonksiyonel grupların bağlanmasıdır. Böylece oluşturulan bu yapılar iyon taşıyıcı moleküller olarak kullanılabilir. Metal iyonlarının kompleksleşmesi geçmiş yıllarda ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu konuda gözlenen ilk çalışma, Izatt tarafından yapılan herhangi bir fonksiyonel grup taşımayan kaliksarenler ile sulu fazdan alkali metal iyonlarının (özellikle Cs^{+}) organik faza taşınmasıdır (Izatt 1985).

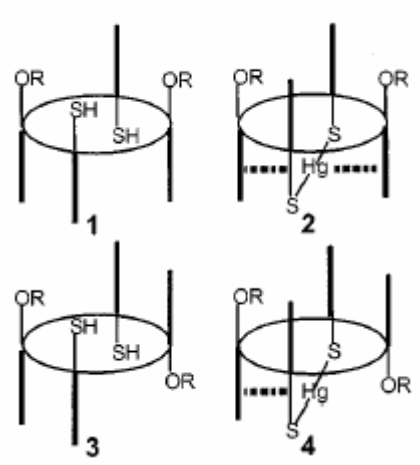


R = H / *tert*-Bütil
Y = Nötr iyonoforik grubu

Şekil 2.7 Kaliksarenlerin alkil eter türevleri nötr ligand olarak

Fenolik-O üzerinde eter, ester, keton, oksim, dioksim tiyoamit, karboksilat ve fosfonat grupları taşıyan kaliksaren türevlerinin alkali, toprak alkali, geçiş metalleri, lantanit katyonları vb. ile termodinamik olarak kararlı kompleks oluşturduğu bilinmektedir (Şekil 2.6) (Yilmaz 1998,1999, Bell 1998). Ayrıca p-pozisyonu üzerinden modifiye edilmiş kalikserenlerin metal katyonları ile kompleksler oluşturduğu bilinmektedir (Yilmaz 1994).

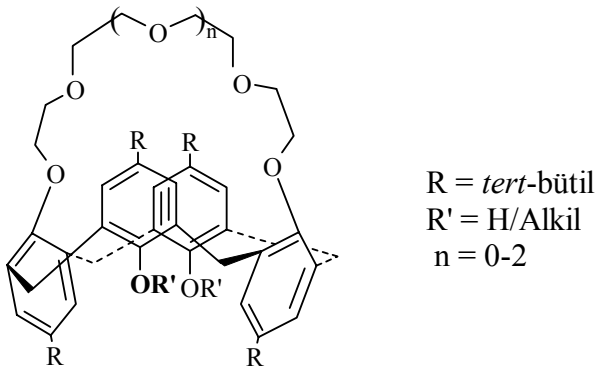
Rao ve ark. (2000), fenolik oksijenlerinde iki O-C_{12} alkil zinciri ve iki –SH grubu bulunduran bazı lipofilik kaliks[4]aren türevlerini sentezleyip, bu bileşiklerin 1,2-karşılıklı ve kısmi-koni konformasyonunda olduklarını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8

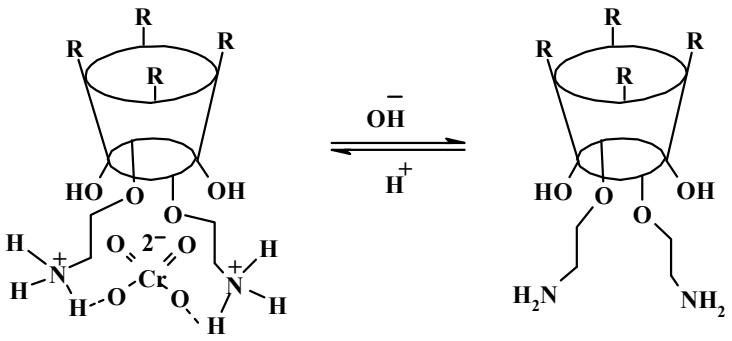
Kaliksaren-crown eterlerin metal iyonları ile seçimli kompleksleşmesi, farklı hacimlerdeki crown eter halka büyüklüğü ile kaliksaren'in konformasyonuna bağlı

olarak oluşturulmaktadır (Şekil 2.9). Örneğin, kaliks[4]arencrown-5 K^+ iyonu ile seçimli olarak kompleksleşir ve kısmi koni konformasyonunda yüksek bir seçimlilik gösterir (Dijkstra 1989). Bununla birlikte daha küçük hacimli kaliks[4]arencrown-4 K^+ dan daha çok Na^+ a karşı seçimlilik gösterirken, daha büyük halka taşıyan kaliks[4]arencrown-6'nın özellikle 1,3-karşılıklı konformasyonu, Cs^+ için çok seçimlidir (Yamamoto 1994, Casnati 1996).



Şekil 2.9 Alkali metal katyonlara seçimlilik gösteren kaliks[4]arencrown bileşikleri

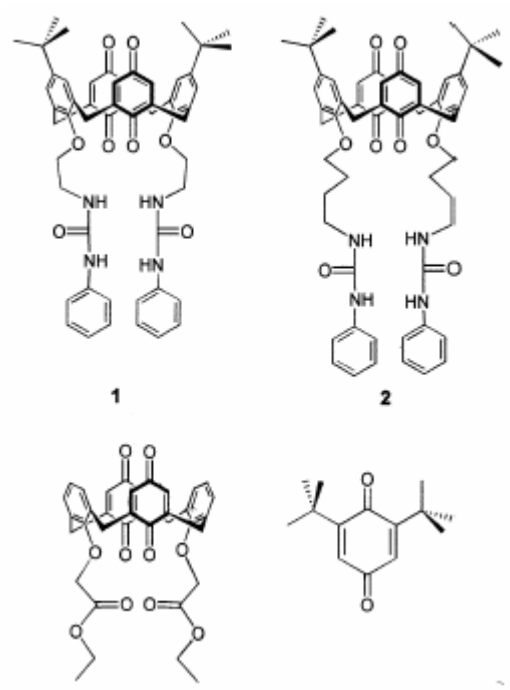
Katyon kompleksleşmesi ile karşılaştırıldığında kaliksarenlerle az sayıda anyon kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır. Örneğin, Roundhill *ve* ark. (Georgiev 1997, Falana 1998) kaliks[4]arenin alkilamonium türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına taşınmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Kaliks[4]arenin alkilamonium türevinin kromat anyon ile değişik pH'lardaki şematik gösterimi

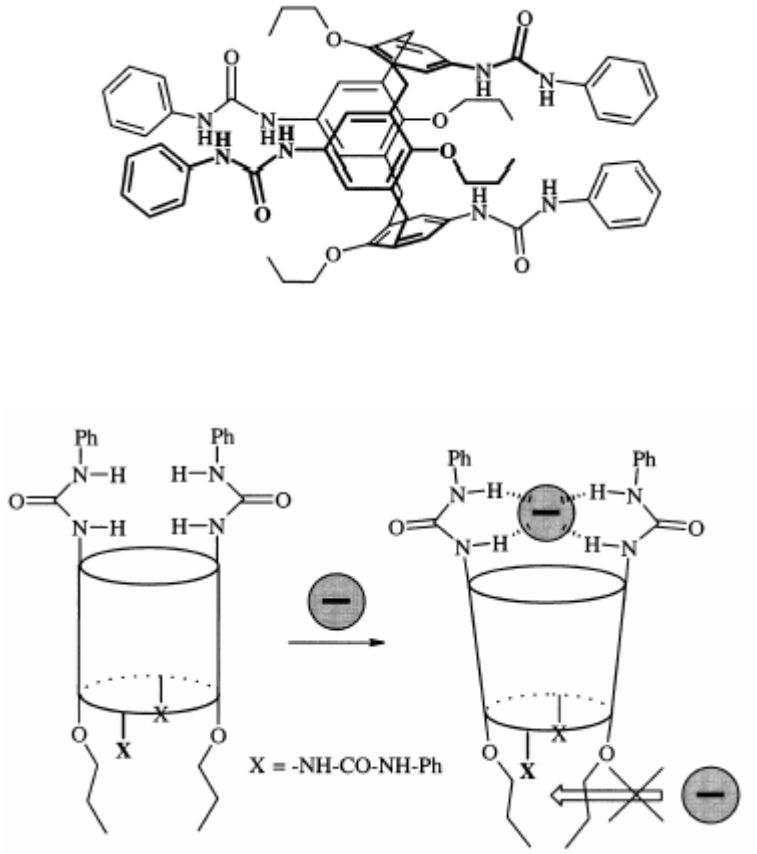
Üre veya tiyoüre türevli kalisarenler (Scheerder 1995, Casnati 1996), hidrojen bağı vasıtası ile anyonları taşıyabilirler. Ferrocene veya kobaltsenium fonksiyonlu kaliksarenler (Beer 1993[a], 1993[b]), HSO_4^- ve Cl^- varlığında $H_2PO_4^-$ yi seçimli olarak taşırlar. Bilinen diğer ilginç moleküllerden bifonksiyonlu reseptörler , aynı anda katyon ve anyonu seçimli olarak taşıyabilmektedir.

Jeong ve ark. (2000), nötr ligandların yeni bir sınıfı olan bazı üre fonksiyonlu kaliks[4]dikinon bileşiklerini sentezlemişler ve bunların anyonlarla kompleksleşme özelliklerini elektrokimyasal metotlarla incelemişlerdir (Şekil 2.11).



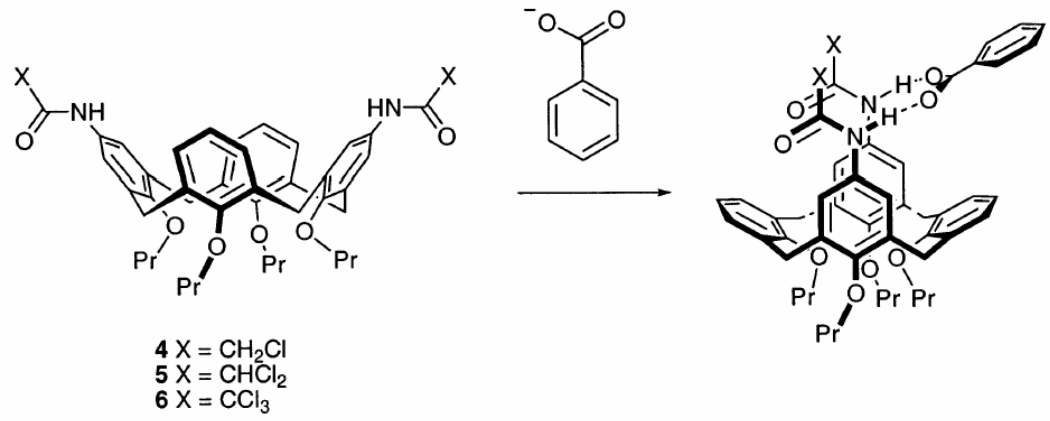
Şekil 2.11

Budka ve ark.(2001), NMR titrasyon deneyleri yaparak 1,3-karşılıklı konformasyondaki tetrakis(fenilüreido)kaliks[4]arenin anyon kompleksleşme özelliğini incelemiş ve bu bileşiğin her iki muhtemel kompleksleşme bölgesinin kuvvetli negatif allosterik etki gösterdiğini gözlemişlerdir (Şekil 2.12).



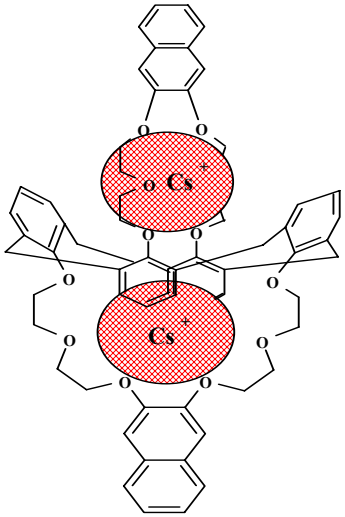
Şekil 2.12

Cameron ve Loeb (1997), p-pozisyonunda (1 ve 3) farklı klor substituentleri taşıyan amit grupları bulunduran kalis[4]arenleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.30). Bu reseptörler özellikle anyonik bileşikler için en yüksek etkileşimi sağlamışlardır.



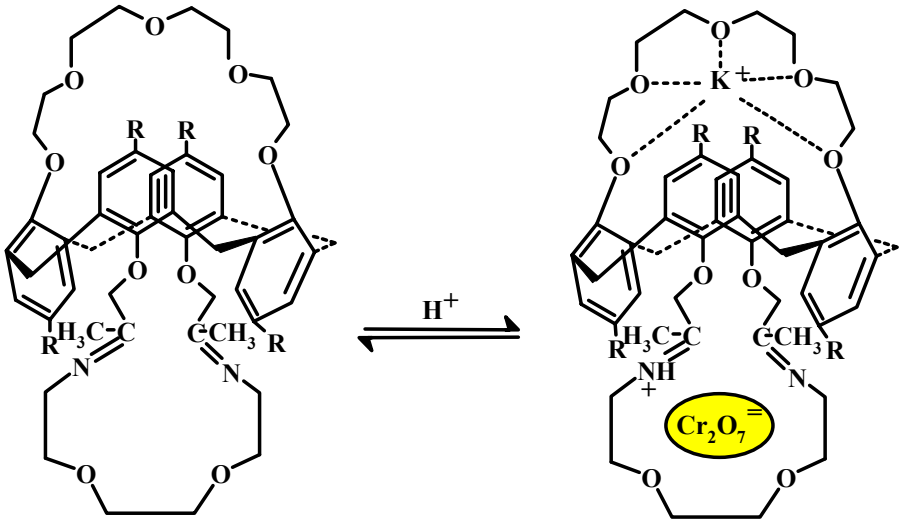
Şekil 2.13 *p*-pozisyonundan seçimli olarak sentezlenen kaliks[4]aren'nin amit türevlerinin karboksilat anyonlarını seçimli olarak taşıması

Z. Asfari ve ark. (1992) de kaliks[4]aren crown bileşiği sentezleyerek iki fonksiyonlu iyon taşıyıcı kaliksaren türevini sentezlemişlerdir.



