İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALİKS[4]PİROL MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pelin EREN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet AKAR

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALİKS[4]PİROL MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Pelin EREN
(509071218)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30.04.2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 03.06.2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet AKAR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. E. Naciye TALINLI (İTÜ)
Prof. Dr. Tuncer ERCİYES (İTÜ)

HAZİRAN 2009

Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış olduğu bilgiler ile göstermiş olduğu yakın ilgi, destek ve anlayışla bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan tez danışmanım Prof.Dr.Ahmet AKAR'a,

Laboratuar çalışmalarımda yardım ve desteğini esirgemeyen Araş.Gör. Abdullah AYDOĞAN'a,

Hayatım boyunca hem maddi hem de manevi olarak beni destekleyen çok sevgili aileme,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2009

Pelin Eren

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1 Pirol ve Elektrofillerle reaksiyonu 3
2.1.1 Protonlama reaksiyonları 5
2.1.1 Nitrolama reaksiyonları 6
2.1.3 Sülfolama reaksiyonları 6
2.1.4 Halojenleme reaksiyonları 7
2.1.5 Aldehit ve ketonlarla kondenzasyon reaksiyonları 7
2.2 Kaliks[4]piroller 8
2.2.1 Kaliks[4]pirollerin sentezi 9
2.2.2 Kaliks[4]pirollerin sentez mekanizması 10
2.2.3 Kaliks[4]pirollerin molekül yapısı 11
2.3 Sentezlenmiş Kaliks[4]piroller 12
2.3.1 Okta-metil kaliks[4]pirol 14
2.3.2 Tetra-etil-tetra-metil kaliks[4]pirol 14
2.3.3 Tetra-siklohekzil kaliks[4]pirol 14
2.3.4 Ferrosen sübstitüe kaliks[4]pirol 15
2.3.5 Mono-ester(asit) sübstitüe kaliks[4]pirol 15
2.3.6 İndanil sübstitüe kaliks[4]pirol 15
2.3.7 Siklododekanon sübstitüe kaliks[4]pirol 16
2.3.8 Binol çemberli kaliks[4]pirol 16
2.3.9 Dipirokinoksalin çemberli kaliks[4]pirol 17
2.3.10 Tetra-tiafulvalin kaliks[4]pirol 17
2.3.11 Uzun alkil zincirli kaliks[4]pirol 18
2.3.12 Mezo-tetrakis-(4-hidroksifenil)-mezo-tetrametil kaliks[4]pirol 18
2.3.13 Polimetalik kompleks içeren kaliks[4]pirol 19
2.3.14 β-vinil sübstitüe kaliks[4]pirol 19
2.3.15 Kaliks[4]pirol reçinesi 20
2.4 Kaliks[4]pirol İçeren Polimerler 21
2.4.1 Kaliks[4]pirol içeren poli(metilmetakrilat)lar 21
2.4.2 Kaliks[4]pirol ve crown eter içeren poli(metilmetakrilat)lar 21
2.5 Jeller 22
2.5.1 Jellerin şişmeleri 24

2.5.1.1 Şişmeye etki eden faktörler 25
2.5.2 Jellerin elastik özellikleri 27
2.5.2.1 Elastikiyete etki eden faktörler 28
3. DENEYSEL KISIM 29
3.1 Kullanilan Kimyasal Maddeler 29
3.2 Kullanılan Cihazlar 30
3.3 Sentezler 31
3.3.1 Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi 31
3.3.2 Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi 31
3.3.3 Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi 32
3.3.4 Metilmetakrilat jeli sentezi 33
3.3.5 Kaliks[4]pirol jeli sentezi 33
3.3.6 Akrilamid jeli sentezi 34
3.3.7 Akrilamid-kaliks[4]pirol jeli sentezi 34
3.3.8 Akrilamid-metilmetakrilat jeli sentezi 34
3.3.9 Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimeri sentezi 35
3.3.10 Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jeli sentezi 35
3.3.11 Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jeli sentezi 36
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 37
4.1 Sentez Sonuçları 37
4.1.1 Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol 37
4.1.2 Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol 38
4.1.3 Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol 40
4.1.4 Metilmetakrilat jeli 41
4.1.5 Kaliks[4]pirol jeli 42
4.1.6 Akrilamid jeli 42
4.1.7 Akrilamid-kaliks[4]pirol jeli 43
4.1.8 Akrilamid-metilmetakrilat jeli 44
4.1.9 Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimeri 45
4.1.10 Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jeli 46
4.1.11 Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jeli 47
4.2 Ekstraksiyonlar 48
4.2.1 KCl ekstraksiyonu 49
4.2.2 KF ekstraksiyonu 51
4.2.3 TBACl ekstraksiyonu 53
4.2.4 TBAF ekstraksiyonu 55
4.2.5 Na_2SO_4 ekstraksyonu 57
4.2.6 Boya(Azure-A) ekstraksiyonu 59
4.2.7 Azure-A ile Na_2SO_4 değişimi 61
5.SONUÇ VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 65

KISALTMALAR

AA : Akrilamid
AIBN : α,α'-azobisizobutironitril
ArS_E : Aromatik Elektrofilik Sübstitüsyon
C4P : Kaliks[4]pirol
DCM : Diklorometan
DMF : Dimetilformamid
HEMA : Hidroksietilmetakrilat
MMA : Metilmetakrilat
PEGDMA : Poli-(etilenglikol)-dimetakrilat
TBACl(F) : Tetrabutilamonyum klorür(florür)
THF : Tetrahidrofuran

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Pirolün elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları..... .4
Çizelge 4.1 : Ekstraksiyon için kullanılacak jel miktarları.**Error! Bookmark not defined.**..... 48
Çizelge 4.2 : KCl için standart eğrisi değerleri.... **Error! Bookmark not defined.**49
Çizelge 4.3 : Tutulan KCl miktarları. ..... **Error! Bookmark not defined.**51
Çizelge 4.4 : KF için standart eğrisi değerleri. .... **Error! Bookmark not defined.**51
Çizelge 4.5 : Tutulan KF miktarları..... **Error! Bookmark not defined.**53
Çizelge 4.6 : TBACl için standart eğrisi değerleri. 54
Çizelge 4.7 : Tutulan TBACl miktarları. 55
Çizelge 4.8 : TBAF için standart eğrisi değerleri. 56
Çizelge 4.9 : Tutulan TBAF miktarları..... **Error! Bookmark not defined.**57
Çizelge 4.10 : Na_2SO_4 için standart eğrisi değerleri..... **Error! Bookmark not defined.**58
Çizelge 4.11 : Tutulan Na_2SO_4 miktarları. ..... **Error! Bookmark not defined.**59
Çizelge 4.12 : Tutulan Azure-A miktarları..... **Error! Bookmark not defined.**61
Çizelge 4.13 : Tutulan boya miktarları. 62
Çizelge 4.14 : Bırakılan boya miktarları..... 62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

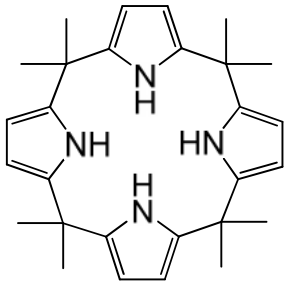
Şekil 2.1 : Pirol ve pirolün stilize edilmiş p orbitalleri..... **Error! Bookmark not defined.**3
Şekil 2.2 : Pirolün asidik özelliği..... 3
Şekil 2.3 : Pirolün α-β sübstitüsyonu..... 5
Şekil 2.4 : Pirolün protonlanma reaksiyonu. 5
Şekil 2.5 : Pirolün protonlanma reaksiyonunun rezonansı. 6
Şekil 2.6 : Pirolün nitrolanma reaksiyonu. 6
Şekil 2.7 : Pirolün sülfolanma reaksiyonu ……..... **Error! Bookmark not defined.**7
Şekil 2.8 : Pirolün aldehit ve ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu 7
Şekil 2.9 : Pirolün kondenzasyon reaksiyonu sırasında indirgenmesi..... 8
Şekil 2.10 : Piroün α pozisyonundan dipirometan eldesi. 8
Şekil 2.11 : Pirolün p-dimetaminobenzaldehit ile reaksiyonu.. **Error! Bookmark not defined.**8
Şekil 2.12 : Mezo-oktametil kaliks[4]pirol..... **Error! Bookmark not defined.**9
Şekil 2.13 : Kaliks[4]pirol sentez reaksiyonu..... **Error! Bookmark not defined.**10
Şekil 2.14 : Karbonil grubunun asitlenmesi 11
Şekil 2.15 : Kaliks[4]pirol sentez mekanizması 11
Şekil 2.16 : Kaliks[4]pirol konformasyonu. 12
Şekil 2.17 : Kaliks[4]pirolün koni konformasyonu. 12
Şekil 2.18 : DMF ile konformasyon değişimi. 13
Şekil 2.19 : Kaliks[4]pirolün klorlama ile molekül yapısı değişimi..... 13
Şekil 2.20 : Kaliks[4]pirolün konformasyon değişimleri 13
Şekil 2.21 : Okta-metil kaliks[4]pirol sentezi..... 14
Şekil 2.22 : Tetra-etil-tetra-metil kaliks[4]pirol sentezi. 14
Şekil 2.23 : Tetra-siklohekzil kaliks[4]pirol sentezi..... 14
Şekil 2.24 : Ferrosen sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi..... 15
Şekil 2.25 : Mono-ester(asit) sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi. 15
Şekil 2.26 : İndanil sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi**Error! Bookmark not defined.**15
Şekil 2.27 : Siklododekanon sübstitüe kaliks[4]pirol..... 16
Şekil 2.28 : Binol çemberli kaliks[4]pirol sentezi. 16
Şekil 2.29 : Dipirokinoksalin çemberli kaliks[4]pirol sentezi. 17
Şekil 2.30 : Tetratiafulvalin kaliks[4]pirol. 17
Şekil 2.31 : Uzun alkil zincirli kaliks[4]pirol sentezi..... 18
Şekil 2.32 : Mezo-tetrakis-(4-hidroksifenil)-mezo-tetrametil kaliks[4]pirol sentezi..... 18
Şekil 2.33 : Polimetalik kompleks içeren kaliks[4]pirol sentezi 19
Şekil 2.34 : β-vinil sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi 19
Şekil 2.35 : Kaliks[4]pirol reçinesi sentezi..... 20
Şekil 2.36 : Kaliks[4]pirol homopolimeri..... 21
Şekil 2.37 : Kaliks[4]pirol-metilmetakrilat kopolimeri 21
Şekil 2.38 : Kaliks[4]pirol- metilmetakrilat-crown eter kopolimeri..... 22
Şekil 2.39 : Hidrojel örneği. 22

