İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRA FONKSİYONEL KALİKSPİROL TİPİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Filiz ERAVCI

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRA FONKSİYONEL KALİKSPİROL TİPİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Filiz ERAVCI
509991078

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2007

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ahmet AKAR**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ(İ.T.Ü.)**
	Prof.Dr. Naciye TALINLI(İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında bana her türlü konuda destek veren danışmanım Prof. Dr. Ahmet AKAR' a, laboratuar çalışmalarım esnasında sabırla yardım eden Araş.Gör. Abdullah AYDOĞAN'a ve diğer tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca maddi, manevi her türlü konuda desteklerini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN 2007 Filiz ERAVCI

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **xiii**

1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**

2. TEORİK KISIM **2**

2.1. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon 2
2.2. Pirol ve Elektrofillerle Reaksiyonları 2
2.2.1. Protonlama Reaksiyonları 5
2.2.2. Nitrolama Reaksiyonları 6
2.2.3. Sülfolama Reaksiyonları 7
2.2.4. Halojenleme Reaksiyonları 7
2.2.5. Pirolün Karbonil Bileşikleri ile Reaksiyonu 8
2.3. Kaliks[4]piroller 10
2.3.1. Kaliks[4]pirollerin Sentez Mekanizması 11
2.4. Dipirometanlardan Karışık Kaliks[4]piroller Eldesi İçin Reaksiyon mekanizması 14
2.5. Kaliks[4]pirollerin Molekül Yapısı 14
2.6 Sentezlenmiş Kaliks[4]piroller 16
2.6.1. Sübstitüent İçermeyen Kaliks[4]piroller 17
2.6.2. *meso*-Sübstitüe Kaliks[4]piroller 17
2.6.2.1. Oktametil Sübstitüe Kaliks[4]pirol 18
2.6.2.2. Tetraetil-tetrametil Sübstitüe Kaliks[4]pirol 18
2.6.2.3. Tetraspirosikloheksil Sübstitüe Kaliks[4]pirol 18
2.6.2.4. Oktaetil Sübstitüe Kaliks[4]pirol 19
2.6.2.5. Ferrosen Sübstitüe Kaliks[4]pirol 19
2.6.2.6. Sitozin Sübstitüe Kaliks[4]pirol 19
2.6.2.7. Mono-Asit ve Ester Sübstitüe Kaliks[4]pirol 20
2.6.2.8. Tetra Asit ve Ester Sübstitüe Kaliks[4]pirol 20
2.6.2.9. Indanil Sübstitüe Kaliks[4]pirol 21
2.6.2.10. Strapped kaliks[4]pirol 22
2.6.2.11. Aromatik Grup Sübstitüe Kaliks[4]piroller 22
2.6.3. *C*-rim (Pirol Halkası Üzerinden) Sübstitüe Kaliks[4]piroller 23
2.6.3.1. Metoksi Sübstitüe Kaliks[4]pirol 24
2.6.3.2. Halojen Sübstitüe Kaliks[4]pirol 24
2.6.3.3. Mono ve Diester Sübstitüe Kaliks[4]pirol 24
2.6.3.4. Ester, Asit, Halojen, Aldehit Sübstitüe Kaliks[4]pirol 25
2.6.3.5. Alkinil Sübstitüe Kaliks[4]pirol 25

2.6.3.6. 1,3-Indane Sübstitüe Kaliks[4]piroller 26
2.6.3.7. Tetratiafulvalen Sübstitüe Kaliks[4]piroller 26
2.6.3.8. Kaliks[4]pirol Dimeri 27

3. DENEYSEL KISIM 28

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 28
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler 28
3.2.1. NMR Spektrometresi 28
3.2.2. Kolon Kromatografisi 28
3.3. Tetrafonksiyonel Kaliks[4]pirol Bileşiklerinin Sentezi 29
3.3.1. Oktametil Kaliks[4]pirol Sentezi 29
3.3.2. Tetra - siklohekzil Kaliks[4]pirol Sentezi 29
3.3.3. Tetra-4-fenilsiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 30
3.3.4. Disiklohekzildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 30
3.3.5. Dimetildifenildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 31
3.3.6. Dimetildifenildisiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 31
3.3.7. Dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 32
3.3.8. Dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 33
3.3.9. Dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 33
3.3.10. Dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi 34
3.3.11. Meso- tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) Kaliks[4]Pirol Sentezi 35

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 36

4.1. Sonuçlar ve Tartışma 36
4.2. Sonuçların Özeti ve Öneriler 55

KAYNAKLAR 56

ÖZGEÇMİŞ 60

KISALTMALAR

NMR : Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
Ar-S_E : Aromatik elektrofilik sübstitüsyon
MesOH : Metan sülfonik asit
TosOH : Toluen sülfonik asit
DMF : Dimetilformamid
THF : Tetrahidrofuran
TLC : İnce tabaka kromatografisi
DCM : Metilen klorür
DMSO : Dimetilsülfoksit
TMS : Trimetilsilan

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Pirolun Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları Bileşikler 3

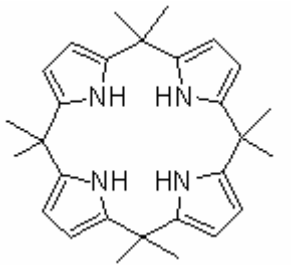
ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	**:**1,3-alterne konformasyon…….....	16
Şekil 2.2	**:**Koni konformasyonu.....	17
Şekil 2.3	**:**Kaliks[4]pirolün metanol ve DMF ile konformasyonu.....	17
Şekil 4.1	**:**Tetra-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu.....	38
Şekil 4.2	**:**Tetra-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.3	**:**Tetra-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin Mass spektrumu.....	39
Şekil 4.4	:Disiklohekzildi-4-fenilsiklohekziltetra kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.5	:Disiklohekzildi-4-fenilsiklohekziltetra kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.6	:Dimetildifenildi-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu…….	42
Şekil 4.7	**:**Dimetildifenildisiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu ……..	44
Şekil 4.8	**:**Dimetildifenildisiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu ……..	44
Şekil 4.9	:Dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu ….....	46
Şekil 4.10	:Dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu ….....	46
Şekil 4.11	**:**Dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu…….....	48
Şekil 4.12	**:**Dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu…….....	48
Şekil 4.13	**:**Dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)hekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu….....	50
Şekil 4.14	**:**Dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)hekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu….....	50
Şekil 4.15	**:**Dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)hekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H – NMR spektrumu….....	52
Şekil 4.16	**:**Dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)hekzil kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C – NMR spektrumu….....	52
Şekil 4.17	:Meso – tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{1}H - NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.18	:Meso – tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) kaliks[4]pirol bileşiğinin ^{13}C - NMR spektrumu.....	54

TETRA FONKSİYONEL KALİKSPİROL TİPİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

ÖZET

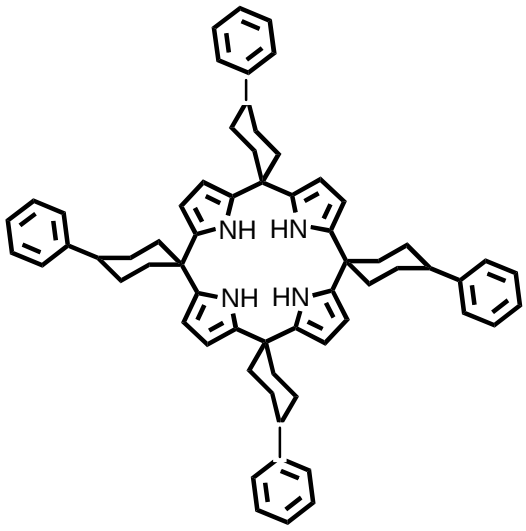
Kaliks[4]piroller, dört pirol halkasının α yada mezo benzeri pozisyonlarından sp^3 karbonlarıyla birbirine bağlandığı tetrasiklik bileşiklerdir.



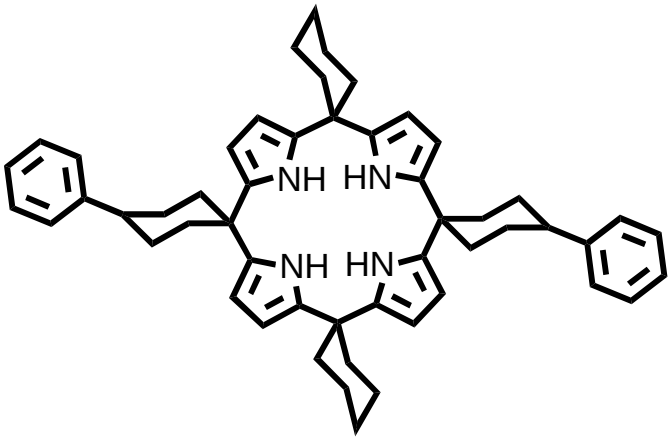
Kalikspiroller 1886 yılında ilk defa Baeyer tarafından oktametilkaliks[4]pirol bileşiği sentezlenerek elde edilmiştir.1990'lı yıllara kadar porfirinojenler olarak adlandırılmışlar fakat okta sübstitüe oldukları durumda porfirinleri veremediklerinden dolayı kaliks[4]piroller olarak isimlendirilmişlerdir ve günümüzde de yaygın olarak bu isim kullanılmaktadır. Seçici olarak anyon ve nötral molekül bağlama özelliklerinin yanı sıra biyokimyasal aktivite özellikte gösterebilirler ve kromatografik sistemlerde geçici sabit faz olarak kullanılabilirler.

Bu çalışmada yeni tetra aromatik fonksiyonlu kaliks[4]pirollerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

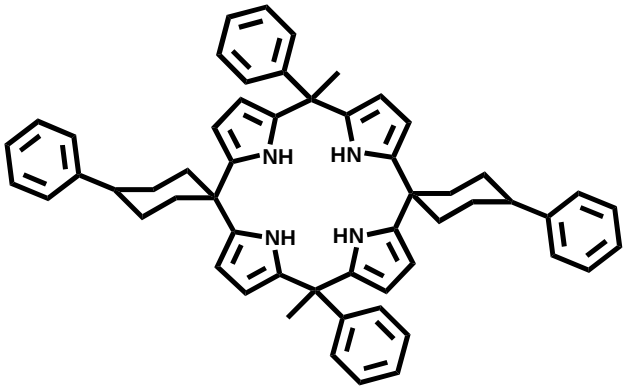
İlk olarak 4-fenilsiklohekzanon kullanılarak tetra(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirolbileşiği sentezlenmiştir.



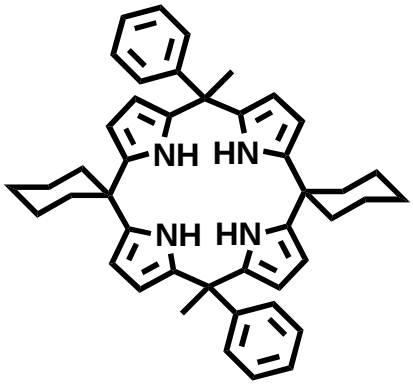
Daha sonra 4-fenilsiklohekzanon ve siklohekzanon kullanılarak disiklohekzil-di-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



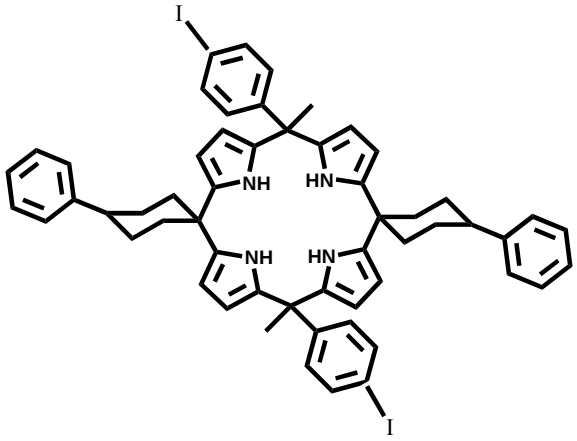
4-fenilsiklohekzanon, asetofenon ve pirolün kondenzasyonu sonucu dimetildifenildi-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



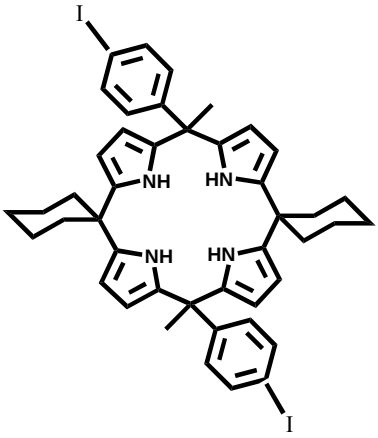
Bu reaksiyonun ardından asetofenonun siklohekzanon ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu dimetildifenildisiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



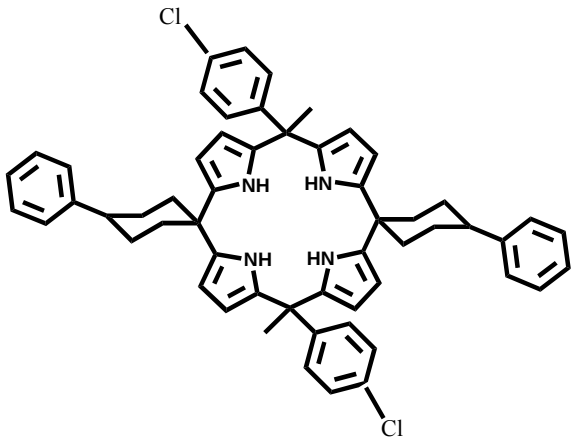
Bu çalışmadan sonra ise 4-fenilsiklohekzanon ile 4-iodoasetofenon pirol ile reaksiyona sokulmuş ve dimetildi(4-iodo)fenildi-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



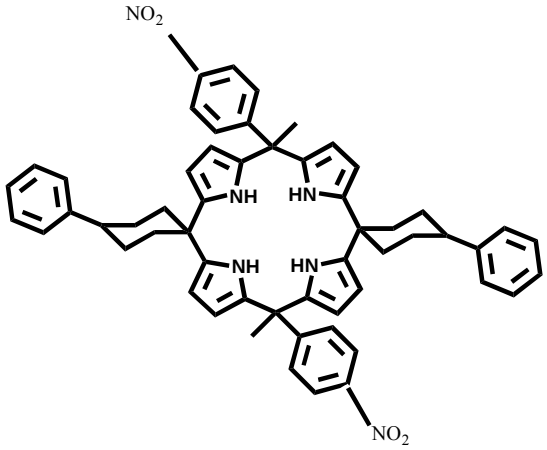
Daha sonra 4-iodoasetofenon ile siklohekzanon kondenzasyonu sonucu dimetildi(4-iodo)fenildisiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.



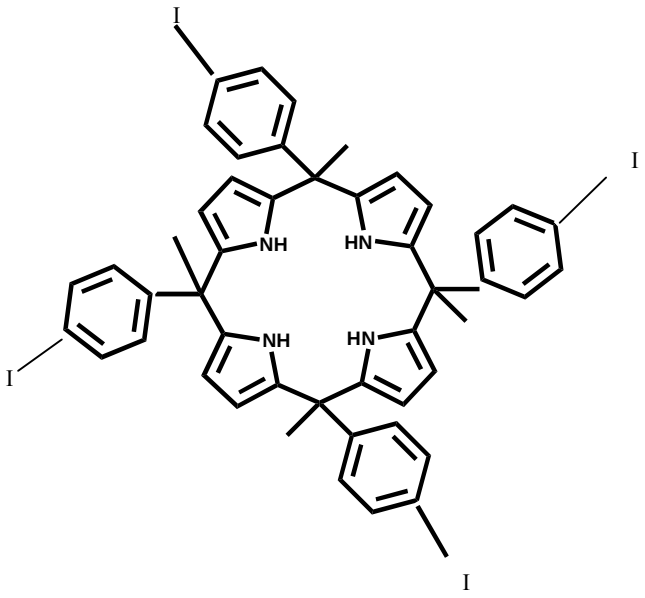
Bunu takip eden çalışmada ise 4-fenilsiklohekzanon ile 4-kloroasetofenon reaksiyonu sonucu dimetildi(4-kloro)fenildi-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği elde edilmiştir.



Bir başka çalışmada dimetildi(4-nitro)fenildi-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği 4-fenilsiklohekzanon ve 4-nitroasetofenon reaksiyonu ile sentezlenmiştir.



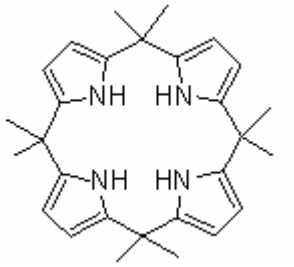
Son olarak 4-iodoasetofenonün pirol ile kondenzasyonu sonucu meso-tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir.


I
I
I
I
NH
HN
NH
HN

SYNTHESIS OF TETRA FUNCTIONAL CALIXPYRROLE TYPE COMPOUNDS

SUMMARY

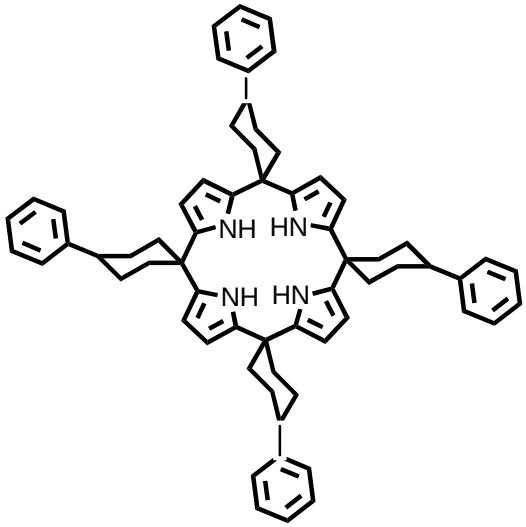
Calix[4]pyrroles are the macrocycle compounds in which four pyrrole rings are connected to each other by sp^3 carbons from their α or meso like positions.



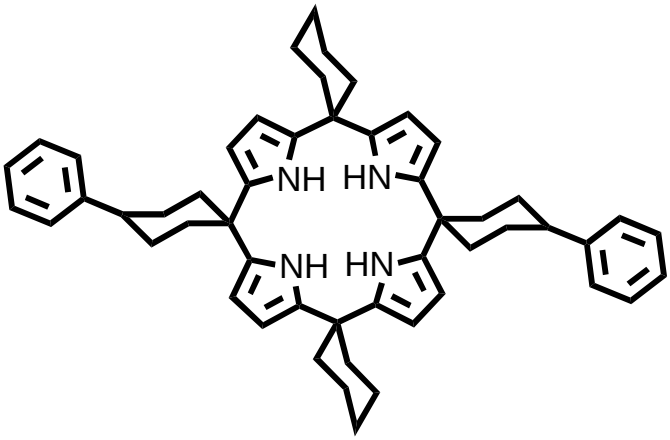
Calix[4]pyrrole were obtained with the first synthesis of octamethylcalix[4]pyrrole compound by Baeyer in 1886. Until 1990, they were called porphyrinogens but then it was thought that naming them as calix[4]pyrroles was better because when they become in octasubstituted form they can not form porphrins. They can show biological activity and can be used as temporary fixed phase except binding anion and neutral molecules selectively.

In this study, we synthesized tetra functionalized calix[4]pyrroles.

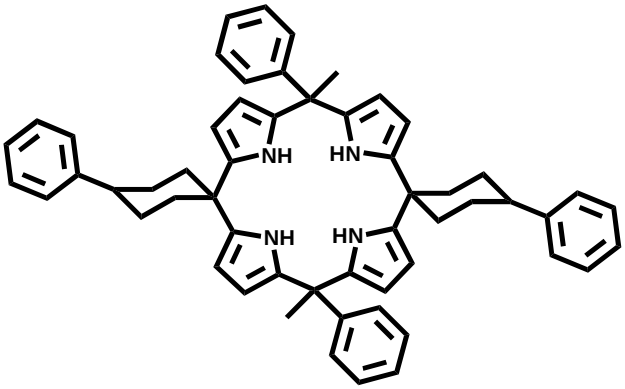
Thus, tetra(4-phenyl)cyclohexyl calix[4]pyrrole was synthesized using 4-phenylcyclohexanone and pyrrole.



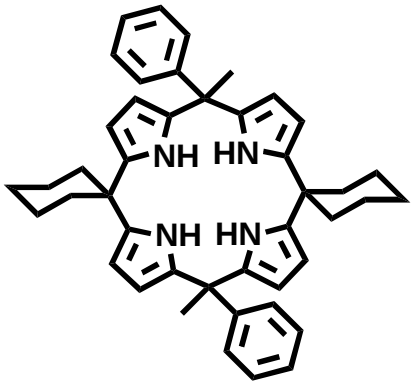
Then, dicyclohexyldi-4-phenylcyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using 4-phenylcyclohexanone and cyclohexanone.



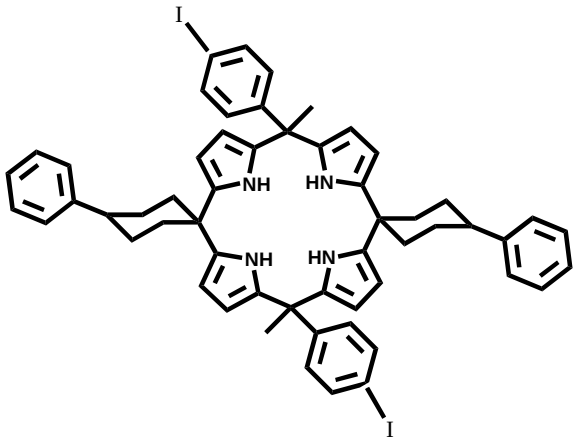
Dimethyldiphenyldi-4- phenylcyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using 4-phenylcyclohexanone and acetophenone.



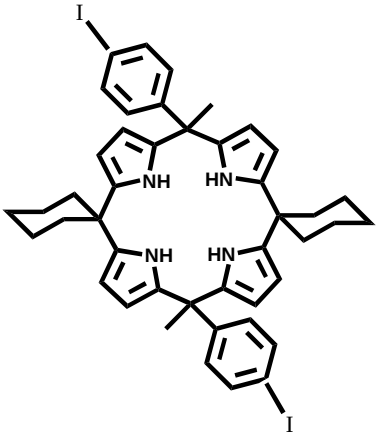
After this reaction, dimethyldiphenyldicyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using cyclohexanone and acetophenone.



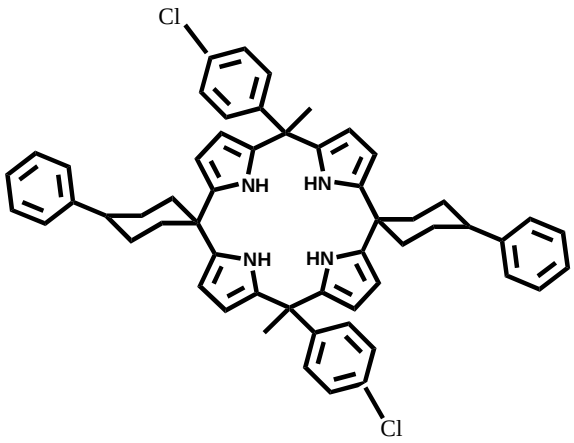
After this study, dimethyl(4-iodo)diphenyldi-4- phenylcyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using 4-phenylcyclohexanone and 4-iodoacetophenone.



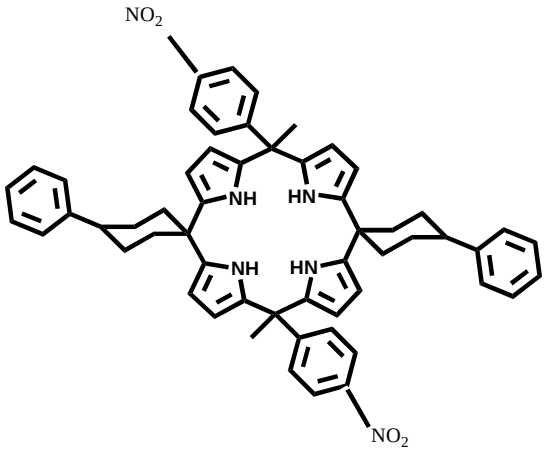
Then, dimethyl(4-iodo)diphenyldicyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using cyclohexanone and 4-iodoacetophenone.



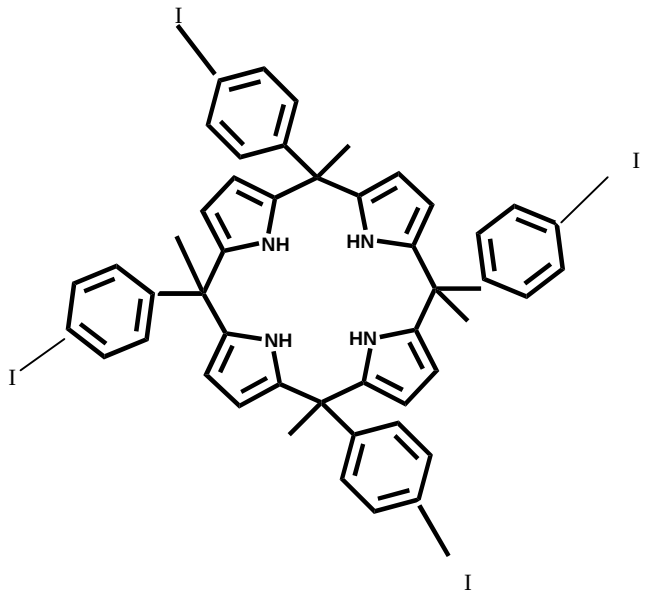
Dimethyl(4-cloro)diphenyldi-4- phenylcyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using 4-phenylcyclohexanone and 4-cloroacetophenone.



Dimethyl(4-nitro)diphenyldi-4- phenylcyclohexylohekzil calix[4]pyrrole was synthesized using 4-phenylcyclohexanone and 4-nitroacetophenone.



Then, Meso-tetramethyl-meso-tetra(p-iodophenyl) calix[4]pyrrole was synthesized using 4-iodoacetophenone and pyrrole.


I
I
I
I
NH
HN
NH
HN

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Kaliks[4]piroller anyon ve nötral molekül bağlama özellikleri olan, dört pirol halkasının birbirine α pozisyonlarından sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarıyla bağlandığı tetrasiklik yapılardır. Uzun süre porfirinojenler olarak isimlendirilmişler fakat okta sübstitüe oldukları durumda porfirinleri vermemesi nedeniyle kaliks[4]piroller olarak isimlendirilmişlerdir.