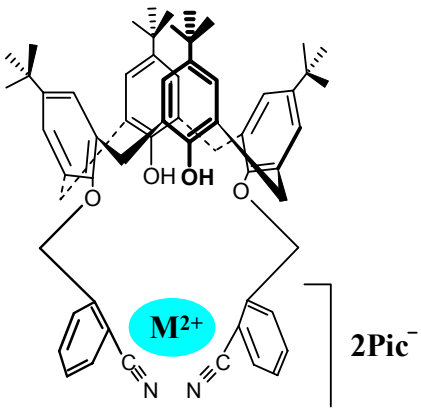
Şekil 2.14. Z. Asfari ve ark. in sentezlediği kaliksaren türevi

M. Yılmaz ve ark. (2001) kaliks[4]aren crown türevini sentezleyerek katyon ve anyon taşıyıcı özelliğini incelemişlerdir.



Şekil 2.15 Kaliks[4]aren crown bileşiğinin kompleksi

M. Yılmaz ve ark. (2005) kaliks[4]aren dibenzonitril türevini sentezlemişler, Hg^{++} ve Cd^{++} iyonlarına karşı seçimli olduğunu tespit etmişlerdir.

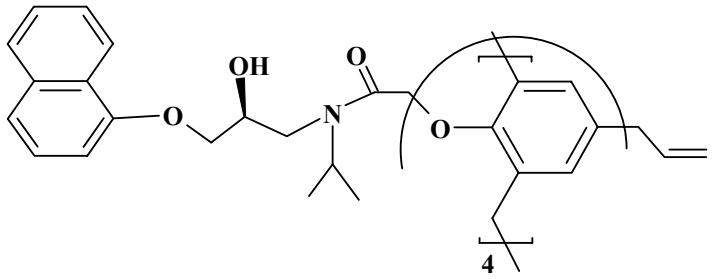


M^{2+}=Hg^{2+}/Cd^{2+}

Şekil 2.16 Dibenzonitril kaliks[4]arenin Hg ile oluşturduğu kompleks

2.3. Enantiomerlerin Ayrılmasında Kaliksarenlerin Kullanılması

Farmokolojide pek çok ilacın etken maddesi kiral yapılar içerir ve bunlar enantiomerik olarak saf maddelerdir. Kiral bir maddenin enantiomerlerinden birisi vücutta fizyolojik olarak değişiklik yaparken diğer enantiomeri etkili olmaz veya ciddi fizyolojik zararlar verebilir. Bu nedenle biyolojik sistem ve belirli ilaçlar arasındaki kiral tanınma oldukça önemlidir. Bunun sonucu olarak ilaçların etki sistemleri üzerindeki çalışmaların pek çoğu kiral ayırmalar üzerine kurulmuştur. Kiral moleküller asimetrik konak (host) moleküller ile kompleks yapabildikleri için kiral gruplar taşıyan kaliksaren molekülleri enantiomerlerin ayrılması amacıyla kullanılmaktadır.

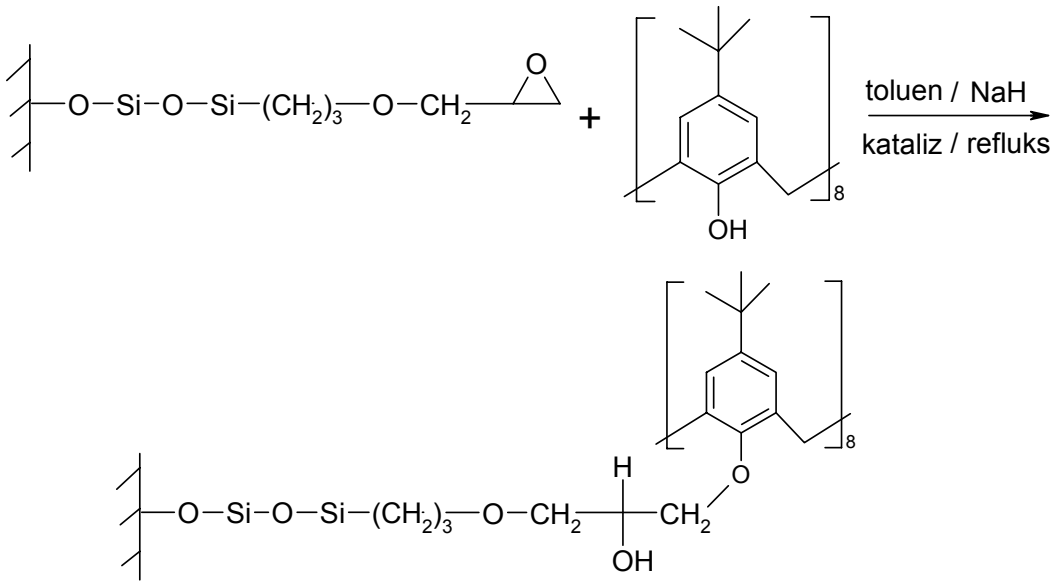


Şekil 2.17. Fenilalanilolün enantiomerlerini ayıran kaliksaren bileşiği

Şekil 2.17 de görülen kaliksaren bileşiği fenilalanilolün enantiomerlerini birbirinden ayırmaktadır.

2.4. Sabit Faz Olarak Kromotoğrafide Kullanılması

Li ve ark. (2004) silikajel yüzeyine calix[8]areni bağlayarak HPLC'de bazı aromatik karboksilli asit türevlerinin ayrılmasında kullanmışlardır.



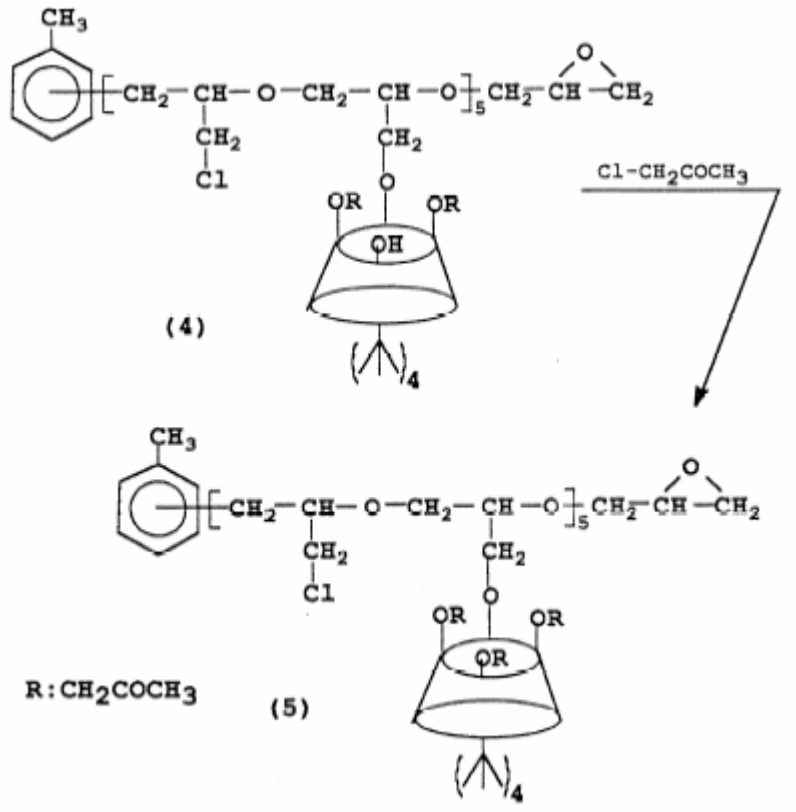
Şekil 2.9. Kullanılan Durgun Fazın Hazırlanması

Bu çalışma sonucunda p-Aminobenzoik asit, o- Aminobenzoik asit, p-florobenzoik asit, ftalik asit, 2,4-dihidroksi benzoik asit, o-kloro benzoik asit, p-nitro benzoik asit'i ayırmayı başarmıştır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

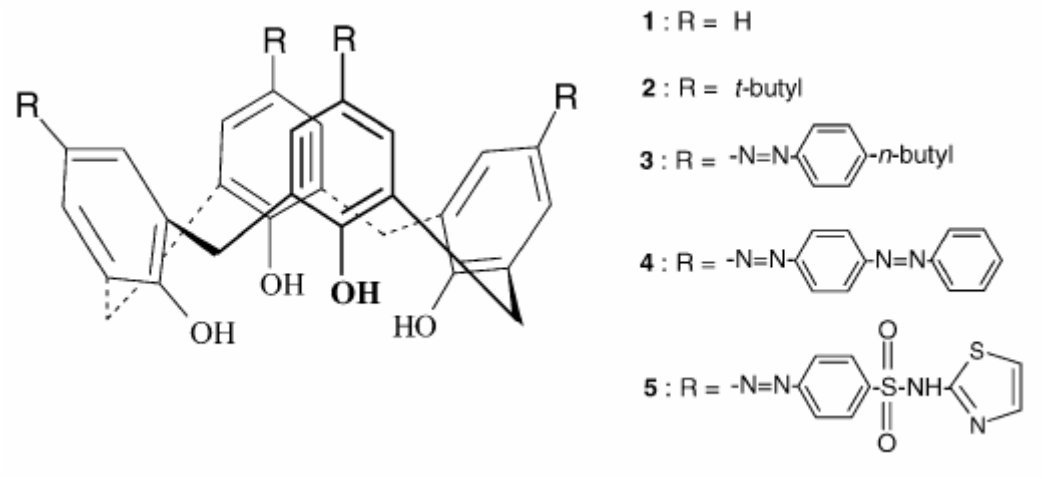
Kaliksarenler hem polar hem de apolar bölgeler içeren makromoleküllerdir. Aromatik halkanın para pozisyonuna veya fenolik oksijen atomuna değişik gruplar bağlanarak kolaylıkla modifiye edilebilinir. Modiye edilen bu bileşiklerin sayesinde birçok alakli, toprak alkali ve geçiş metali yine bunun yanı sıra farklı anyonlar ve nötr bileşiklerin ekstraksiyonu yapılmaktadır.

Yılmaz (1999), yaptığı bir çalışmada birden fazla p-ter-bütilkaliks[4]aren triketon grubu ihtiva eden oligomerik bir yapıda olan bir bileşik Şekil 3.1 sentezlemiş ve bu bileşiğin metal taşıma özelliklerini inceleyerek Na^{+}, K^{+}, Ag^{+},Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++} ve Cd^{++} katyonları varlığında Li^{+} için bir seçiçcilik gösterdiğini tespit etmiştir.



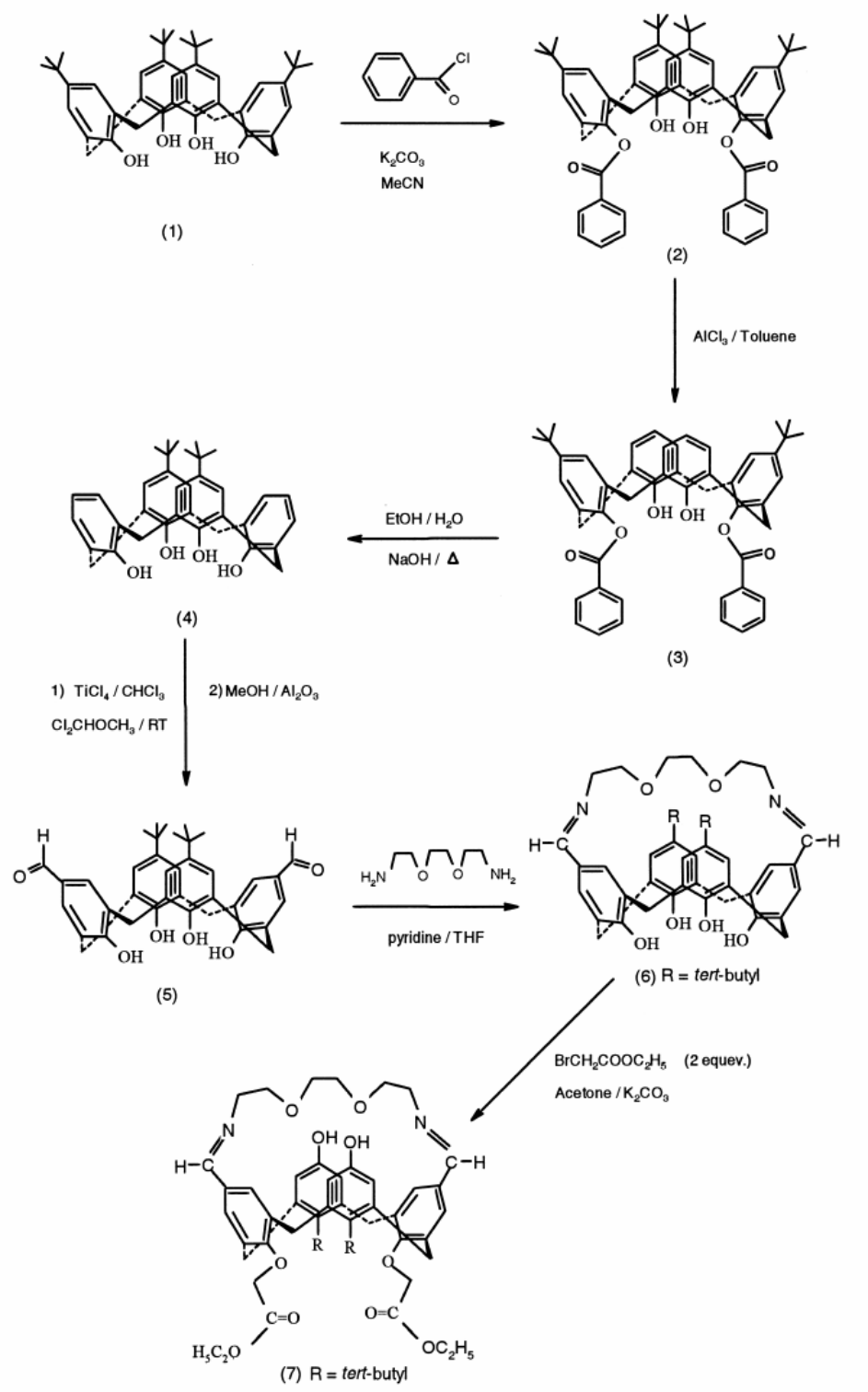
Şekil 3.1 *p*-ter-bütilkaliks[4]aren triketon grubu ihtiva eden oligomerik bir yapı

Deligöz ve ark.(2004) upper rim üzerinde *n*-bütil, fenilazo ve heterosiklik tiazol ile türevlendirilmiş azokaliks[4]aren ve kaliks[4]aren bileşiklerinin termal dayanımını ve piroliz ürünlerini incelemişler ve farklı gruplar bağlanmışlardır.