Şekil 2.40 : Polimerik jel içerisinde hapsolmuş solvent molekülleri. 23
Şekil 2.41 : İyonik olmayan jellerin şişmeleri 25
Şekil 2.42 : Şişmeye sıcaklık ve pH'ın etkisi. 27
Şekil 3.1 : Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi 31
Şekil 3.2 : Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi 31
Şekil 3.3 : Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi 32
Şekil 3.4 : Metilmetakrilat jeli sentezi. 33
Şekil 3.5 : Kaliks[4]pirol jeli sentezi. 33
Şekil 3.6 : Akrilamid jeli sentezi 34
Şekil 3.7 : Akrilamid-kaliks[4]pirol jeli sentezi 34
Şekil 3.8 : Akrilamid-metilmetakrilat jeli sentezi 34
Şekil 3.9 : Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimeri sentezi. 35
Şekil 3.10 : Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jeli sentezi 35
Şekil 3.11 : Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jeli sentezi 36
Şekil 4.1 : Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirolün H'NMR spektrumu 37
Şekil 4.2 : Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumu 38
Şekil 4.3 : Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirolün H'NMR spektrumu 39
Şekil 4.4 : Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumu.. **Error! Bookmark not defined.**39
Şekil 4.5 : Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirolün H'NMR spektrumu 40
Şekil 4.6 : Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumu 41
Şekil 4.7 : Metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumu 41
Şekil 4.8 : Kaliks[4]pirol jelinn FTIR spektrumu 42
Şekil 4.9 : Akrilamid jelinin FTIR spektrumu 43
Şekil 4.10 : Akrilamid-kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumu 44
Şekil 4.11 : Akrilamid-metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumu .. 4**Error! Bookmark not defined.**4
Şekil 4.12 : Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimerinin H'NMR spektrumu. 45
Şekil 4.13 : Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimerinin FTIR spektrumu 46
Şekil 4.14 : Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumu 47
Şekil 4.15 : Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumu 48
Şekil 4.16 : KCl'nin standart eğrisi 50
Şekil 4.17 : KF'nin standart eğrisi ..... **Error! Bookmark not defined.**52
Şekil 4.18 : TBACl'nin standart eğrisi 54
Şekil 4.19 : TBAF'nin standart eğrisi 56
Şekil 4.20 : Na_2SO_4'ün standart eğrisi 58
Şekil 4.21 : Jellerin Azure-A'yı tuttuktan sonraki renk değişimleri 59
Şekil 4.22 : Azure-A'nın UV grafiği 60
Şekil 4.23 : Azure-A'nın standart eğrisi 60
Şekil 4.24 : İyon değişiminin UV grafiği 62

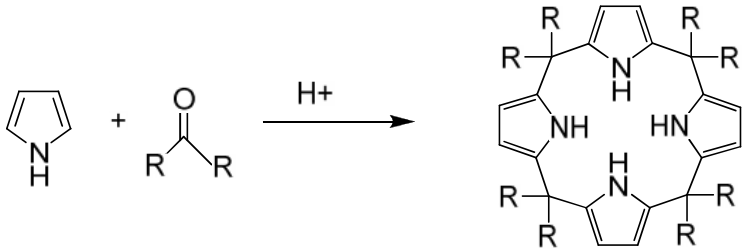
KALİKS[4]PİROL MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

ÖZET

En basit kalikspirol olan oktametilkaliks[4]pirol ilk defa Bayer tarafından 1886 yılında pirol ve asetonun HCl katalizatörlüğünde kondenzasyonu ile elde edilmiştir. O tarihte bu bileşiğe asetonpirol adı verilmiştir.



Kaliks[4]piroller genel olarak asit katalizörlerin varlığında çeşitli ketonlarla pirolün kondenzasyonu ile sentezlenirler. Sıklıkla kullanılan asit katalizörler HCl, metansülfonik asit ve toluensülfonik asittir. Bu reaksiyon esnasında su açığa çıkar. Reaksiyon azot atmosferi altında ve yaklaşık 0ºC derecede gerçekleşmektedir.



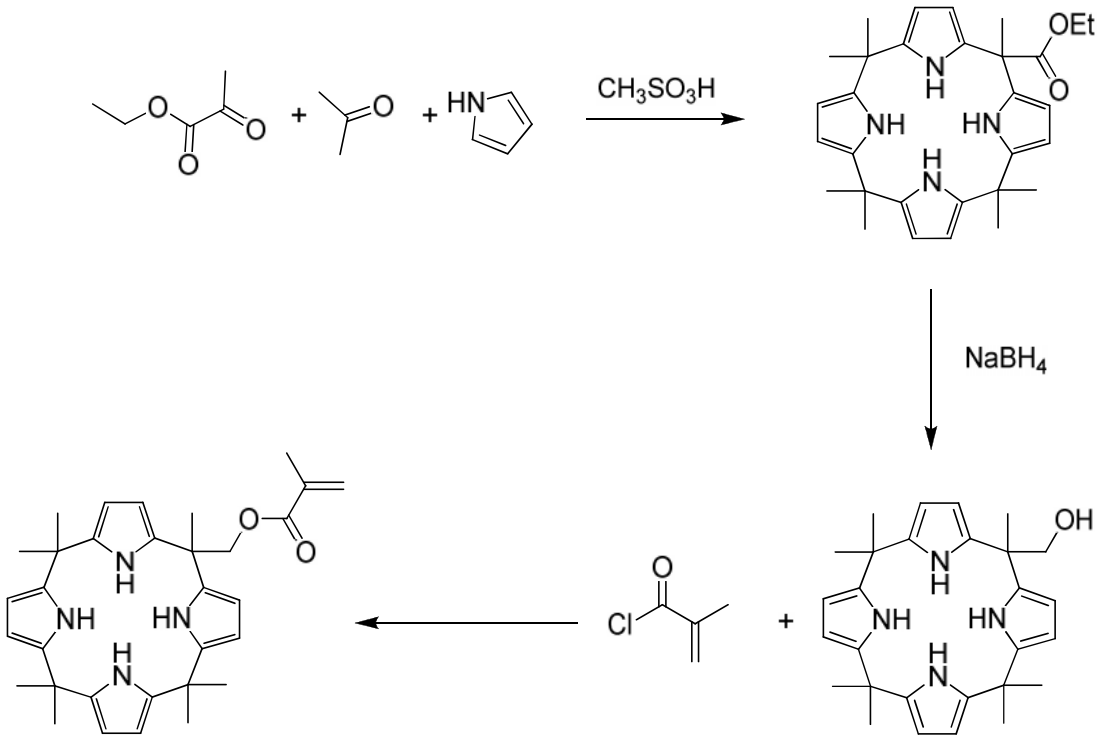
Anyon bağlanma kimyası, ilaç geliştirme ve katalizatör gibi potansiyel biyolojik uygulamaları ve moleküllerin tanımlanması açısından büyük önem taşıdığı için çok geniş bir çalışma alanına sahiptir. Özellikle spesifik anyonik substratlara karşı seçiciliği bulunan reseptörler, bu konuda ilgi odağı haline gelmiştir.

Seçiciliği daha yüksek, yeni ve özel olarak fonksiyonlandırılmış reseptörler, bağlayacağı moleküllerle maksimum derecede etkileşim içerisinde olmalıdırlar. Bilinen birçok nötral anyon bağlama ajanı olmasına rağmen, pirol ve ketonların kondenzasyonu ile kolaylıkla elde edilebilmeleri ve florür, klorür, dihidrojen fosfat ve karboksilatlar gibi belirli anyonlara karşı seçici olmaları nedeniyle kaliks[4]piroller özellikle ilgi çekmektedir.

Son yıllarda da dünya genelinde bir çok araştırma grubu tarafından, değişik fonksiyonel gruplar içeren kaliks[4]piroller sentezlenmiş ve bu moleküller üzerinde anyon bağlama özelliği hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Son olarak, kaliks[4]pirol içeren polimerlerin KCl, KF, tetrabutilamonyum klorür tetrabutilamonyum florür ve Azure A boyasını(anyonu klor) tutculukları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan su – organik faz ekstraksiyonları sonucunca, kaliks[4]pirol içeren polimerlerin anyon ekstraksiyon özelliklerinin, diğer polimerlere ve polimer yapıda olmayan mezo-oktametil kaliks[4]pirole göre ciddi oranda daha kuvvetli olduğu gözlenmiştir.

Yapılan bu son çalışmalarda alınan olumlu sonuçlar bizi, bu çalışmaları bir adım ileri götürmeye ve aynı sonuçları yalnızca su fazı ile çalışarak alıp alamıyacağmızı araştırmaya sevketmiştir. Bu çalışmadaki amacımız, suda çözünmeyen fakat şişebilen, çaprazbağlı kaliks[4]pirol içeren jeller sentezlemek ve bu jellerin suda çözünmüş halde bulunan anyonları tutma özelliklerini araştırmaktır.

Bu doğrultuda öncelikle kaliks[4]pirol monomeri yani metilmetakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi yapılmıştır.



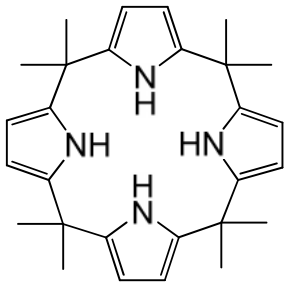
Daha sonra bu monomer kullanılarak, kaliks[4]pirol, metilmetakrilat ve akrilamid içeren jeller sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu jellerle, KCl, KF, TBACl, TBAF, Na2SO4 çözeltileri ile ekstraksiyon işlemleri yapılmış ve jellerin anyon bağlama özellikleri karşılaştırılmıştır.

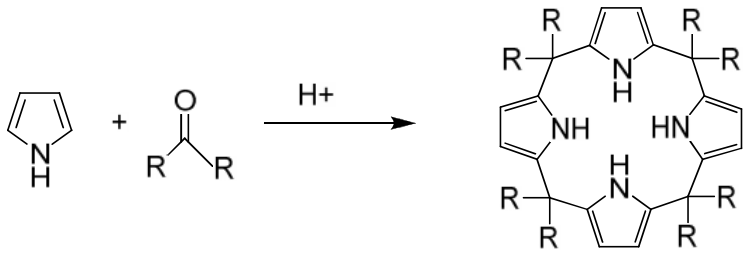
SYNTHESIS OF CALIX[4]PYRROLE MONOMER AND POLYMERS

SUMMARY

Octamethylcalix[4]pyrrole which is the simplest calix[4]pyrrole was synthesized by Baeyer in 1886 by the HCl catalysed condensation reaction of pyrrole and acetone. This compound was called as acetonepyrrole at those years.



Generally, calix[4]pyrroles can be synthesized by the acid catalyzed kondensation reaction of pyrrole with different ketones. Frequently used catalysts are HCl, methansulphonic acid and toluenesulphonic acid. During this reaction water molecule comes out and the reaction must be done under nitrogen atmosphere and approximately at 0ºC.