1886 yılında Baeyer tarafından ilk defa oktametilkaliks[4]pirol sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda bir çok kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir. Bunlar arasında fonksiyonel grup bağlanmış yapılar da bulunmaktadır. Bağlanan faklı fonksiyonel grupların yapının anyon ya da nötral molekül bağlama özelliklerini etkilediği belirlenmiştir.

Kaliks[4]piroller özellikle optik ve elektrokimyasal olaylarda sensör olarak ve kromatografik sistemlerde selektif sabit fazların yapımında kullanılabilmektedir. Dolayısıyla yeni fonksiyonel gruplar içeren kaliks[4]pirollerin sentezi önem kazanmaktadır.

Bu noktadan hareketle, bu çalışmada yeni tetra aromatik yapı fonksiyonlu kaliks[4]pirollerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

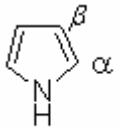
2. TEORİK KISIM

2.1. Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon

Aromatik bileşikler, sahip oldukları π elektron sisteminin kendine özgü kararlılığı sayesinde alkenlerin verdiği katılma reaksiyonundan farklı olarak sübstitüsyon reaksiyonları vermektedirler. Sübstitüe aromatik bileşiklerin hazırlanmasında en önemli yöntem elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Böylece elektrofiller aromatik bileşiklerle yeni bileşikler oluşturabilirler [1].

2.2. Pirol ve Elektrofillerle Reaksiyonları

Pirol beş üyeli hetero halkalı aromatik bir bileşiktir.

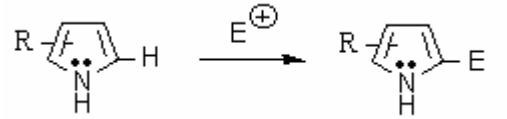
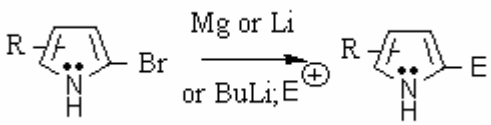
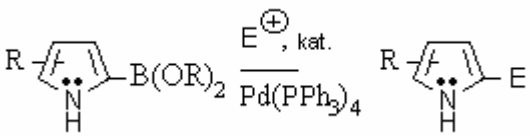


Pyrrole (2.1)

Piridin ve aminlerden farklı olarak pirol baz özelliği taşımamaktadır. Pirolde bulunan azot atomu iki elektronunu π moleküler orbitallerine verdiği için ortaklanmamış elektron taşımaz ve bu nedenle bazik özellik göstermez [2].

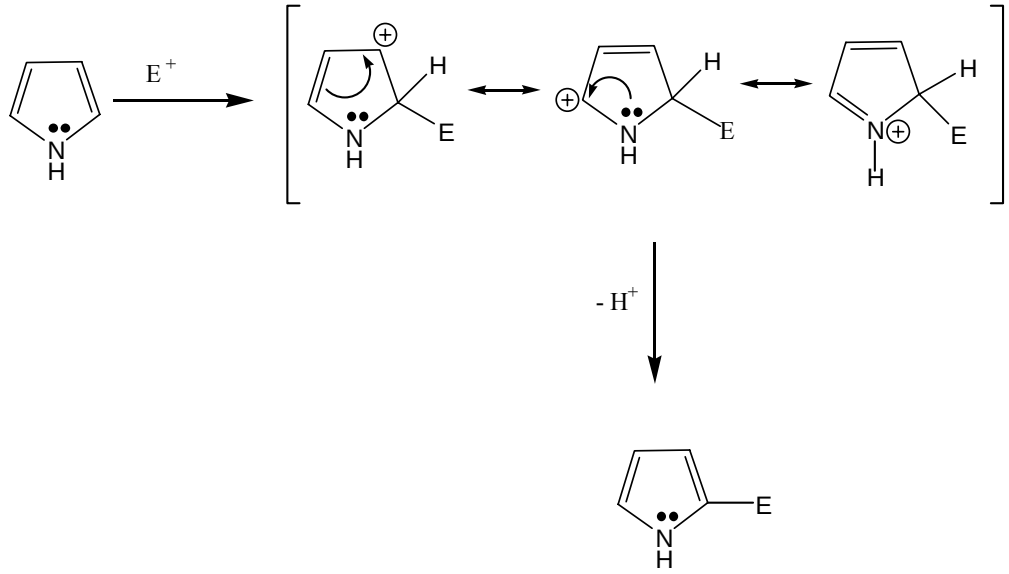
Halka karbonları molekülün negatif kısmını oluşturduklarından pirol nükleofilik sübstitüsyon ve katılma reaksiyonlarına pek meyilli değildir. Diğer taraftan elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına daha yatkındır. Nitrolama, halojenleme, diazo-coupling ve karboksillenme gibi bir çok reaksiyonu çok hızlı bir şekilde verir. Eğer reaksiyon kuvvetli asidik bir ortamda gerçekleşiyorsa hem pirol hem de karbon ve azot atomları üzerinden alkil sübstitüe türevleri polimerleşebilir [3].

Table 2.1 Pirolun Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları [1]

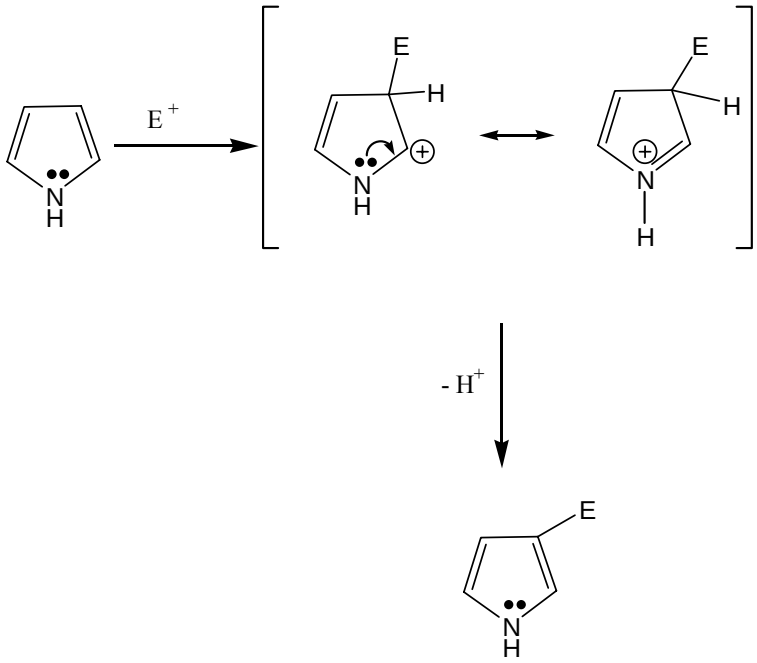
Sübstitüsyon Tipi	Mekanizma
	Klasik Ar-S_E
	Organometalik bileşiklerle yapılan Ar-S_E
	Organometalik bileşiklerle yapılan Ar-S_E ve geçiş metalli ortamda C,C kenetlenme

E
X
R
NO_2
COR
SO_3H
N=NR

Elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarında pirol α pozisyonunu tercih eder. Bunu α ve β pozisyonlarına E^+ bağlandığında oluşan rezonans sınır yapıları kıyaslanarak açıklayabiliriz (2.2), (2.3).

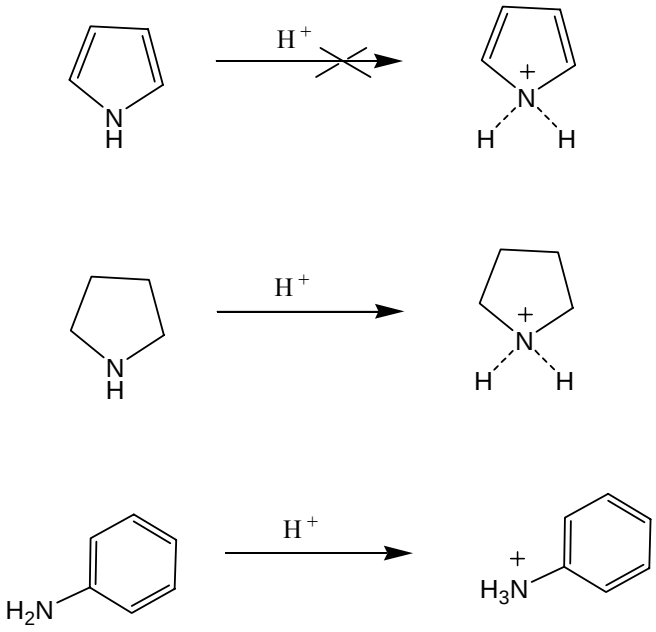


(2. 2)



(2. 3)

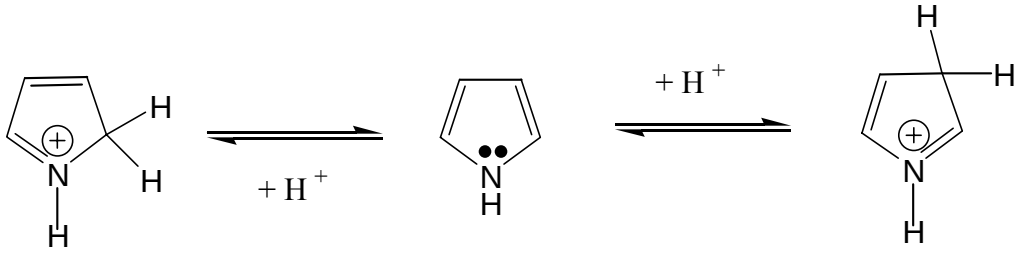
Benzeri olan pirolidin ve anilinde olduğu gibi, pirolün azot atomu üzerindeki elektronları elektrofillere verebileceği düşünülebilirken bunu böyle olmadığı anlaşılmıştır. Piroldeki azot atomuna bir elektrofil bağlandığı zaman π - konjugasyon sistemi dolayısıyla aromatiklik bozulmaktadır [1]. Diğer taraftan pirolin ve anilinde ise durum farklıdır. Pirolidin zaten aromatik değildir ve anilininde aromatikliği bozulmamaktadır (2.4).



(2. 4)

2.2.1. Protonlama Reaksiyonları

Pirol her pozisyonlarında protonlanabilir. En hızlı protonlama azot atomu üzerinden olurken en kararlı yapı da 2 nolu karbon atomu üzerinden oluşan 2H-pirolyum iyonu olur. Bunun sebebi kararlı rezonans sınır yapılarıyla açılanabilir(2.5).



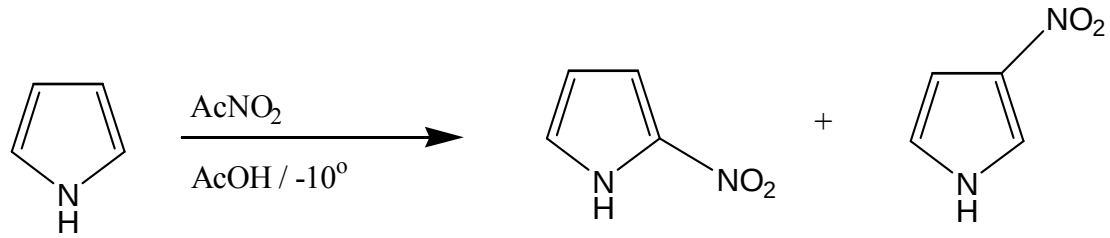
2H - pirolyum katyonu

3H - pirolyum katyonu

(2. 5)

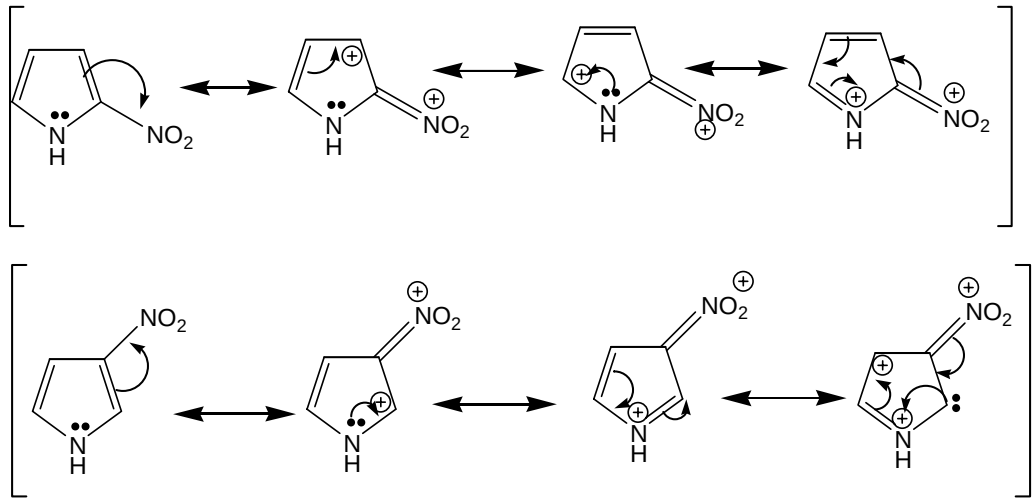
2.2.2. Nitrolama Reaksiyonları

Pirolün nitrolanması yumuşak koşullarda asetil nitrat ile gerçekleşir ve ana ürün olarak 2-nitro pirol sentezlenir (2.6). Bu reaksiyonda koşullar önemlidir. Bunun nedeni benzenoid türü bileşikler için uygun olan nitrolama koşullarında pirolün dekompozisyona uğramasıdır. Bu nedenle nitrolama bileşiği olarak asetik anhidrit ile dumanlı nitrik asitin reaksiyonu sonucu elde edilen asetil nitrat kullanılmaktadır. Bu durumda kuvvetli mineral asidin etkisi ortadan kalkmış olur. Pirol bu yöntemle yapılan nitrolama reaksiyonunda benzene oranla C-2 üzerinden $1,3x10^5$, C-3 üzerinden ise $3,0x10^4$ defa daha hızlı reaksiyon verir [3].



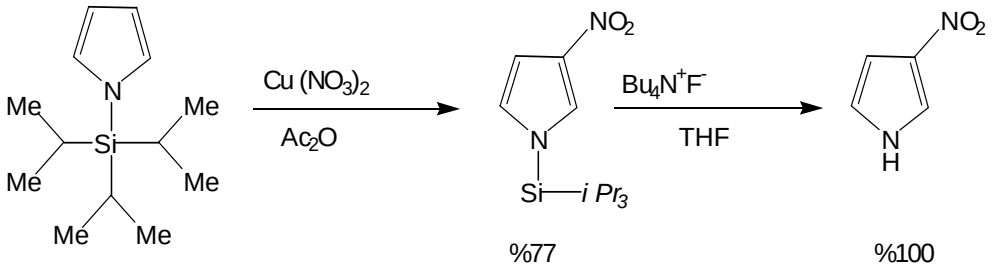
(2. 6)

C-2 üzerinden NO_2'nin bağlanmayı tercih etmesi rezonans yapılarına bakılarak açıklanabilir. C-3 pozisyonunda nitro grubu bağlandığında üç tane pozitif yük içeren çok karasız bir rezonans sınır yapısı bulunmaktadır (2.7).



(2. 7)

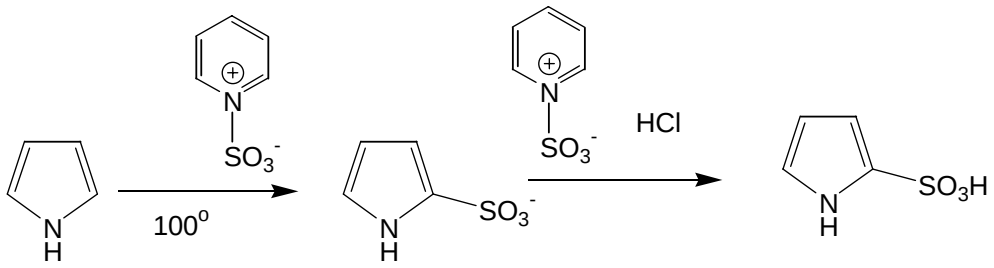
Azot atomu üzerinde sübstitüent içeren pirol bileşiklerinde β pozisyonunda sübstitüent bağlanma oranı artar. Azot atomuna bağlı sübstitüent triizoprilsilan gibi hacimli bir grupsa bağlanma oranı daha fazla artmaktadır. Bunun nedeni ise hem α pozisyonunun hacimden dolayı sterik olarak engelli olması hem de triizopropilsilan bileşiğinin sisteme elektron sunarak nitro bileşiğinin elektron çekme etkisinin azalmasıdır (2.8).



(2. 8)

2.2.3. Sülfolama Reaksiyonları

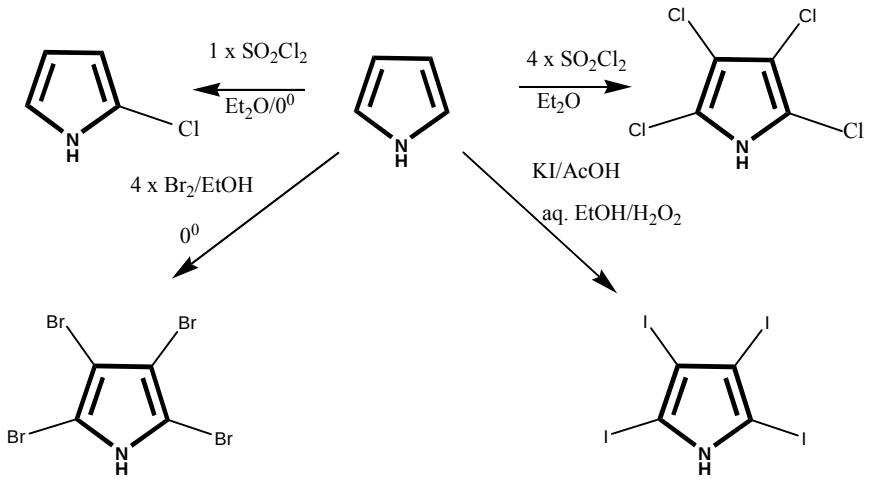
Sülfolama reaksiyonlarının zayıf asidik ortamda olması gerektiği için piridin kükürt trioksit kullanlarak reaksiyon gerçekleştirilir [3],(2.9).



(2. 9)

2.2.4. Halojenleme Reaksiyonları

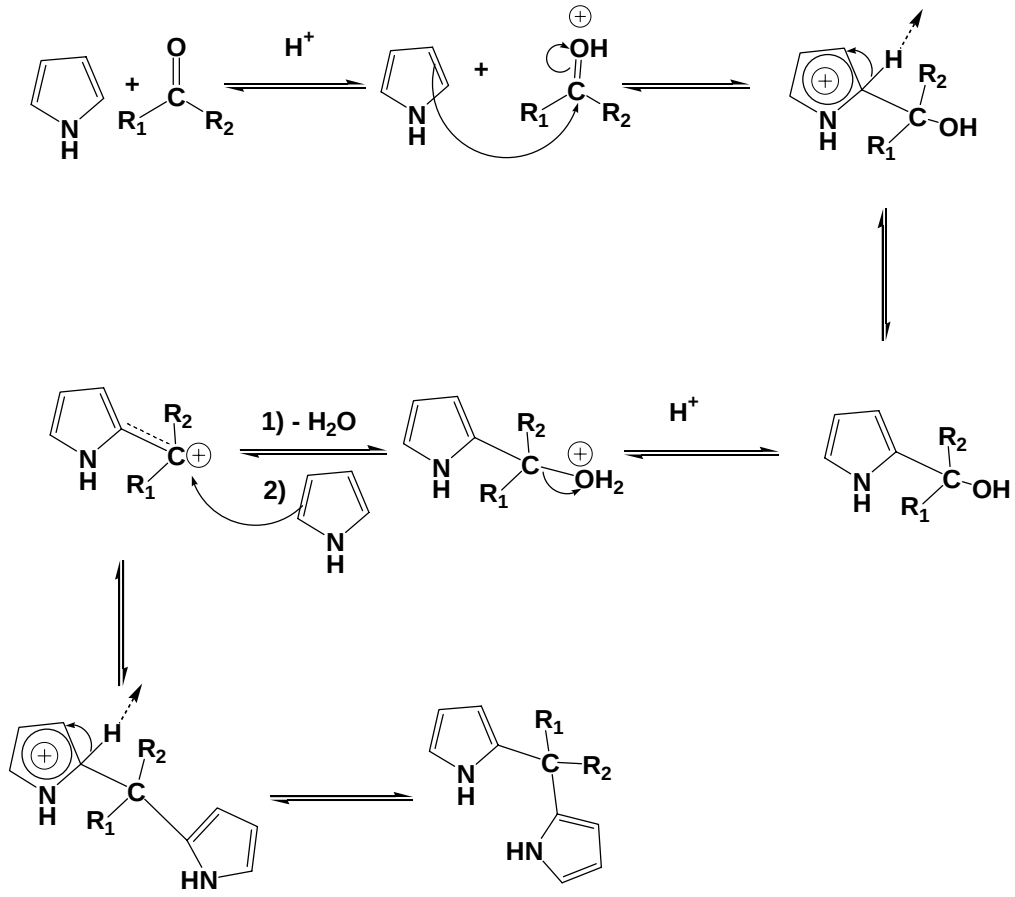
Pirol çok hızlı bir şekilde halojenleme reaksiyonu verir. 2-bromo ve 2-kloro piroller pirolün halojenasyonu ile sentezlenirken, yalnızca tetrahalopiroller karalı ve izole edilebilir ürünlerdir (2.10).



(2.10)

2.2.5. Pirolün Karbonil Bileşikleri ile Reaksiyonu

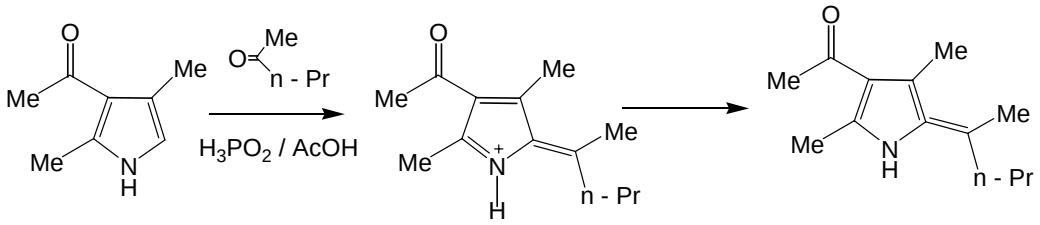
Pirol aldehit ve ketonlarla asit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonunu çok kolay bir şekilde vermektedir (2.11). Karbonil bileşiği olarak ketonlar kullanılarak asit katalizörlüğünde yüksek bir verimle porfrinojenler ya da diğer adıyla kalix[4]piroller olarak bilinen tetrasiklik yapılar sentezlenebilmektedir.



(2. 11)

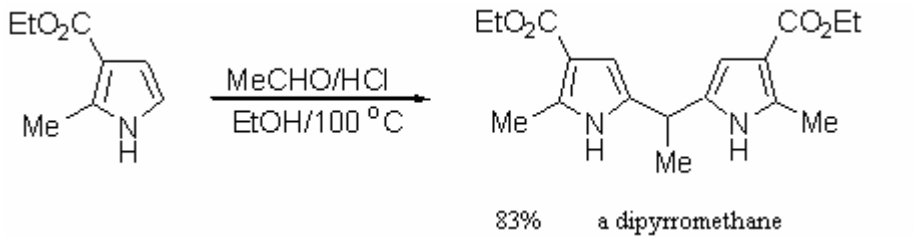
Eğer pirol tek başına alifatik aldehitlerle reaksiyona sokulursa reçinelerin ve lineer polimerlerin oluşması kaçınılmazdır [2].

Eğer tek bir karbon atomunda sübstitüent olmayan bir pirol halkası reaksiyona sokulursa ancak bir alkil sübstitüsyon reaksiyonu oluşmaktadır (2.12).



(2. 12)

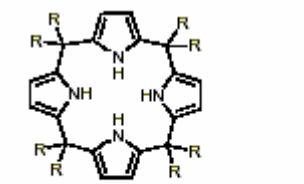
Diğer taraftan pirol türevi bileşiğin üzerinde elektron çeken bir grup varsa ve α-karbonlarından yalnızca biri sübstitüent içermiyorsa kondenzasyon reaksiyonu sonucu dipirometan bileşiği oluşmaktadır (2.13).



(2.13)

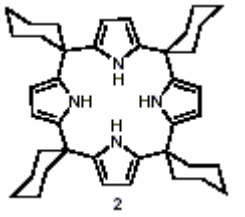
2.3. Kaliks[4]piroller

İlk olarak 1886'da Baeyer tarafından pirolün aseton ile kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir [4].Elde edilen beyaz kristal madde oktametilkaliks[4]piroldür. Sentezlenen bu bileşiğe ilk zamanlarda asetonpirol ismi verilmiş olup, 1934 yılında H.Fisher tarafından $\alpha,\beta,\gamma,\delta$−oktametil porfirinojen olarak isimlendirilmiştir [5]. Baeyer'den sonra Dennstedt ve Zimmermann katalizör olarak çinko klorür kullanarak bu deney üzerinde çalışmalar yapmışlardır [6,7]. Otuz yıl sonra Birinci Dünya Savaşı sırasında, Chelintzev ve Toronov bu reaksiyonları tekrarladılar ve kaliks[4]piroller için bir siklik tetrametrik yapı önermişlerdir [8].Rothemund ve Gage 1955 yılında, asetonpirolün yapısıyla ilgili olarak hidrojenoliz ve pirolitik degredasyonla köprü karbonlarından en az üçünün pirolün α pozisyonuna bağlı olduğu öngörüsünde bulunmuşlar, fakat bileşiğin yapısı tam olarak 1964 yılında Corwin ve Chivvis tarafından aydınlatılmıştır [9,10].Bu tetrasiklik yapılara1998 yılında Sesler ve ekibi tarafından kaliks[4]arenlere yapısal benzerlikleri dolayısıyla kaliks[4]piroller ismi verilmiştir [11], (2.14)



(2. 14)

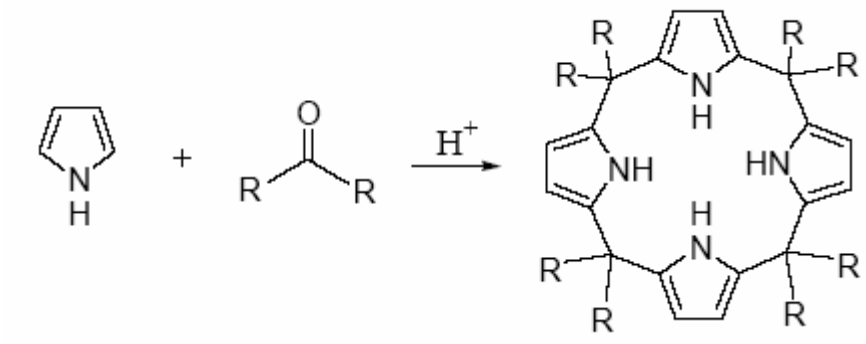
1970 ‘ lerin başında Brown ve arkadaşları daha önceden 1916 da Chelintzev, Tronov ve Karmanov tarafından tatminkar bir verimle eldesi bildirilen, tetraspirosiklohekzilkaliks[4]pirol **2’** yi elde etmelerini sağlayan yeni bir metod bildirdiler [12,13] (2.15).