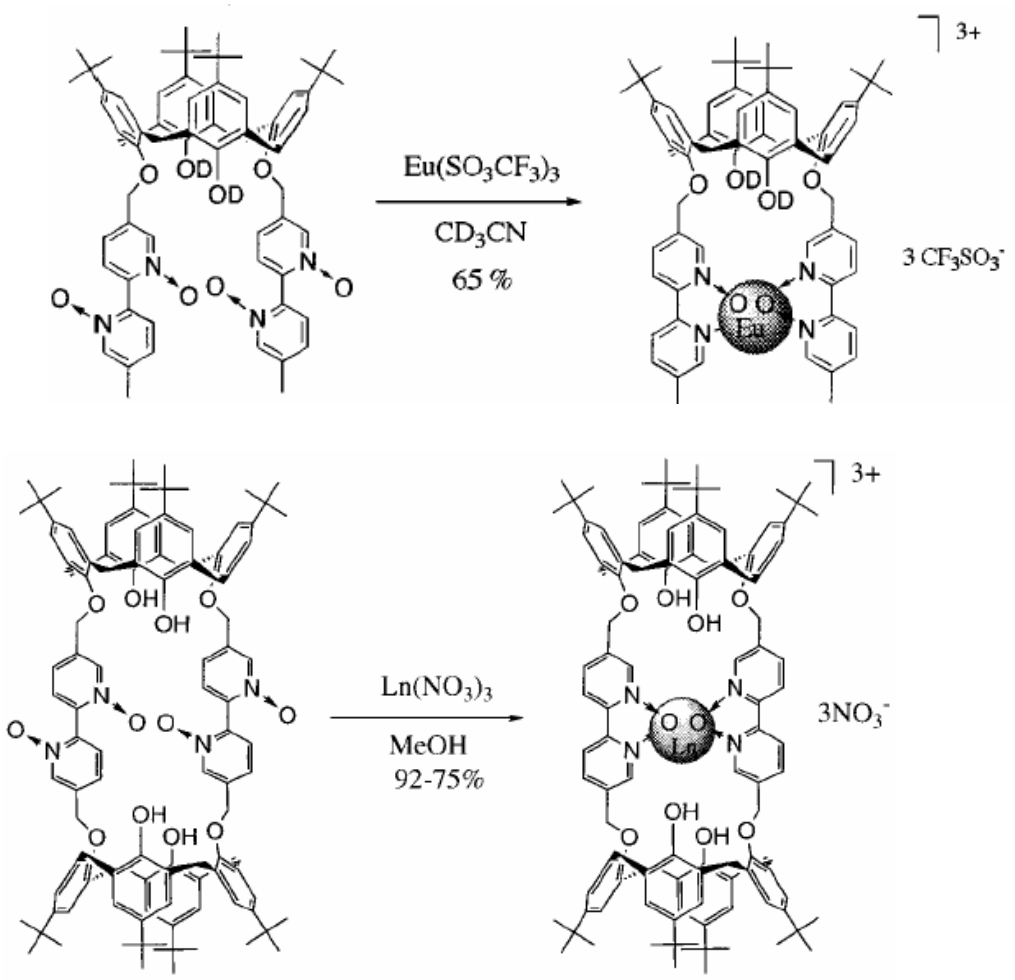
Şekil 3.2. Azokaliks[4]aren ve kaliks[4]aren bileşikleri

Yılmaz ve ark. (2002) kolaylıkla ester türevlerine dönüşe bilen azacrown iyonofor grupları ihtiva eden p-ter-bütil-kaliks[4] aren türevi bileşikleri sentezlemeyi başarmışlar ve sentezlenen bileşiklerin lower rim ve upper rim bölgelerini modifiye ederek metal ve anyon ektraksiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.



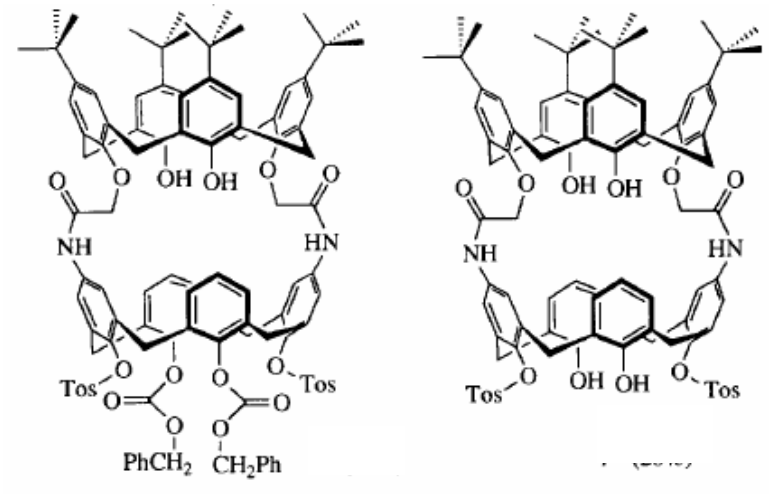
Şekil 3.3 Azacrown iyonofor grupları ihtiva eden p-ter-bütil-kaliks[4] aren türevi bileşikleri

Prodi ve ark. (1998) lantanit kompleksler ailesinin yeni üyesi olan, bipiridin N,N'-dioksit kromofor taşıyan koni şeklinde mono- ve barrel-şeklinde biskaliks[4]aren sentezleyip tanımlamışlardır (Şekil 3.3).



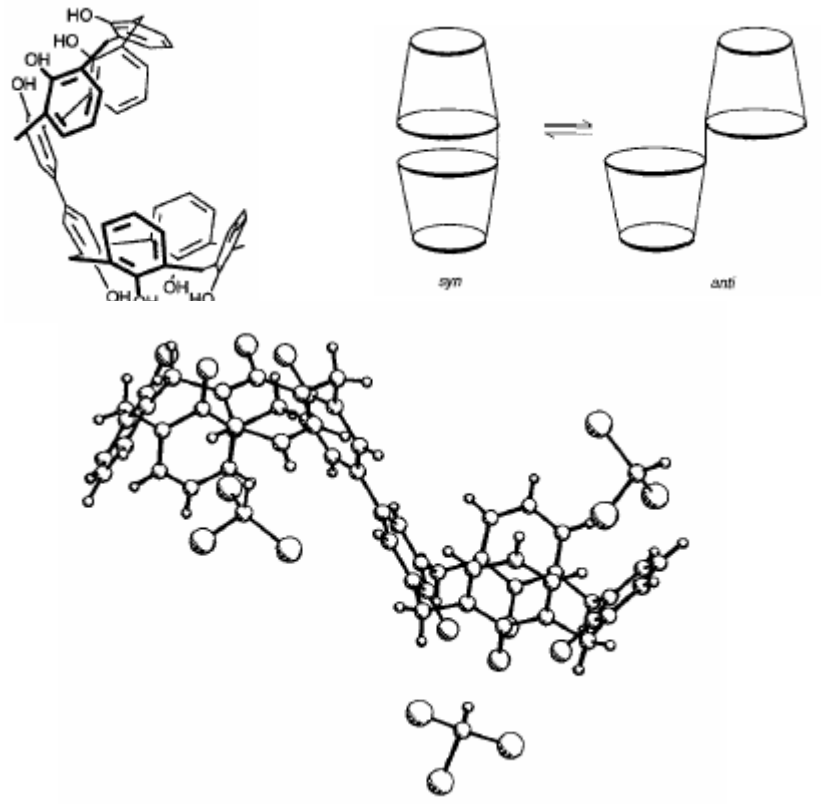
Şekil 3.3 Mono ve biskaliksarenlerin şematik gösterimi

Bir başka çalışmada Beer ve ark. (1995), bir anyonik guest olarak tanımlanan p-diaminokaliks[4]aren türevini, fenolik-O'ne bağlı diasit klorürü içeren bir başka kaliks[4]aren ile etkileştirerek, biskaliks[4]aren reseptörleri sentezlemişlerdir (Şekil 3.4). Bu bileşikler F^-, HSO_4^- ve $H_2PO_4^-$ gibi anyonlarından florür iyonunu net bir şekilde seçimli olarak taşımaktadır.



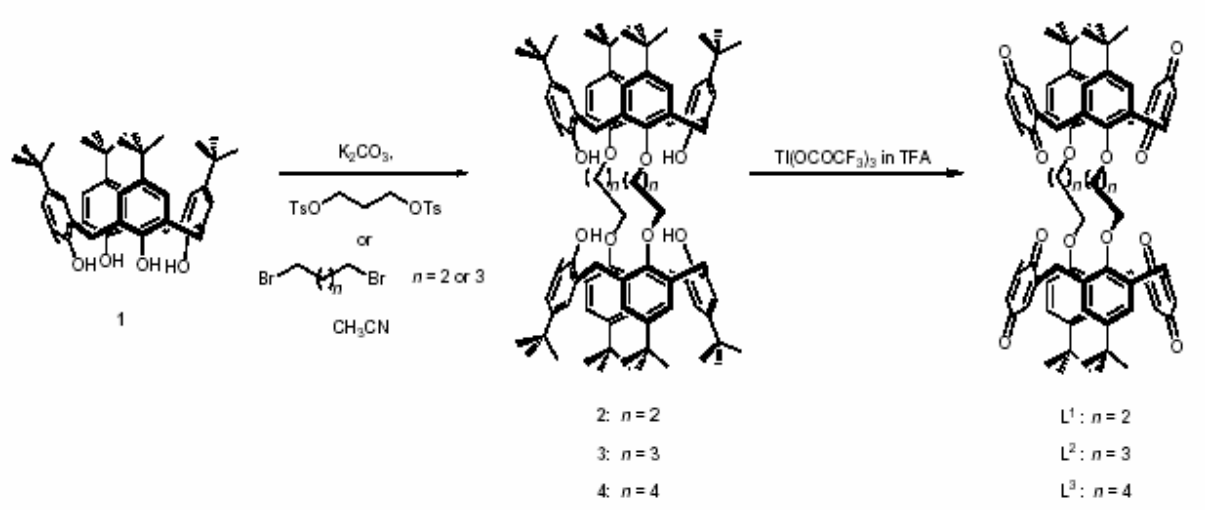
Şekil 3.4 Biskaliksaren reseptörleri

Neri ve ark. (1998) kaliks[4]aren'in "*Head-to-Head*" tipi bir reaksiyonla 5,5'-bikaliks[4]aren türevini elde etmiş ve kristal yapısını tanımlamışlardır (Şekil 3.5).



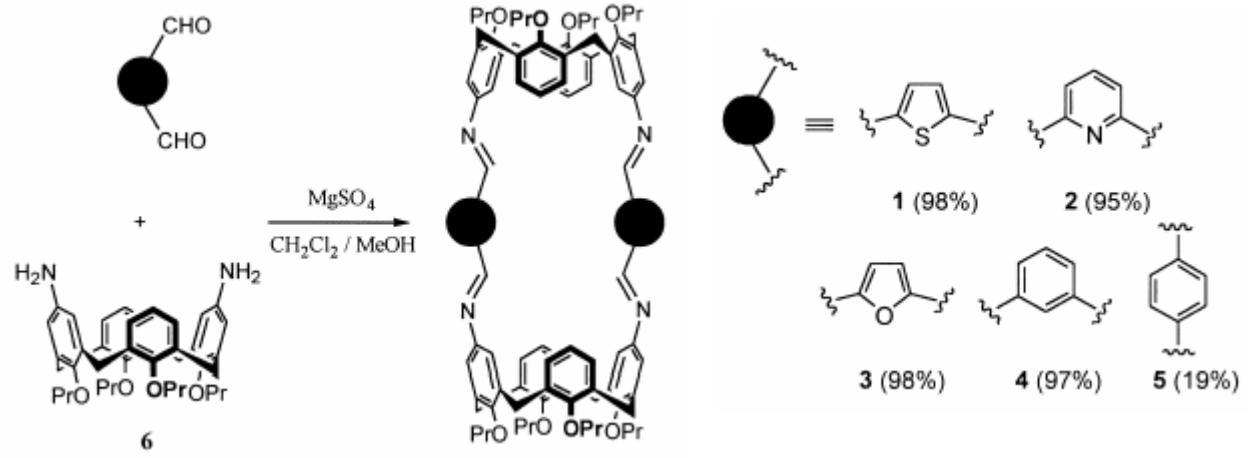
Şekil 3.5

Webber ve ark. (2001) bis(kaliks[4]dikinon) iyonoforlarını sentezlemiş ve bu bileşiklerin sezyum ve rubidyum iyonlarına karşı seçimli "Redox-active" özelliği gösterdiğini gözlemişlerdir (Şekil 3.6).