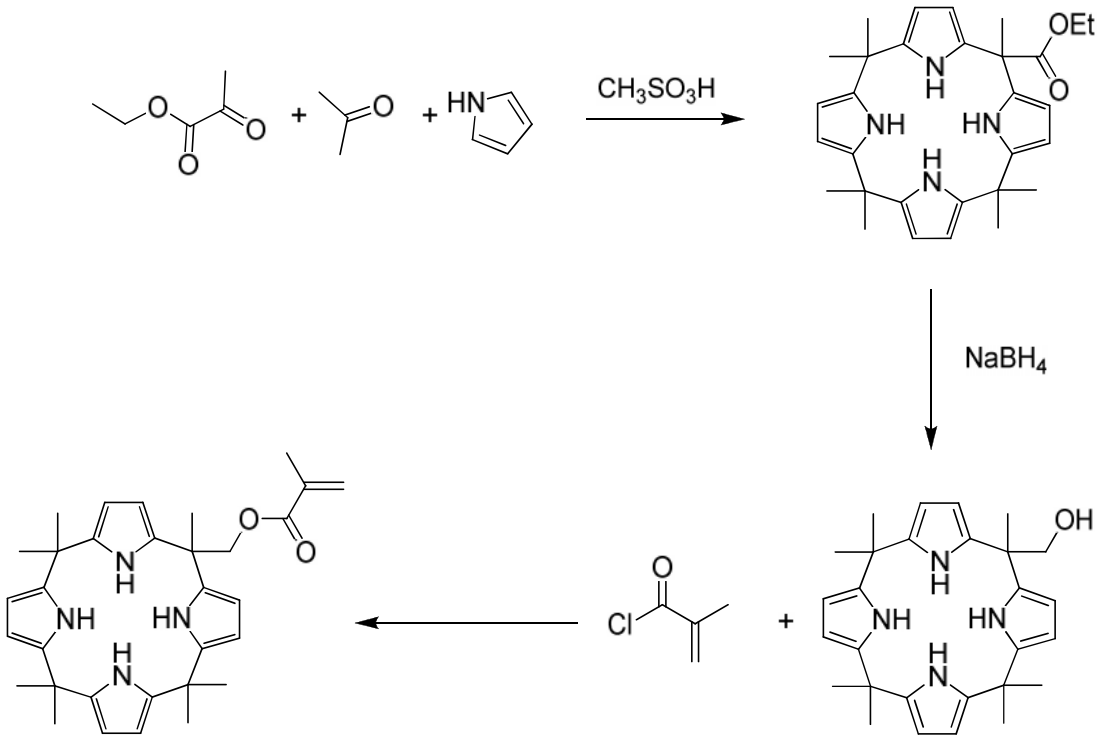
Anion binding chemistry has been extensively studied as a result of its potential biological applications such as medicinal chemistry, catalysis and molecular recognition. Especially, receptors showing selectivity to specified anionic substrates have been interested in this area.

The development of newer and more specifically functionalized receptors with enhanced selectivity requires maximized interactions with guest molecules. Among the various neutral anion receptors known, calix[4]pyrroles are shown huge attention because they are easily accessible from condensation of pyrrole and ketones, and also they show selectivity to certain anions such as chloride, fluoride, dihydrogen phosphates and carboxylates.

Recently, many research groups from all over the world synthesized calix[4]pyrrole derivatives with different functional groups and they studied anion binding properties of these calix[4]pyrrole homologues. In one of the final studies, the anion binding properties of calix[4]pyrrole containing polymers has been investigated by using KCl, KF, tetrabutylammonium chloride, tetrabutylammonium floride and Azure A dye(cloride anion). After the aqueous–organic phase extraction, it has been seen that the halide salts extraction capability of calix[4]pyrrole containing polymers are much more efficient than other polymers and even than meso-octamethyl calix[4]pyrrole which doesn't have any polymeric structure.

These positive results from the recent studies made us take these studies to a further step and made us to search if we can get such good results by using water phase only. In this research our goal is to synthesize calix[4]pyrrole containing gels which are not soluble but can swell in water and study the anion binding properties of these gels.

In this path, first of all the methylmetacrylate functionalized calix[4]pyrrole socalled calix[4]pyrrole monomer was synthesized.



After, by using this monomer, we synthesized calix[4]pyrrole, methylmetacrylate and acrylamide containing gels.

Finally, we achived the extractions of KCl, KF, TBACl, TBAF, Na2SO4 solutions and we compare the anion binding capabilities of these gels.

1. GİRİŞ

Kaliks[4]piroller, dört pirol halkasının birbirine α pozisyonlarından sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarıyla bağlandığı tetrasiklik yapılardır. Kaliks[4]pirollerin nötral molekülleri ve anyonları bağlama özellikleri vardır.

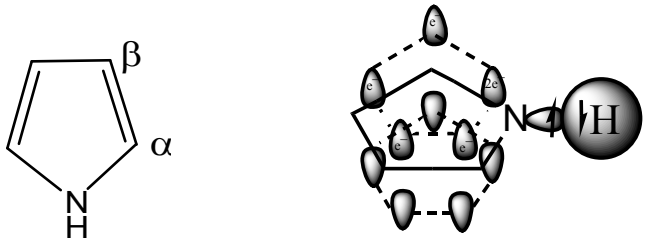
İlk olarak 1886 yılında Baeyer tarafından oktametilkaliks[4]pirol sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda bir çok farklı kaliks[4]pirol bileşiği üzerinde çalışılmıştır. Bunlardan bazıları fonksiyonel grup bağlanmış yapılardır ve bu farklı fonksiyonel gruplarla, yapının anyon ya da nötral molekül bağlama özelliğinin bağlantılı olduğu keşfedilmiştir.

Bu çalışmada, kaliks[4]pirol monomeri ve bu monomerden polimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu polimerlerin anyon tutma özelliği üzerine çalışılmıştır.

2. TEORİK KISIM

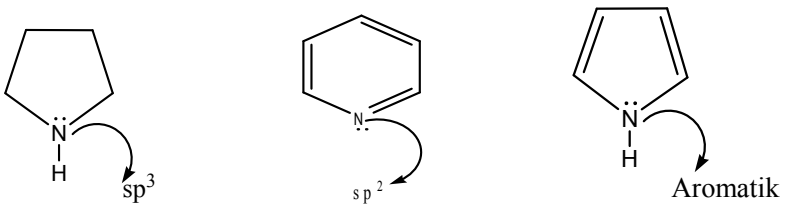
2.1 Pirol ve Elektrofillerle Reaksiyonları

Pirol beş üyeli doymamış bir heterosiklik yapıdır. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1: Pirol ve pirolün stilize edilmiş p orbitalleri

Deneysel olarak aromatik olan pirol diğer aminler ve azot halkasının hidrojen atomuna bağlı olmadığı piridin gibi aromatik bileşiklerle karşılaştırıldığında daha düşük bir bazlığa sahiptir. Azotun iki elektronunu p orbitaline vermesi sonucu çiftleşmemiş elektron taşımaması, bazik özelliğinin düşük olmasının başlıca sebebidir. Azot atomunun protonlanması aromatikliği bozar ve buna bağlı olarak konjüge asidine düşük bir pK_a =0.4 değeri verir. (Şekil 2.2)



pK_a = 11.27 pK_a = 5.25 pK_a =0.4

Şekil 2.2: Pirolün asidik özelliği

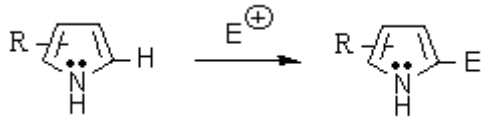
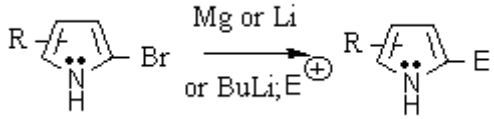
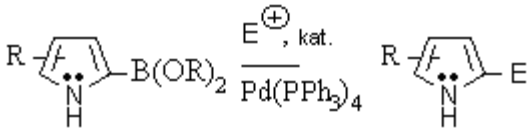
Pirol havayla oksidasyona karşı çok hassastır, oksidasyon sonucu polimerik kırmızı katran oluşabilir. Elektron alıcı bir grup olarak daha kararlı olan alkilpiroller oksidasyona daha hassastır.

Piroller, elektrofilik substitüsyona rahatlıkla girebildikleri halde nükleofilik substitüsyona karşı dirençlidirler. Bu elektrofilik substitüsyon reaksiyonlarının çoğu

Bronsted ya da Lewis katalizörlerine gerek duyulmadan gerçekleşebilir. Kuvvetli asitlerin kullanımından kaçınılmalıdır, çünkü pirolün kendisi ve N- ve C-alkil türevleri kuvvetli asitlerle polimerleşmekte ve bu yüzden benzen kimyasında yararlı olan elektrofilik reaktanların çoğu kullanılamamaktadır. Yalnızca elektron alıcı maddelerin varlığı polimerizasyonu engeller.

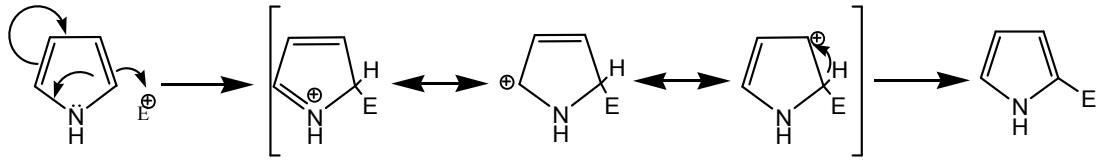
Pirolün elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonları Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1: Pirolün elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları

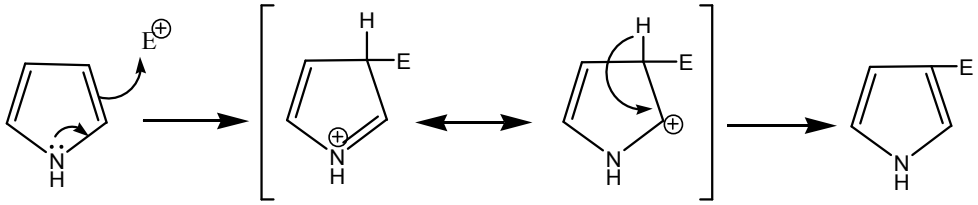
Sübstitüsyon Tipi	**Mekanistik Dizayn**
 <table><tr><th>E</th></tr><tr><td>X</td></tr><tr><td>R</td></tr><tr><td>NO_2</td></tr><tr><td>COR</td></tr><tr><td>SO_3H</td></tr><tr><td>N=NR</td></tr></table>	Klasik Ar-S_E
	Organometalik bileşiklerle yapılan Ar-S_E
	Organometalik bileşiklerle yapılan Ar-S_E ve geçiş metalli ortamda C,C coupling

Pirolün azotu üzerindeki serbest elektronlar aromatik π sistemi içinde yer alırlar ve aromatik halkadan ayrılırlar. Piridinin tersine, pirol hem C-2 hem de C-3'te elektrofilik substitüsyona karşı reaktiftir. Fakat elverişli olan pozisyon α pozisyonudur. Bunun nedeni β substitüsyonun için sadece iki rezonans yapısı bulunurken, α substitüsyonu için üç rezonans yapı bulunur. (Şekil 2.3)