(2. 15)

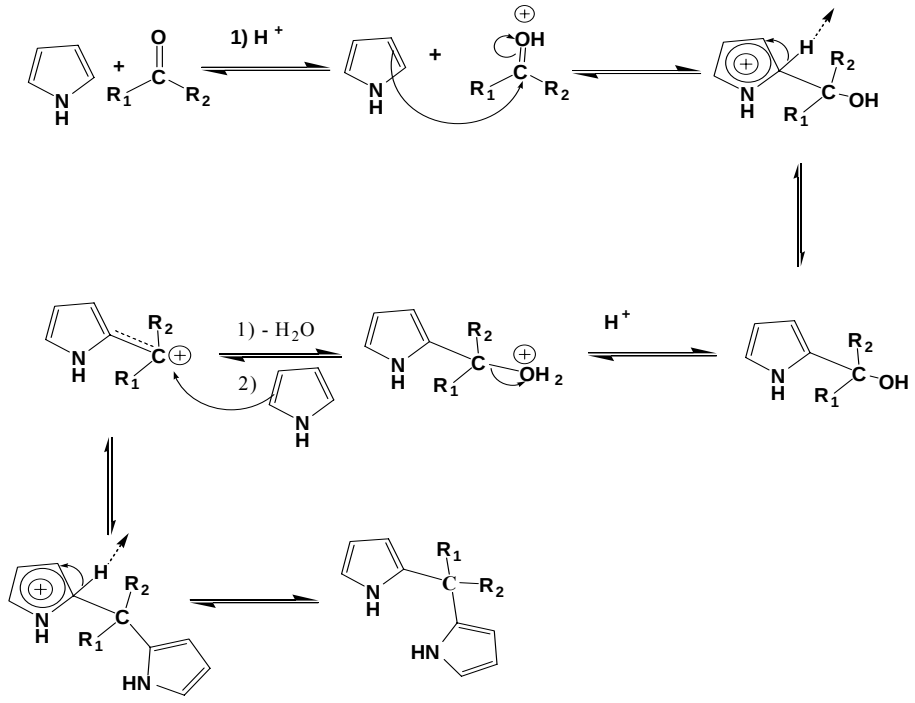
2.3.1. Kaliks[4]pirollerin Sentez Mekanizması

Kaliks[4]piroller, asit katalizörlüğünde pirolün karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu sonucu sentezlenmektedir. HCl, MesOH, TosOH ve zeolitlerin yaygın olarak kullanıldığı bu kondenzasyon reaksiyonunda su çıkışı olmaktadır. Reaksiyon esnasında pirolün polimerleşmesini önlemek için asit katalizörü çok az kullanılmakta ve reaksiyon azot ortamında 0-5 ℃ sıcaklığında gerçekleştirilmektedir [3,14]. (2.16)



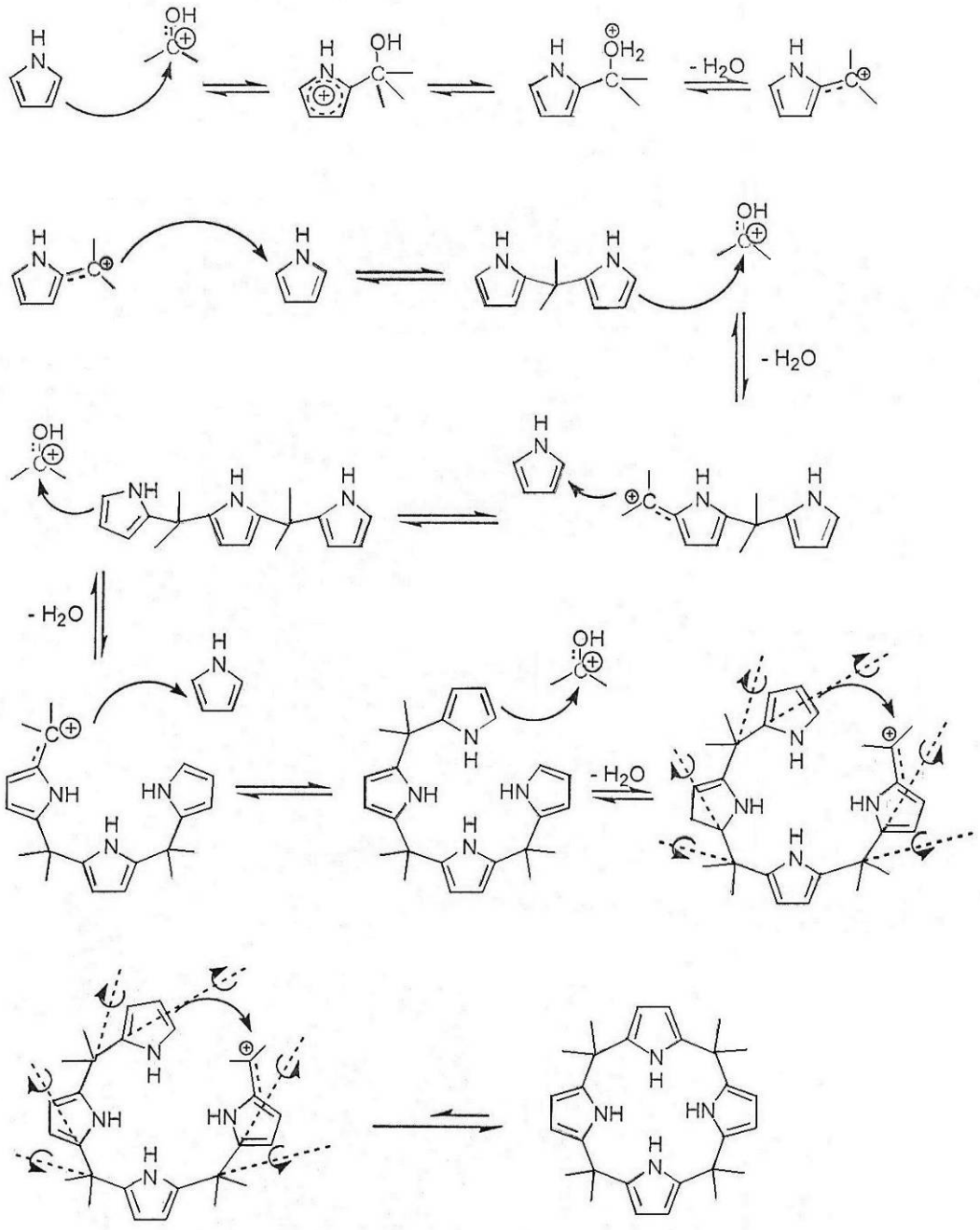
(2.16)

Kaliks[4]pirol sentez mekanizmasını inceleyecek olursak ilk olarak asit katalizörün bağlanacak olan bileşiğin karbonil grubuna saldırarak OH grubunun pozitif yüklendiğini ve böylece karboksilonyum katyonu oluştuğunu söyleyebiliriz. Elektronegatif özelliği bulunan oksijen atomu üzerinde pozitif yük taşımak istemediği için pirol halkasının bir elektron çiftinin karbonil grubu karbonuna atak etmesiyle karbonil çift bağı oksijen üzerine açılır ve böylece oksijen atomu pozitif yükten kurtulmuş olur. Oluşan sübstitüe pirolyum katyonundan OH-grubunun protonlanmasıyla bir su molekülü ayrılarak karbokatyon yapısı oluşur. Oluşan bu yeni elektrofil ortamda bulunan başka bir pirole saldırarak pirol karbonuna bağlı hidrojen atomu elektronları bırakarak ayrılır ve dipiran yapısı oluşur (2.17).



(2. 17)

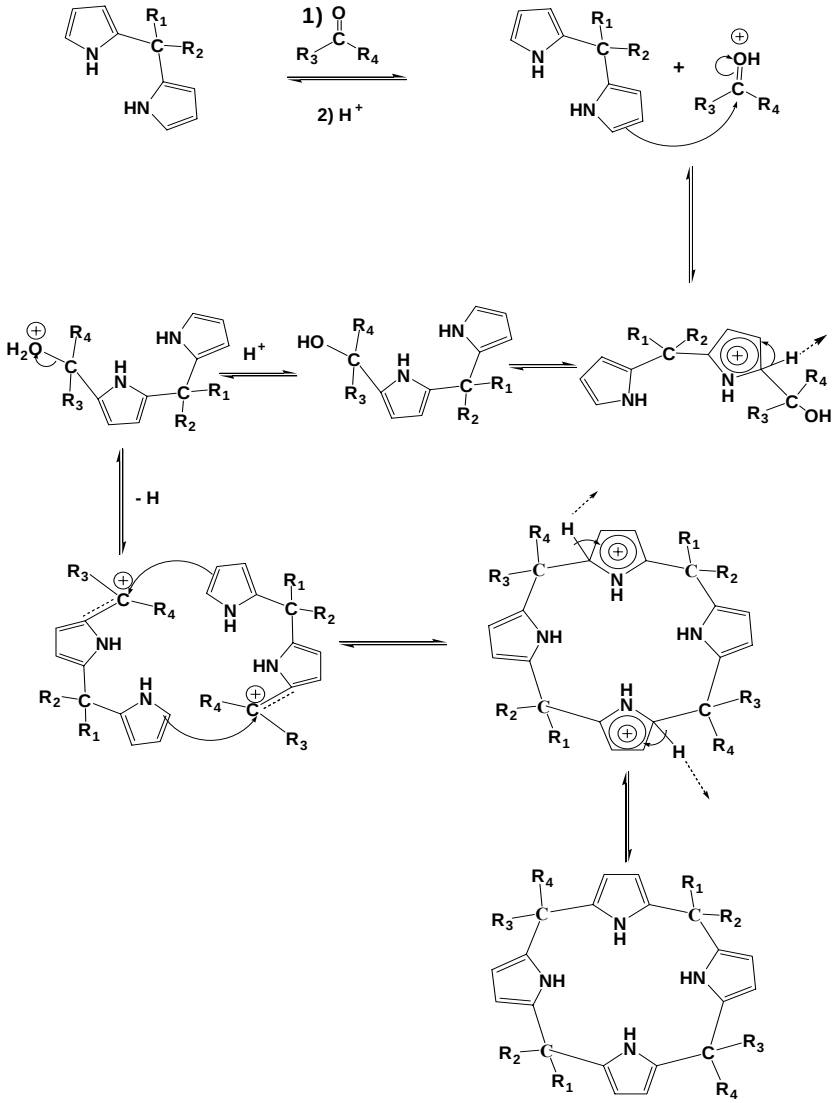
Asidik ortamda bulunan bir başka karboksilonyum katyonu dipiran yapısındaki pirolün boş olan α karbonuna bağlanır ve yeni bir elektrofil oluşur. Su çıkışı gerçekleşerek oluşan elektrofil başka bir pirole saldırarak reaksiyon kararlı tetrasiklik yapı olan kaliks[4]pirolün oluşumuna kadar devam etmektedir (2.18).



(2.18)

2.4. Dipirometanlardan Karışık Kaliks[4]piroller Eldesi İçin Reaksiyon Mekanizması

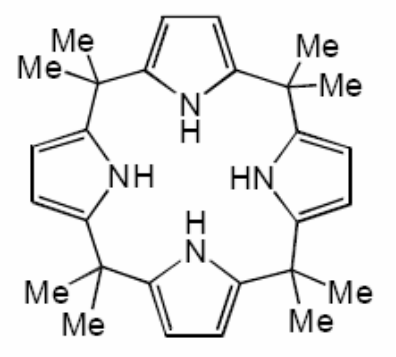
Dipirometanlar kullanılarak kaliks[4]pirol elde edilirken kullanılan karbonil bileşiklerine bağlı olan fonksiyonel grupların dipirometan yapısındakilerden farklı olmasıyla karışık kaliks[4]piroller sentezlenmektedir (2.19).



(2.19)

2.5. Kaliks[4]pirollerin Molekül Yapısı

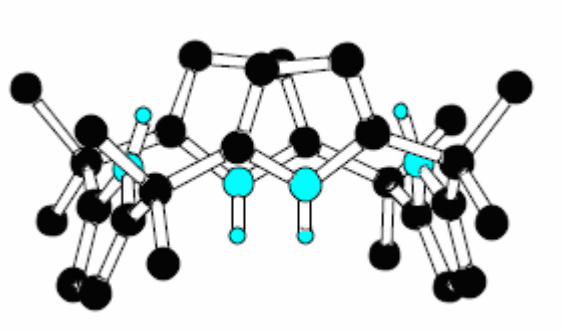
Kaliks[4]pirol hidrosiklik bir bileşik olup, dört pirol halkasının α (2 ve 5 pozisyonları) karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesiyle birbirine bağlanmasıyla oluşur (2.20).



(2.20)

meso-oktametilkaliks[4]pirol

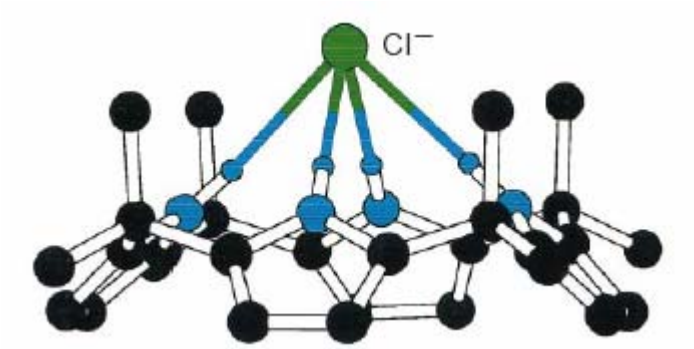
Kaliks[4]pirollerle ilgili yapılan yapısal çalışmalarda kristal yapının katı halde 1,3-alterne konformasyonda olduğu belirlenmiştir. Bu yapıda komşu pirol halkaları zıt yönlere yönlenmişlerdir [11], (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. 1,3-alterne konformasyon

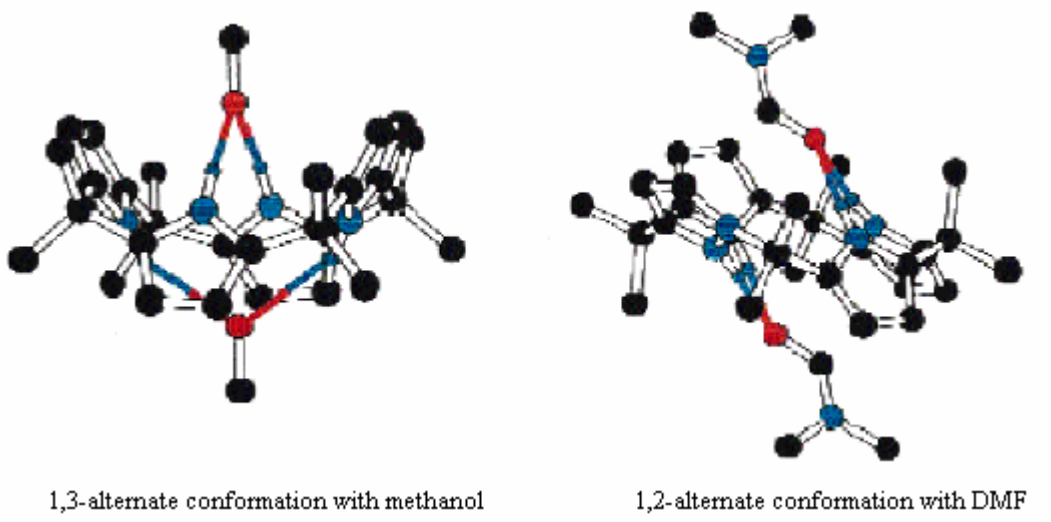
Kaliks[4]arenlerde bulunan pirolik N-H grupları arasındaki hidrojen bağı zinciri kaliks[4]pirollerde bulunmamaktadır. Dolayısıyla kaliks[4]piroller, herhangi bir substrat yapıya bağlanmadığı durumda kaliks[4]arenlerde olan koni konformasyonu yapısını almaz.

Anyon bağlanmadığı durumlarda en kararlı konformasyonun 1,3-alterne olduğu, bir halojen anyon bağlandığında ise koni konformasyonun en kararlı konformasyon olduğu bulunmuştur. Anyonlarla ve nötral substratlarla yapmış olduğu hidrojen bağı yapının koni konformasyonu almasına neden olur [11], (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Koni konformasyonu

Aynı zamanda kaliks[4]pirollerin konformasyon yapısı kompleks yaptığı bileşiğe göre de değişebilmektedir. Kaliks[4]piroller alkollerle kompleks yaptığında 1,3-alterne yapı en kararlı olurken amidlerle yaptığı komplekste 1,2-alterne en kararlı yapı olur[15]. Buna örnek olarak metanol ve DMF ile yaptığı kompleksleri verebiliriz (Şekil 2.3).



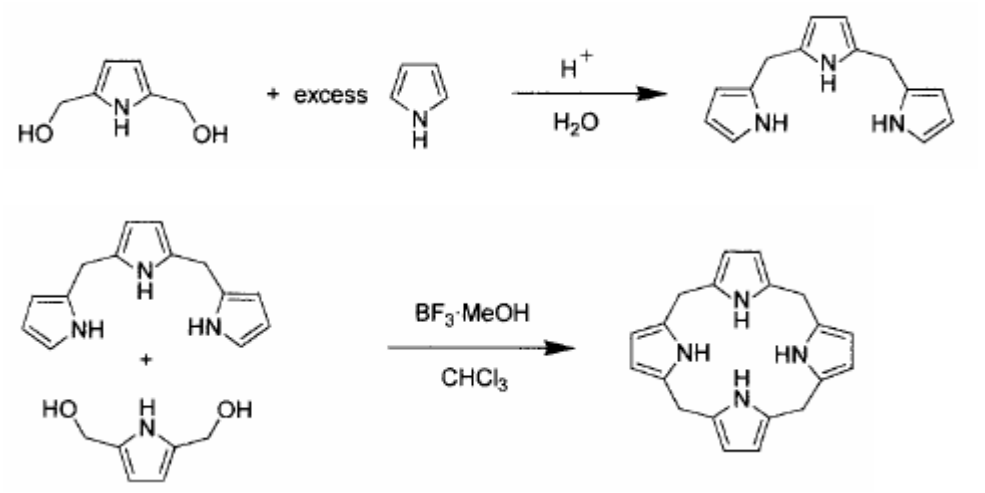
Şekil 2.3. Kaliks[4]pirolün metanol ve DMF ile konformasyonu

2.6. Sentezlenmiş Kaliks[4]piroller

İlk olarak 1886'da Baeyer tarafından oktametilkaliks[4]pirolün sentezlenmesiyle başlayan kaliks[4]pirol çalışmaları sonucu sentezlenen kaliks[4]pirolleri sübstitüent içermeyen kaliks[4]piroller ve sübstitüent içeren kaliks[4]piroller olarak iki bölüme ayırabiliriz.

2.6.1. Sübstitüent İçermeyen Kaliks[4]piroller

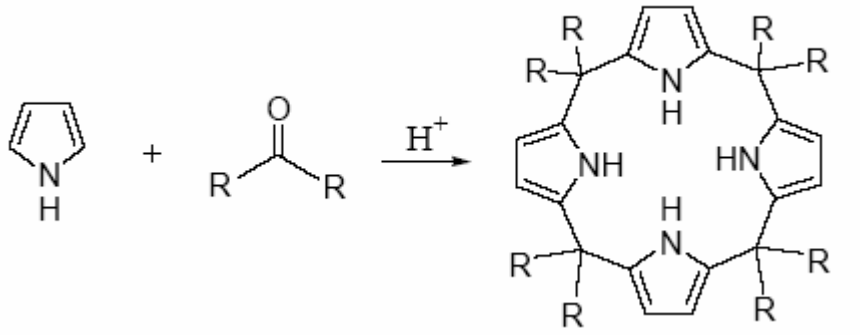
Sübstitüe olmayan kaliks[4]pirol sentezinde oluşan yapının karasız bir yapı olması ve formaldehitin kullanıldığı reaksiyonlarda oligomerik ve polimerik yapıların oluşması bu tip kaliks[4]pirollerin sentezini güçleştirdiği için uzun yıllar bu konu üzerinde fazla çalışma yapılmamıştır.Bununla birlikte 2001 yılına gelindiğinde MacDonald kondenzasyonu olarak isimlendirilen "3+1" tekniği kullanılarak sübstitüe olmayan kaliks[4]piroller sentezlenebilmiştir. İlk olarak 2,5-bis(hidroksimetil)pirol sentezlenmiş, daha sonra da 2,5-bis(hidroksimetil)pirolden tripiran sentezlenmiştir. Asidik ortamda bu iki madde reaksiyona sokularak sübstitüe olmayan kaliks[4]pirol sentezlenmiştir (2.21).



(2.21)

2.6.2. *meso*-Sübstitüe Kalix[4]piroller

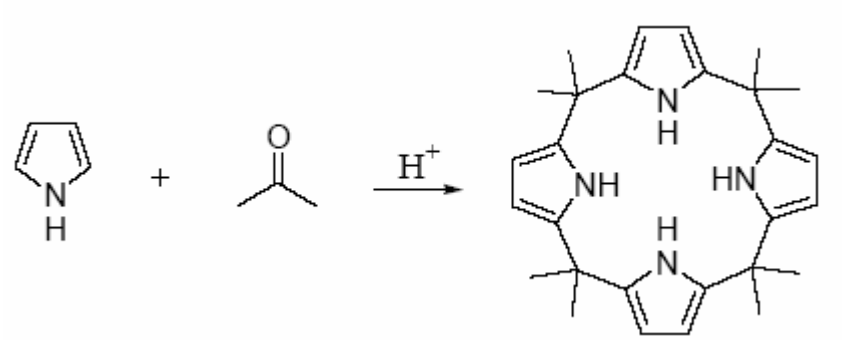
Sübstitüe kaliks[4]piroller mezo pozisyonlarında sübstitüent içeren bileşikler olup bir keton bileşiği kullanılarak sentezlenmektedir(2.22).



(2.22)

2.6.2.1. Oktametil Sübstitüe Kaliks[4]pirol

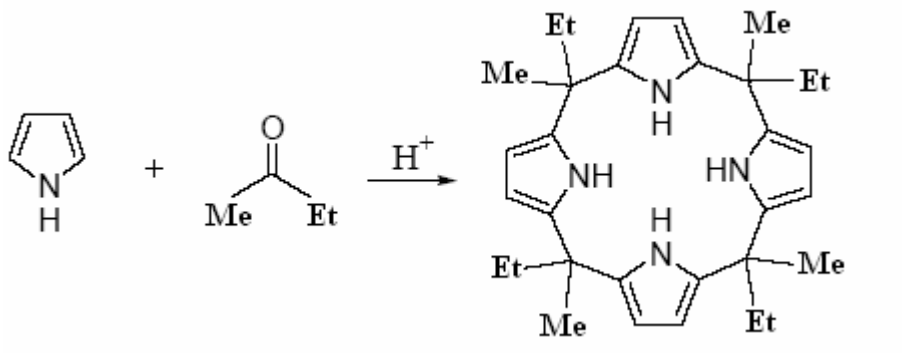
Baeyer tarafından 1886 yılında pirol ve asetonun HCl katalizörlüğünde kondenzasyonu sonucunda sentezlenmiştir[4] (2.23).



(2.23)

2.6.2.2. Tetraetil-tetrametil Sübstitüe Kaliks[4]pirol

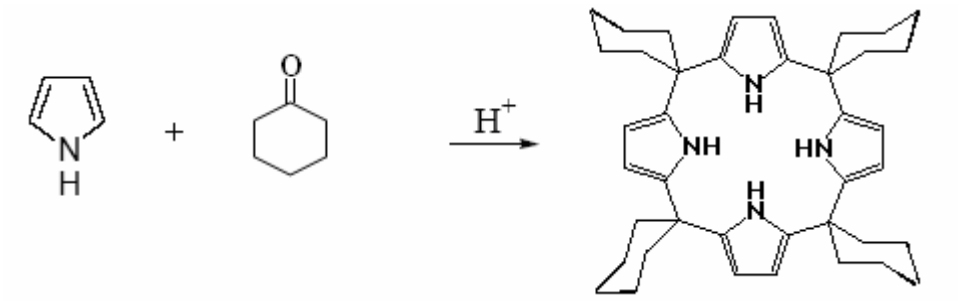
Metiletil ketonun pirolle kondenzasyonu ile 1916 yılında Chelintzev ve Tronov tarafından sentezlenmiştir (2.24) [16].



(2.24)

2.6.2.3. Tetraspirosikloheksil Sübstitüe Kaliks[4]pirol

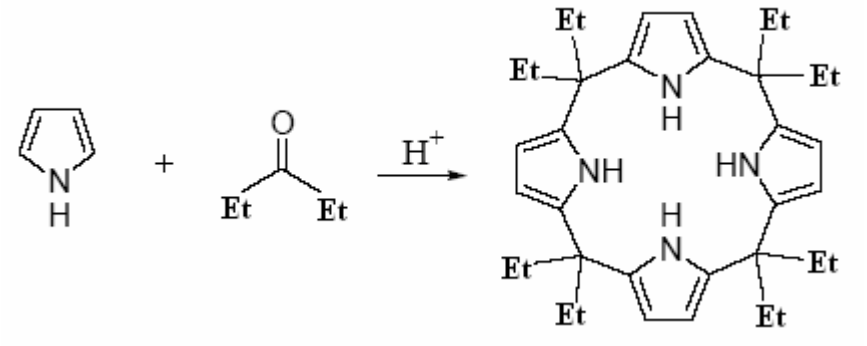
1916 yılında yine Chelintzev ve Tronov tarafından siklohekzanonun pirol ile asit katalizörlüğünde kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (2.25) [17].