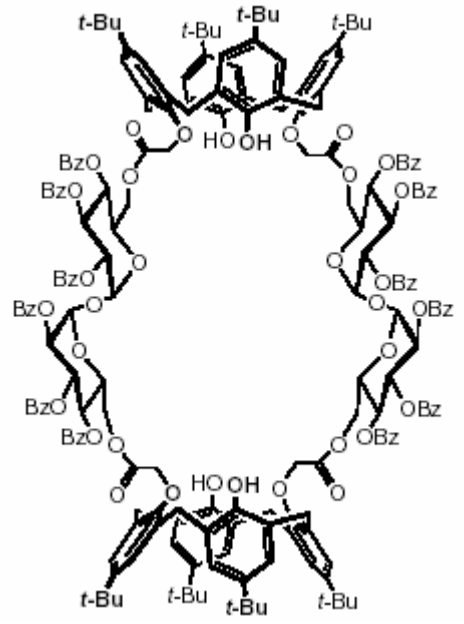
Şekil 3.6

Hwang ve ark. (2000[a,b]) basit bir kondensasyon metodu kullanarak imin bağlı değişik biskaliks[4]arenler için verimli bir sentetik metot geliştirmişlerdir. Biyolojik olarak ilginç viyolejen guestleri için tiyofenobiskaliks[4]arenlerin taşıma özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7

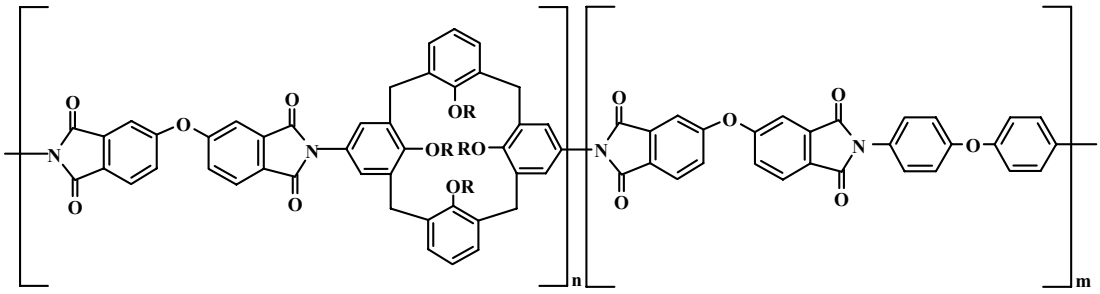
Dondoni ve ark. (2001), bir biskaliksaren-trehalose bileşiğini şeker ve makrosiklik birimler arasında ester ve amit bağları oluşturarak sentezleyip, bu biskaliks-şeker bileşiğinin imidazole karşı seçimli bir reseptör olduğunu ortaya çıkarmışlardır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8

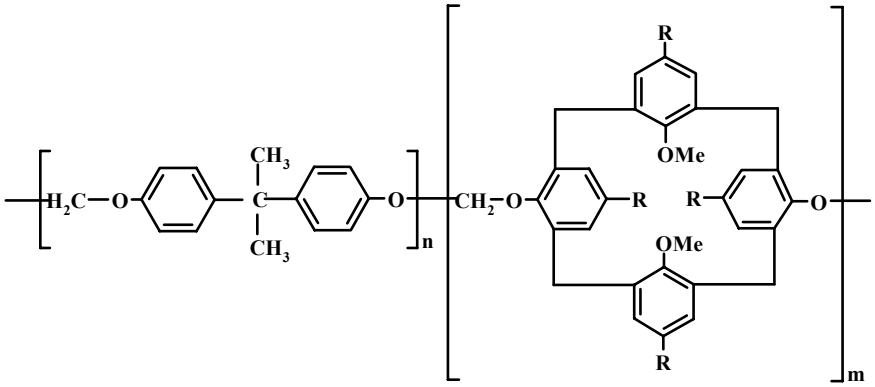
Monomerik kaliksarenlerin kompleksleşme çalışmalarına gösterilen ilgiye nazaran kaliksaren içeren polimerler üzerinde yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bu tip polimerler kimyasal sensor, iyon seçiçi elektrot, membran ve antioksidant katkı maddelerinin yapımıında kullanılabilmektedir.

Kim ve grubu (1999) kaliks[4]aren birimlerini 4,4'-oksidiftalik anhidrit ve 4,4'-oksidifenilen diamin ile kopolimerleştirerek polimerik yapıdaki iyonoforları elde etmişler ve bu polimerlerle nötral moleküllerin, metal iyonlarının ekstraksiyonunda, polimerik membran ve sensörlerin yapımınında kullanmayı amaçlamışlardır. (Şekil 3.9).



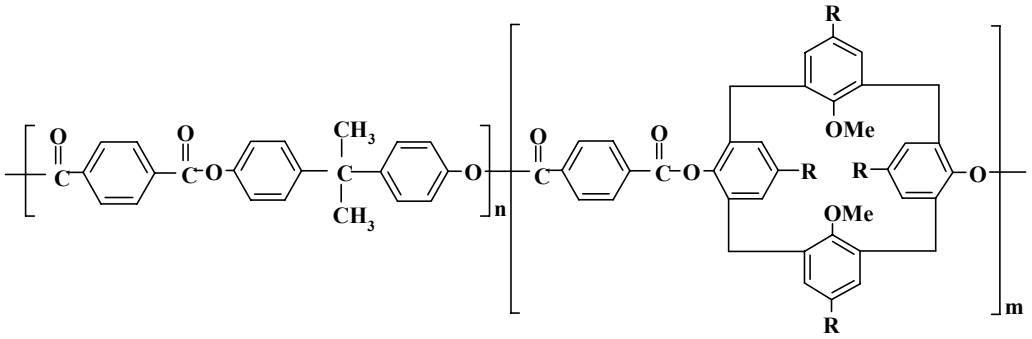
Şekil.3.9 4,4'-oksidiftalik anhidrit, 4,4'-oksidifenilen diamin ve kaliksarenin kopolimeri

Dondoni ve çalışma grubu (1999) 1,3-dimetilkaliks[4]aren, bisfenol-A ve dibrommetan kullanarak kaliks[4]aren kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Dondoni burada faz transfer katalizörü (PTC) olarak tetrabütilamonyumhidrojensülfatı kullanmış ve farklı molekül ağırlıklarında kopolieterler elde etmiştir (Şekil 3.10 ve 3.11).



m/n=0.20 R=*t*-But.
m/n=0.48 R=H
m/n=0.24 R=H

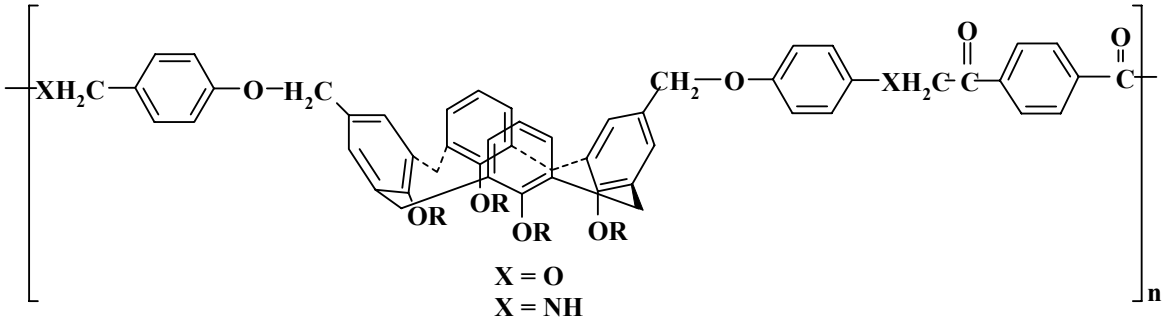
Şekil 3.10



m/n = 0.25

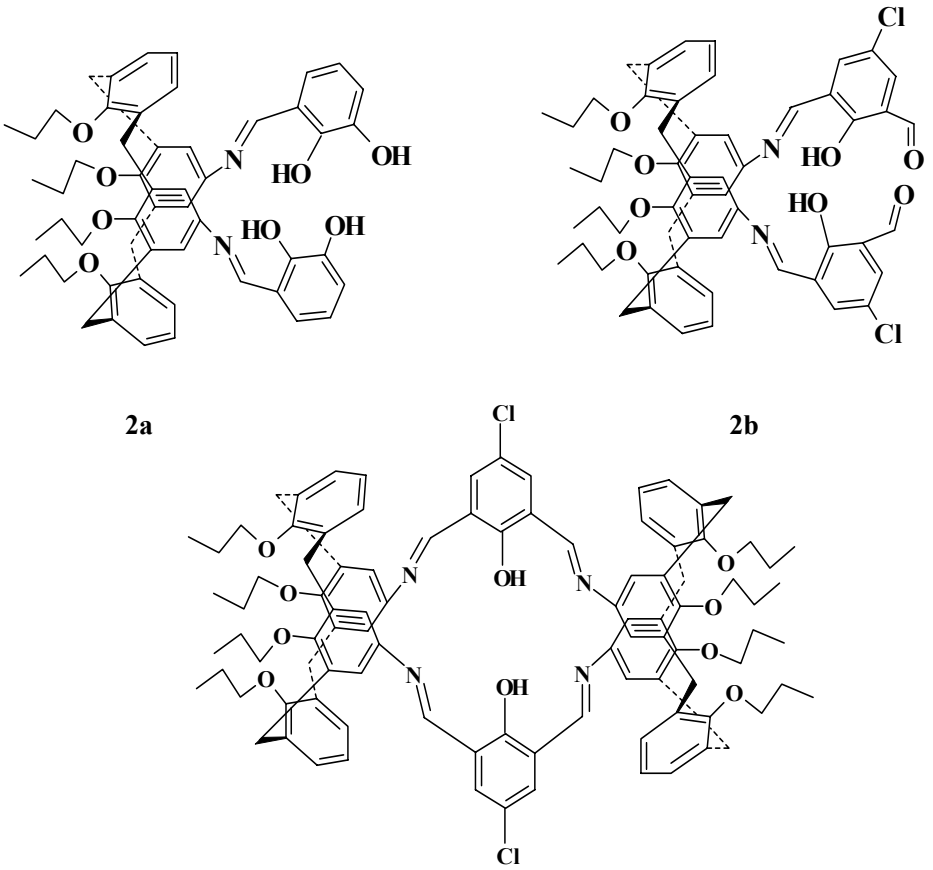
Şekil 3.11

Blanda ve Adou (1998), tereftaloil klorür ile kaliksaren birimini para köşesindeki 1,3-pozisyonundan etkileştirerek kaliksaren içeren kopolimerlerini sentezleyip karakterize etmişlerdir (Şekil 3.12).



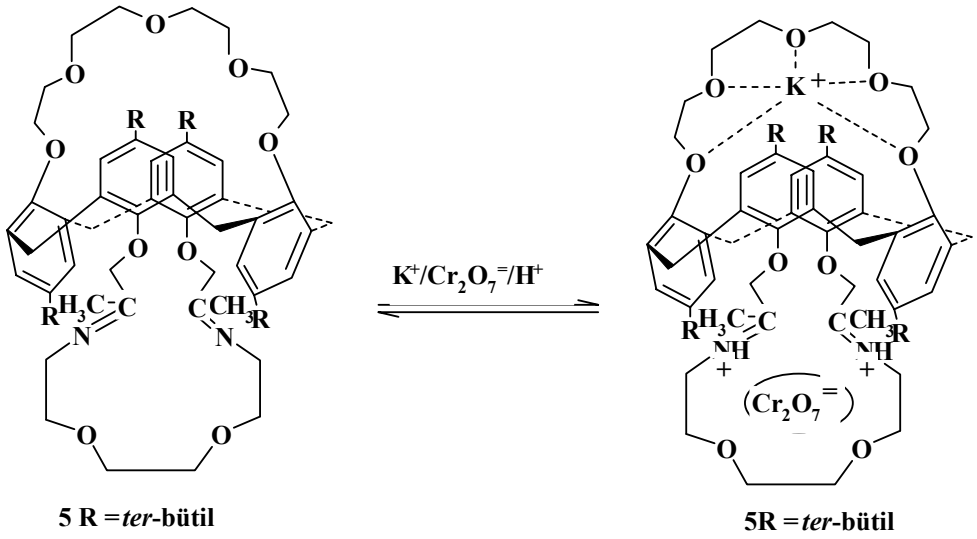
Şekil 3.12

Tamburini ve ark. (1997) siklik ve asiklik yapıda schiff bazlı kaliks[4]arenler sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin yapılarını IR ve NMR spektroskopisi, elementel analiz ve kütle spektrometresi ile tayin edilmiştir.