α-sübstitüsyon



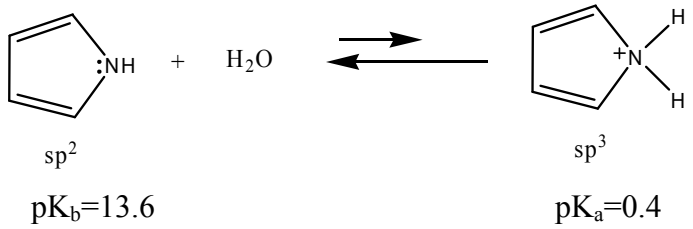
β-sübstitüsyon



Şekil 2.3: Pirolün α – β sübstitüsyonu

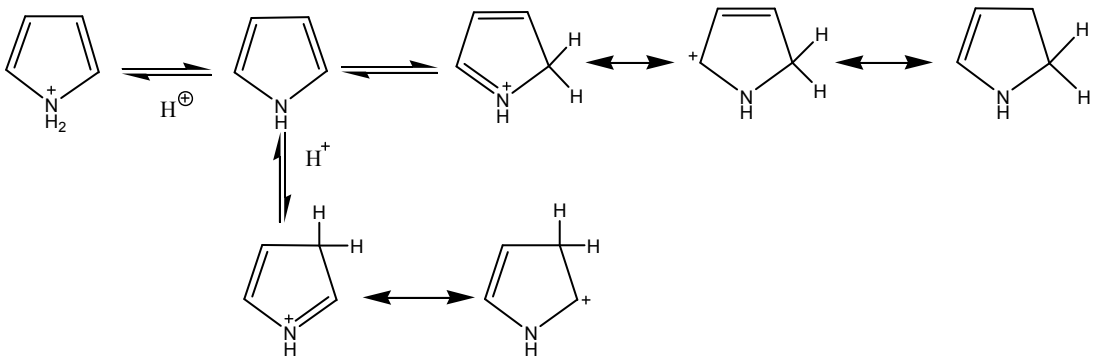
2.1.1 Protonlama reaksiyonları

En hızlı olarak azot atomlarında gerçekleşen geri çevrilebilir proton eklenmesi bütün durumlarda gerçekleşebilir. Pirolün sp^3 hibritleşmesini sağlayacak olan azot atomunun bir protonu soyutlanır, böylece aromatiklik için gerekli olan hibritleşmemiş p orbitali elimine edilmiş olur. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4: Pirolün protonlama reaksiyonu

Protonlanma sonucu aromatik olmayan bir bileşik ortaya çıkar, bu nedenle protonlama azot atomunda gerçekleşmez. Pirol azottan ziyade C-2 ve C-3 karbonları kuvvetli asitlerle protonlanabilir; çünkü protonlama için pK_a değeri 2 pozisyonunda -3.8, 3 pozisyonunda ise -5.9'dur. Termodinamik olarak protonlama yoluyla en kararlı katyon C-2 ile, en kararsızı ise azot ile oluşur. C-3'te protonlama dengededir ve C-2 ile oluşan katyonun ancak 1% kadar iken bu oran azotta milyonda bir kadardır. (Şekil 2.5)

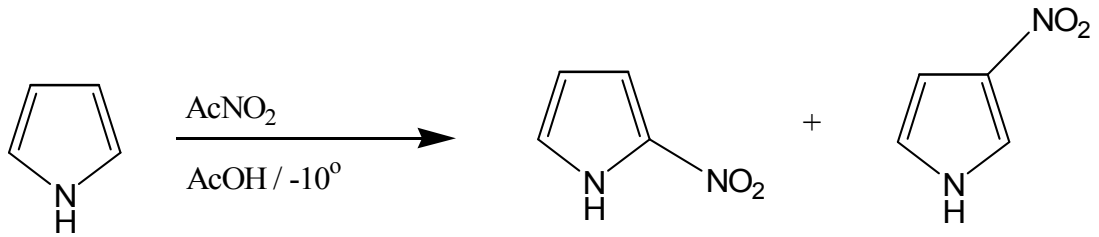


Şekil 2.5: Pirolün protonlama reaksiyonunun rezonansı

Pirol pK_a değeri (-3.8) aşırı derecede düşük olan zayıf bir bazdır. Ancak artan alkil substitüsyonu ile bazlığı hızlı bir şekilde artar, bu nedenle 2,3,4,5- tetrametilpirolün pK_a değeri +3.7'dir. Bundan da anlaşılacağı gibi, alkil gruplarının katyonlar üzerinde farkedilir bir kararlılaştırma etkisi vardır.

2.1.2 Nitrolama reaksiyonları

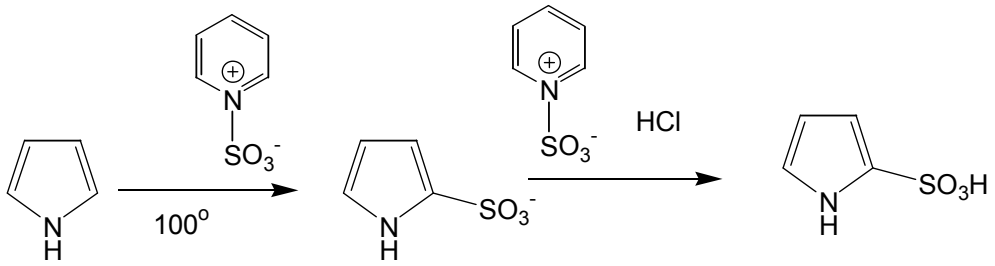
Pirolün nitrolanması yumuşak koşullarda asetil nitrat ile gerçekleşir ve ana ürün olarak 2-nitro pirol sentezlenir. Bu reaksiyonda koşullar önemlidir. Bunun nedeni benzenoid türü bileşikler için uygun olan nitrolama koşullarında pirolün dekompozisyona uğramasıdır. Bu nedenle nitrolama bileşiği olarak asetik anhidrit ile dumanlu nitrik asitin reaksiyonu sonucu elde edilen asetil nitrat kullanılmaktadır. Bu durumda kuvvetli 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. (Şekil 2.6)



Şekil 2.6: Pirolün nitrolanma reaksiyonu

2.1.3 Sülfolama reaksiyonları

Sülfolama reaksiyonlarının zayıf asidik ortamda olması gerektiği için piridin sülfür trioksit kullanlarak reaksiyon gerçekleştirilir. (Şekil 2.7)



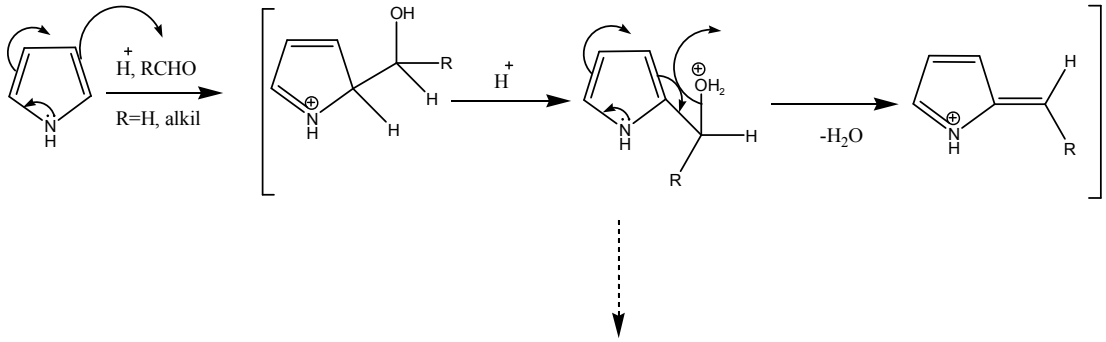
Şekil 2.7: Pirolün sülfolanma reaksiyonu

2.1.4 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.

2.1.5 Aldehit ve ketonlarla kondenzasyon reaksiyonları

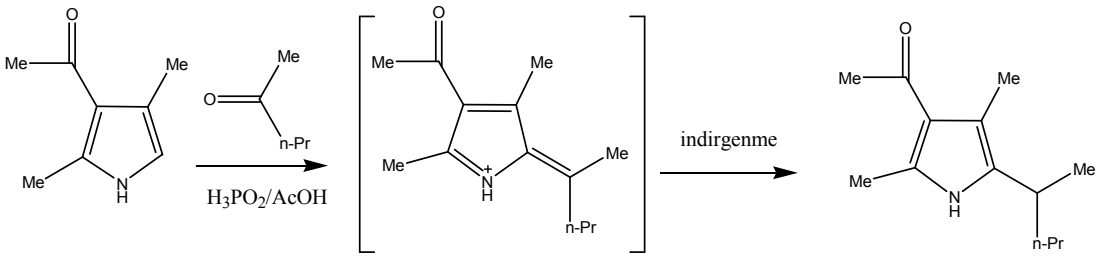
Pirollerin, aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu asit katalizörler ile kolaylıkla gerçekleşir. Pirolün alifatik aldehitlerle reaksiyonu sonucu lineer polimerik reçineler oluşur. (Şekil 2.8)



POLİMER

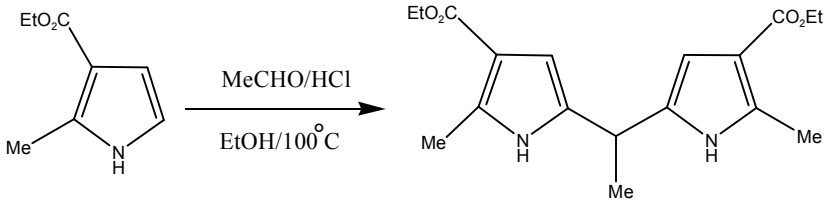
Şekil 2.8: Pirolün aldehit ve ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu

Bu katyonik ara ürünlerin indirgeyici yakalanmasıyla alkile edilmiş piroller sentezlenmiş olur ancak açil, alkoksikarbonil sübstitüeleri böyle bir durumdan etkilenmezler. (Şekil 2.9)



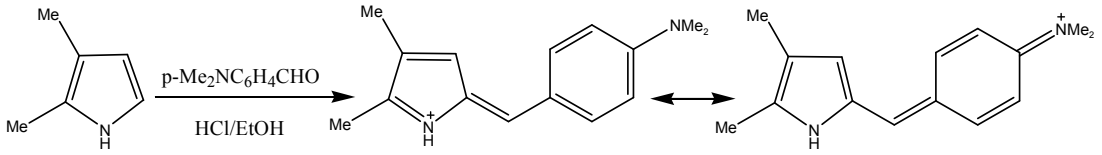
Şekil 2.9: Pirolün kondenzasyon reaksiyonu sırasında indirgeme

Pirol halkası bir elektron alıcı sübstitüe içerdiğinde ve sadece bir tane serbest α pozisyonuna sahip olduğunda, pirolün ikinci mol eşleniği ara ürün olan dipirometana atak edebilir. (Şekil 2.10)



Şekil 2.10: Pirolün α poziyonundan dipirometan eldesi

Uygun elektron verici sübstitüeler taşıyan aromatik aldehitlerle kondenzasyonlar sonucunda yeterli kararlılıkta izole edilen katyonlar açığa çıkarırlar. Bu katyonlar renklidirler. Ehrlich testinde uygun bir çekirdek pozisyonuna sahip olan piroller p-dimetilaminobenzaldehit ile kırmızı mor bir renk oluşturarak reaksiyona girerler. (Şekil 2.11)



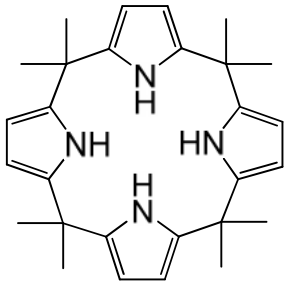
Şekil 2.11: Pirolün p-dimetilaminobenzaldehit ile reaksiyonu

Pirollerin aldehitlerle kondenzasyonları sonucu, porfirinlerin sentezinde önemli ara ürünler olan mezomerik dipirometen katyonları oluşur.