(2.25)

2.6.2.4. Oktaetil Sübstitüe Kaliks[4]pirol

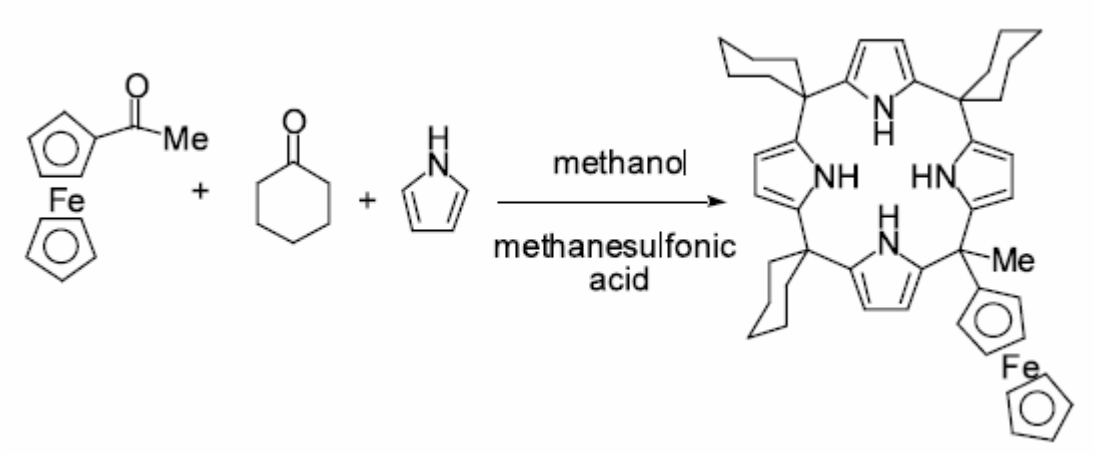
Pentan-3-on ve pirolün kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (2.26) [18].



(2.26)

2.6.2.5. Ferrosen Sübstitüe Kaliks[4]pirol

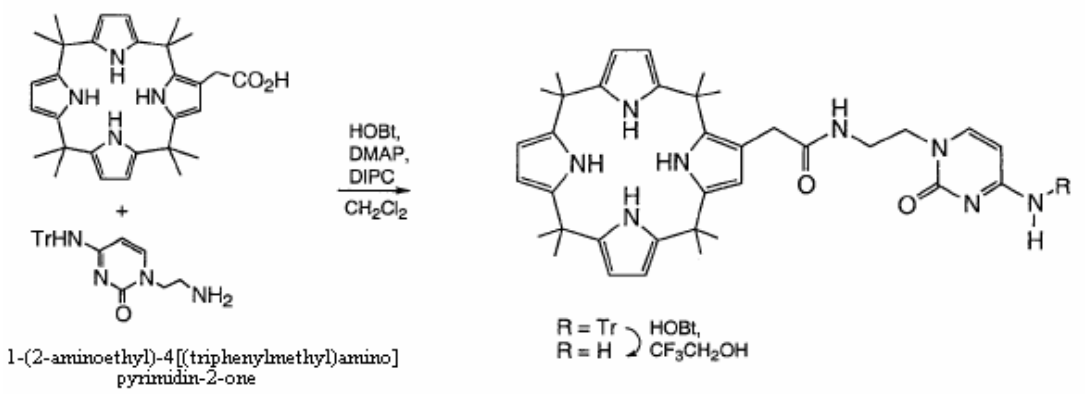
Asetil ferrosen, siklohekzanon ve pirolün metansülfonik asidin katalizörlüğünde kondenzsyonu sonucunda sentezlenmiştir (2.27) [19].



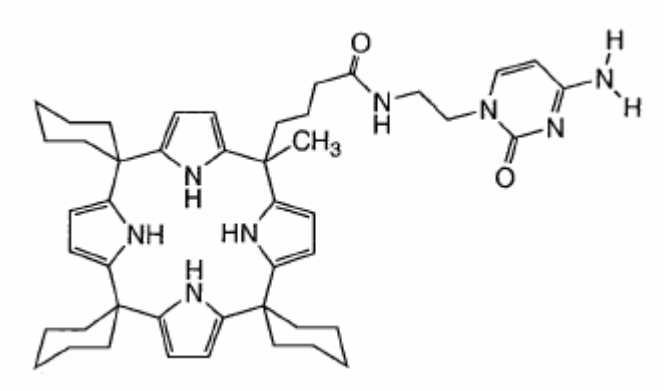
(2.27)

2.6.2.6. Sitozin Sübstitüe Kaliks[4]pirol

Karboksilli asit fonksiyonlu kaliks[4]pirol bileşiklerinin, diizopropilkarbodimid (DIPC), 1-hidroksibenzotriazol (HOBt), dimetilaminopiridin (DMAP) ve 1-(2-aminoetil) 4[(trifenilmetil)amino]pirimidin-2-on karışımı ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiş bileşiklerdir (2.28, 2.29) [20].



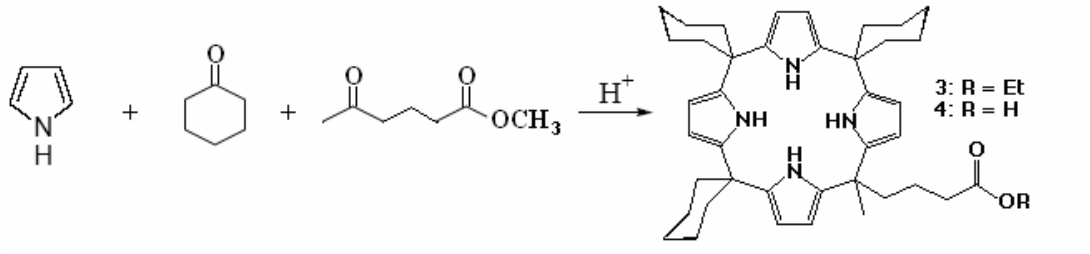
(2.28)



(2.29)

2.6.2.7. Mono-Asit ve Ester Sübstitüe Kaliks[4]pirol

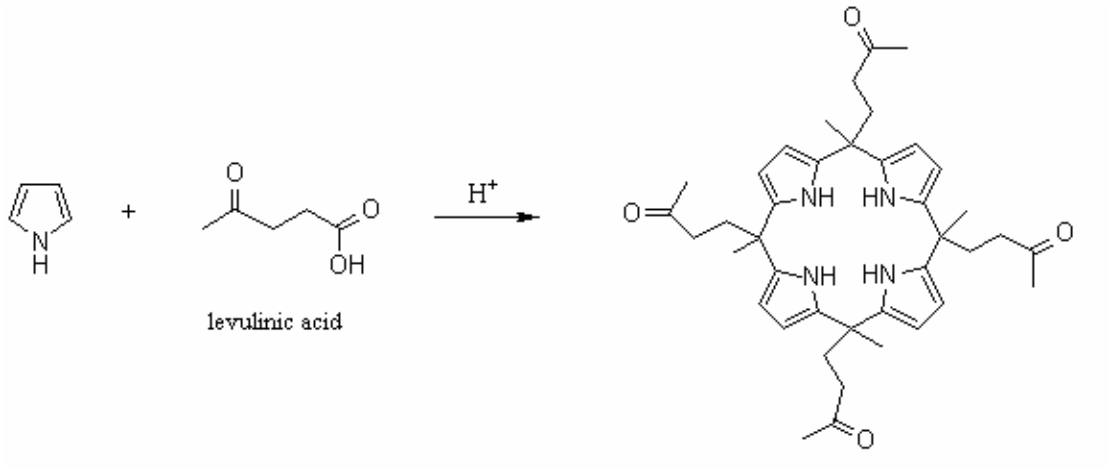
Metil 4-asetilbütirat, siklohekzanon ve pirolün kondenzasyonu ile sentezlenmiştir (2.30) [21].



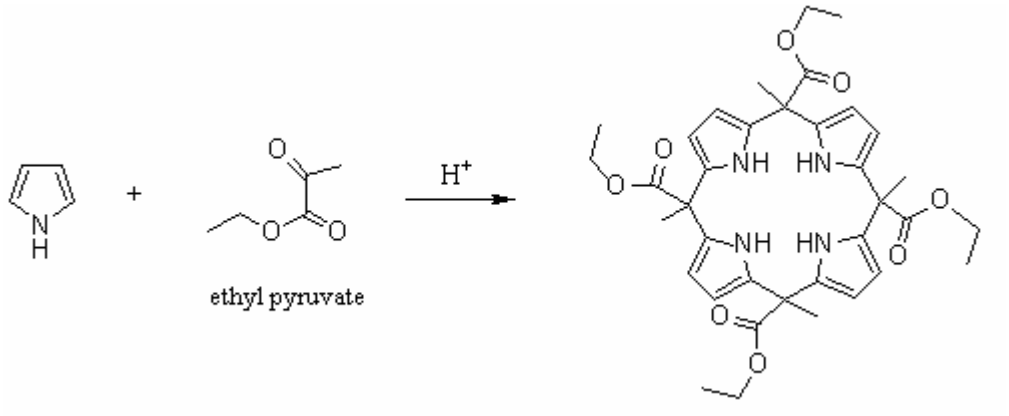
(2.30)

2.6.2.8. Tetra Asit ve Ester Sübstitüe Kalix[4]pirol

Mezo-tetrakarboksilik asit ve *mezo*-tetraester sübstitüe kalix[4]piroller, levunilik asit ve piruvatın pirol ile kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (2.31, 2.32) [22].



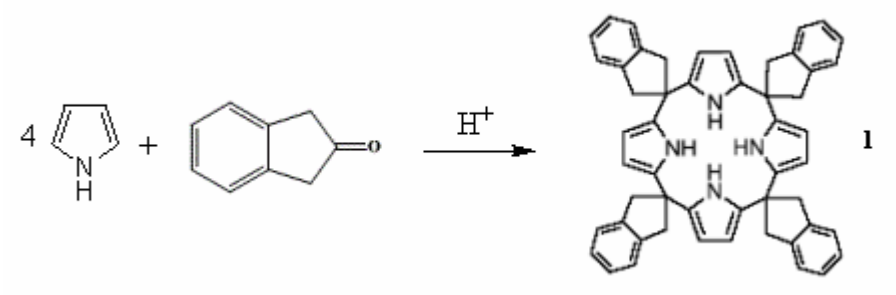
(2.31)



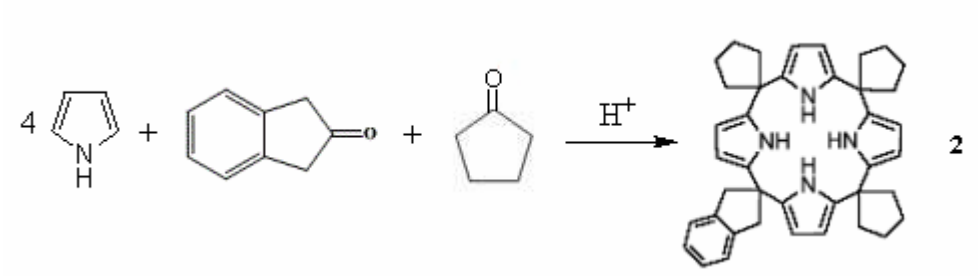
(2.32)

2.6.2.9. Indanil Sübstitüe Kaliks[4]pirol

Kaliks[4]pirol **1** metansülfonik asit katalizörlüğünde 2-indanon ve pirolün kondenzasyonu sonucunda sentezlenmiştir (2.33). Kaliks[4]pirol **2** ise çeşitli oranlarda 2-indanon ve siklopentanonun pirol ile analog reaksiyonları sonucunda sentezlenmiştir (2.34) [23].



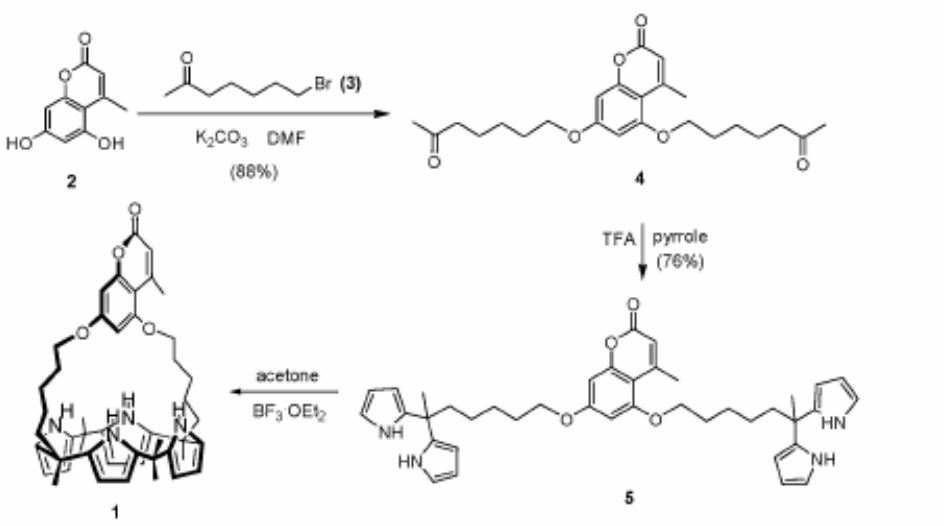
(2.33)



(2.34)

2.6.2.10. Strapped kaliks[4]pirol

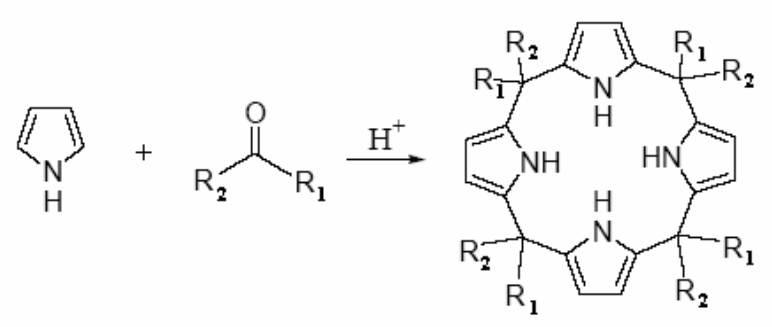
5,7-dihidroksi-4-metilcoumarin (**2**) ile 6-bromo-2-hekzanonun (**3**) reaksiyonu ile oluşan bisketon (**4**)un pirol ile kondenzasyonu sonucu dipirometan (**5**) oluşur. Oluşan dipirometan analoğu katalitik miktarda $BF_3.OEt_2$ varlığında aseton ile kondenzasyonu sonucu coumarin-strapped kaliks[4]pirol (**1**) sentezlenmektedir (2.35) [24].



(2.35)

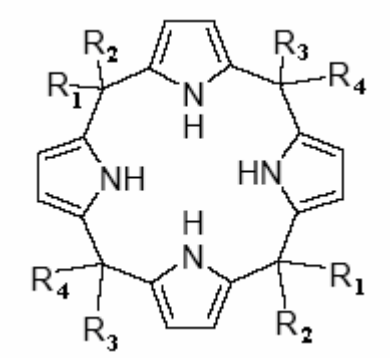
2.6.2.11. Aromatik Grup Sübstitüe Kalix[4]piroller

Aromatik gruplar içeren çeşitli kalix[4]piroller, karbonil grubu ihtiva eden aromatik bileşikler ile pirolün kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir [25-26]. Sentezlenen bileşikler (2.36, 2.37)'de gösterilmiştir.



(2.36)

R_1	R_2
H	C_6H_5
CH_3	C_6H_5
CH_3	$C_6H_5NO_2$ (para)
CH_3	$C_6H_5NHCOCH_3$ (para)



(2.37)

R_1	R_2	R_3	R_4
H	C_6H_5	H	$C_6H_5CH_3$ (para)
H	H	H	C_6H_5OH (para)

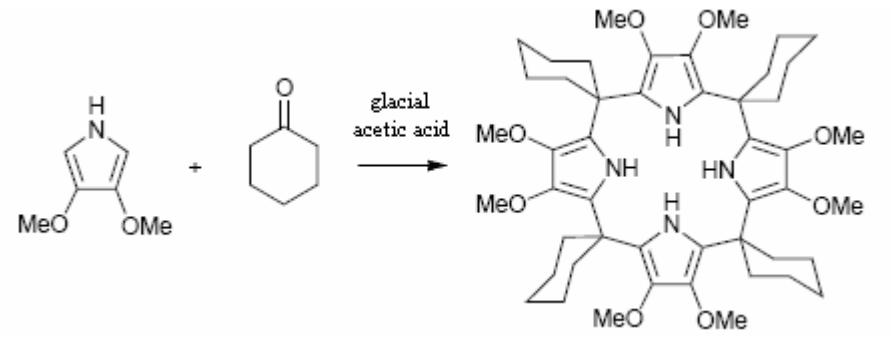
2.6.3. *C*-rim (Pirol Halkası Üzerinden) Sübstitüe Kaliks[4]piroller

Mezo- sübstitüe kaliks[4]pirollerin yanı sıra, karbon atomları üzerinde sübstitüet içeren pirol bileşiklerinden yola çıkılarak çeşitli kaliks[4]piroller de sentezlenmiştir. C-rim kaliks[4]pirolün sentezinde iki yöntem kullanılmıştır. İlk olarak 3,4-

disübstitüe piroller ve ketonlardan kaliks[4]pirol sentezi ve ikinci olarak, sentezlenen kaliks[4]piroldeki C-rim in modifikasyonu yöntemi kullanılmıştır[27].

2.6.3.1. Metoksi Sübstitüe Kalix[4]pirol

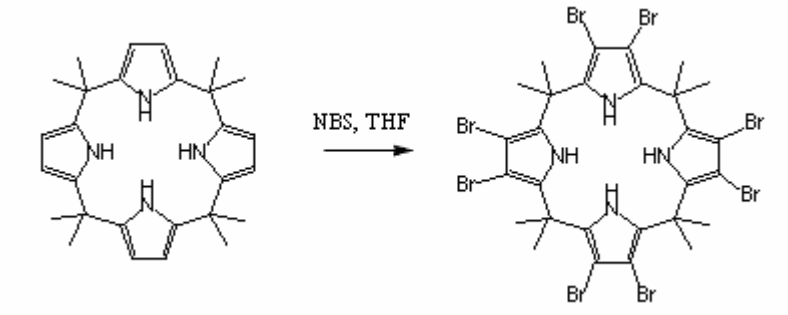
Buzlu asetik asit katalizörlüğünde siklohekzanon ile 3,4-dimetoksipirolün kondenzasyonu sonucu β-oktametoksi-*mezo*-tetraspirosiklohekzilkalix[4]pirol sentezlenmiştir (2.38) [27].



(2.38)

2.6.3.2. Halojen Sübstitüe Kalix[4]pirol

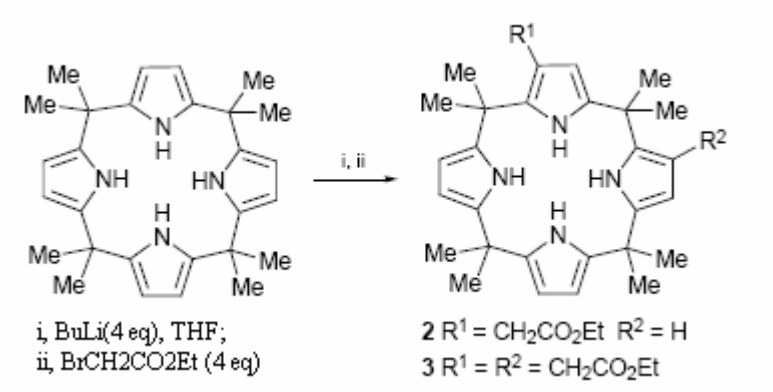
Beta-oktabromo-*mezo*-oktametilkalix[4]pirol, kuru THF içerisinde *mezo*-oktametilkalix[4]pirol ile *N*-bromosüksinimidin reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir (2.39) [27].



(2.39)

2.6.3.3. Mono ve Diester Sübstitüe Kalix[4]pirol

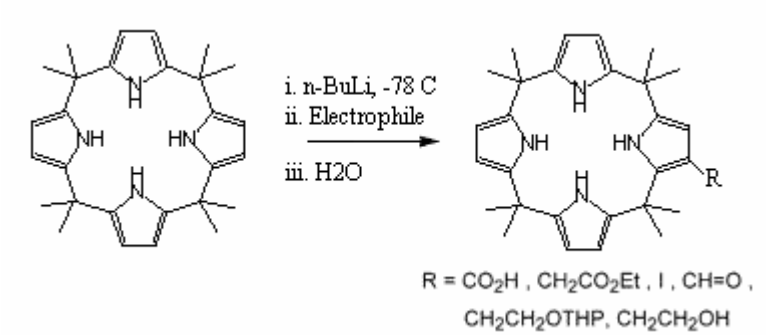
Kuru THF içerisinde -78^{o}C'de n-bütillityum ve etil bromoasetat ile *mezo*-oktametilkalix[4]pirolün reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (2.40) [27].



(2.40)

2.6.3.4. Ester, Asit, Halojen, Aldehit Sübstitüe Kalix[4]pirol

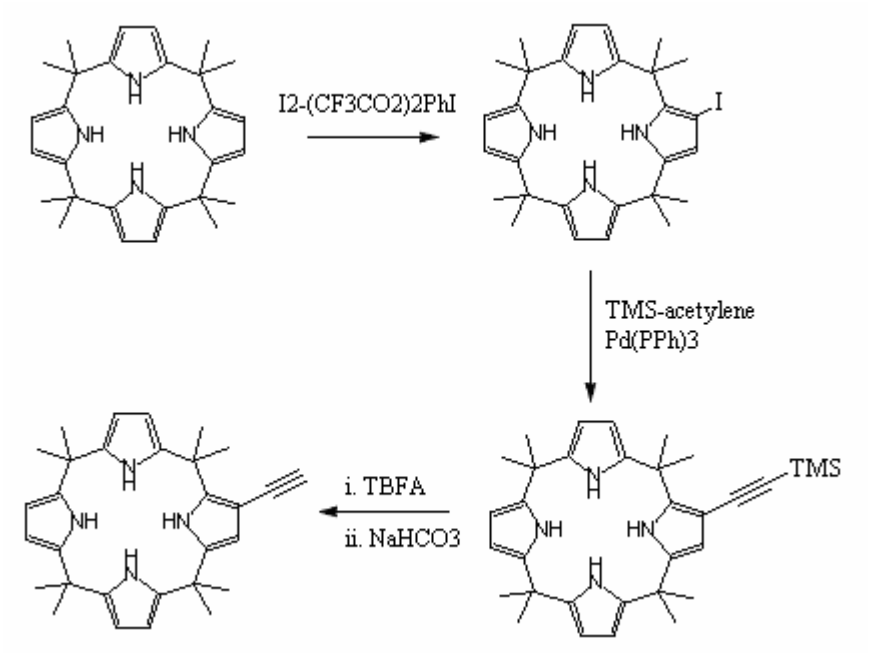
Mezo-oktametilkalix[4]pirolün lityumlama ve bir elektrofil eklenmesiyle çeşitli C-rim monosübstitüe kalix[4]piroller sentezlenmiştir.Fonksiyonel grup olarak ester, karboksil, iodo ve formil içeren kalix[4]piroller sentezlenmiştir (2.41) [28].



(2.41)

2.6.3.5. Alkinil Sübstitüe Kaliks[4]pirol

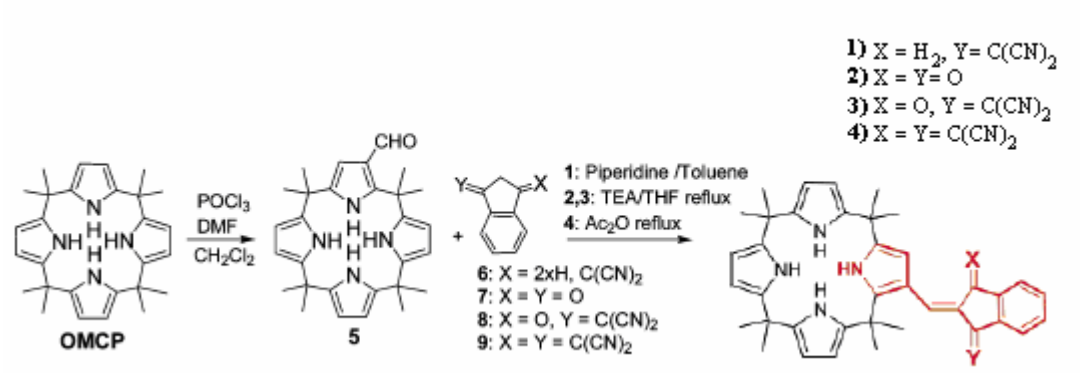
Oktametilkaliks[4]pirol ile iyot-[bis(trifloroasetoksi)iyodo]benzenin reaksiyonu sonucu oluşan mono-iyodo kaliks[4]pirolün $Pd(PPh_3)_4$-CuI katalizörlüğünde diizopropilamin-DMF içerisinde TMS-asetilen ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (2.42) [29].



2.42

2.6.3.6. 1,3-Indane Sübstitüe Kaliks[4]piroller

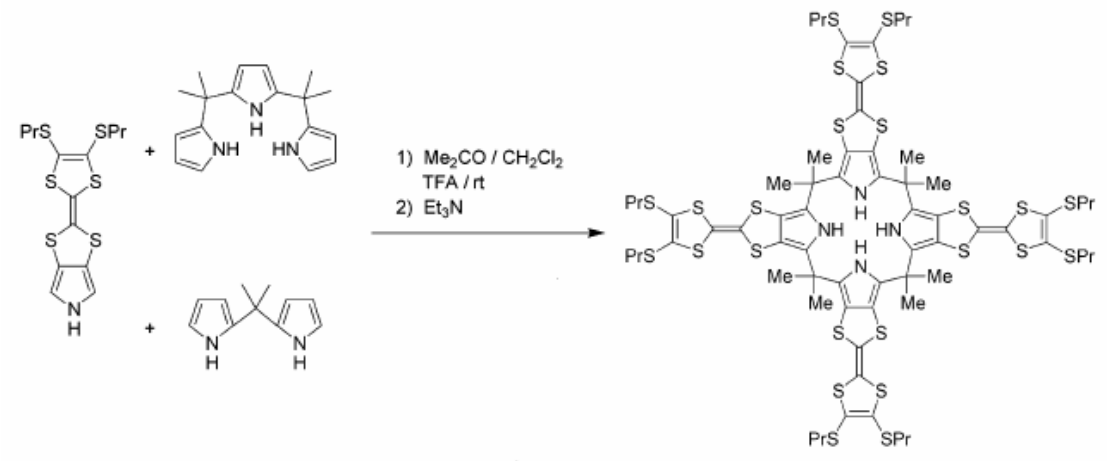
2-formil-oktametilkaliks[4]pirol **5** ile 1-indaniliden-malononitril **6**, 1,3-indanedion **7**, 3-(disiyanometiliden)-indan-1-on **8**, veya 1,3-bis(disiyanometilidene)indane **9**'un kondenzasyonu sonucu oluşmaktadır (2.43) [30].