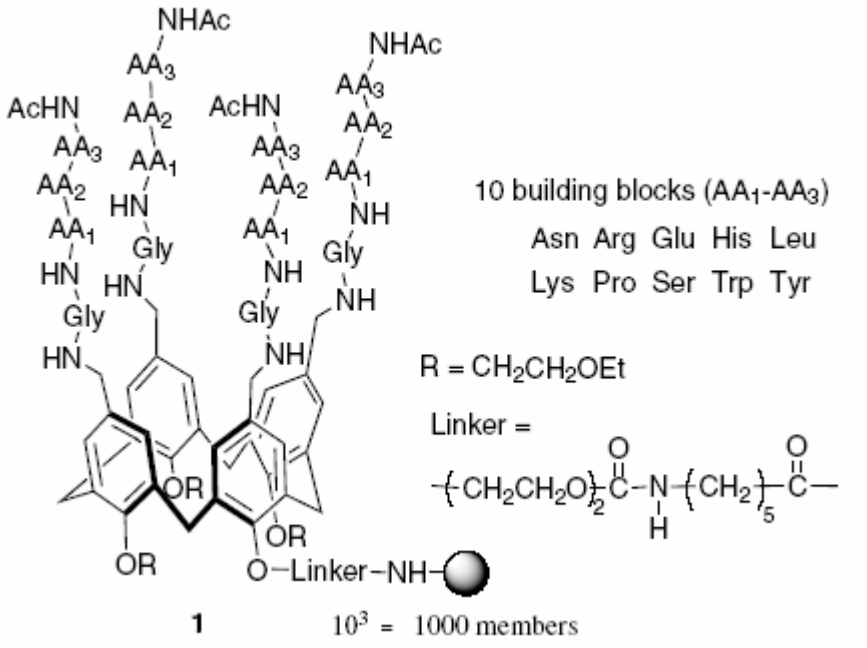
Şekil 3.13 Kaliks[4]aren Schiff baz türevleri

Yılmaz ve Memon (2001) kalikscrown-6 bileşiğinin halkalı yapıdaki Schiff bazını (**5**) sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin $Cr_2O_7^{2-}$ ($Na_2Cr_2O_7$ ve $K_2Cr_2O_7$) anyonu ile değişik pH'lardaki (1.5-2.5) sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlardır (Şekil 2.5).



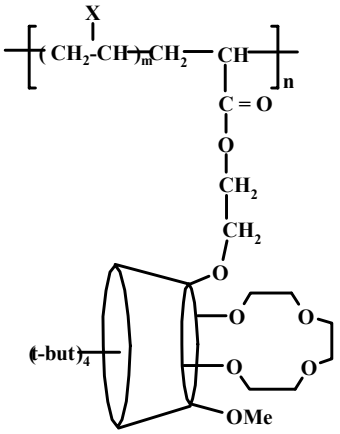
Şekil 3.14 Kaliks[4]crown bileşiğinin halkalı Schiff baz türevinin kompleksleşmesi

Hideaki Hioki ve ark.(2006) 1000 üyeli peptidokaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve peptidler için konuk-konukçu etkileşimini incelemişlerdir.



Şekil 3.15. 1000 üyeli peptidokaliks[4]aren türevi

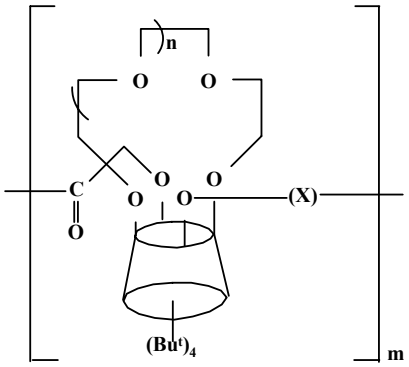
Memon ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada vinil monomeri 5,7,11,23-*tera-tert*-bütil-25-[2-(akriloksi)etoksi]-27-metoksi kaliks[4]aren crown-4 ile stirenin radikalik polimerizasyon reaksiyonları sonucu kaliks[4]crown-4 içeren üç farklı polimer elde etmişlerdir (Şekil 3.16).



X = Fenil

Şekil 3.16

Burada polimerizasyonu engelleyen sterik etkileşimleri azaltmak için dallanmış kaliksaren birimi ile akrilat arasına beş atomlu bir boşluk grubu yerleştirilmiştir. Kompleksleşme çalışmaları sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon prosedürlerine göre gerçekleştirilmiş ve elde edilen gözlemlere göre 5,7,11,23-tera-tert-bütil-25-[2-(akriloksi)etoksi]-27-metoksi kaliks[4]aren crown-4' ün Hg^{2+} katyonu için seçici olduğu fakat polimerin kullanılan diğer metaller için seçici olmamakla birlikte daha iyi ekstraktantlar oldukları gözlenmiştir. Ekstraksiyonda elde edilen veriler kaliks[4]crown'un koni konformasyonundan diğer yapılara konformasyonel geçiş yaptığını doğrulamaktadır.



X=$CH_2CONH(CH_2)_8HN$
n=1/2

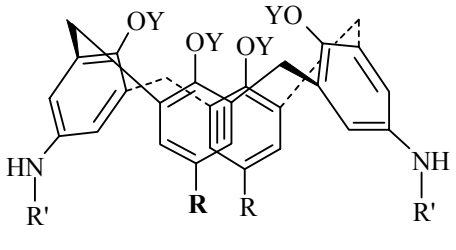
Şekil 3.17

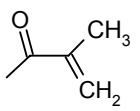
Diğer bir çalışmada Memon ve ark. (2001), Şekil 3.17 de gösterildiği gibi kalikscrown telomelerini de sentezlemiş ve bu telomerlerin seçilen alkali ve geçiş metallerine karşı kompleks oluşturma ilgilerinin monomerlerinden daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Bunun nedeni koni konformasyonlu monomerin polimere katılarak bu rijit yapıyı koruyamamasındandır.

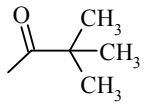
Parzuchowski ve grubu (1999), polimerleşmeye uygun gruplar taşıyan kaliks[4]aren tetraester iyonoforları sentezlemiş ve üzerinde bir veya iki tane metakrilat grubu taşıyan monomerleri metilmetakrilat ile kopolimerleştirerek beş dişli kaliksaren üniteleri taşıyan lineer ve çapraz bağlı polimerleri elde etmişlerdir (Şekil 3.18). Bu yeni polimerik kaliksarenler membran uygulamalarında kullanılmış ve katyonlardan özellikle Na^+ katyonunu seçici olarak tutulduğu gösterilmiştir.

Y = $CH_2COOC_2H_5$

R = *tert*-bütil

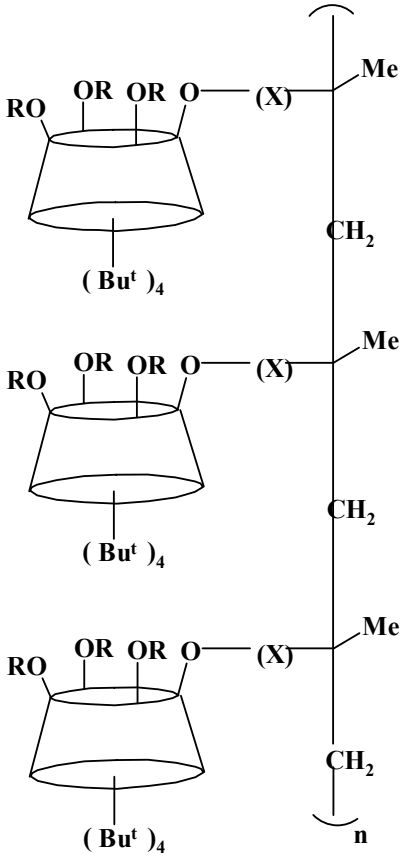


R' = 

R' = 

Şekil 3.18

Harris (1991), p-tert-bütilkaliks[4]areni serbest radikalik yollarla polimerleştirerek yeni bir kaliksaren metakrilat polimeri sentezlemişlerdir (Şekil 3.19). Molekül ağırlığı 6745 olan bu polimerin ortalama zincir uzunluğu altı tane kaliksaren ünitesinden oluşmaktadır. Bu polimer, sodyumtiyosiyanat tuzunun kullanıldığı bir ekstraksiyon çalışmasında triester monomeri gibi davranarak Na^+ iyonunu seçici olarak taşımaktadır.



Şekil 3.19

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Enstrümental Teknikler

Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ^{1}H NMR spektrumları $CDCl_3$ içinde Bruker 300 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 1605 FTIR spektrofotometresinden alındı. UV-vis. ölçümlerinde Shimadzu 160A UV-visible spektrofotometresi kullanıldı.

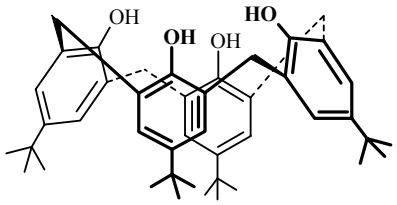
Analitik İTK'ler silika jel tabakasıyla (SiO_2 , Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Kolon Kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063mm, 230-240 mesh) kullanıldı. NaH, % 80'lık parafinli olarak kullanıldı ve kullanılmadan önce iki kez n-hekzan ile yıkandı. Tetrahidrofuran ve toluen (BDH) sodyum/benzofenon üzerinden refluks edilerek kurutulup daha sonra fraksiyonlu distilasyonla distillenip kullanıldı. CH_2Cl_2, $CaCl_2$'den ve MeOH, Mg üzerinden distillenip kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlanmıştır.

4.2. Sentezler

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler literatürdeki metotlara göre elde edilmiştir. Bu sentez metotları ve sentezlenen bileşikler (**1-5**) aşağıda verilmiştir.

4.2.1 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)

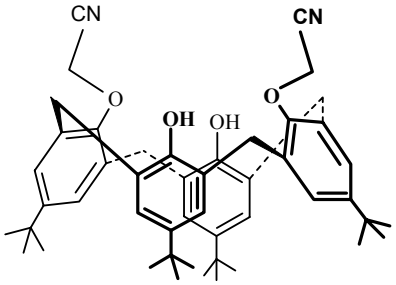
1 L'lik bir balona, 50 g (0.33 mol) *p-ter*-bütilfenol, 31 mL (0.41 mol) %37'lik formaldehit ve 0.6 g (0.015 mol) NaOH alınır. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı 110-120 ^{o}C da sabit tutularak ksilol cihazı takılı bir geri soğutucu sisteminde azot gazı altında 1.5-2 saat ısıtılır. 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 400 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 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, 750 mL etil asetat ile muamele edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etilasetat, bir kez 200 mL asetik asitle ve en son bol su ile asitliği gidene kadar yıkanır. Kurutulan 30 g (%62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 29 g parlak, beyaz kristal yapıda, erime noktası 344-345 ^{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). Anal. Hesapl. $C_{44}H_{56}O_4$: C, 81.44; H, 8.69%. Bulunan: C, 81.75; H, 8.51%.



(1)

4.2.2 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-disiyanometoksi-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (2)

3.25 g (5 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, 2.76 g (20 mmol) potasyum karbonat, 0.75 g (0.63 mL;10 mmol) klor asetonitril ve 3.00 g (20 mmol) NaI'ün 200 mL susuz asetondaki karışımı azot atmosferi ve bir geri soğutucu altında 24 saat karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan çözelti süzülür diklormetanla yıkanır ve organik fazlar birleştirilerek kuruluğa kadar evaporatörde destillenir. Ham ürün diklormetan-etanol karışımından yeniden kristallendirilerek %57 verimle bileşik **2** elde edilir. E.n.: >295 ^{o}C bozunma (Lit. Collins 1991, >290 ^{o}C bozunma). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.88 (s, 18H, Bu^t), 1.34 (s, 18H, Bu^t), 3.42 (d, *J* = 13.2, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.24 (d, *J* = 12.6, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.84 (s, 4H, OCH_2CN), 5.60 (s, 2H, ArOH), 6.83 (s, 4H, ArH), 7.22 (s, 4H, ArH). Anal. Hesaplanan: $C_{48}H_{58}N_2O_4$. C, 79.3; H, 8.0; N, 3.9%. Bulunan: C, 79.2; H, 7.8; N, 3.9%.

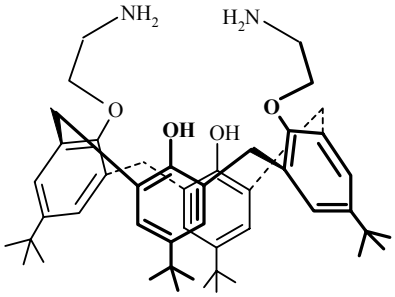


(2)

4.2.3 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-diaminoetoksi-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (3)

1g (1,07 mol) bileşik **2**, 18 mL kuru THF içerisinde çözülür. Üzerine 10,6 mL Boran (THF deki 1.0 M lık çözeltisi) ilave edilir. Karışım 5 saat azot atmosferinde karıştırılarak kaynatılır. Bu süre sonunda oda sıcaklığına getirilen karışım üzerine tekrar 7,4 mL boran ilave edilir ve 12 saat karıştırılarak kaynatılır. Daha sonra buz banyosunda soğutularak üzerine 25 mL su dikkatle ilave edilir. 1 saat karıştırılarak kaynatılır. Reaksiyon sonunda çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Oluşan beyaz süspansiyon süzülür, iki kez su ile yıkanır ve vakumda kurutularak %70 verimler bileşik **3** elde edildi. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 1.11 (s, 18H, Bu^t), 1.34 (s, 18H,

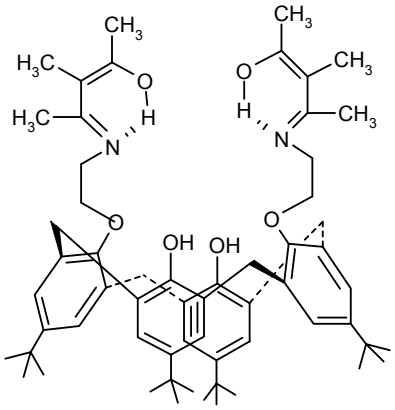
Bu^t), 2.42 (t, 4H, $C\underline{C}H_2NH_2$), 2.59 (brs, 4H, NH_2), 2.95 (t, 4H, $ArO\underline{C}H_2CH_2NH_2$), 4.24 (d, *J* = 12.6, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.40 (d, *J*=13Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 5.40 (s, 2H, ArOH), 6.80 (s, 4H, ArH), 7.21 (s, 4H, ArH).