2.2 Kaliks[4]piroller

Tetrapirolik makrosiklikin bir sınıfı olan kaliks[4]piroller ilk kez 1886 yılında A. Baeyer tarafından sentezlenmiştir. Hidroklorik asitin varlığında pirol ve asetonun kondenzasyonu ile beyaz kristal bir madde elde etmiştir. Fakat ilerde mezo-oktametil

kaliks[4]pirol olduğu kanıtlanacak olan ürüne gerekli önemi göstermemiştir.(Şekil 2.12)

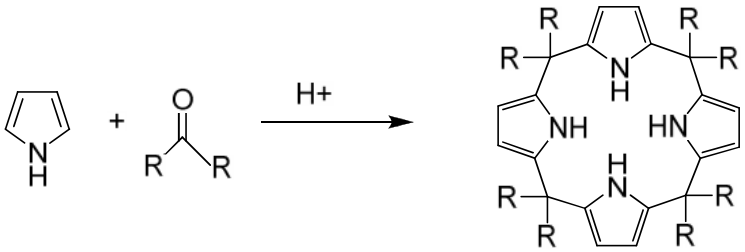


Şekil 2.12: Mezo-oktametil kaliks[4]pirol

Bu madde ilk kez asetonpirol olarak adlandırılmıştır. 1916 yılında sikliktetramerik bir yapı Chelintzev ve Tronov tarafından ileri sürülmüş ve 1934 yılında H.Fisher tarafından α, β, γ, δ-oktametil-porfinojen olarak adlandırılmıştır. 1955 yılında Rothemund ve Gage tarafından bu yapı hidrojenolize ve pirolitik indirgenme yöntemleriyle incelenmiştir. Vardıkları sonuç dört karbon köprüsünden en az üçünün pirol çekirdeklerinin α konumuna bağlı olduğudur. Ancak bu bağlantının doğasındaki dördüncü karbon köprüsü konusunda şühpede kalınmıştır. Bileşiğin yapısı 1964 yılında Corwin ve Chivvis tarafından tamamiyle izah edilmiştir. Son yıllarda halen detaylı çalışmalara ve sentetik modifikasyonlara konu olmuştur. Bu sistemlerdeki anyon karmaşıklığı özelliklerin anlatan ilk makale 1996 yılında Gale ve diğerleri tarafından yayınlanmıştır. Bu makrosikliklerin sentezine yol açan olayların detaylı anlatımı Gale, Sessler ve Kral tarafından 1998 yılında yapılmıştır ve kaliks[4]arenler ile yapısal benzerliklerinden dolayı Sessler ve diğerleri bu makrosiklikleri kaliks[4]piroller olarak adlandırmışlardır. Bugün kaliks[4]pirol ismi sıklıkla kullanılmaktadır. Kaliks[4]piroller son zamanlarda anyonik ve nötral substratlar için kolay yapılabilen reseptörler olduğundan önemli bir yer kazanmıştır.

2.2.1 Kaliks[4]pirollerin sentezi

Kaliks[4]piroller asit katalizörlerin varlığında gerekli ketonlarla pirolün kondenzasyonu ile sentezlenirler. Sıklıkla kullanılan asit katalizörler HCl, MesOH, TosOH ve zeolittir. Kondenzasyon reaksiyonu esnasında su açığa çıkar. Pirolün asidik ortamda çabuk polimerleşmesinden dolayı asit katalitik miktarda çok az kullanılmaktadır. Reaksiyon azot atmosferi altında ve yaklaşık 0ºC derecede gerçekleşmektedir. (Şekil 2.13)



Şekil 2.13: Kaliks[4]pirol sentezinin reaksiyonu

Farklı anyon ve nötral substrat bağlayıcı özellikler gösteren kaliks[4]piroller anyonik ve nötral türler için ayırma ortamının oluşmasında rol alırlar. Kaliks[4]piroller'in sentezlenmesi ve fonksiyonlandırılması oldukça kolaydır. Ayrıca kalikspiroller yeni kalikspiridinopirollerin ve kalikspiridinlerin sentezine öncülük ederler.

Dört pirol halkasının birbirine α pozisyonu ile bağlanmasından oluşan kaliks[4]piroller uzun yıllar porfinojenler olarak adlandırılmışlardır. Porfinojenler sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşan renksiz makrosiklik moleküllerdir. Yapısında mezo durumundaki hidrojen atomları içeren porfinojenler oksidasyon ile aromatik porfirinlere dönüşürler. Mezo sübstitüe porfinojenler tam olarak kullanışlı öncü porfirin içermemesi sebebiyle daha az kararlıdır.

Son dönemlerde kaliks[4]pirol sentezi için iki yöntem geliştirilmiştir:

1. Çeşitli öncüler kullanılarak pirolün bir veya birden fazla ketonla kondenzasyonu sonucu sentezlenir
2. Önceden şekillendirilmiş kaliks[4]pirolün elektrofil ile reaksiyona girmesi ile sentezlenir.

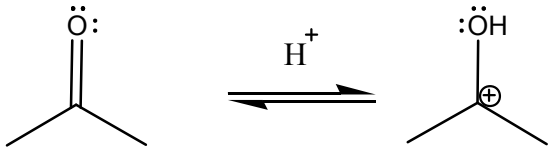
Her iki durumda da oluşan ürünler farklı işlemlere maruz kalabilirler. Bu yolla elde edilen ürünlerin yapısında suda çözünebilen farklı bileşikler bulunabilir.

2.2.2 Kaliks[4]pirollerin sentez mekanizması

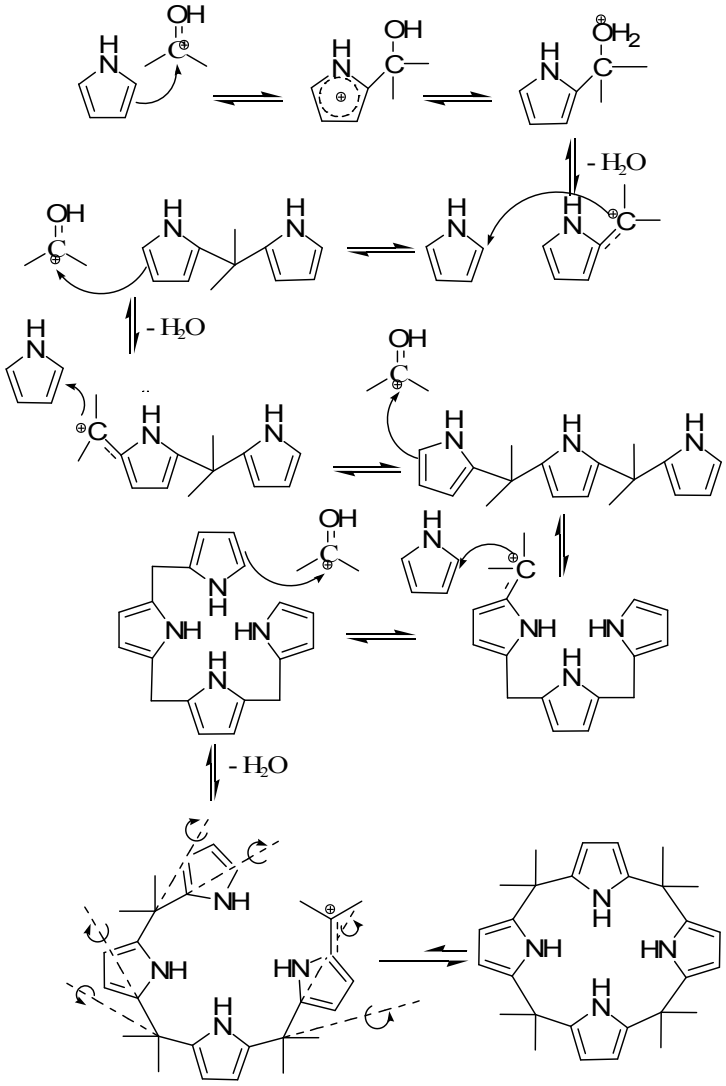
Çözeltide bulunan katalizör olarak kullanılan asit karbonil grubundaki oksijen atomuna atak ederek karbokatyon oluşturur (2.14). Oluşan elektrofil pirolün α konumundaki karbona atak ederek pirolyum katyonunu oluşturur. Suyun pirolyum katyonundan uzaklaştırılması ile elektrofil diğer bir pirole atak eder ve dipiran açığa çıkar.