(2.43)

2.6.3.7. Tetratiafulvalen Sübstitüe Kaliks[4]piroller

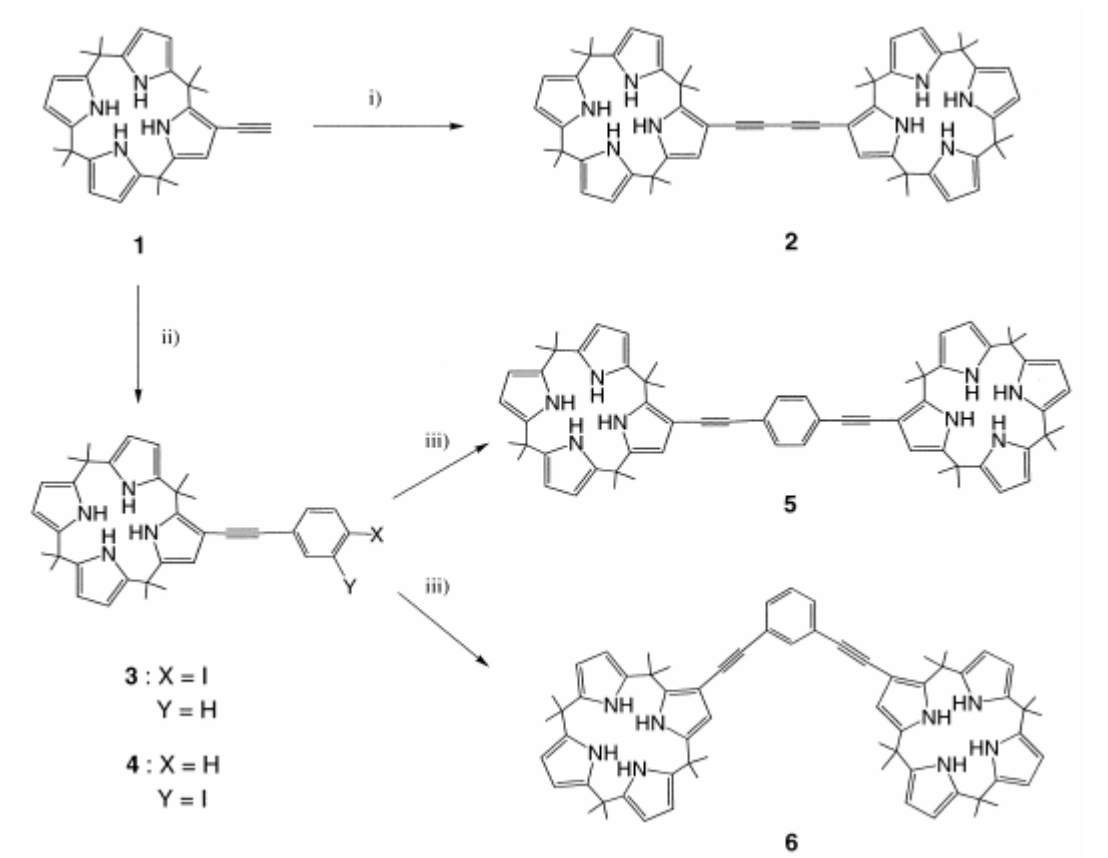
Tripiran ve dipirometan içerisinde asit katalizörlüğünde monopirol[3,4-d]tetratiafulvalen (MPTTF) ile asetonun kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir. Ayrıca, mono- ve bis- tetratiafulvalen-kaliks[4]piroller de sentezlenmiştir (2.44) [31,32].



(2.44)

2.6.3.8. Kaliks[4]pirol Dimeri

Paladyum katalizörlüğünde alkinil sübstitüe kaliks[4]pirol bileşiklerinin coupling reaksiyonu sonucunda **2** numaralı dimer oluşmuştur. **6** numaralı dimer ise 1,3 veya 1,4-diiyodobenzen ile gerçekleştirilen coupling reaksiyonu sonucu oluşmuştur (2.45) [33].



(2.45)

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Pirol: Vakum damıtması ile saflaştırılarak kullanılmıştır. (Merck)
Aseton: (Baker)
Asetofenon: (Merck)
4-fenilsiklohekzanon: (98% Aldrich)
Siklohekzanon: (Merck)
4'-iyodoasetofenon: (98% Aldrich)
4'-kloroasetofenon: (97% Aldrich)
4'-nitroasetofenon: (98% Merck)
Etil levuliniat: (98% ChemPur)
Metansülfonik asit (MSA): (99.5+% Aldrich)
Hidroklorik asit (HCl): (37% Merck)
Metanol (MeOH): (Baker)
Diklorometan (DCM): (Baker)
n-hekzan (95% Baker)

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

3.2.1 NMR Spektrometresi

Ürünlerin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Bruker 250 MHz AC-3000 nükleer manyetik rezonans cihazıyla alınmıştır.

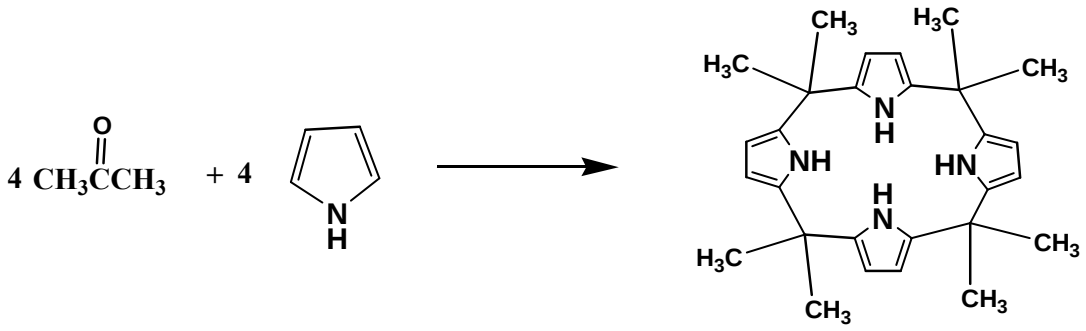
3.2.2 Kolon kromatografisi

Ürünlerin saflaştırılmasında kolon kromatografisi kullanılmıştır.

3.3 Tetrafonksiyonel Kaliks[4]Pirollerin Sentezi

3.3.1. Oktametil Kaliks[4]Pirol Sentezi

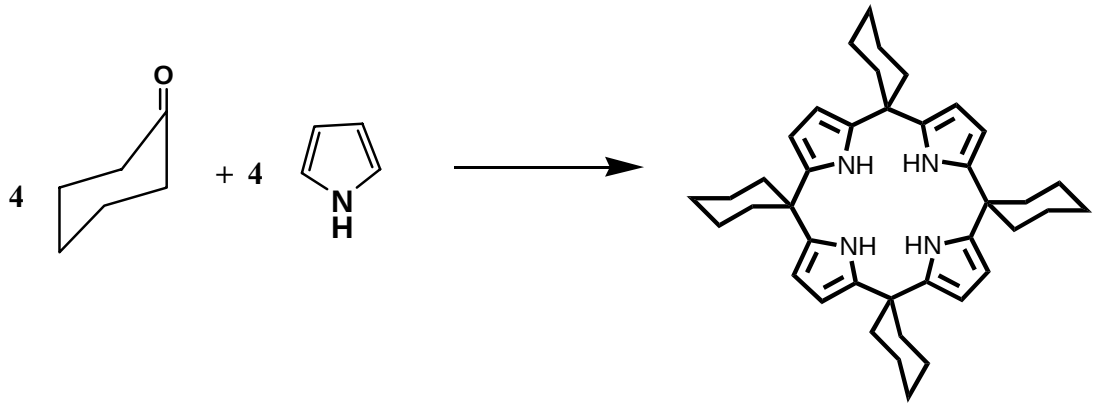
Oktametil kaliks[4]pirol literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir [4]. Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 50 ml metanol 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve azot atmosferinde içerisinde 43 mmol pirol (3,00ml) ve 43 mmol aseton (2,49 g) çözüldü. Karışıma 0,3 ml %37'lik HCl çözeltisi damla damla 10 dakika içerisinde ilave edildi. 3 Saat sonunda oluşan çökelti çözüldü ve metanol ile yıkandı. Elde edilen toz halindeki beyaz kristaller vakum etüvünde bir gün süreyle kurutuldu. Reaksiyon verimi %95 bulunmuştur (4.1).



(4.1)

3.3.2. Tetrasiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

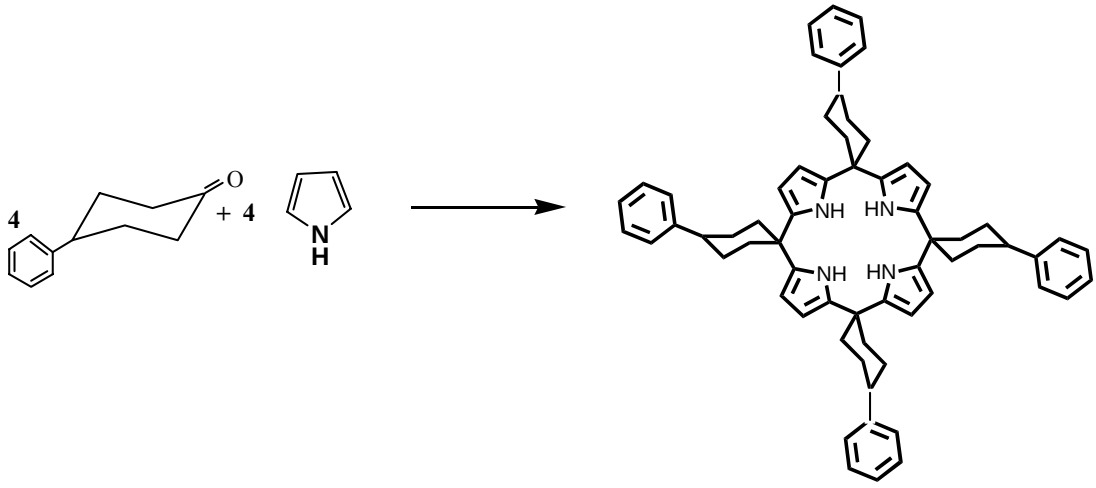
Tetrasiklohekzil Kaliks[4]pirol bileşiği literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir [13]. Bileşik, güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 50 ml metanol 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve içerisinde 14,5 mmol pirol (1,00ml) ve 14,5 mmol siklohekzanon (1,51ml) azot atmosferinde 0,1 ml %37'lik HCl kullanılarak sentezlenmiştir. 24 Saat sonra oluşan beyaz renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon verimi %95 bulunmuştur. Elde edilen katıya TLC uygulandı ve saf olmadığı görüldü (4.2).



(4.2)

3.3.3. Tetra-4-fenilsiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14,5 mmol pirol (1,00ml) ve 14,5 mmol 4-fenilsiklohekzanon (2,53 g) 50 ml metanol içerisinde, azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0,65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 Saat sonra oluşan beyaz renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp kurutulduktan sonra kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 4/1). Ürün vakum etüvünde kurutuldu (4.3). Verim : %87.

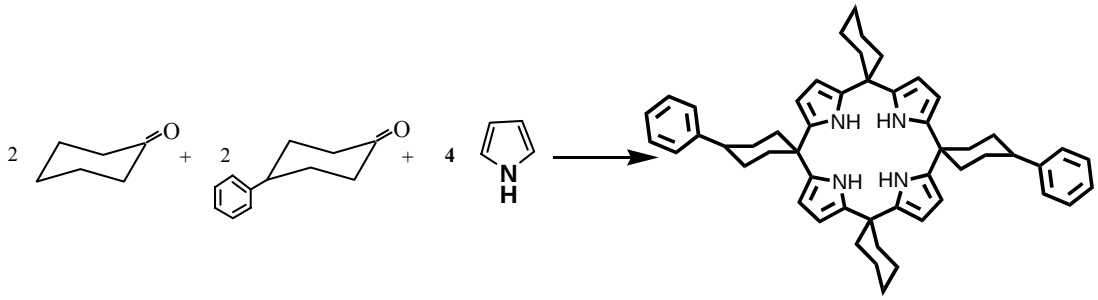


(4.3)

3.3.4. Disiklohekzildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol 4-fenilsiklohekzanon (1.26 g) ve 7.25 mmol siklohekzanon

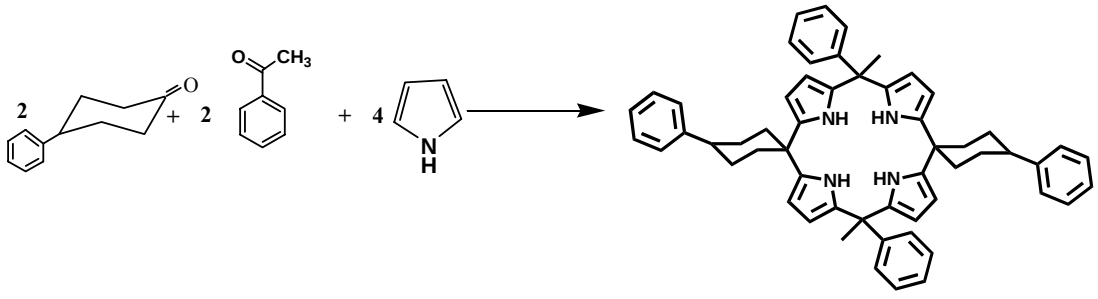
(0,76ml) 50 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 Saat sonra oluşan beyaz renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu (Reaksiyon verimi : %20), (4.4).



(4.4)

3.3.5. Dimetildifenildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol 4-fenilsiklohekzanon (1.26 g) ve 7.25 mmol asetofenon (0,85ml) 50 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 Saat sonra balonun dibine çökmüş olan açık kırmızı renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu (Verim : %65). Kurutma işleminden sonra ele geçen maddeye kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 4/1), (4.5).

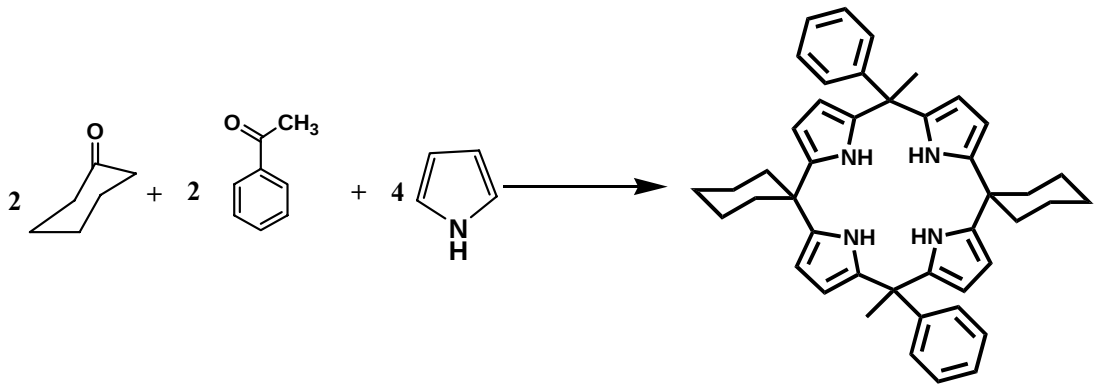


(4.5)

3.3.6. Dimetildifenildisiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol siklohekzanon (0.76ml) ve 7.25 mmol asetofenon (0,85ml) 50

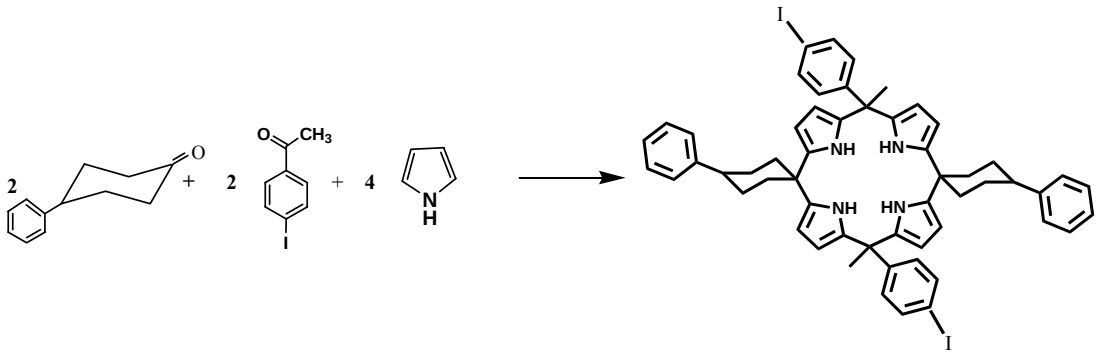
ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 saat sonra oluşan beyaz renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon verimi: %25 (4.6).



(4.6)

3.3.7. Dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

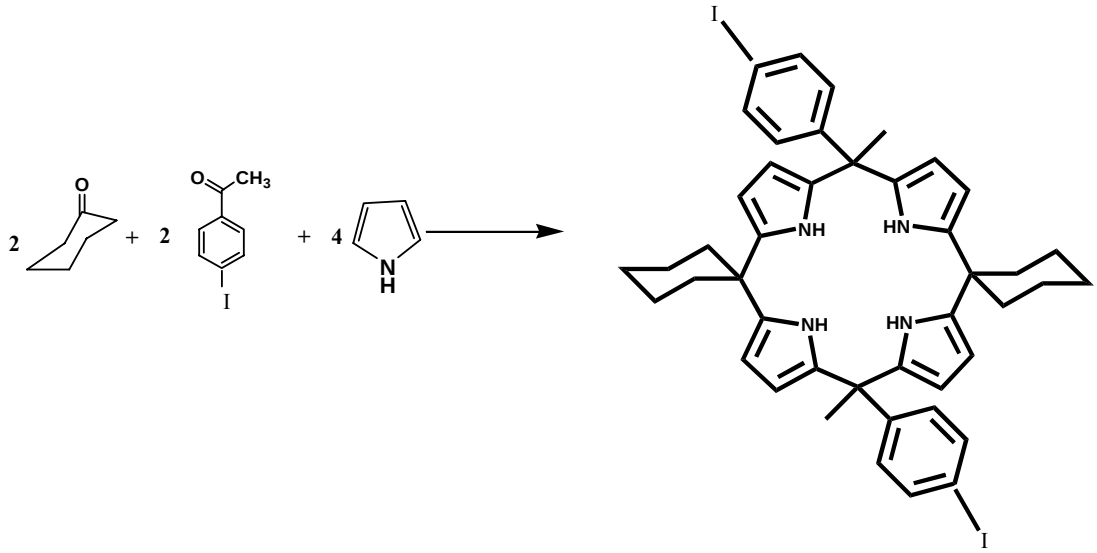
Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol 4-fenilsiklohekzanon (1.26 g) ve 7.25 mmol 4-iodoasetofenon (1.78 g) 75 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 saat sonra balonun dibine çökmüş ve üstte koyu renkli bir çözelti oluşmuştur. Dibe çökmüş olan açık mor renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu (Verim : %83). Kurutma işleminden sonra ele geçen maddeye kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 1/1), (4.7).



(4.7)

3.3.8. Dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol siklohekzanon (0.76ml) ve 7.25 mmol 4-iodoasetofenon (1.78 g) 75 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 saat sonra balonun dibine çökmüş ve üstte sarı renkli bir çözelti oluşmuştur. Dibe çökmüş olan açık sarı renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu. Kurutma işleminden sonra ele geçen maddeye kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 1/1). Reaksiyon verimi: %66 (4.8).

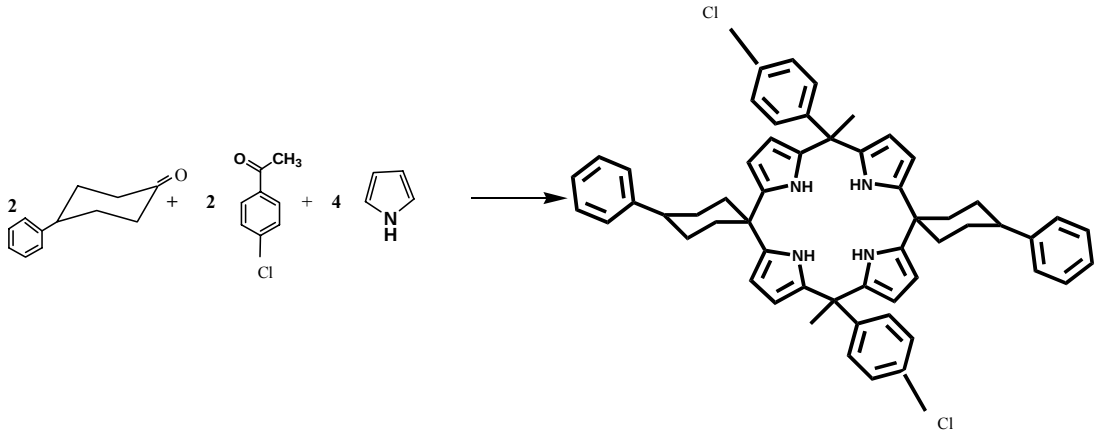


(4.8)

3.3.9. Dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 100 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol 4-fenilsiklohekzanon (1.26 g) ve 7.25 mmol 4-kloroasetofenon (0.94ml) 50 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 Saat sonra balonun dibine çökmüş olan pembe renkteki katı madde

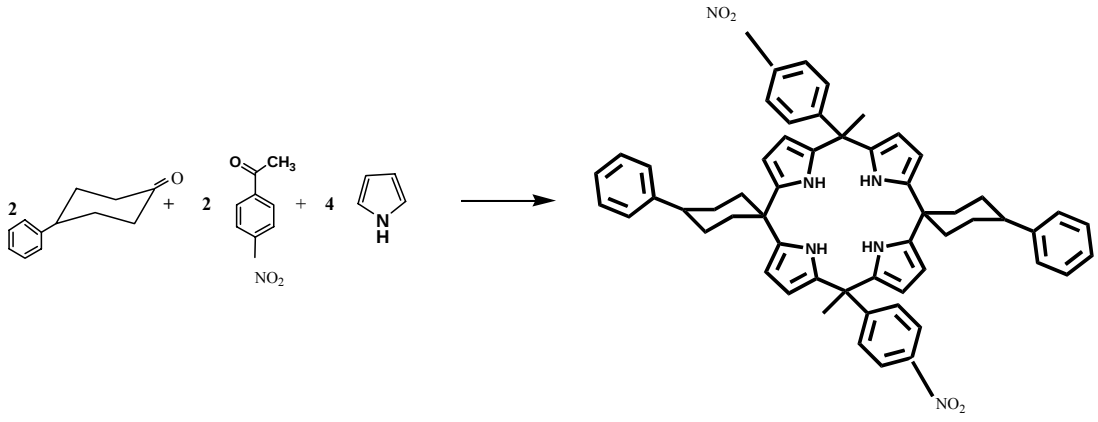
metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu (Verim : %62). Kurutma işleminden sonra ele geçen maddeye kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 1/1), (4.9).



(4.9)

3.3.10. Dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol Sentezi

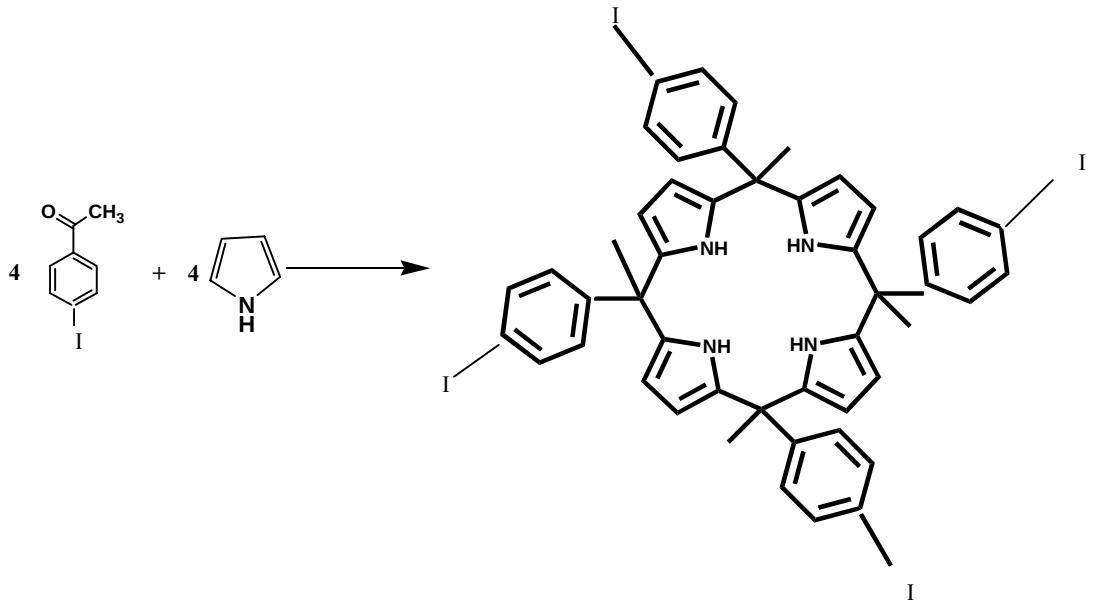
Güneş ışığından korunmuş 250 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14.5 mmol pirol (1,00ml) , 7.25 mmol 4-fenilsiklohekzanon (1.26 g) ve 7.25 mmol 4-nitroasetofenon (1.78 g) 100 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0.65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 Saat sonra balonun dibine çökmüş ve üstte sarı renkli bir çözelti oluşmuştur. Dibe çökmüş olan açık sarı renkteki katı madde metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu (Verim : %40). Kurutma işleminden sonra ele geçen maddeye kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 1/1), (4.10).



(4.10)

3.3.11. Meso- tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) Kaliks[4]Pirol Sentezi

Güneş ışığından korunmuş 250 ml'lik dibi yuvarlak balon içerisinde 14,5 mmol pirol (1,00ml) ve 14,5 mmol 4-iodo-asetofenon (3,57 g) 150 ml metanol içerisinde azot atmosferinde çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye soğutuldu ve 0,65 ml metansulfonik asit 20 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. 24 Saat sonra dibine çökmüş açık mor renginde toz halindeki katı madde süzülüp metanol ile 3 kez yıkanıp kurutuldu. Kurutma işleminden sonra ele geçen maddeye kolon kromatografisi yapıldı (DCM/Hekzan : 1/1). Reaksiyon verimi: %44 (4.11).