(3)

4.2.4 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-3-metil[(*β*-ketoimin)etoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (4)

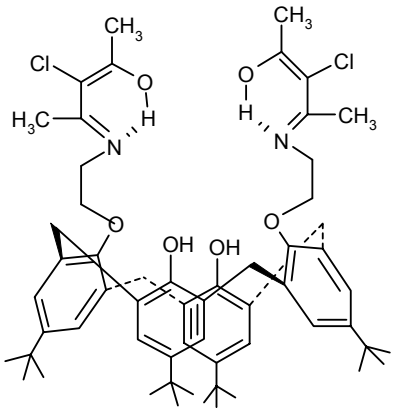
1.30 g (0.002 mol) *p-ter*-bütil-diaminoetoksi kaliks[4]aren ile 3-metil-2-4-pentandion'un aşırısı ve bir miktar moleküler elek varlığında etanol/diklorometan (3/1) çözücü karışımı içerisinde 12 saat süre ile ısıtılarak etkileştirildi. Karışım süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı, ürün (8:2) etilasetat:n-hegzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı 0.1 gram madde elde edildi. Verim %8. E.n.178 ^oC bozunma (Lit. Bonnamour 2004, 180-182 ^oC bozunma). ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 0.88 (s, 18H, Bu^t), 1.29 (s, 18H, Bu^t), 1.94 (s, 6H), 2.12 (s, 6H), 2.27 (s, 6H), 3.28 (d, *J* = 13.6, 4H), 3.80 (q, 4H, *J* = 6.7), 4.0 (t, 4H), 4.20 (d, 4H, *J* = 13.0), 5.03 (s, 2H), 6.77 (s, 4H), 7.06 (s, 4H), 10.96 (t, 2H, *j* = 6.8). Anal. Hesaplanan: $C_{60}H_{82}N_2O_6$. C, 77.78; H, 8.84; N, 3.05%. Bulunan: C, 77.69; H, 8.77; N, 3.03%.



(4)

4.2.5 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-3-klor[(*β*-ketoimin)etoksi]-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (5)

1.70 g (0.0025 mol) *p-ter*-bütil-diaminoetoksi kaliks[4]aren ile 0.7mL (0.004 mol) 3-kloro-2-4-pentandion ve ve bir miktar moleküler elek varlığında etanol/diklorometan (3/1) çözücü karışımı içerisinde 12 saat süre ile ısıtılarak etkileştirildi. Karışım süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün (8:2) etilasetat:n-hegzan karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. 1.84 gram ürün elde edildi ve verim %76 olarak bulundu. E.n.:205-210 ^{o}C bozunma. ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.88 (s, 18H, Bu^t), 1.32 (s, 18H, Bu^t), 1.90 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 3.24 (d, *J* = 13.6, 4H), 3.84 (q, 4H, *J* = 6.7), 4.11 (t, 4H), 4.21 (d, 4H, *J* = 13.0), 5.01 (s, 2H), 6.72 (s, 4H), 7.02 (s, 4H), 11.10 (t, 2H, *J*= 6.8). Anal. Hesaplanan: $C_{58}H_{76}N_2O_6Cl_2$. C, 71.95; H, 7.85; N, 2.94%. Bulunan: C, 71.69; H, 7.87; N, 2.90%.



(5)

4.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

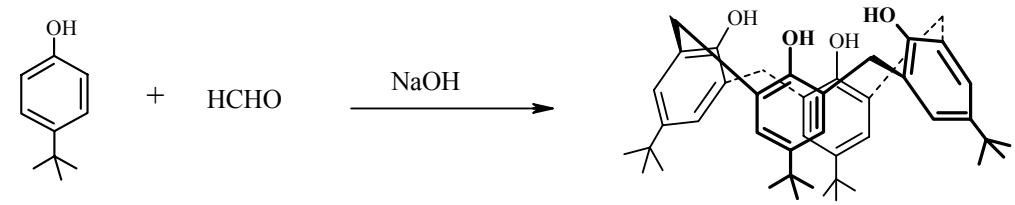
Pikrat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılmıştır (Pedersen 1967). 10 mL $2.0x10^{-5}$ M sulu pikrat çözeltisi ve 10 mL $1x10^{-3}$ M kaliksarenin CH_2Cl_2'daki çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dak. kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25°C da 1 saat süreyle manyetik olarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dak. beklenir. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi spektrofotometrik olarak ölçülür (Yılmaz 1999). Ekstraksiyon çalışmaları ortamda kaliksaren bulunmadığı zaman pikrat iyonlarının taşınmadığını göstermektedir. Geçiş metal pikrat çözeltilerinin hazırlanmasında $1x10^{-2}$ M, 250 mL lik çözeltisi olacak şekilde $M(NO_3)_2$ tartılır, üzerine $2x10^{-5}$ M pikrik asitin sulu çözeltisi ilave edilerek metal pikrat çözeltisi elde edilir. Alkali metal pikrat çözeltilerinin hazırlanmasında ise ; 80^oC da hazırlanan doygun pikrik asitin sulu çözeltisi üzerine aynı sıcaklıkta metal karbonat (Na_2CO_3, K_2CO_3, Cs_2CO_3) partikül halinde ilave edilerek pH=7 'ye ayarlanır. Çözelti soğumaya bırakılır (0^oC). Daha sonra oluşan kristaller trompta süzülür, soğuk su ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Lityum pikrat çözeltisinin hazırlanmasında ise; 80^oC da doygun pikrik asit çözeltisi üzerine yine aynı sıcaklıkta $LiOH.H_2O$ partiküller halinde ilave edilerek pH=7' ye ayarlanır. Daha sonra çözücü buharlaştırılıp geriye kalan katı kısım etil asetat ile kristallendirilerek lityum pikrat elde edilir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Kaliksaren Bazlı Bileşiklerin Sentezi

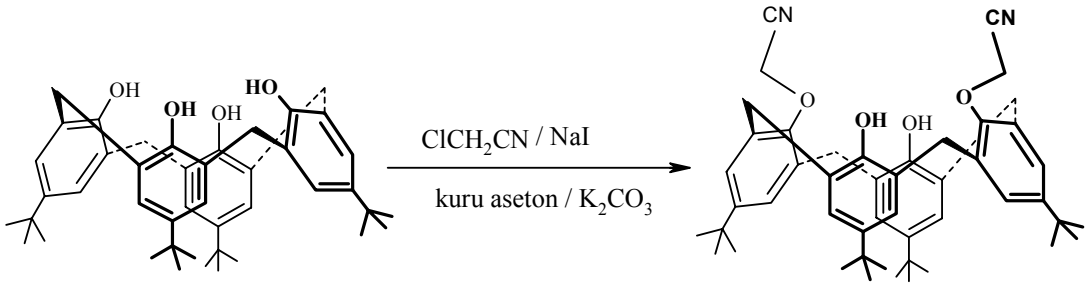
Bu çalışmanın amacı alkali ve geçiş metallerinin sıvı sıvı ekstrasiyonunu sağlayacak kaliksaren bileşiklerini sentezlemek ve bunları faz-transfer reaksiyonlarında kullanmaktır.

Bunun için ilk önce *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (Gutshe 1990) literatüre göre sentezlendi.



(1)

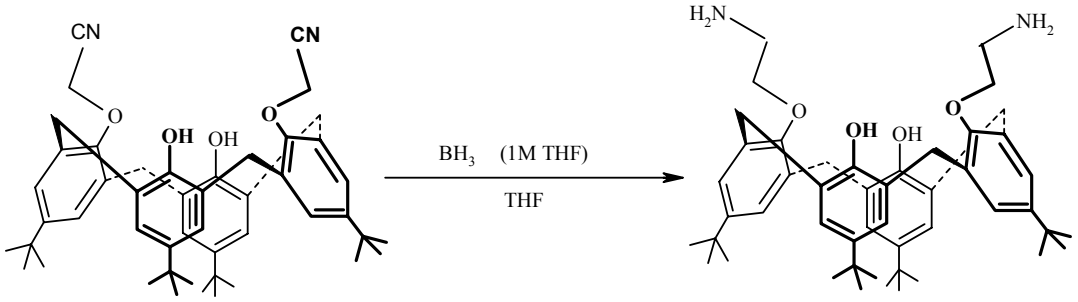
Elde edilen bileşik **1** fenolik oksijen (lower rim) üzerinden değişik gruplarla türevlendirildi. Klorasetonitril (iki eşdeğer oranında) NaI-K_2CO_3 varlığında kuru asetonun çözücü olduğu sistemde etkileştirildi. Reaksiyon sonunda bileşik **2** %57 verimle elde edildi (Lit. Collins 1991).



(1) **(2)**

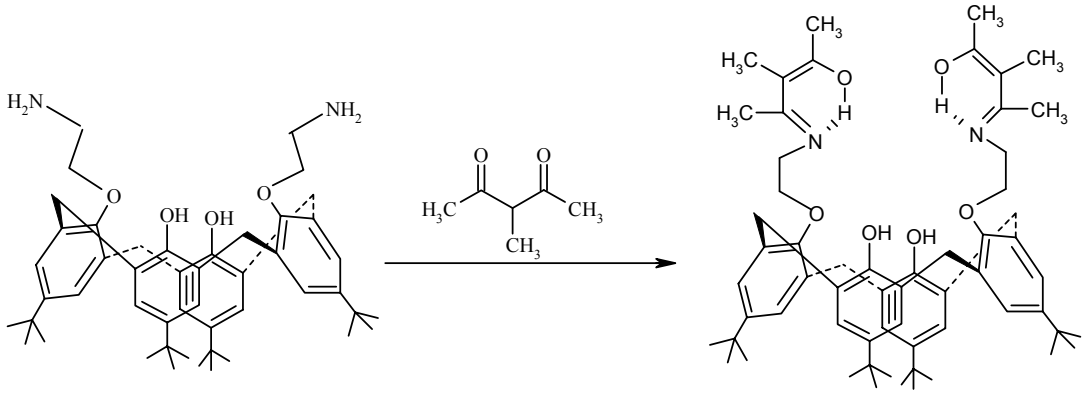
Reaksiyon İTK ve IR ile takip edildi. 2225 cm^{-1}deki band CN grubunun bağlandığını göstermektedir. Kaliks[4]aren bileşiklerinin dört farklı konformasyonunun olduğu

bilinmektedir. Bu konformasyonlar koni, kısmi koni, 1,3-karşılıklı ve 1,2-karşılıklı konformasyonlarıdır. Kaliks[4]arenin bu konformasyonlardan hangisine sahip olduğu ^{1}H NMR spektrumu ile anlaşılabilmektedir (Gutsche 1983). Örneğin, eğer koni konformasyonda ise, bu sinyaller bir çift dublet, kismi koni iki çift dublet veya bir çift dublet bir singlet; 1,2-karşılıklı konformasiyonda bir singlet iki dublet, ve 1,3-karşılıklı konformasyonda ise bir singlet şeklindedir. **2** nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda Ar-CH_2-Ar protonlarının δ 3.42 ve 4.24 ppm de birer *AB* tipi dublet vermesi ve *t*-bütil gruplarının δ 0.88 ve 1.34 ppm de birer singlet vermesi bu bileşiğin koni konformasyonunda olduğunu göstermektedir. **3** bileşiğini sentezlemek için literatüre uygun olarak **2** bileşiği, boran (THF deki 1.0 M lık çözeltisi) bileşiği ile yaklaşık 18 saat süreyle etkileştirilerek sentezlendi (Bonnamour 2004).