Aynı şekilde ortamdaki diğer karboksilonyum katyonu dipiran yapısı üzerindeki pirolün boş olan α karbonuna bağlanır ve yeni bir elektrofilin oluşması ardından

suyun eliminasyonu ile yeni bir elektrofil oluşur ve bu elektrofil diğer bir pirole atak eder. Reaksiyon kararlı tetrasiklik yapının oluşumuna kadar devam eder ve son olarak kaliks[4]pirol yapısı oluşmuş olur. (Şekil 2.15)



Şekil 2.14: Karbonil grubunun asitlendirilmesi



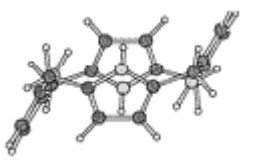
Şekil 2.15: Kaliks[4]pirolün sentez mekanizması

2.2.3. Kaliks[4]pirollerin molekül yapısı

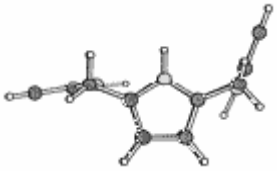
Kaliks[4]pirollerin 4 önemli konformasyon tipi vardır. Katı fazda ve apolar çözücü ile vakumda hazırlanan kaliks[4]pirolün 1,3-değişimli konformasyonu en kararlıdır ve yanyana olan pirol halkaları zıt yönlenmişler. (Şekil 2.16)



1,3-değişimli



1,2-değişimli



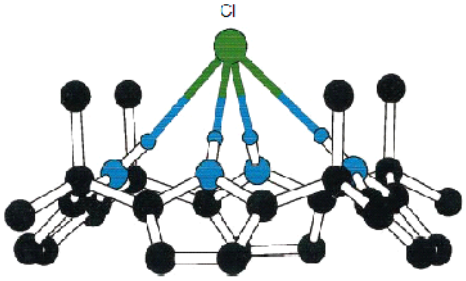
kısmi koni



koni

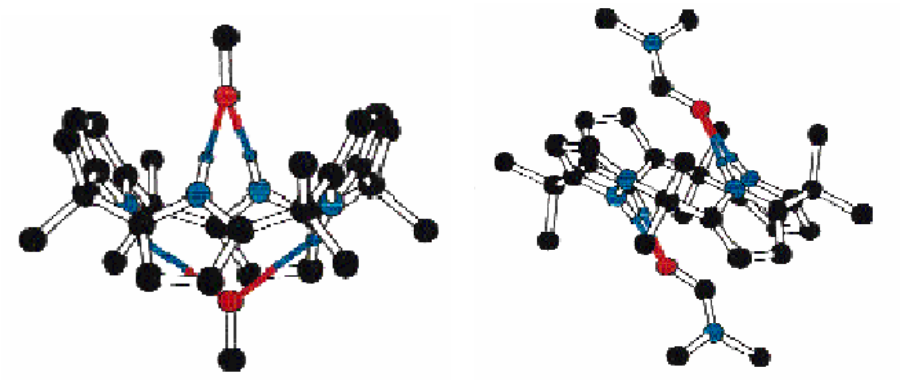
Şekil 2.16: Kaliks[4]pirolün konformasyonu

Kaliks[4]arenlere zıt olarak kaliks[4]pirollerde pirolik N-H grupları arasında hidrojen bağı zinciri yoktur. Herhangi bir substrat olmadıkça makrosiklik yapının kaliks[4]arenlerde çok yaygın olan koni konformasyonu almaz. (Şekil 2.17)



Şekil 2.17: Koni Konformasyonu

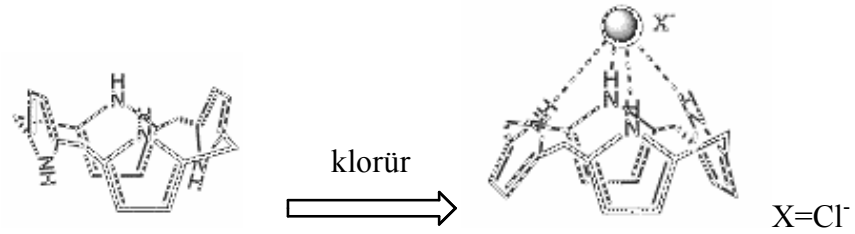
Kaliks[4]pirollerin anyonlarla yapmış olduğu hidrejen bağı koni konformasyonuna sebep olur. Ayrıca alkol ve amid gibi nötral moleküller ile kaliks[4]piroller kompleks verirler ve alkol ile olan komplekste en kararlı olan yapı 1,3-değişimli; amid ile olan komplekste ise 1,2-değişimli yapı en kararlıdır. (Şekil 2.18)



Metanol ile 1,3-değişimli DMF ile 1,2-değişimli

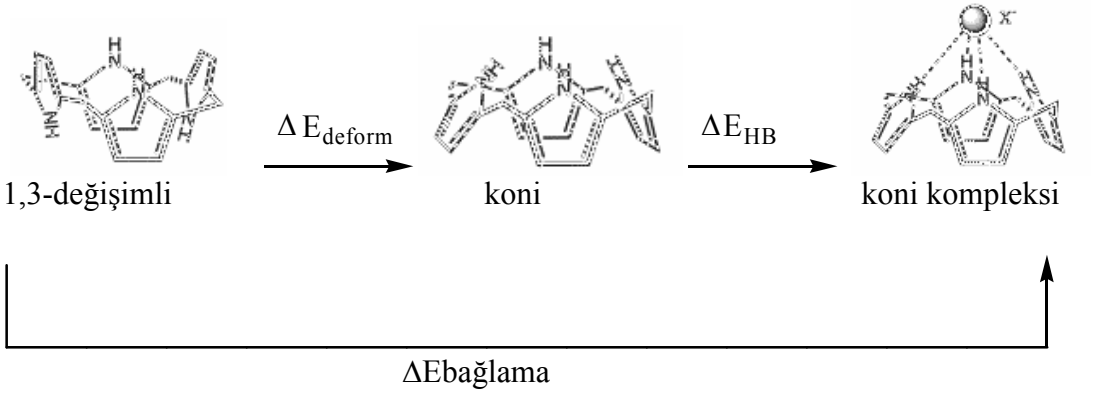
Şekil 2.18: DMF ile konformasyon değişimi

Bir solvent içerisinde çözünen veya katı halde olan kaliks[4]pirol hidrojen bağı yapmıyorsa 1,3-değişimli konformasyonu tercih eder. Ancak ortamda bulunan bir anyon veya hidrojen bağı yapacağı nötral bir bileşik varsa kaliks[4]piroller koni konformasyonunu tercih ederler. (Şekil 2.19)



Şekil 2.19: Kaliks[4]pirolün klorlama ile molekül yapısının değişimi

Kaliks[4]piroller enerji ile farklı konformasyonlara dönüşebilirler. (Şekil 2.20)

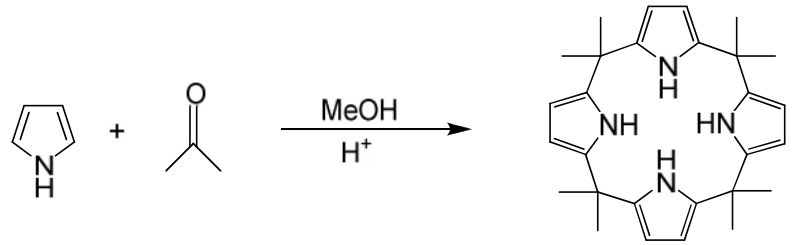


Şekil 2.20: Kaliks[4]pirolün konformasyon değişimleri

2.3 Sentezlenmiş Kaliks[4]piroller

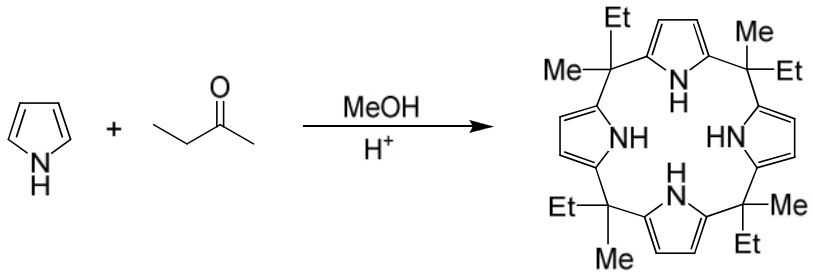
İlk kez Baeyer tarafından sentezlenen kaliks[4]pirollerin birçok farklı şekli bulunmaktadır.

2.3.1 Okta-metil kaliks[4]pirol



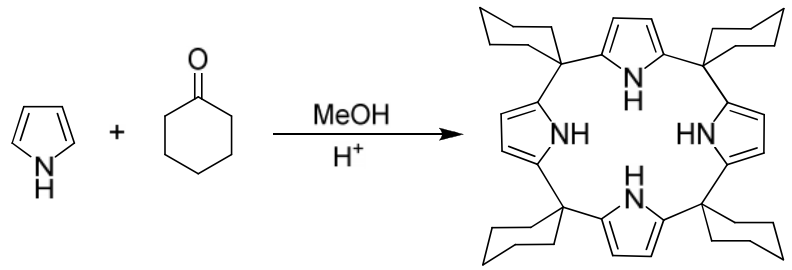
Şekil 2.21: Okta-metil kaliks[4]pirol sentezi

2.3.2 Tetra-etil-tetra-metil kaliks[4]pirol



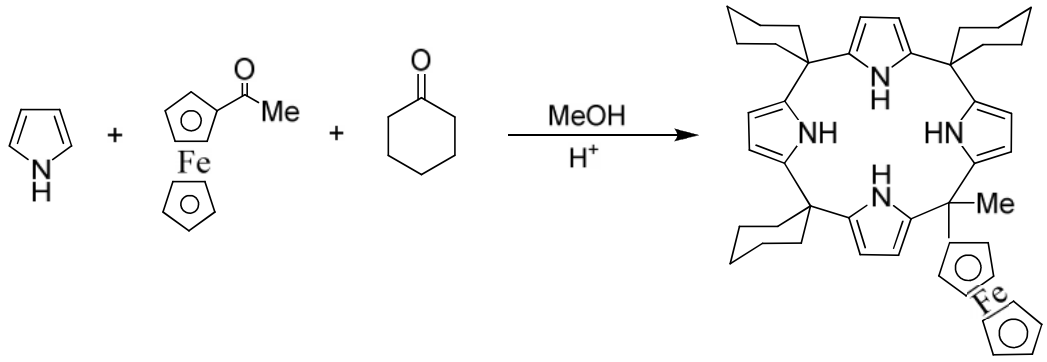
Şekil 2.22: Tetra-etil-tetra-metil kaliks[4]pirol sentezi

2.3.3 Tetra-siklohekzil kaliks[4]pirol



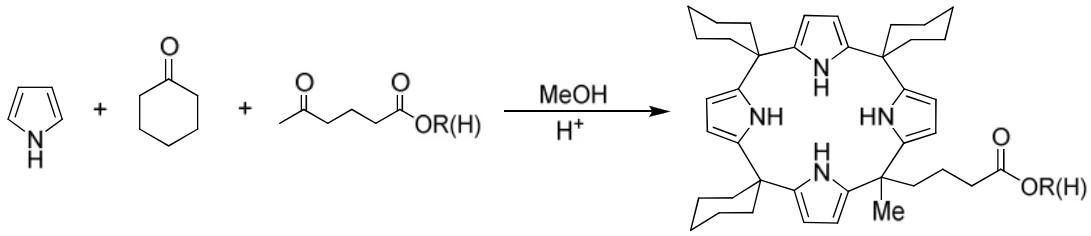
Şekil 2.23: Tetra-siklohekzil kaliks[4]pirol sentezi

2.3.4 Ferrosen sübstitüe kaliks[4]pirol



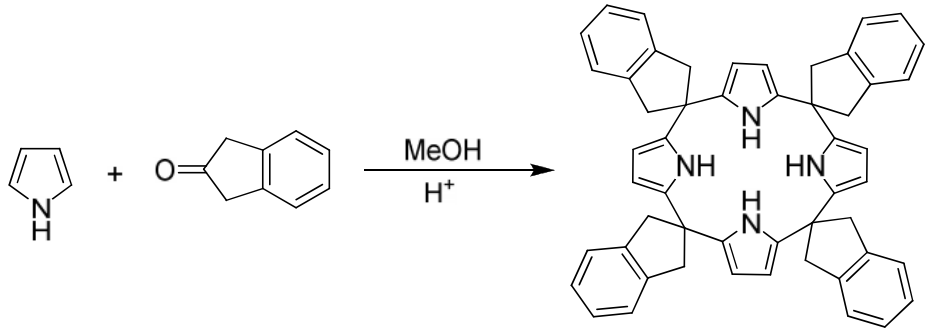
Şekil 2.24: Ferrosen sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi