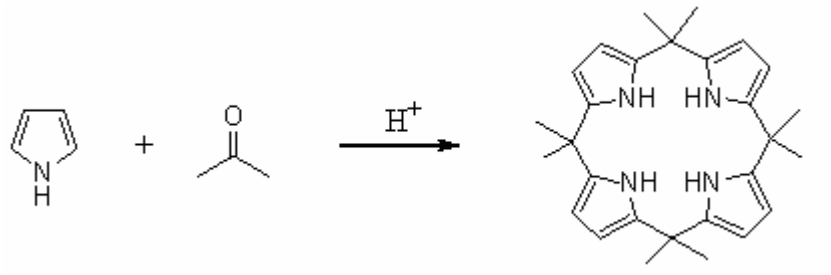
(4.11)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sonuçlar ve Tartışma

Anyonları, geçiş metallerini ve nötral substratları seçici olarak bağlayabilme özelliği taşıyan kaliks[4]pirollerin alkil sübstitüe türleri 1950'li yıllardan sonra üzerinde oldukça ayrıntılı çalışmalar yapılmış bir alandır [11]. Aynı zamanda fonksiyonel gruplar içeren kaliks[4]piroller de sentezlenmiştir. Bu çalışmada yeni aromatik fonksiyonlu kaliks[4]piroller bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

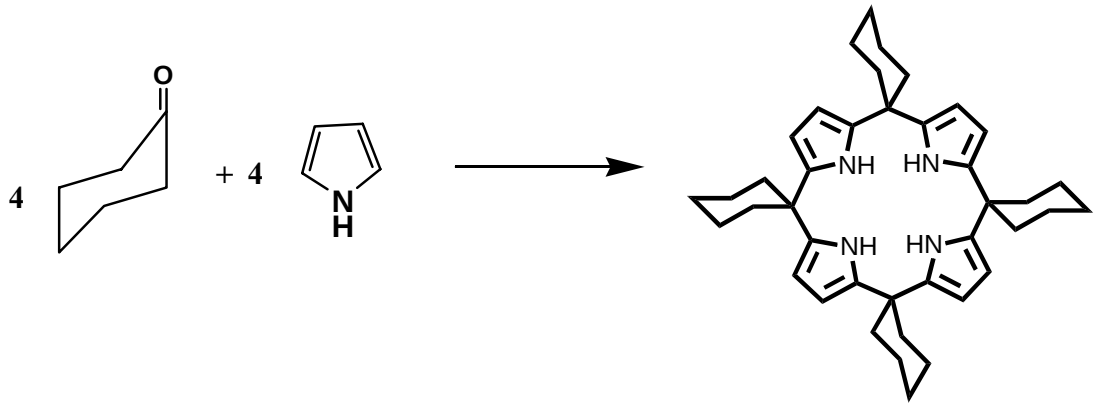
Çalışmada ilk olarak kontrol deneyi olarak 1886'da Baeyer tarafından sentezlenmiş olan oktametil kaliks[4]pirol sentezlenmiştir [4], (4.1).



(4.1)

Pirol ve asetonun metanol içerisinde gerçekleşen reaksiyonunda kısa bir süre içinde beyaz toz halinde ürün elde edilmiştir. Oluşan ürün oktametil sübstitüe kaliks[4]pirol bileşiğidir.

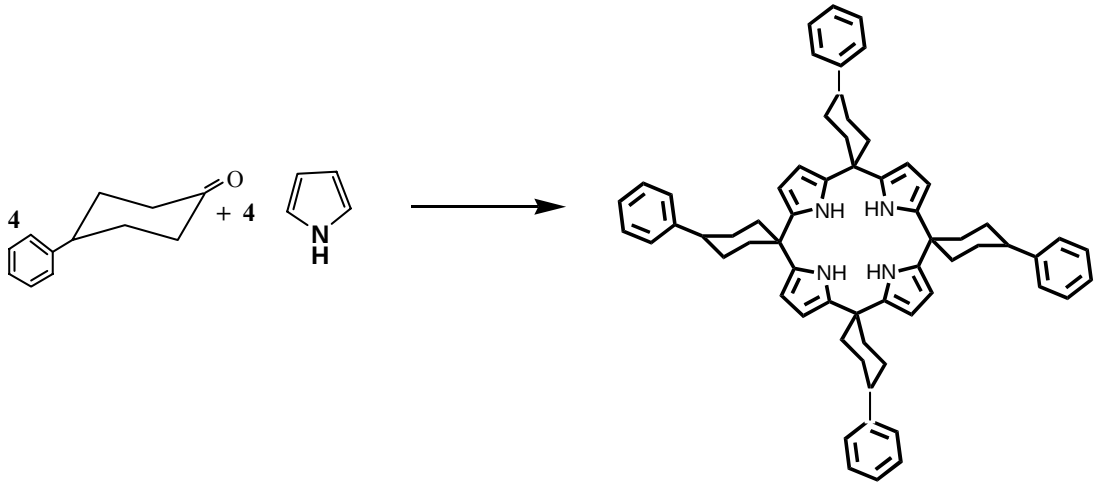
İkinci kontrol deneyi olarak tetrasiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir [13], (4.2).



(4.2)

Pirol ve siklohekzanonun metanol içerisinde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiş olan beyaz renkli madde tetrasiklohekzil kaliks[4]pirol bileşiğidir.

Kontrol bileşiklerinin sentezlenmesinin ardından 4-fenilsiklohekzanon ile pirolün kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi (4.3).

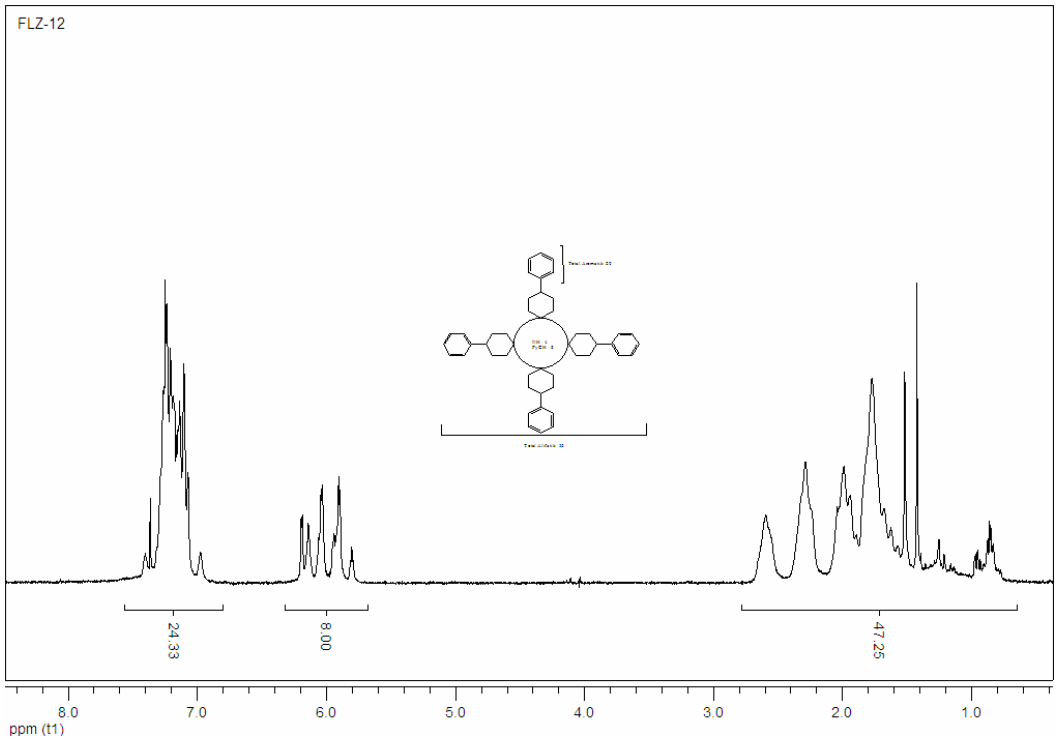


(4.3)

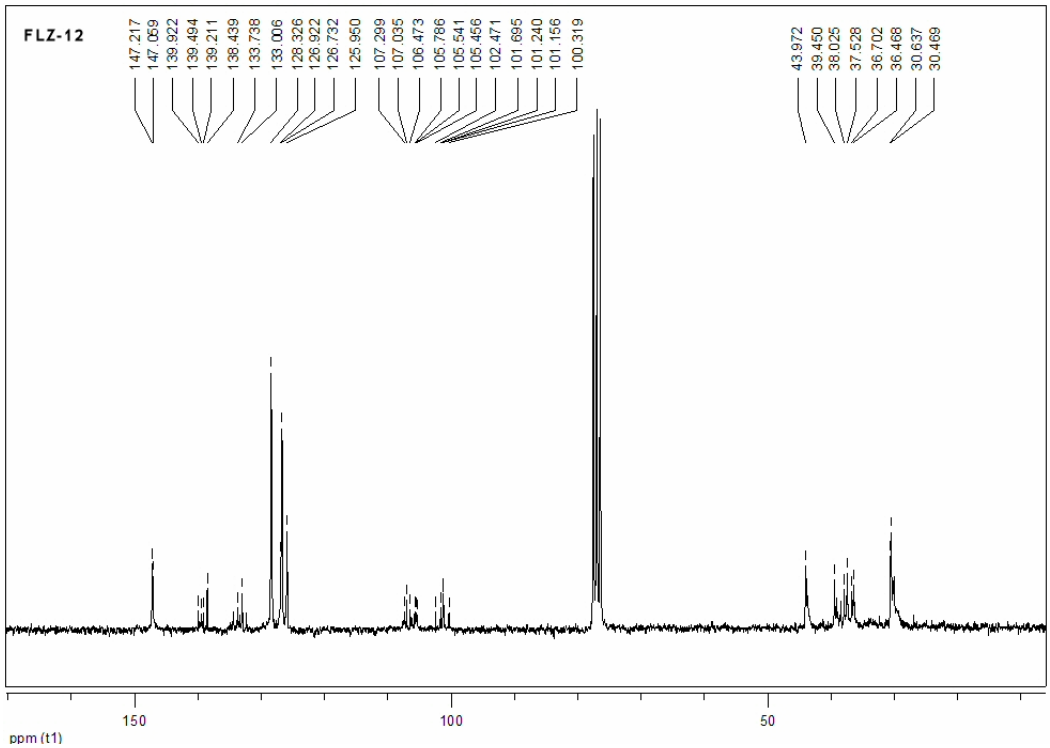
Oluşan beyaz renkli ürün kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı ve ^{1}H-NMR spektrumu alındı (Şekil 4.1). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil ve –NH protonları 7.0-7.5ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.5-6.5ppm aralığında ve $–CH_3$ protonları 1.0-2.8ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 147.2-125.9ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 107.3-100.3ppm aralığında ve alifatik karbonlar 43.9-30.5ppm aralığında

geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.2). Bu sonuçlardan oluşan yapının tetra-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol olduğu anlaşılmaktadır.

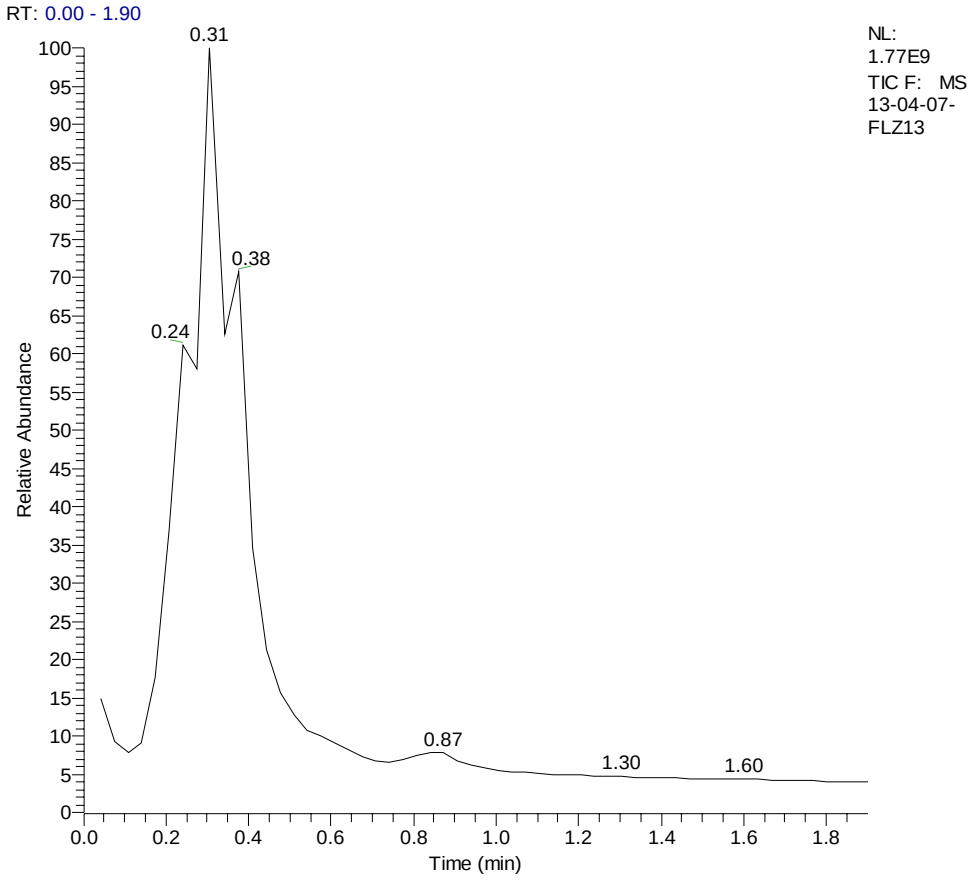
Bileşiğin erime noktası 198-207 ° C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1. Tetra-4-fenilsiklohekzil Kaliks[4]Pirol'ün ^{1}H-NMR spektrumu

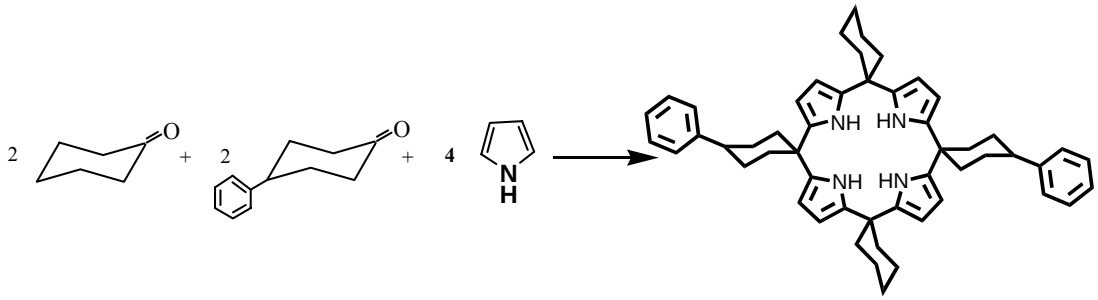


Şekil 4.2. Tetra-4-fenilsiklohekzil Kaliks[4]Pirol'ün ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 4.3. Tetra-4-fenilsiklohekzil Kaliks[4]Pirol'ün Mass spektrumu

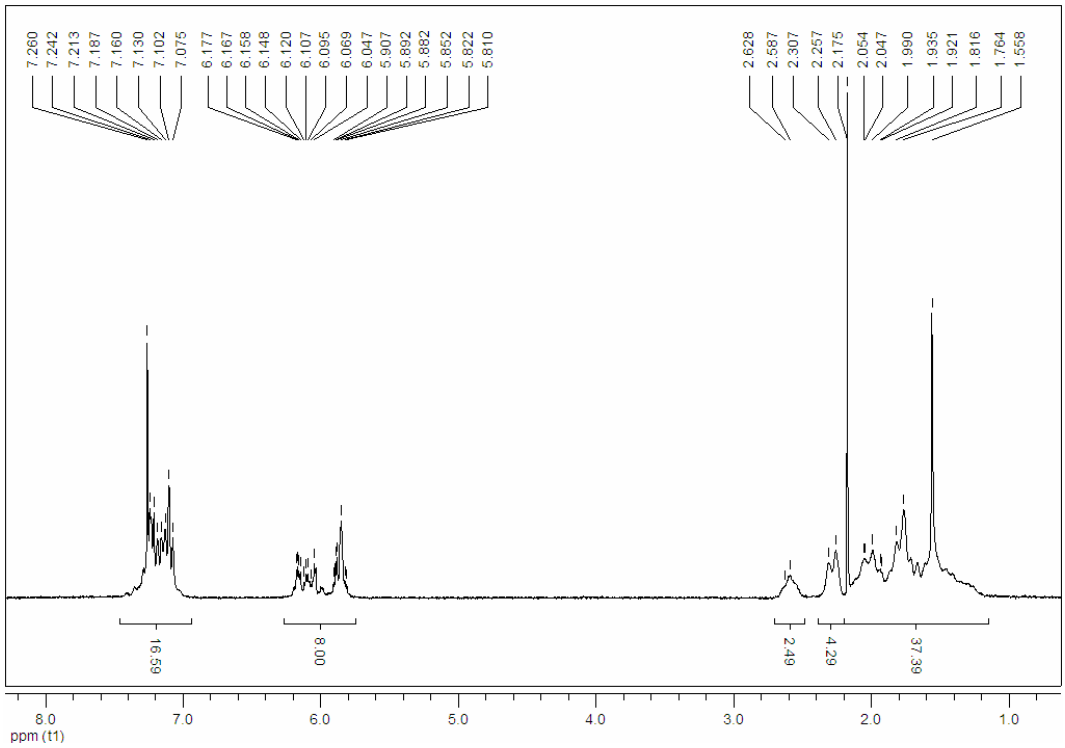
Pirolün 4-fenilsiklohekzanon ve siklohekzanon ile kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve beyaz renkteki ürünün kromatografik yöntemlerle saf olarak ele geçtiği belirlenmiştir (4.4).



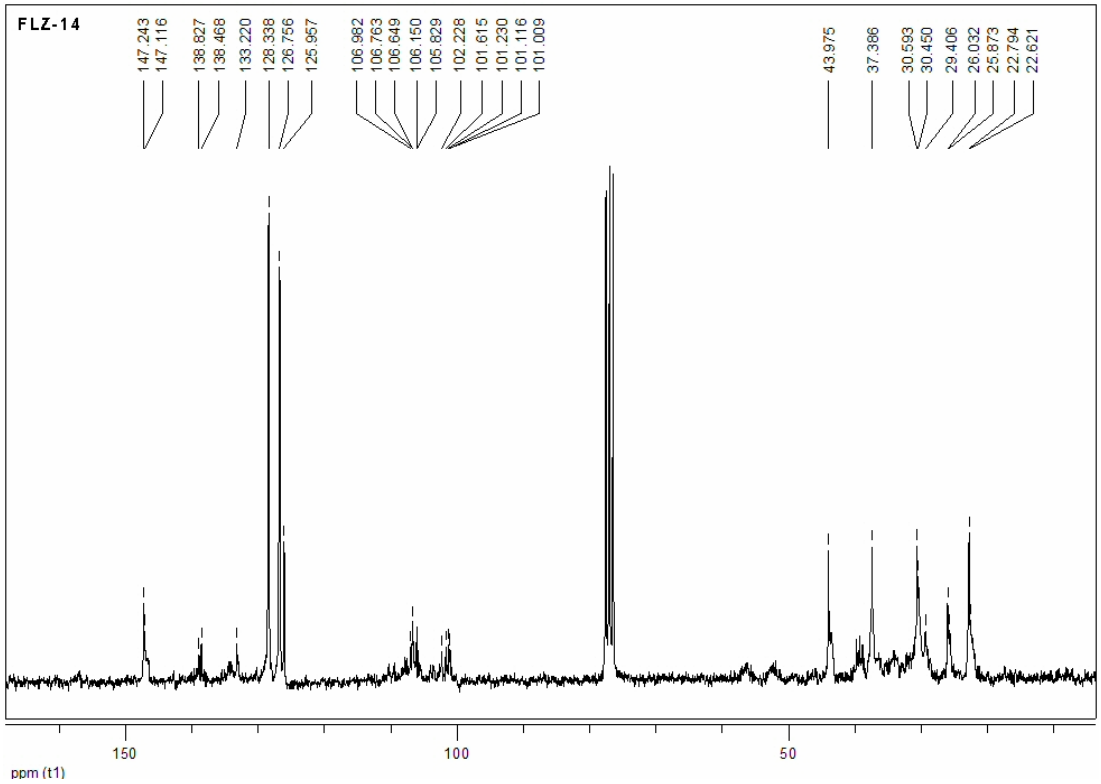
(4.4)

Sentezlenen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.4). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 7.07-7.26ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.81-6.18ppm aralığında ve alifatik protonlar 1.56-2.63ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 147.2-125.9ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 106.9-101.0ppm aralığında ve alifatik karbonlar 43.9-22.6ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.5). Bu sonuçlardan oluşan yapının disiklohekzildi-4-fenilsilklohekzil kaliks[4]pirol olduğu anlaşılmaktadır.

Bileşiğin erime noktası 165-169 ° C olarak bulunmuştur.

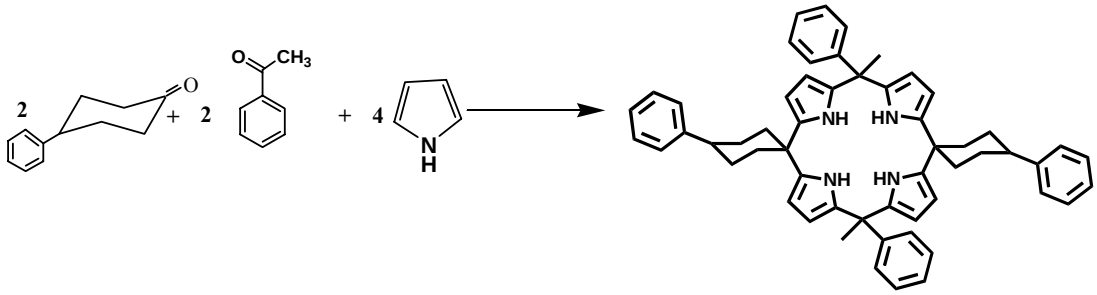


Şekil 4.4. Disiklohekzildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu

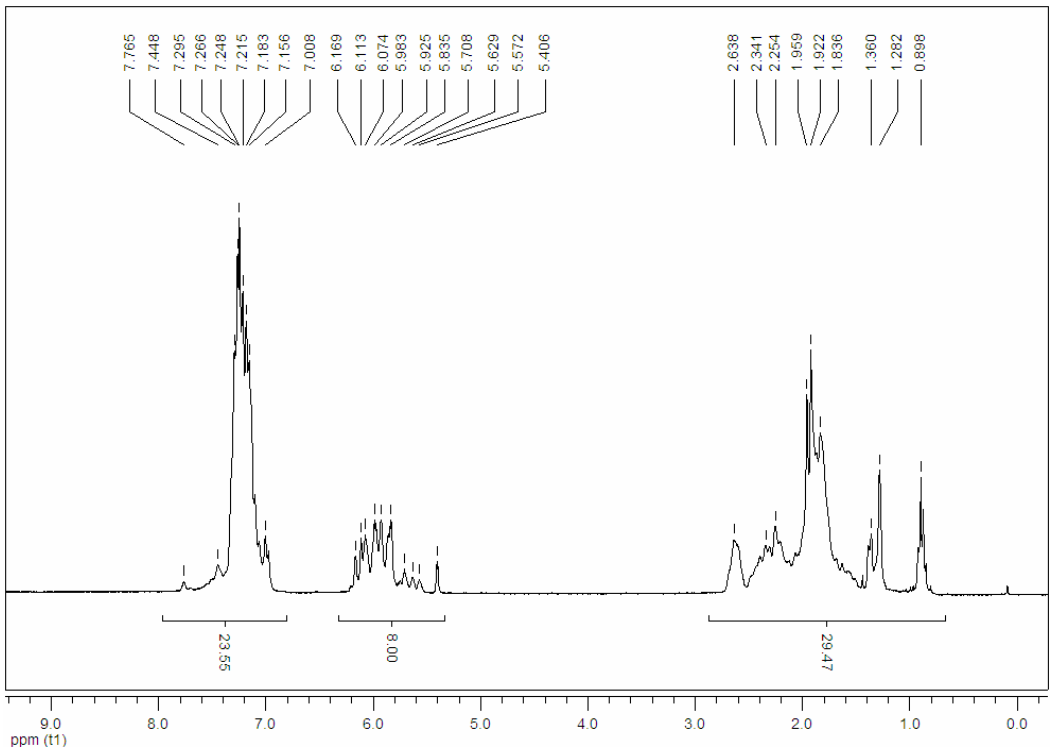


Şekil 4.5. Disiklohekzildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

Bu deneyin ardından pirolün 4-fenilsiklohekzanon ve asetofenon ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (4.5). Elde edilen açık pembe renkli toz halindeki ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırmanın ardından ürünün ^{1}H-NMR spektrumu alındı (Şekil 4.6). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 7.01-7.76ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.41-6.17ppm aralığında ve alifatik protonlar 0.90-2.64ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir.Bu sonuçlardan oluşan yapının dimetildifenildi-4-fenilsiklohekzil kaliks[4]pirol olduğu anlaşılmaktadır.