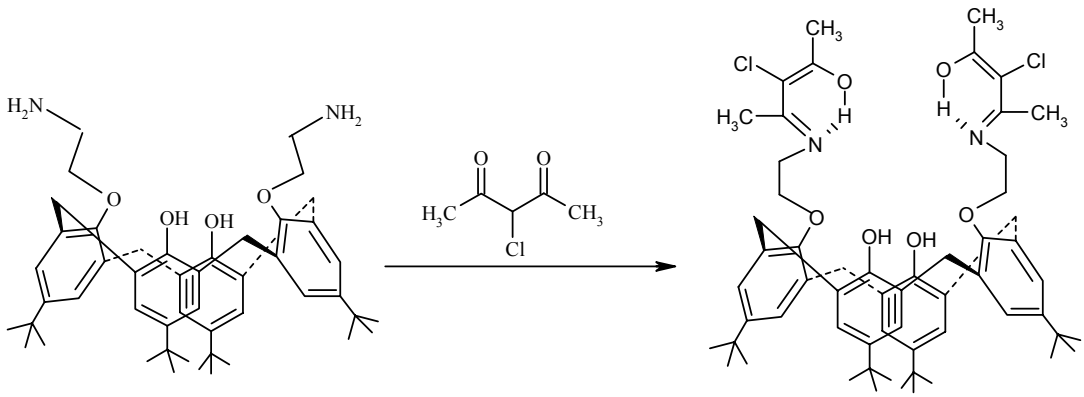


(2) **(3)**

Tezin bu aşamasında *ter*-bütil-kaliks[4]aren bileşiklerinin uygun asetilaseton bileşikleri ile etkileştirilerek *β*-ketoimin türevleri **4** ve **5** sentezlenmiştir. Tüm reaksiyonlar IR ve İTK ile izlenmiş ve elde edilen sonuçlar ^{1}H NMR analizleriyle desteklenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin tümü koni konformasyonun da olduğu ^{1}H NMR spektrumlarında Ar-CH_2-Ar protonlarının AB tipi sinyal vermesi ile doğrulanmıştır. Yine *β*-ketoimin yapılarının ispatı için metil grupları 1.90-1.94 ile 2.12-2.15 ppm arasında birer singlet ve N-H grupları da yaklaşık 11 ppm civarında triplet vermiştir. Azot üzerindeki protonların bu kimyasal kayma değerlerinin muhtemelen sentezlenen bileşiklerin molekül içi hidrojen bağı yapmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.



(3) **(4)**



(3) **(5)**

5.2. Faz-Transfer Çalışmaları

5.2.1 Metal katyonları ekstraksiyonu

Elde edilen *β*-ketoimin bileşiklerinin (**4**, **5**) iyon taşıma özelliklerini incelemek amacıyla bazı alkali (Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+) ve geçiş metal (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+}) pikrat çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Bunun için bazı alkali (Li^+, Na^+, K^+ ve Cs^+) ve geçiş metallerinin (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Hg^{2+}) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ($2x10^{-5}$ M) ile ligandların CH_2Cl_2'daki çözeltileri ($1x10^{-3}$ M) eşit hacimlerde 1 saat süreyle 25^oC' da etkileştirildi (Pedersen 1968). Bu süre sonunda geriye kalan sulu fazdaki pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik metodla (UV-Vis.(λ=346 nm)) tayin edildi. Bileşik **4** ve **5** ile yapılan ekstraksiyon sonuçları, Çizelge 5.1'de verilmiştir. Ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında, bileşik (**2)** ise Hg^{2+}'nin dışında ne alkali ne de geçiş metallerini önemli oranda organik faza taşımadığı bilinmektedir (Memon ve Yılmaz 2000, A. Yılmaz 2003). Literatürde nitril grubu taşıyan kaliksarenlerin özellikle Hg^{2+} katyonuna karşı seçimli olduğu bilinmektedir (Lit. Uysal ve ark. 2001). Bu seçimlilik Hg^{2+} katyonu ile nitril gruplarının π-elektronlarının uygun geometrik yapıyı alarak etkileşmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

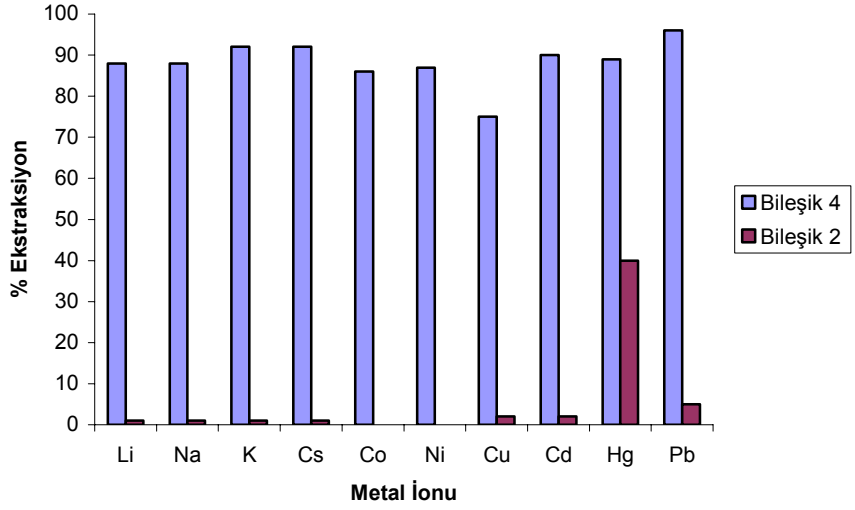
Çizelge 5.1 Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

	Ekstrakte Edilen Metal Tuzu (%)									
Ligand	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	----	----	2.2	2.0	40.0	5.6
4	88	88	92	92	86	87	75	90	89	96
5	91	91	89	88	85	86	83	85	84	96

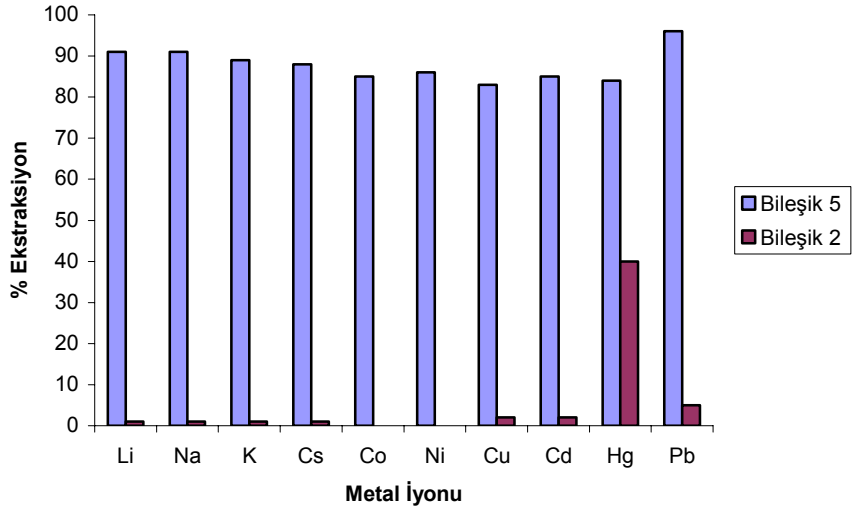
Sulu faz [metal nitrat]=$1x10^{-2}$ M ; [pikrik asit]=2.0×10^{-5} M ; organik faz, diklormetan,[ligand] =$1x\ 10^{-3}$M, 25 ^oC, 1 saat

β-ketoimin yapısındaki bileşik 4 ve 5 ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında bileşiklerin hem alkali metaller hem de geçiş metallerini önemli oranda sulu fazdan organik faza taşıdığıı gözlemlenmiştir. Bu durum literatür ile uyum içinde olup *β*-

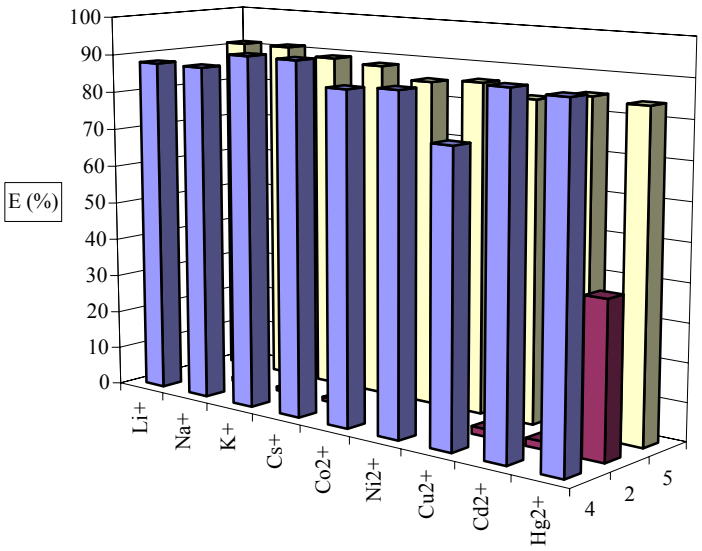
ketoimin yapısı tarafında oluşturulan boşluk ile alkali metallerin arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde olduğu düşünülmektedir. Elde edilen *β*-ketoimin bileşikleri yine geçiş metallerini yüksek oranda taşımış olup bu durum bileşik **2** ile kıyaslandığında, *β*-ketoimin yapılarında bulunan Schiff base (C=N) gruplarının azotları üzerindeki elektronları sayesinde geçiş metallerini çok rahat tutup taşıdığı düşünülmektedir. Bu durumun yine literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. Bileşik 4 ile yapılan % metal-pikrat ekstraksiyon değerleri



Şekil 5.2. Bileşik 5 ile yapılan % metal-pikrat ekstraksiyon değerleri


E (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Li+
Na+
K+
Cs+
Co2+
Ni2+
Cu2+
Cd2+
Hg2+
4
2
5

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak yapılan bu çalışmada değişik fonksiyonel gruplar (alkil, nitril) taşıyan kaliks[4]aren türevleri sentezlendi.
- Yine bu farklı fonksiyonel gruplar (alkil, nitril) taşıyan kaliks[4]arenler uygun asetilaseton türevleri ile etkileştirilerek diğer türevlerine (β-Ketoimin, Schiff bazı) dönüştürüldü.
- Sentezlenen kaliks[4]aren bileşiği öncelikle nitril grupları ile fonksiyonlandırıldı, daha sonra indirgenerek amin grupları ile asetilaseton türevleri etkileştirilerek uygun Schiff baz türevlerine dönüştürüldü.
- Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (IR, ^{1}H NMR), element analizi ve diğer metotlarla aydınlatıldı.
- Sentezlenen bu bileşikler iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanıldı.
- Metal katyon ekstraksiyon çalışmalarında metal pikrat (Li, Na, K, Cs, Co, Ni, Cu, Cd, Hg ve Pb) tuzları kullanıldı.
- **4** ve **5** nolu bileşiklerin kullanılan tüm metal katyonlarını herhangi bir seçimlilik göstermeden sulu fazdan organik faza taşımaları bu bileşiklerin faz-transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.
- Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen bileşikler çeşitli teknikler kullanılarak toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması, iyon selektif elektrot yapımı, membran çalışması ve sensör geliştirme üzerine yapılacak olan bilimsel ve endüstriyel proseslere yardımcı olacaktır.

7. 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.

Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., and Yilmaz, M., 2002, "Transport of Hg^{2+} Through Bulk Liquid Membrane Using Biscalix[4]arene Nitrile Derivative As Carrier, Kinetic Analysis", New J. Chem., 26, 1.

Almi, M., Arduini, A., Casnati, A., Pochini, A. and Ungaro, R., 1989, "Choloromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts". Tetrahedron, 45, 2177.

Andreetti, G.D.; Ungaro, R.; Pochini, A., 1979, "Crystal and Molecular Structure of Cyclo {quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]}Toluene (1:1) Clathrate", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1005.

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(32), 4653.

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.

Beer P.D., Gale, P.A., 2001, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 40, 486.

Beer, P.D., Gale, P.A. and Hesek, D., 1995, "A Neutral Upper to Lower rim Linked Bis-Calix[4]arene Receptor that Recognises Anionic Guest Species", Tetrahedron Lett., 36(5), 767-770.

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

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

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

Breslow, R., 1995, "Biomimetic Chemistry and Artificial enzymes" Acc. Chem. Res. 28, 146-153.

Budka, J.; Lhotak, P.; Michlova, V.; Stibor, I., 2001, "Urea Derivatives of Calix[4]arene 1, 3-*alternate*: an Anion Receptor with Profound Negative Allosteric Effect" Tetrahedron Letters, 42, 1583–1586.

Cacciapaglia, R.; Casnati, A.; Mandolini, L.; Ungaro, R., 1992, "The Barıum(Iı) Complex Of P-Tert-Butylcalıx[4]Arene-Crown-5 - A Novel Nucleophılıc Catalyst Wıth Transacylase Actıvıty" J. Am. Chem. Soc., 14, 10956-10958.

Cameron, B.R. and Loeb, S.J., 1997, "Bis(amido)calix[4]arenes in The Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen-Bonding Anion Receptors", Chem. Comm., 573.

Casnati, A., Fochi, M., Miinari, P., Pochini, A., Reggiani, M., Ungaro, R. And Reinhoudt, D.N., 1996, "Upper-rim urea-derivatized calix[4]arenes as neutral receptors for monocarboxylate anions" Gazzetta Chimica Italiana, 126, 99-106.

Cestari, A.R., F.S., Vieira, E.F.S., Santos,- A.G.P ., Moto, J.A., Almeida, V.P., 2004, "Adsorption of anionic dyes on chitosan bead. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics", 280, 380-386.

Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson G., Harris, S. J., 1991, "Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(distal) Derivatives and Related Compounds. X-ray Crystal Structure of a Diphenoldinitrile", J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 3137.

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.

Conner, M., Janout, V., Regen, S.L., 1993[b],"Molecular-Sieving by A Perforated Langmuir-Blodgett-Film", J. Am. Chem. Soc., 115, 1178.

Craig, P., 1986, *Organometalic compounds in the environment,* Wiley, New York.

Demirel, A., Doğan, A., Canel, E., Memon, S., Yilmaz, M., Kiliç, E. 2004, "Hydrojen ion selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a p-Tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4., Talanta, 62, 123-129.

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.

Dijkstra, P.J.; Brunink, J.A.J.; Bugge, K-E; Reinhoudt, D.N.; Harkema, S.; Ungaro, R.; Ugozzoli, F.; Ghidini, E., 1989, " Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations With Rigidified Calix[4]arenes-Synthesis, X-Ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherands", J. Am. Chem. Soc., 111, 7567-7575.