2.3.5 Mono-ester(asit) sübstitüe kaliks[4]pirol



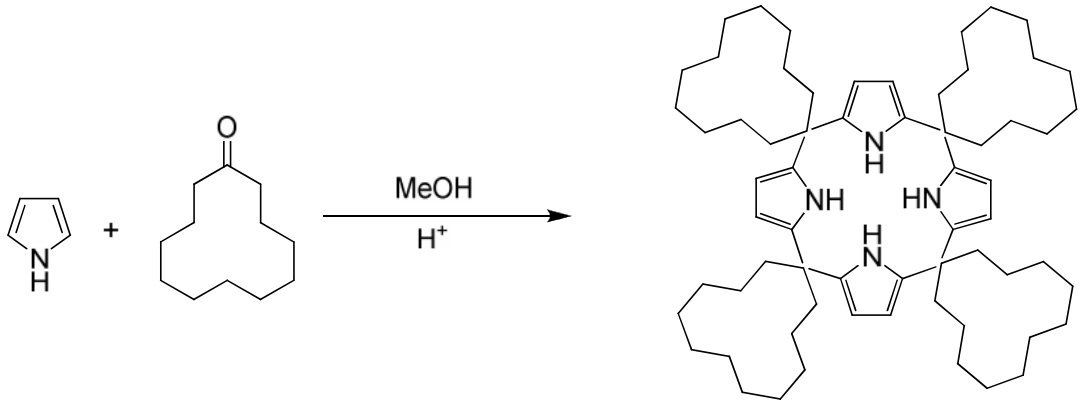
Şekil 2.25: Mono-ester(asit) sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi

2.3.6 İndanil sübstitüe kaliks[4]pirol



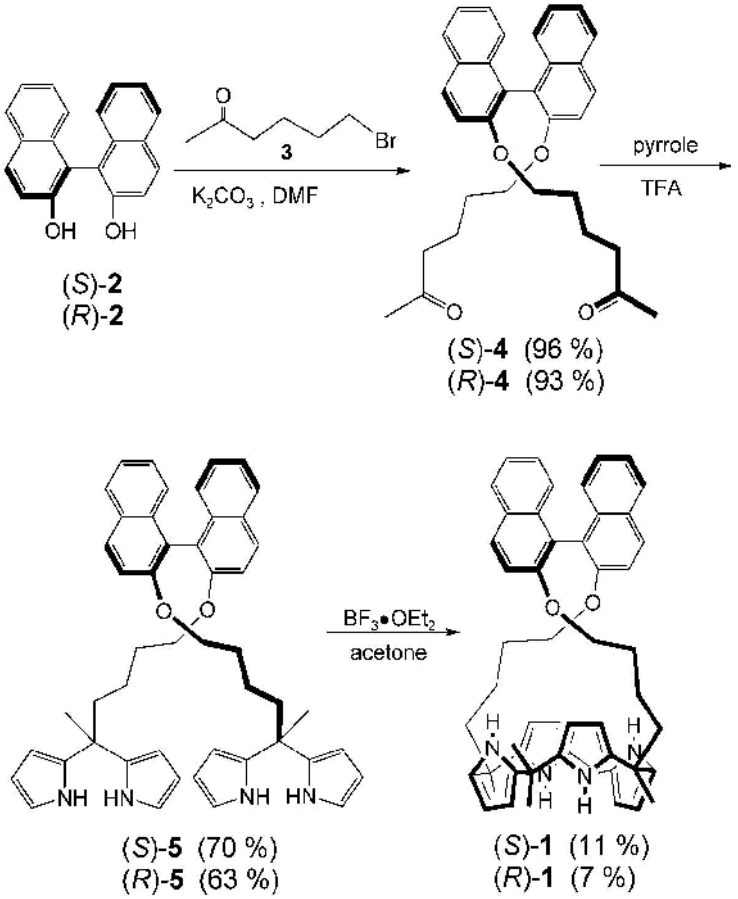
Şekil 2.26: İndanil sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi

2.3.7 Siklododekanon sübstitüe kaliks[4]pirol



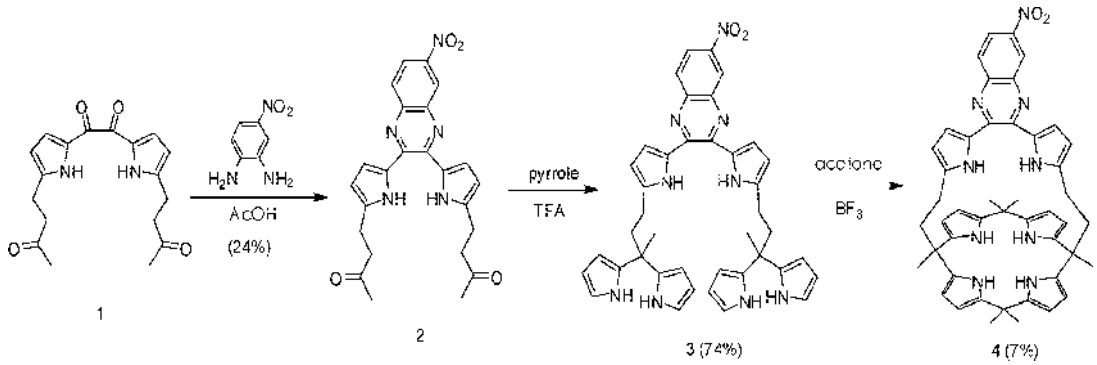
Şekil 2.27: Siklododekanon sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi

2.3.8 Binol çemberli kaliks[4]pirol



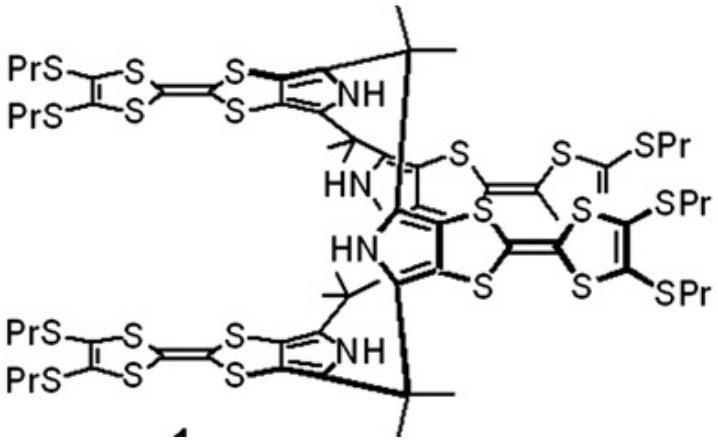
Şekil 2.28: Binol çemberli kaliks[4]pirol sentezi

2.3.9 Dipirokinoksalin çemberli kaliks[4]pirol



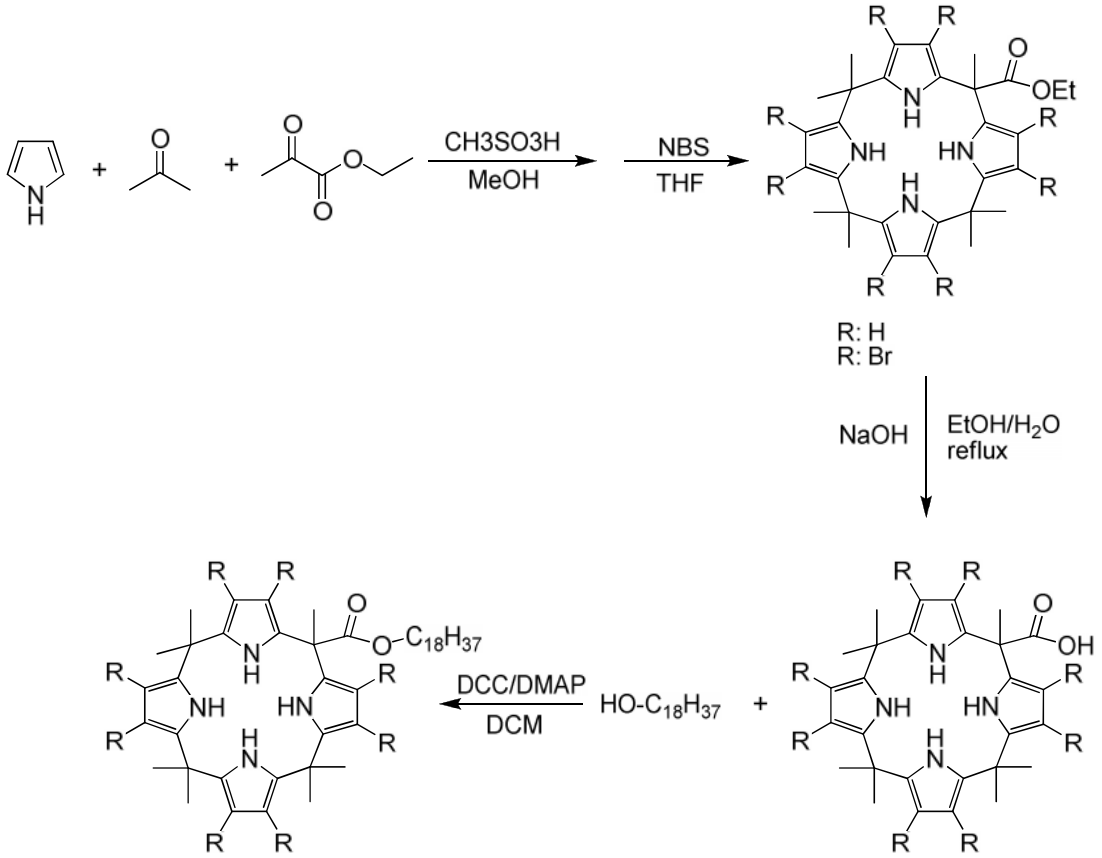
Şekil 2.29: Dipirokinoksalin çemberli kaliks[4]pirol sentezi