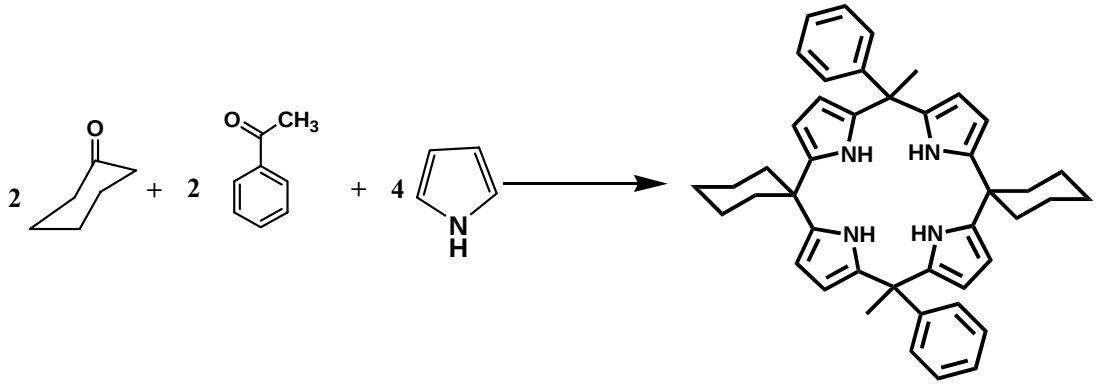
(4.5)



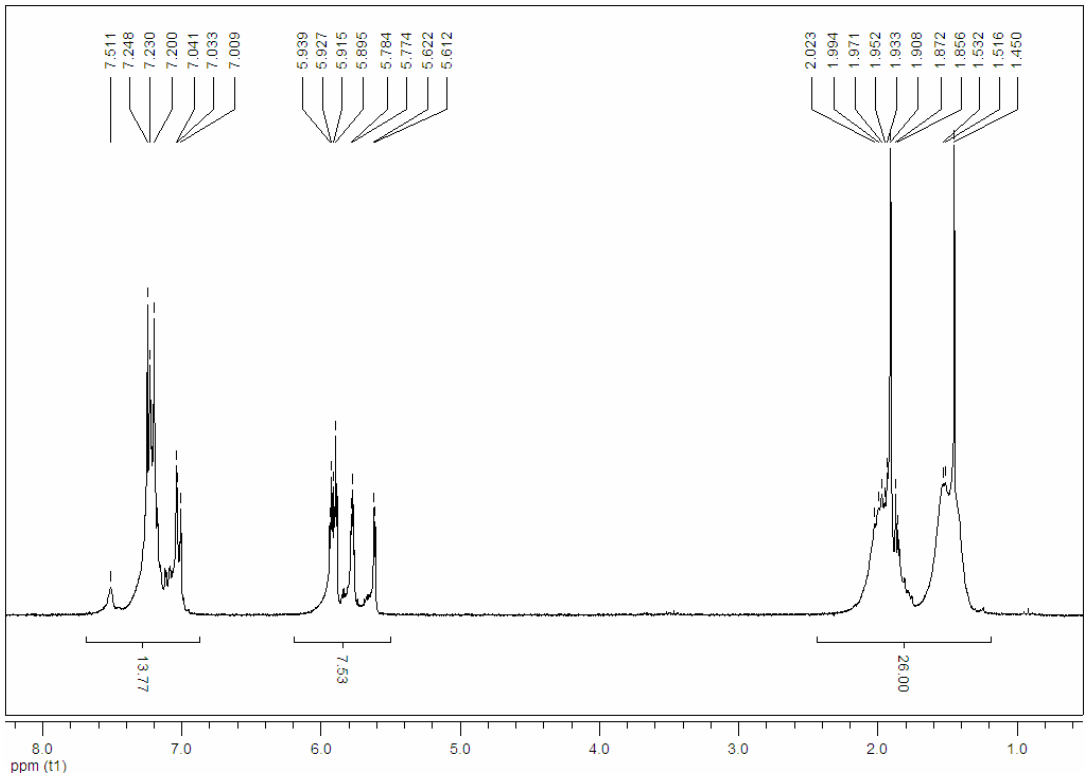
Şekil 4.6. Dimetildifenildi-4-fenilsilklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu

Diğer bir kaliks[4]pirol türevi sentezinde ise bu defa siklohekzanon ile asetofenon'ün pirol ile kondenzasyonu reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (4.6). Beyaz renkteki ürün kontrol edildiğinde tek ürün olduğu anlaşılmıştır. Saflaştırılan ürünün ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.7). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 7.01-7.51ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.61-5.94ppm aralığında ve alifatik protonlar 1.45-2.02ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 148.1-126.3ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 106.3-103.3ppm aralığında ve alifatik karbonlar 44.6-22.7ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.8). Bu sonuçlardan oluşan yapının dimetildifenildisiklohekzil kaliks[4]pirol olduğuna karar verilmiştir.

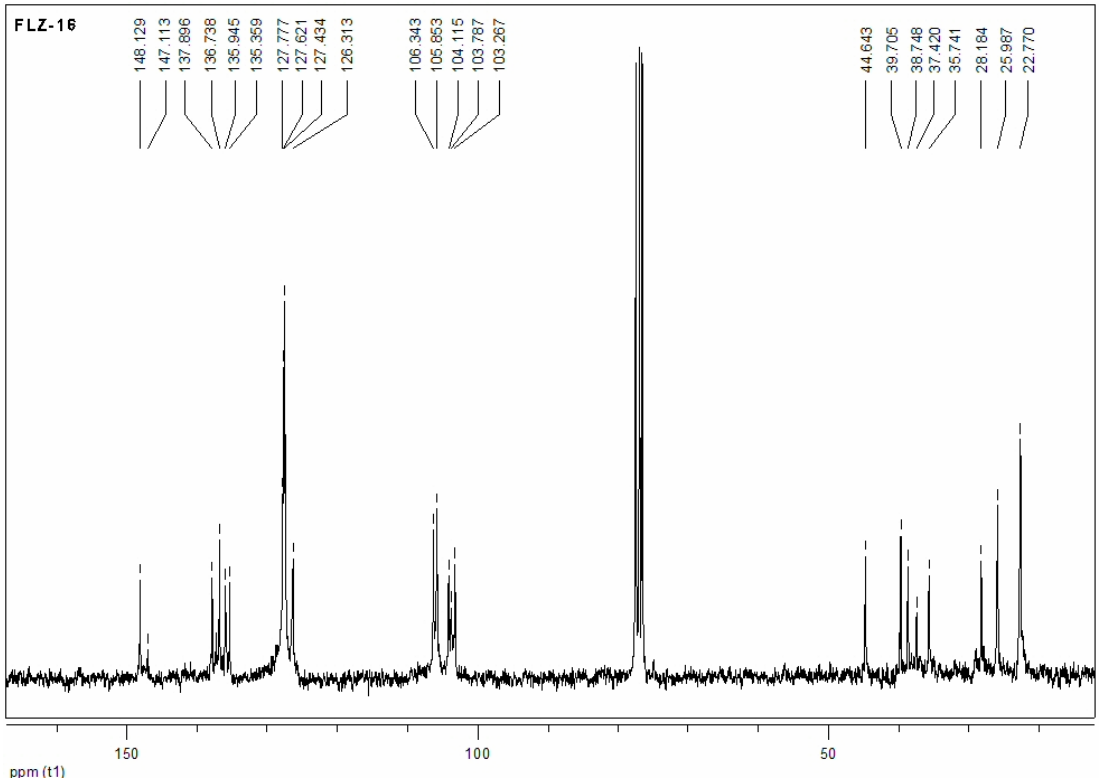
Bileşiğin erime noktası 114-116 ° C olarak bulunmuştur.



(4.6)



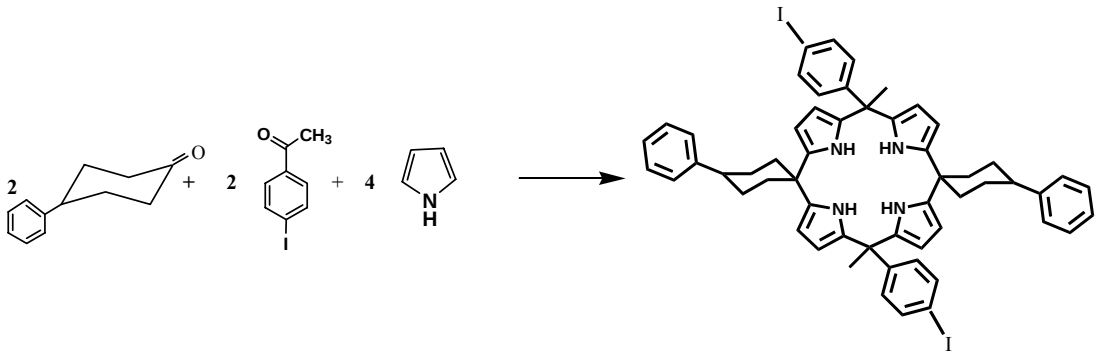
Şekil 4.7. Dimetildifenildisiklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu



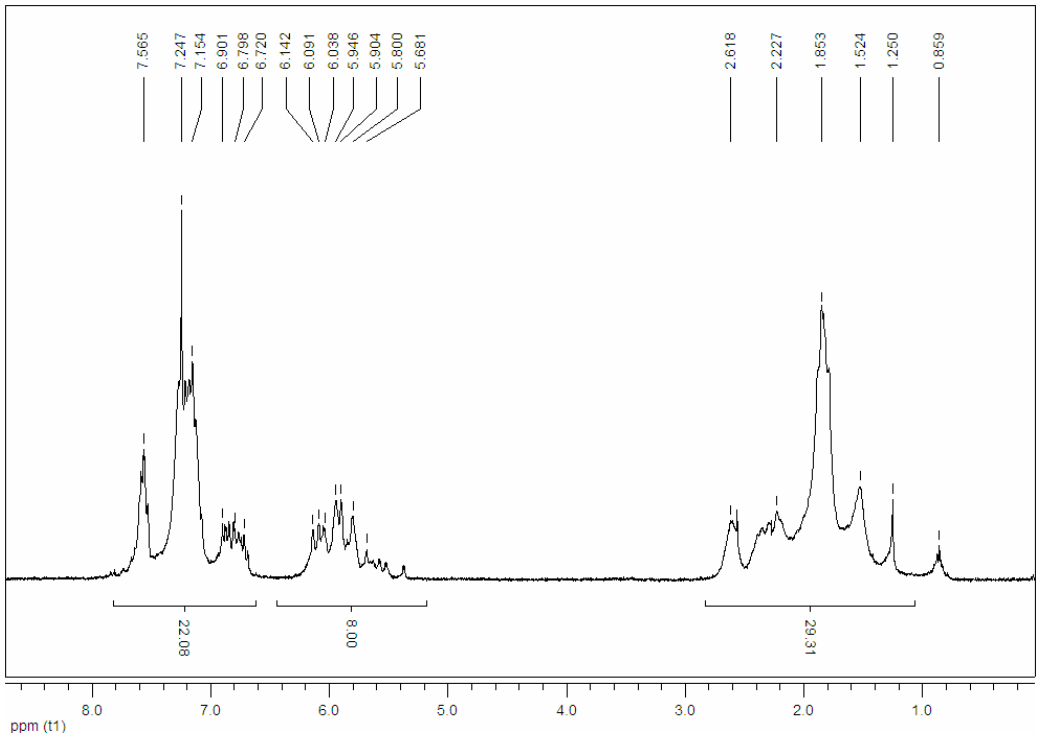
Şekil 4.8. Dimetildifenildisiklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

Pirolün 4-fenilsiklohekzanon ve 4-iodoasetofenon ile kondenzasyonu sonucu mor renkli toz halinde ürün elde edilmiştir (4.7). Elde edilen bu renkli madde kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmış olup ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.9). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 6.72-7.56ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.68-6.14ppm aralığında ve alifatik protonlar 1.25-2.62ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 147.0-126.0ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 107.6-91.9ppm aralığında ve alifatik karbonlar 44.5-22.6ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.10). Verilen bu sonuçlardan oluşan yapının dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirol olduğu anlaşılmaktadır.

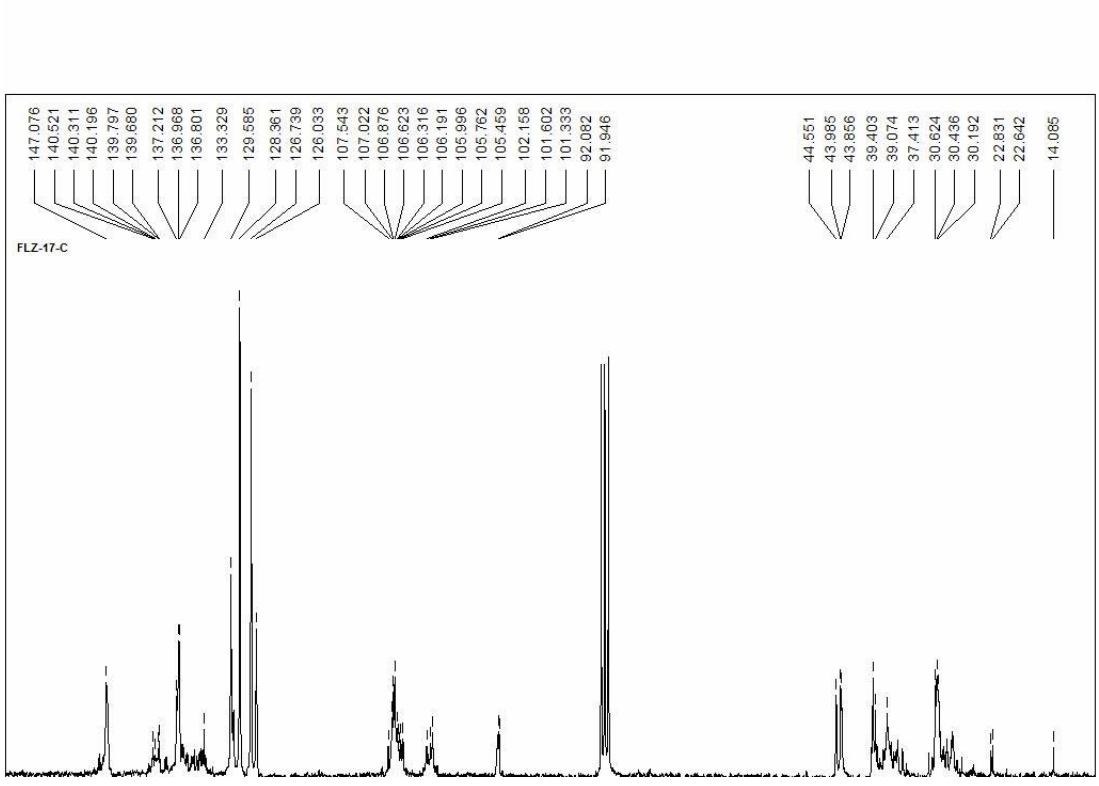
Bileşiğin erime noktası 164-168 ° C olarak bulunmuştur.



(4.7)



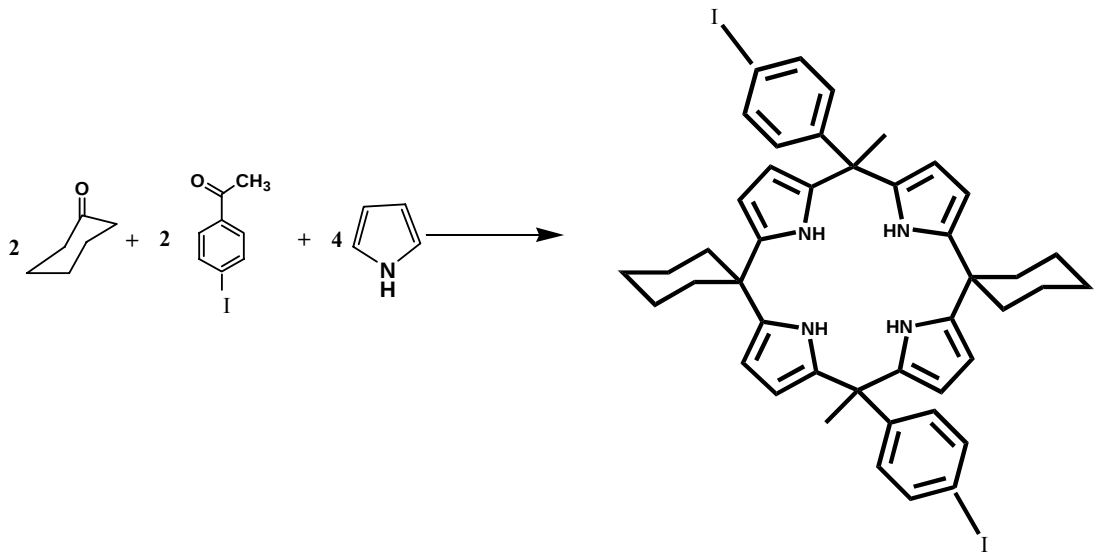
Şekil 4.9. Dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu



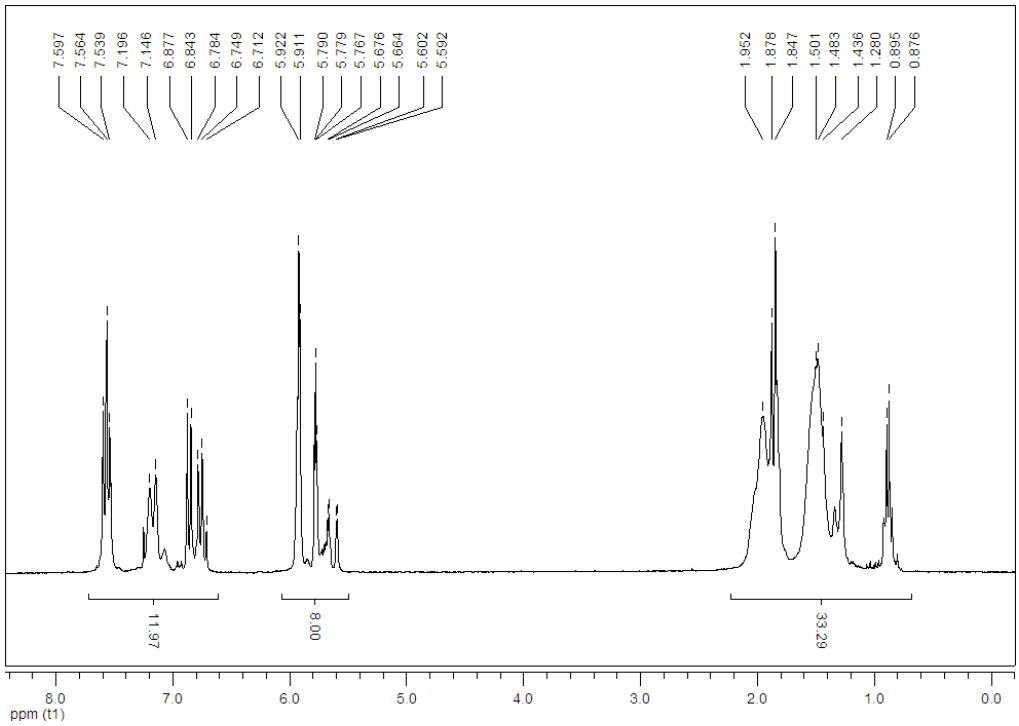
Şekil 4.10. Dimetildi(4-iodo)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

Bu sentezin ardından siklohekzanon ve 4-iodoasetofenonun pirolle kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (4.8). Bu reaksiyon sonucunda sarı renkte toz halinde ürün ele geçmiştir. Yapılan kolon kromatografisi sonucu elde edilen sarı renkli saf maddenin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.11.). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 6.71-7.60ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.59-5.92ppm aralığında ve alifatik protonlar 1.28-1.95ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 147.9-129.5ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 106.1-103.9ppm aralığında ve alifatik karbonlar 44.5-22.7ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.12). Verilen bu sonuçlardan oluşan yapının dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil kaliks[4]pirol olduğuna karar verilmiştir.

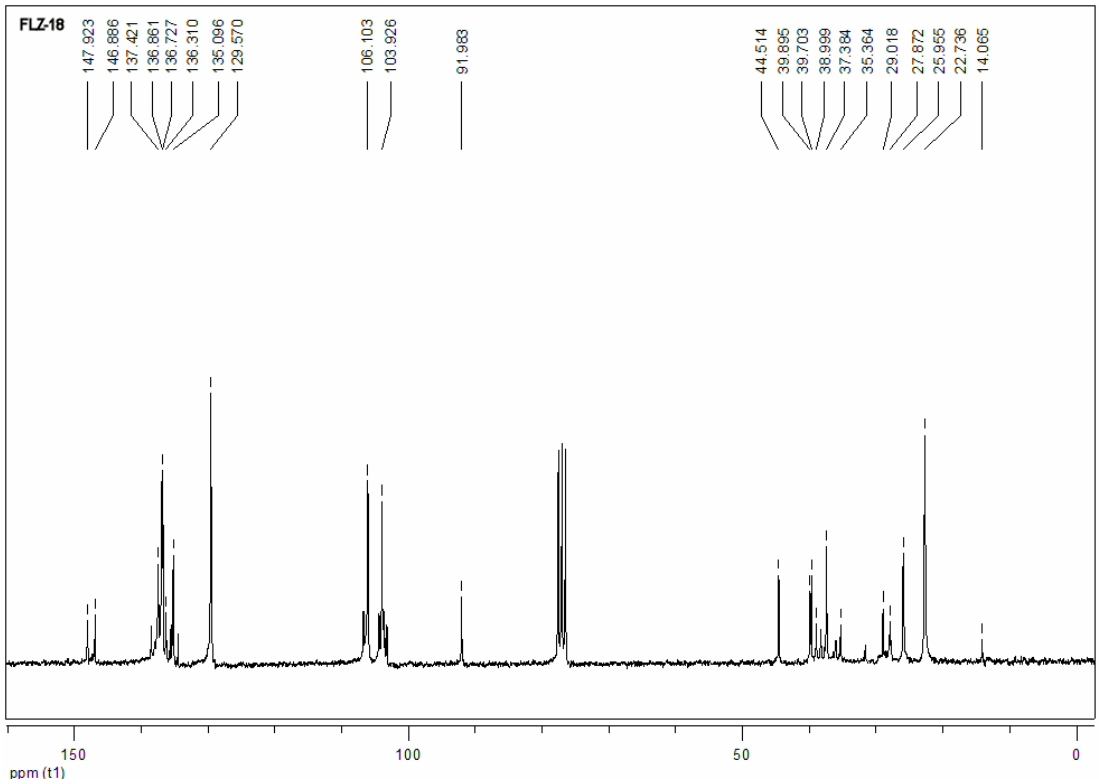
Bileşiğin erime noktası 157-164 ° C olarak bulunmuştur.



(4.8)



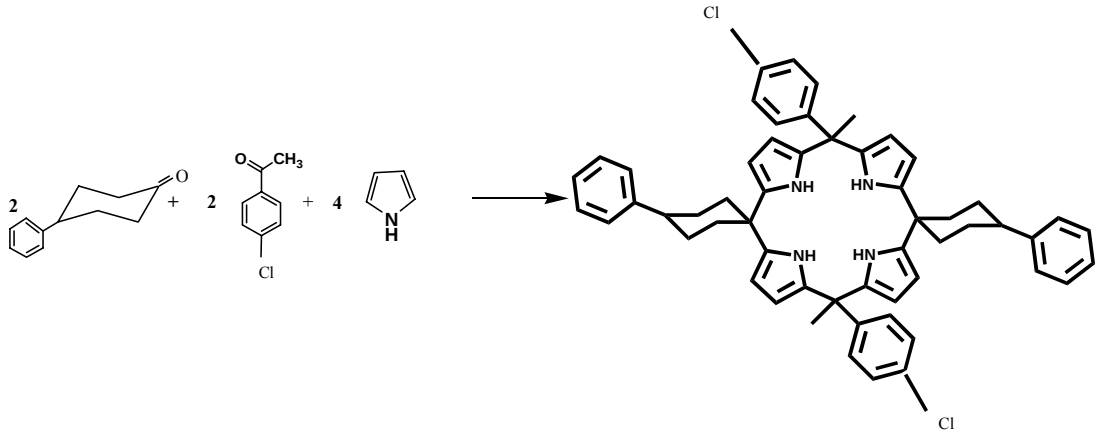
Şekil 4.11. Dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu



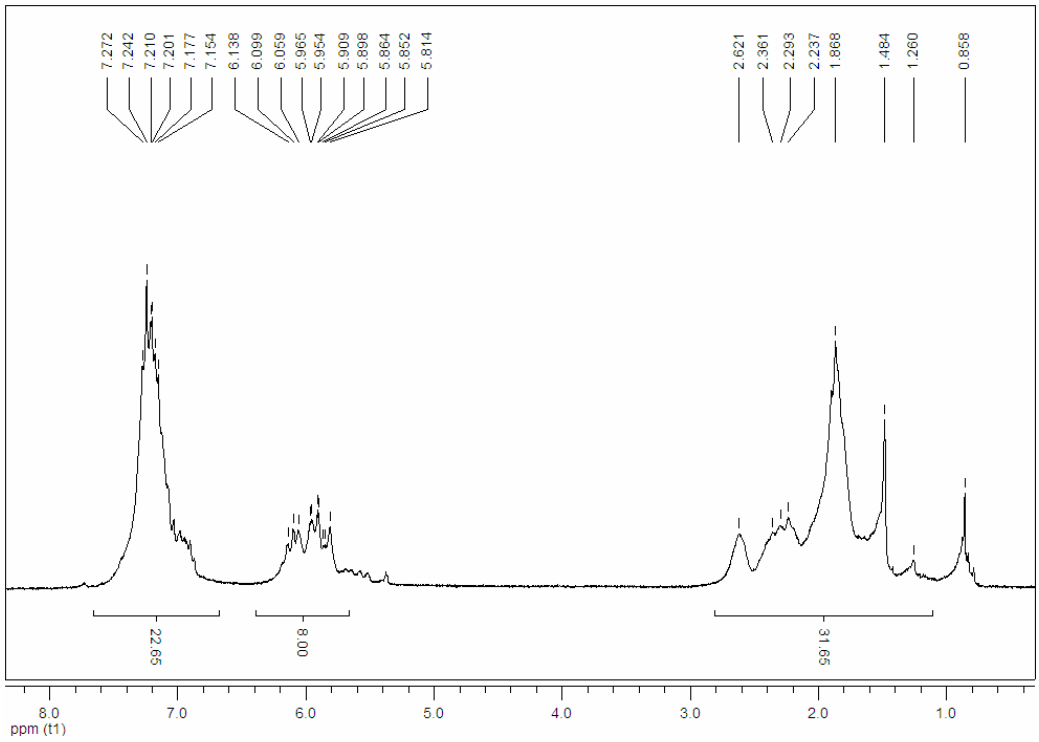
Şekil 4.12. Dimetildi(4-iodo)fenil-disiklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

Bir başka deneyde 4-fenilsiklohekzanon ile 4-kloroasetofenonun pirol ile kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve açık pembe renkli bir ürün elde edilmiştir (4.9). Elde edilen ürünün kolon kromatografisi ile saflaştırılmasıyla beyaz renkli madde ele geçmiştir ve ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.13). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 7.15-7.27ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.81-6.14ppm aralığında ve alifatik protonlar 1.26-2.62ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 147.0-126.0ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 106.8-101.3ppm aralığında ve alifatik karbonlar 43.9-30.2ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.14). Verilen bu sonuçlardan oluşan yapının dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirol olduğuna karar verilmiştir.