Dondoni, A.; Ghiglione, C.; Marra, A.; Scoponi, M., 1999, "Synthesis and characterization of bisphenol-A copolyethers and copolyesters carrying calix[4]arene units in the main chains and their binding properties towards silver cations" Macromol. Chem. Phys. 200, 77-86.

Dondoni, A.; Hu, X.; Marra, A.; Banks, H. D., 2001, "First Synthesis of Bridged and Double Calixsugars" Tetrahedron Letters, 42, 3295–3298.

Falana, O.M.; Koch, H.F.; Roundhill, D.M.; Lumetta, G.J.; Hay, B.P., 1998, "Synthesis and Extraction Studies of 1,2- and 1,3-disubstituted Butylcalix[4]arene Amides with Oxyanions; Geometric and Conformational Effects". Chem. Commun. 503-504.

Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., "Removal of synthetic dyes from wastewater: a review", Environment international, 30, 953-971

Georgiev, E.M., Wolf, N., Roundhill, D.M., 1997, "Lower-rim Alkylammonium-substituted Calix[4]arenes as "Proton-switchable" Extractants for Chromate and Dichromate Anions", Polyhedron 16 (9), 1581-1584.

Ghidini, E., Ugozzoli, F., Ungaro, R., Harkema, S., El-Fadl, A.A. and Reinhoudt, D.N., 1990, J. Am. Chem. Soc. 112, 6979.

Gibbs, Charles G., Sujeeth, P. K., Rogers, Janet S., Stanley, George G., Krawiec, Mariusz, Et Al, 1995, "Syntheses and Conformations of The *p-tert*-Butylcalix[4]arenethiols", J.Org.Chem., 60, 26, 8394.

Gu, T., Accorsi, G., Armaroli, N., Guillona, D., Nierengartena, J. -F., 2001, "Calix[4]oligophenylenevinylene: A New Rigid Core for the Design of π-Conjugated Liquid Crystalline Derivatives", Tetrahedron Letters, 42, 2309–2312.

Guo, T.-D., Zheng, Q-Y., Yang, L.-M. and Huang, Z.-T., 2000, "Synthesis and Properties of Upper Rim Schiff base Calix[4]arenes", J. Incl.Phenom. and Mol.Rec. Chem., 36, 327.

Gutsche, C. D., 1983, "Calixarenes", Acc. Chem. Res., 16, 161.

Gutsche, C. D., 1998, "Calixarenes Revisited", The Royal Society of Chemistry Cambridge.

Gutsche, C. D., and See, K.A., 1992, "Calixarenes. 27. Synthesis, Characterization, and Complexation Studies of Double-Cavity Calix[4]arenes", J. Org. Chem., 57,16, 1992.

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.; Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[4]arene", Org.Syn. 68, 234-7

Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R., 1981, " Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tert-Butylphenol", J. Am. Chem. Soc., 103, 3782-92. *Idem*, *ibid*., 1984, 106, 1891.

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

Gutsche, C. D.; Levine, J. A., 1982, "Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation", J. Am. Chem. Soc., 104, 2652-3.

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

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. and Pagoria, P.F., 1985, "Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: Direct Substitution Route", J. Org. Chem., 50, 5795-5802.

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

Gündüz, T., 1998, "Çevre Sorunları", Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd.Şti. Beşevler/Ankara, 130.

Halouani, H., Dumazet-Bonnamour, I., Perrrin, M., Lamartine, R., 2004, "First synthesis and structure of *β*-ketoimine calix[4]arenas:Complexation and Extraction Studies" J. Org. Chem., 69, 6521-6527.

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 Ethyl-thio-calix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether", Inclusion. Phenom. Mol. Recog. Chem., 9, 195.

Harris, S. J.; Barrett, G.; McKervey, M. A., "Polymeric Calixarenes. Synthesis, Polymerization and Na^+ Complexation of a Calix[4]arene Methacrylate", 1991, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1224.

Hwang, G. T.; Kim, B. H., 2000[a], "Bis-calix[4]arenes with Imine Linkages: Synthesis and Binding Study of Thiophenobis-calix[4]arene with Viologens", Tetrahedron Letters, 41, 5917-5921.

Hwang, G. T.; Kim, B. H., 2000[b], "Cyclophane-type Bis-calix[4]arenes: Efficient Synthesis via Quadruple Cycloadditive Macrocyclization and Conformational Study", Tetrahedron Letters, 41, 10055–10060.

Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Pawlak, K., Bruening, R. I., Tarbet, B. J., 1992, "Thermodynamıc And Kınetıc Data For Macrocycle Interactıon Wıth Neutral Molecules", Chem. Rev. 92 (6) 1261-1354.

Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., 1985, "Thermodynamic And Kinetic Data For Cation Macrocycle Interaction", Chem. Rev., 85, 271-339.

Jeong, H.; Choi, E. M.; Kang, S. O.; Nam, K. C.; Jeon, S., 2000, "Electrochemistry of a Urea-functionalized Calix[4]diquinone Sulfate-anion Selective Receptor" Journal of Electroanalytical Chemistry, 485, 154–160.

Kanamathareddy, S. and Gutsche, C.D., 1995, " Calixarenes-Selective Functionalization and Bridge Building", J. Org. Chem., 60, 6070-6075.

Kim, S. I.; Ree, M.; Shin, T. J.; Jung, J. C., "Synthesis of New Aromatic Polyimides With Various Side Chains Containing A Biphenyl Mesogen Unit and Their Abilities to Control Liquid-Crystal Alignments on The Rubbed Surface", 1999, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 2909-2921.

Kornmüller, A., Karcher, S., Jekel, M., 2000, "Cucurbituril for water treatment. Part II: Ozonation and oxidative regeneration of cucurbituril"

Kuruoglu, D., Canel, E., Memon, S., Yilmaz, M. And Kılıç, E., 2003, "Hydrogen Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Calix[4]arene", Analytical Sciences, 19.

Laat, J.D., Le, G.T., Legube, B., 2003, "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe(II)H_2O_2 and Fe(III)H_2O_2, Chemosphere, 55, 715-723.

Lhotak, P., Kawaguchi, M., Ikeda, A. And Shinkai, S.,1996, " Synthesis of "Macrocycle of Macrocycles" Containing 3-8 Calix[4]arene Units. Unexpected Generation of Large Super-macrocycles", Tetrahedron, 2, 38, 12399.

Liu, Y., Zhao, B. –T., Chen, L. –X., He, X. –W., 2000, "Liquid Membrane Transport and Silver Selective Electrode Based on Novel Bis(3-Pyridinecarboxylate) Calix [4] arene as Ionophore", Microchemical Journal, 65, 75.

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

Mc Kervey, M.A., Seward, E.M., Ferguson, G., Ruhl, B. And Harris, J.,1985, "Synthesis, X-ray Crystal Structures and Cation Transfer Properties of Alkyl Calixaryl Acetates, a New series of molecular Receptors", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 388.

McKervey, M. A., Schweing-Weill, M-J., Arnaud-Nue, F., 1997, *in Comprehensive Supramolecular Chemistry* Gokel GW, Ed Pergamon 1: 537.

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. , 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.

Memon, S., and Yilmaz, M., 2000, "Synthesis and Complexation Studies of 1,3 – Dialkylated p-*tert*-Butylcalix[4]arene Telomers" React. Funct. Polym. 44, 227.

Memon, S.; Yilmaz, A.; Yilmaz, M., 2000, "Synthesis and Comparative Complexation Studies of Schiff-base Derivatives of p-*tert*-Butylcalix[4]arene Copolymers". J Macromol Sci Part A Pure and Appl Chem 37, 65.

Memon, S., Oğuz O., Yilmaz, A., Tabakcı, M., Yilmaz, M., Ertul, Ş., 2002, "Synthesis and Extraction Study of Calix[4]arene Dinitrile Derivatives Incorporated in a Polymeric Backbone with Bisphenol-A", Polymers and the Environment, 9, 2, 99.

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

Memon, S., Yilmaz, A., and Yilmaz, M., 2000, "Synthesis and Comparative Complexation Studies of Schiff Base Derivatives of *p-tert*-Butylcalix[4]arene Copolymers" Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry A 37(8) 865.

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.

Namasivayam, C., Kavitha, D., 2002, "Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste", Dyes and Pigments., 54, 47-58.

Neri, P.; Bottino, A.; Cunsolo, F.; Piattelli, M.; Gavuzzo, E., 1998, "5,5'-Bicalix[4]arene: The Bridgeless Prototype of Double Calix[4]arenes of the (Head-to-Head) Type." Angew. Chem. Int. Ed., 37, No. ½ ,166-169.

Parzuchowski, P.; Malinowska, E.; Rokicki, G.; Brzozka, Z.; Böhmer, V.; Arnaud-Neu, F.; Souley, V., "Calix[4]arene Derived Tetra ester Receptors Modified at Their Wide-rim by Polymerizable Groups", 1999, New J. Chem. 23, 757-763.

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

Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T., 2003, "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review", Dyes and pigments., 58, 179-196.

Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O., 2004, "Aromatic amines from azo dye reduktion: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater., Dyes and Pigments., 61, 121-139.

Prodi, L.; Pivaria, S.; Bollettaa, F.; Hisslerb, M.; Ziessel R., 1998, "Synthesis of Functionalized Calix[4]arene Ligands Incorporating Bipyridine *N*,*N'*-Dioxide Chromophores and Luminescence of Their Lanthanide Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1959-1965.

Rao, P.; Enger, O.; Graf, E.; Hosseini, M. W.; De Cian, A.; Fischer, J., 2000, "Mercaptocalixarenes as Mercury(II) Extractors: Synthesis, Structural Analysis and Extraction Properties of Lipophilic Dimercaptocalix[4]arenes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1503-1508

Roundhill, D. M., 2001, "Extraction of Metals from Soils and Waters", Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York.

See, K.A., Fronczek, F.R., Waston, W.H., Kashyap, R.P. and Gutsche, C.D., 1991, "Calixarenes .26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes", J. Org. Chem., 56, 7256-7268.

Scheerder, J., Engbersen, J.F.J., Casnati, A., Ungaro, R. and Reinhoudt, D.N., 1995, "Complexation of Halide Anions and Tricarboxylate Anions By Neutral Urea-Derivatized p-tert-Butylcalix[6]arenes", J. Org. Chem., 60, 6448-6454.

Scheerder, J., van Duynhoven, J.P.M., Engbersen, J.F.J. and Reinhoudt, D.N., 1996, "Solubilization of NaX salts in chloroform by bifunctional receptors", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1090-1093.

Sharma, S.K. and Gutsche, C.D., 1996, "Selective Lower Rim Reactions of 5,17-Upper Rim-Disubstituted Calix[4]arenes" J. Org. Chem., 61, 2564-2568.

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.

Stewart, D. R.; Gutsche, C. D., 1993, "The One-Step Synthesis of p-tert-Butylcalix[5]arene", Org. Prep. Proced. Int., 25, 137-139.

Tabakcı , M., Memon, S., Yılmaz, M. and Roundhill, D.M., 2003, "Synthesis and Extraction Studies of a Versatile Calix[4]arene-Based "Proton-Switchable Extractant" for Toxic Metals and Dichromate Anions", J. Incl.Phenom. and Macrocyclic Chem., 45, 265.

Timmerman, P., Verboom, W., Reinhout, D.N., Arduini, A., Grandi, S., Sicuri, A.R., Pochini, A. and 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.

Tomapatanaget, B., Tuntulani, T., 2001, Tetrahedron Lett., 42, 8105.

Takeshita, M. and Shinkai, S., 1995, "Recent Topics on Functionalization and Recognition Ability of Calixarenes-The 3rd Host Molecule", Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1088-1097.

Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L.C., van Loon, J-D. and Reinhoudt, D.N., 1990, "Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes", J. Chem. Soc. Chem. Commun., (20): 1432-1433.

Tyson, J. C.; Collard, D. M.; Hughes, K. D., 1997, "ChromophoricWater-Soluble Tetrakis(4-Carboxyphenylazo)-calix[4]arene: Binding of Arylammonium Ions and Benzene" Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 29, 109–118.

Van Gelder, J.M., Brenn, J., Thondorf, I. and Biali, E., 1997, "Partial OH -> Me Replacement in the Calixarene Scaffold: Preparation, Conformation and Stereodynamics of Tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-dimethylcalix[4]-arene and Its Dimethyl Ether Derivative.", J. Org. Chem., 62, 3511-3519.

van Loon, J.-D., Heida, J.F., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N., 1992, "Calix[4]arenes as Building-blocks For Molecular Receptors", Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 111, 353-359.

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.

Webber, P. R. A.; Chen, G. Z.; Drew, M. G. B.; Beer, P. D., 2001, "Cesium- and Rubidium-Selective Redox-Active Bis(calix[4]diquinone) Ionophores", Angew. Chem., 113, No. 12, 2325-2328.

Yamamoto, H. and Shinkai, S., 1994, "High 105.0-105.3 Sodium/Potassium Selectivity" Chem. Lett., 1115-1118.

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

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, 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.

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.

Zhao, X., Yang, G., Wang, Y., Gao, X., 2003, "Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent", Journal of Photochemistry and Photobiology., 161, 215-220.

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

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Konya'nın Akören ilçesine bağlı Çomaklar köyünde doğan Mevlüt BAYRAKCI ilk, orta ve lise öğrenimini Konya'da tamamladıktan sonra, 2000 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2004 yılında aynı fakülteden Kimyager unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. 2006 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atanmış aynı yıl yüksek öğretim kanunun 35. maddesi gereğince yüksek lisansını tamamlamak üzere Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atanmıştır. Evli ve bir çocuk babasıdır.