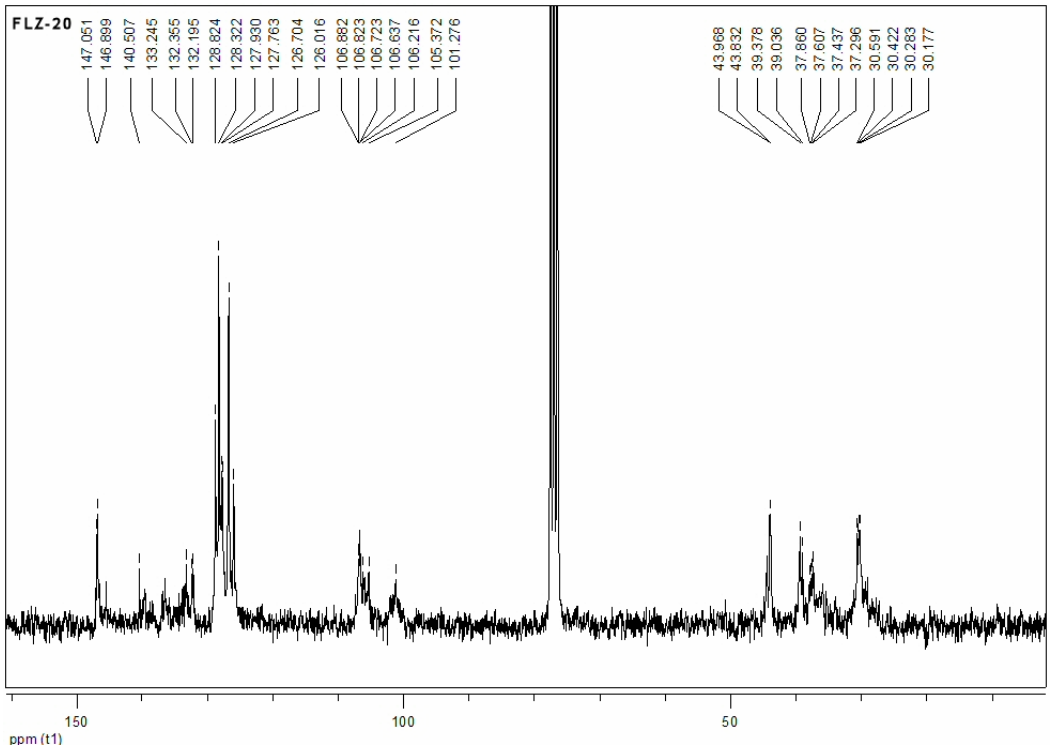
Bileşiğin erime noktası 154-160 ° C olarak bulunmuştur.



(4.9)



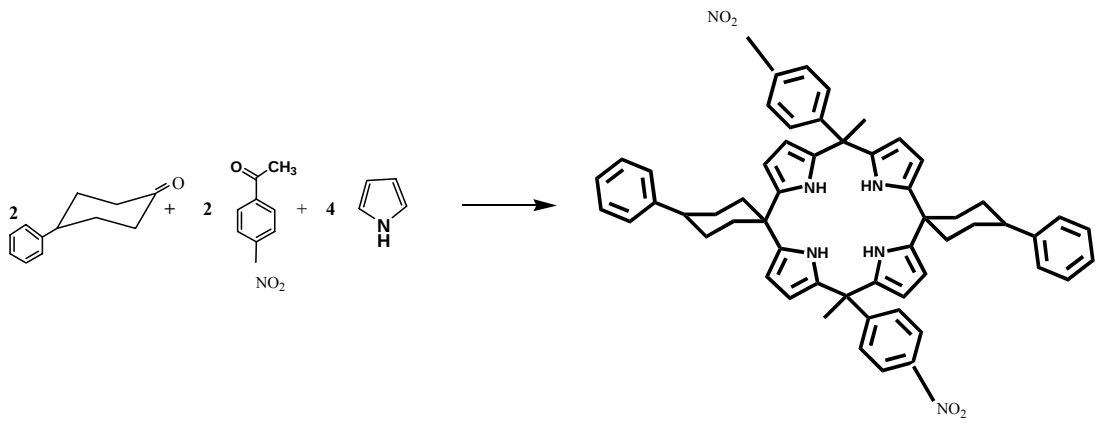
Şekil 4.13. Dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu



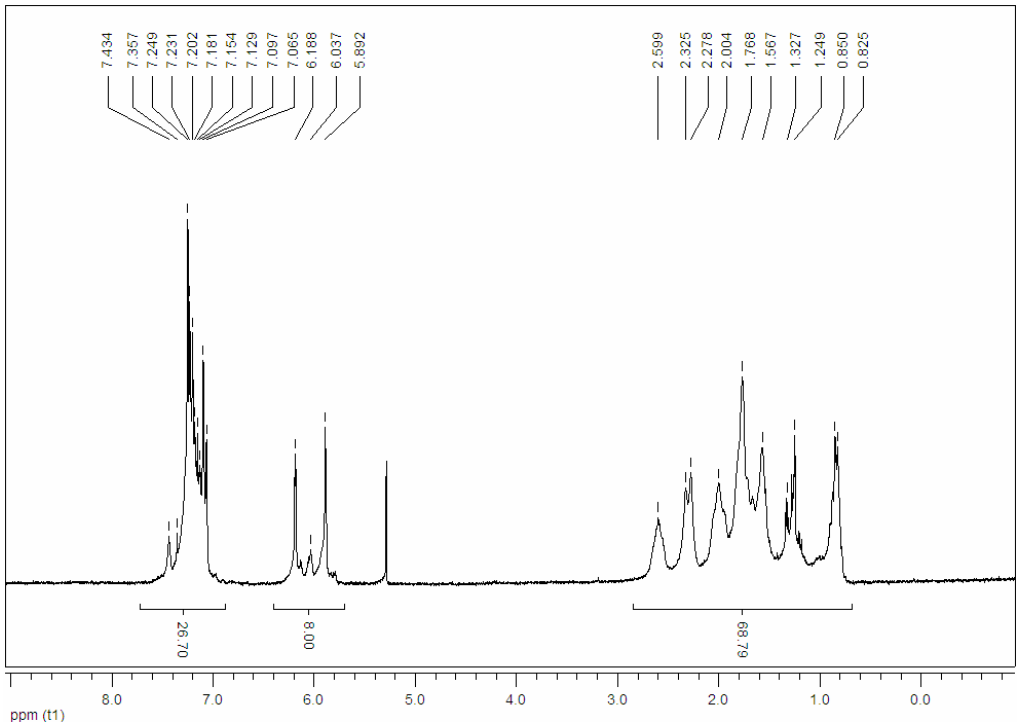
Şekil 4.14. Dimetildi(4-klor)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

Bu deneyin ardından yapılan deneyde bu defa 4-nitroasetofenon kullanılmıştır. 4-fenilsiklohekzanon, 4-nitroasetofenon ve pirolün kondenzasyon reaksiyonu sonucu sarı toz halinde ürün elde edilmiştir (4.10). Kolon kromatografisiyle saflaştırılan madde beyaz olarak ele geçmiştir. Elde edilen bu maddenin ^{1}H-NMR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.15). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 7.06-7.43ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.89-6.19ppm aralığında (triplet) ve alifatik protonlar 1.25-2.60ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 147.1-121.7ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 108.4-102.6ppm aralığında ve alifatik karbonlar 44.9-28.4ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.16). Verilen bu sonuçlardan oluşan yapının dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirol olduğu anlaşılmaktadır.

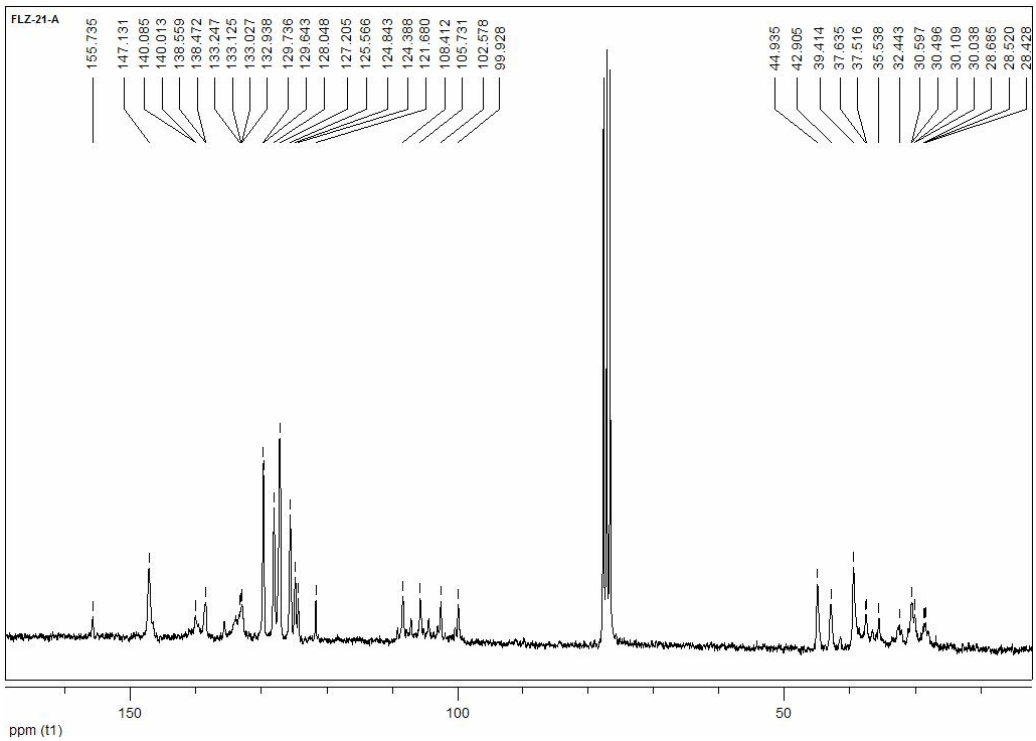
Bileşiğin erime noktası 161-166 ° C olarak bulunmuştur.



(4.10)



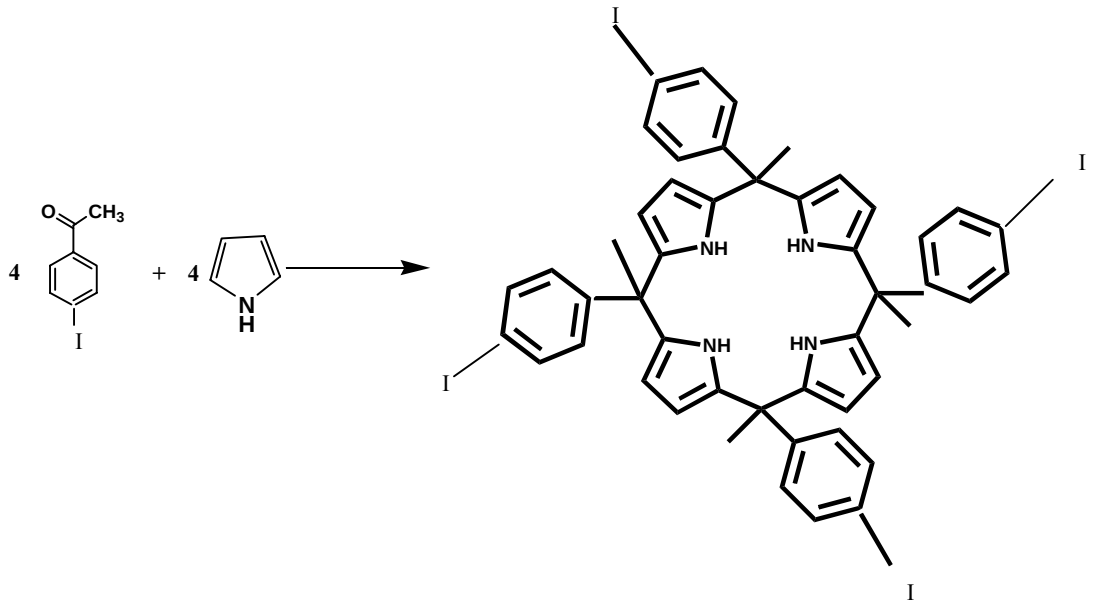
Şekil 4.15. Dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu



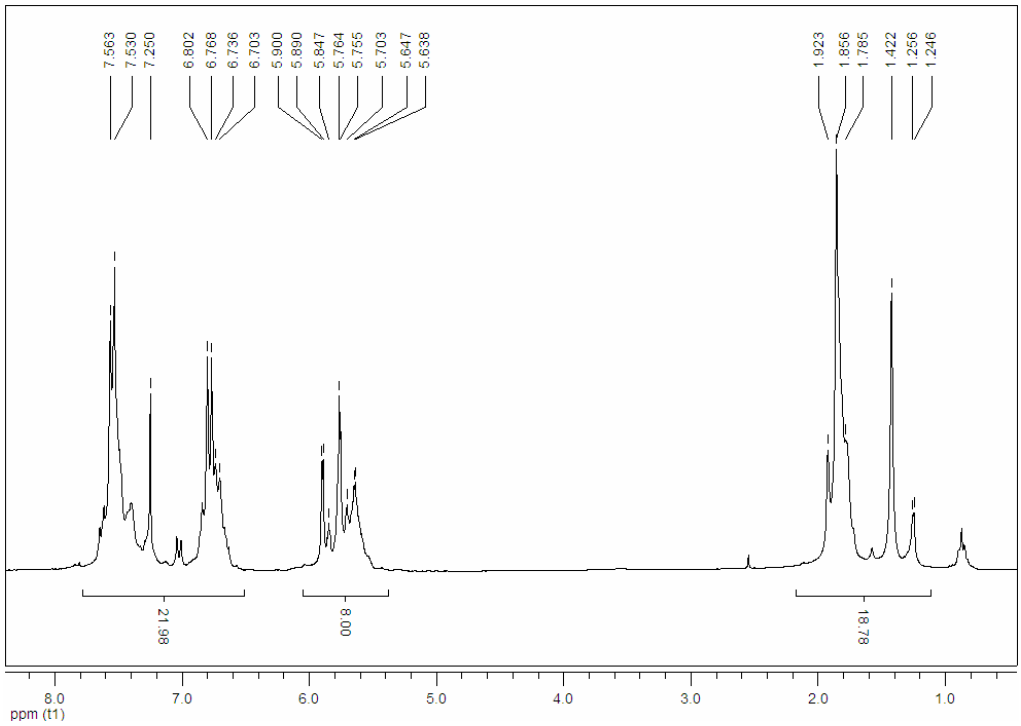
Şekil 4.16. Dimetildi(4-nitro)fenil-di(4-fenil)siklohekzil Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

Son olarak yapılan deneyde pirolün 4-iodoasetofenon ile reaksiyonu gerçekleştirlmiş ve açık mor renkli toz halinde ürün elde edilmiştir (4.11). Kolon kromatografisi kullanılarak ürün saflaştırıldığında ise beyaz toz halinde madde ele geçmiştir (Şekil 4. 17). ^{1}H-NMR spektrumunda fenil protonları ve –NH protonları 6.70-7.56ppm aralığında, pirol halkasının protonları 5.64-5.90ppm aralığında ve alifatik protonlar 1.25-1.92ppm aralığında geniş bir bant (multiplet) olarak görülmektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda fenil karbonları 146.8-129.2ppm aralığında, pirol halkasının karbonları 106.7-92.3ppm aralığında ve alifatik karbonlar 44.5-28.1ppm aralığında geniş bir bant olarak görülmektedir (Şekil 4.18). Verilen bu sonuçlardan oluşan yapının meso- tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) kaliks[4]pirol olduğu anlaşılmaktadır.

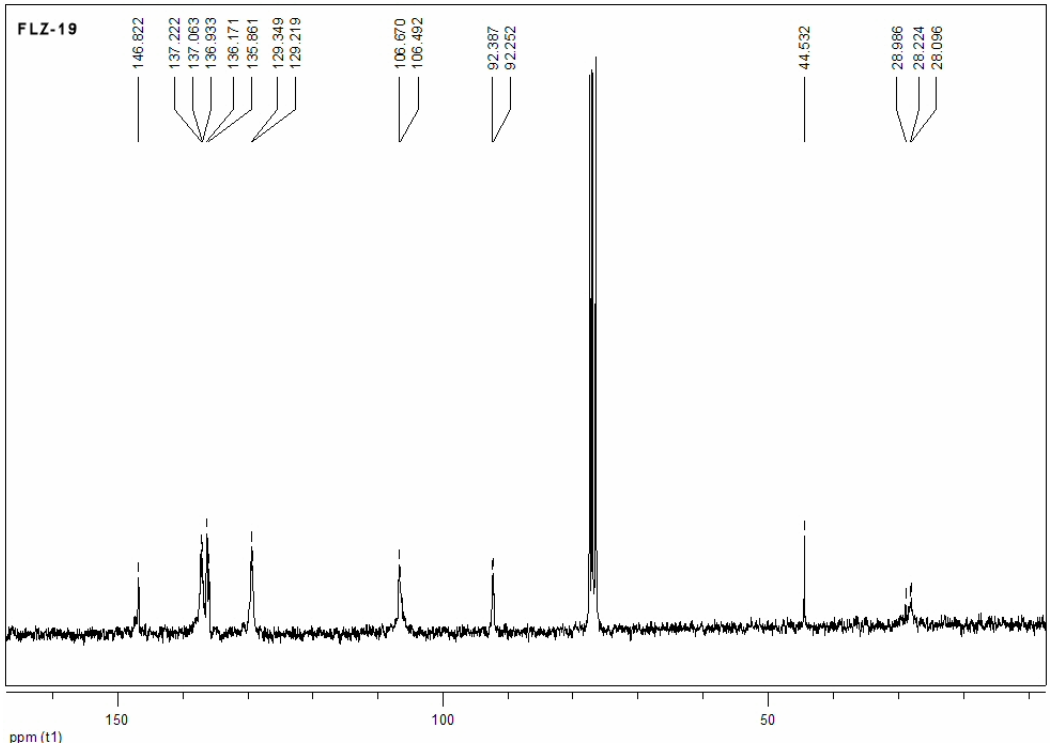
Bileşiğin erime noktası 164-170 ° C olarak bulunmuştur.



(4.11)



Şekil 4.17. Meso- tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) Kaliks[4]Pirol ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.18. Meso- tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) Kaliks[4]Pirol ^{13}C-NMR spektrumu

4.2. Sonuçların Özeti ve Öneriler

Yeni tetra aromatik fonksiyonlu kaliks[4]pirol türevlerinin sentezlenmesinin hedeflendiği bu çalışmada ilk olarak 4-fenilsiklohekzanon kullanılarak tetra(4-fenil)siklohekzil kaliks[4]pirol bileşiği, 4-fenilsiklohekzanon ile sırasıyla siklohekzanon, asetofenon, 4-iodoasetofenon, 4-kloroasetofenon ve 4-nitroasetofenon bileşikleri kullanılarak disübstitue kaliks[4]pirol türevleri, siklohekzanon ile asetofenon ve 4-iodoasetofenon bileşikleri kullanılarak farklı disübstitüe kaliks[4]pirol türevleri ve son olarak 4-iodoasetofenon kullanılarak meso-tetrametil-meso-tetra(p-iodofenil) kaliks[4]pirol bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısı ^{1}H-NMR , ^{13}C-NMR ve kütle spektrometresi kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen yeni tetra ve disübstitue kaliks[4]pirol türevlerinin anyon bağlayıcılık özellikleri üzerine çalışmalar yapılabilir. Anyon cinsine göre seçici anyon bağlama özelliğinin olup olmadığı araştırılmalıdır. Ayrıca sübstitüent olarak kullanılan 4-iodoasetofenon, 4-kloroasetofeon ve 4-nitroasetofenon bileşikleri üzerinden türevlendirme yapılarak yeni sübstitüe kaliks[4]pirol bileşikleri sentezlenip, bu bileşiklerin anyon bağlayıcılık özellikleri üzerine de çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] **Bruckner Reinhard,** 2002. *Advanced Organic Chemistry*, Harcourt Academic Press, 169 – 207.

[2] **Ralph C. Fessenden, J. S. Fessenden, M. W. Louge,** 2001. *Organik Kimya* – Türkçe Çeviri, Tahsin Uyar, 488 – 506.

[3] **J. A. Joule, K. M. Mills, G. F. Smith,** 1995. "Heterocyclic Chemistry, Third Edition", Chaman&Hall, 225-259.

[4] **A. Baeyer.** 1886. *Dtsch. Chem. Ges.,* **19,** 2184.

[5] **H. Fisher, C. H. Orth,** 1934. "Die Chemie des Pyrroles Vol. I", Akademische Verlagsgesselschaft, pp. 20,294.

[6] **M. Dennstedt, J. Zimmermann,** 1886. *Chem. Ber. Dtsch. Ges*, **19,** 2189.

[7] **M. Dennstedt,** 1890. *Ber. Dtsch. Chem Ges*, **23,** 1890.

[8] **V. V. Chelintzev, B. V. Tronov.** 1916. Complex of Mg compounds of piperidine, tetrahydroquinone and hydro acridine – ability to form complexes, *J. Russ. Phys. Chem. Soc*., **48**, 105.

[9] **P. Rothemund, C. L. Gage.,** 1955. Structure of acetone – pyrrole, **77**, 3340.

[10] **Alsolph H. Corwin, Arthur B. Chivvis and Carlyle B. Storm**, 1964. "The

Structure of Acetonepyrrole", *J. Org. Chem*, **29**, 3702-3703.

[11] **Philip A. Gale. Jonathan L. Sessler, Vladimir Kral,** 1998. "Calixpyrroles", *Chem. Commun.*, 1.

[12] **V. V. Chelintzev, B. V. Tronov, S.G. Karmanov.** , 1916. Isomerism of organo– metallic compds. of pyrrole and their interaction with Et carbonate and Et chlorocarbonate, **48,** 1210.

[13] **W. H. Brown, B. J. Hutchinson, M. H. MacKinnon,** 1971. *Can J.Chem,* **49,**4017.

[14] **M. Radha Kishan, N. Srinivas, K. V. Raghavan, S. J. Kulkarni, J. A. R. P. Sarma and M. Vairamani,** 2001. " A novel, shape-selective, zeolite-catalyzed synthesis of calix[4]pyrroles", Chem. Commun, 2226-2227.

[15] **Wu, Y. D.; Wang, D. F.; Sessler, J. L.** *J. Org. Chem.* **2001**. *66*, 3739-3746.

[16] **V. V. Chelintzev and B. V. Tronov,** 1916. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **48**, 1197.

[17] **V. V. Chelintzev and B. V. Tronov**, 1916. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **48**, 1210.

[18] **C. Floriani**, 1996. *Chem. Commun*., 1257.

[19] **Philip A. Gale, Michael B. Hursthouse, Mark E. Light, Jonathan L. Sessler, Colin N. Warriner and Rebecca S. Zimmerman,** 2001. " Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole: a new electrochemical sensor for anions involving CH…anion hydrogen bonds", *Tetrahedron Letters*, **42**, 6759-6762.

[20] **Jonathan L. Sessler, Vladimir Kral, Tatiana V. Shishkanova and Philip**

A. Gale, 2002. "Cytosine substituted calix[4]pyrroles: Neutral receptors for 5'-guanosine monophosphate", *Proc. Natl. Acad. Sci*. USA, Vol. 99, **8**, 4848-4853.

[21] **Jonathan L. Sessler, Andrei Andrievsky, Philip A. Gale and Vincent Lynch**, 1996. "Anion Binding: Self-Assembly of Polypyrrolic Macrocycles", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **35**, 2782-2785.

[22] **Ahmet Akar, Abdullah Aydoğan**, 2005. "Synthesis of Meso-tetra Acid and Ester Functionalized Calix[4]pyrroles", *J. Heterocyclic Chem*., **42**. 931.

[23] **Ji, X. K.; Black, D.;Colbran, S. B.;Craig, D. C.; Edbey, K. M.; Harper, J. B. and Willett, G. D.,** 2005. "meso-Indanyl calix[4]pyrrole receptors", *Tetrahedron*, **61**, 10705–10712.

[24] **Miyaji, H.; Kim, H.-K.; Sim, E.-K.; Lee, C.-K.; Cho, W.-S.; Sessler, J. L. and Lee, C.-H.**, 2005. "Coumarin-Strapped Calix[4]pyrrole: A Fluorogenic Anion Receptor Modulated by Cation and Anion Binding", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12510-12512.

[25] **Sohao S., Wang A., Yang Min, Jiang S. and Yu X.**, 2001. "Synthesis of Meso-Aryl Substituted Calix[4]pyrroles", *Synth. Commun*, 31:9, 1421-1426.

[26] **Qing Min Wang and Duncan W Bruce**, 1995. "One-step Synthesis of β, meso-unsubstituted Dipyrromethane", *Synlett*, 1267-1268.

[27] **Philip A. Gale, Jonathan L. Sessler, William E. Allen, Nicolai A. Tvermoes and Vincent Lynch**, 1997. "Calix[4]pyrroles: C-rim substitution and tunability of anion binding strength", *Chem. Commun*., 665.

[28] **Pavel Anzenbacher, Jr., Karolina Jursikova, James A. Shriver, Hidekazu Miyaji, Vincent M. Lynch, Jonathan L. Sessler, and Philip A. Gale**, 2000. "Lithiation of *meso*-octamethylcalix[4]pyrrole: A general Route to C-Rim Monosubstituted Calix[4]pyrroles", *The Journal of Organic Chemistry*, **65**, 7641-7645.

[29] **Hidekazu Miyaji, Wataru Sato, Jonathan L. Sessler and Vincent M. Lynch**, 2000. "A 'building block' approach to functionalized calix[4]pyrroles", *Tetrahedron Letters*, **41**, 1369-1373.

[30] **Ryuhei Nishiyabu and Pavel Anzenbacher, Jr.**, 2006. "1,3-Indane-Based Chromogenic Calixpyrroles with Push-Pull Chromophores: Synthesis and Anion Sensing", *Organic Letters*, **8**, 359-362.

[31] **Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Jeppesen, J. O.; Lynch, V. M.; Becher, J.; Sessler**, 2004. "Tetra-TTF Calix[4]pyrrole: A Rationally Designed Receptor for Electron-Deficient Neutral Guests", J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16296-16297.

[32] **Nielsen, K. A.; Cho, W.-S.; Lyskawa, J.; Levillain, E.; Lynch, V. ; Sessler, and Jeppesen, J. O.,** 2006. "Tetrathiafulvalene-Calix[4]pyrroles: Synthesis, Anion Binding, and Electrochemical Properties", *J. Am. Chem. Soc.,* **128**, 2444-2451.

[33] **P. A.Gale, P. Anzenbacher, J. L.Sessler,** 2001. J. L. Coord. Chem. ReV. ,**222**, 57-102.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul' da tamamladıktan sonra 1994 yılında Marmara Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Yüksek Lisans Programında eğitime başladı.