2.3.10 Tetratiafulvalin kaliks[4]pirol



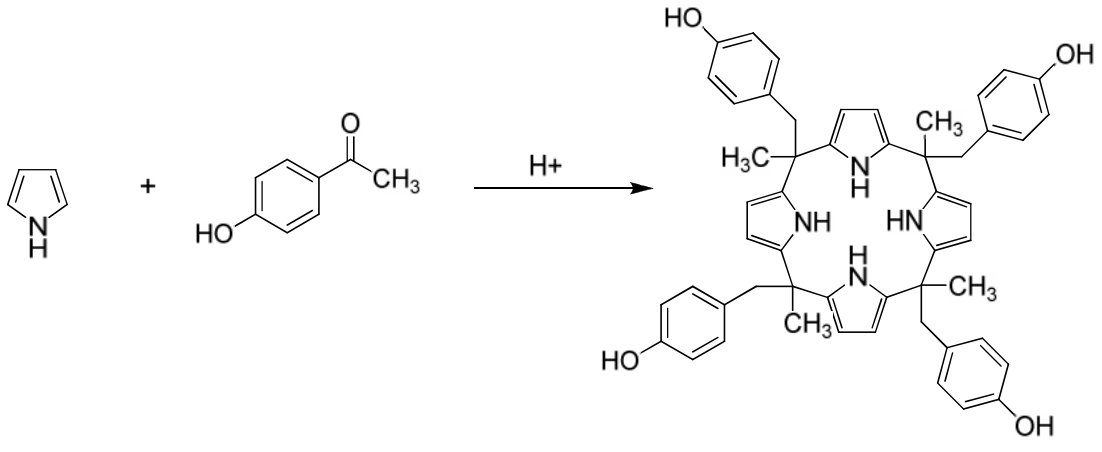
Şekil 2.30: Tetratiafulvalin kaliks[4]pirol

2.3.11 Uzun alkil zincirli kaliks[4]pirol



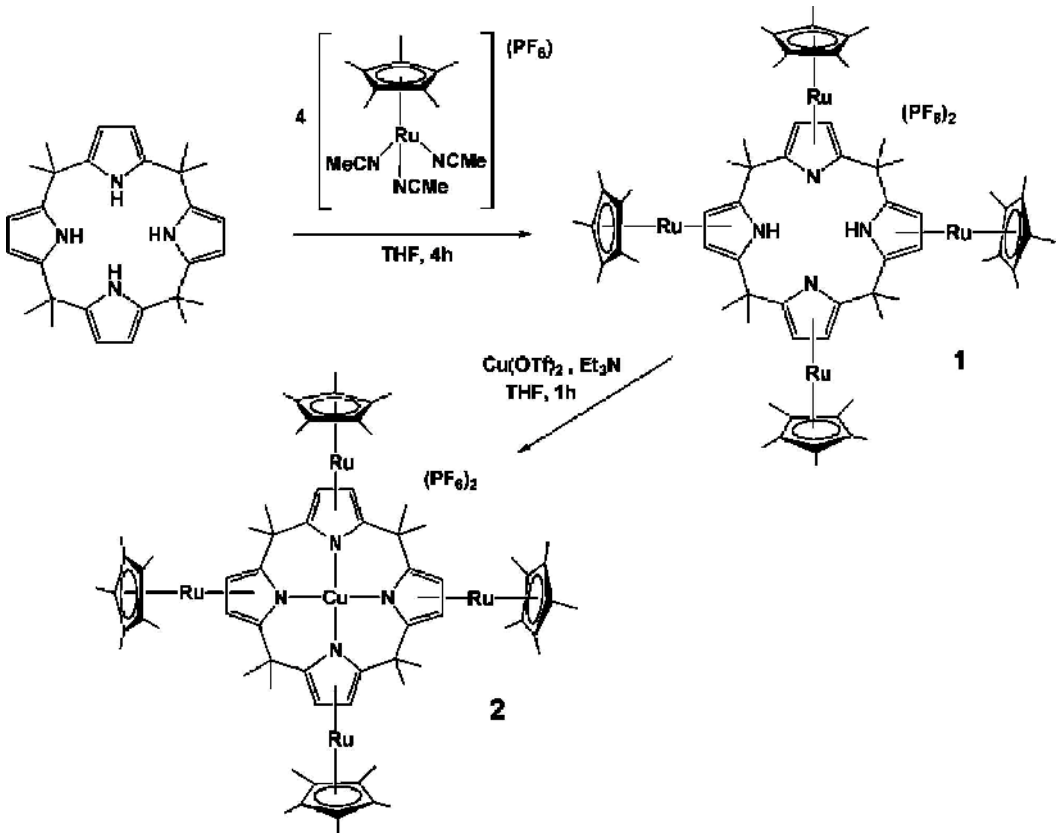
Şekil 2.31: Uzun alkil zincirli kaliks[4]pirol sentezi

2.3.12 Mezo-tetrakis-(4-hidroksifenil)-mezo-tetrametil kaliks[4]pirol



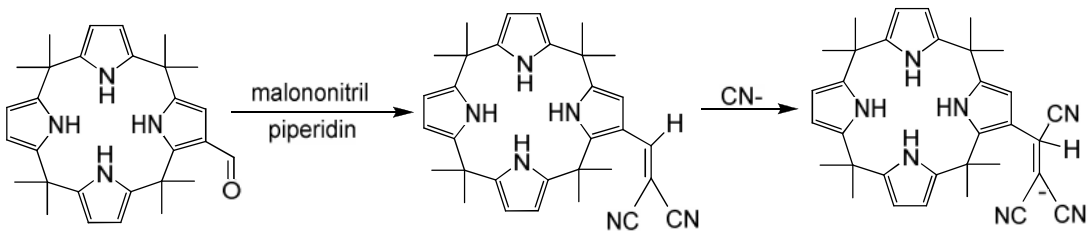
Şekil 2.32: Mezo-tetrakis-(4-hidroksifenil)-mezo-tetrametil kaliks[4]pirol sentezi

2.3.13 Polimetalik kompleks içeren kaliks[4]pirol



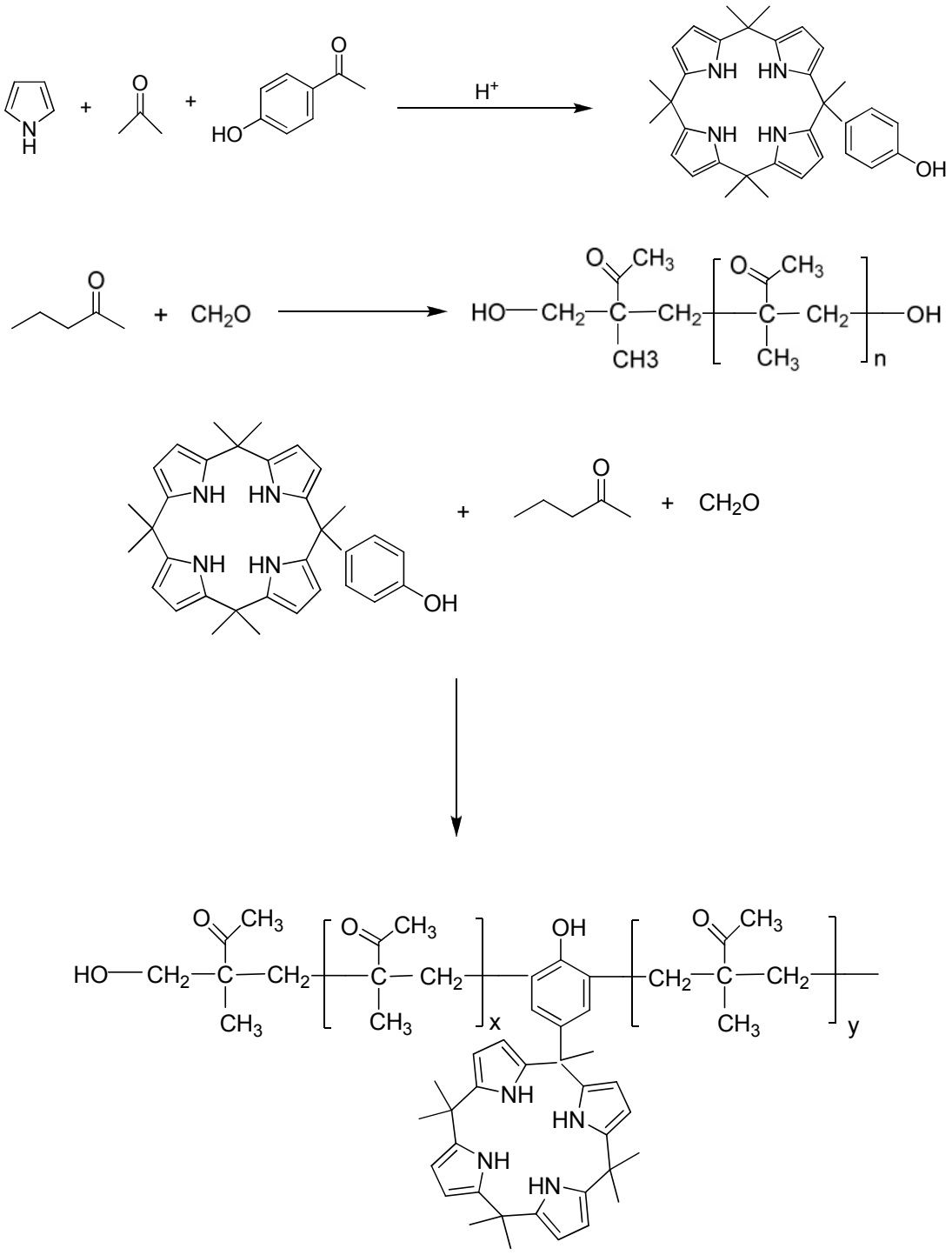
Şekil 2.33: Polimetalik kompleks içeren kaliks[4]pirol sentezi

2.3.14 β-vinil sübstitüe kaliks[4]pirol



Şekil 2.34: β-vinil sübstitüe kaliks[4]pirol sentezi

2.3.15 Kaliks[4]pirol reçinesi

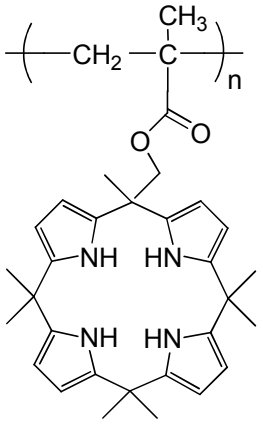


Şekil 2.35: Kaliks[4]pirol reçinesi sentezi

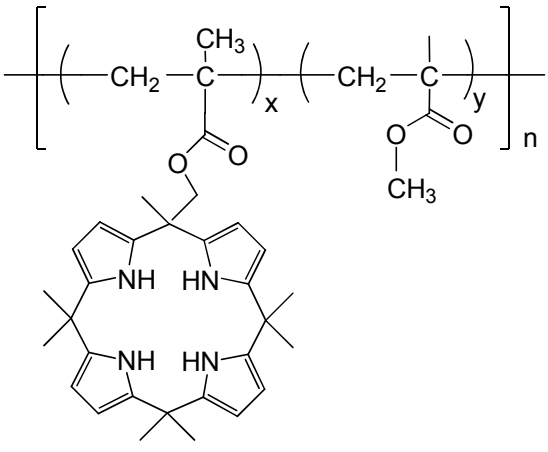
2.4 Kaliks[4]pirol İçeren Polimerler

2.4.1 Kaliks[4]pirol içeren poli(metilmetakrilat)lar

Kaliks[4]pirollerin anyon bağlama özellikleri anlaşıldıktan sonra, neredeyse tüm çalışmalar kaliks[4]pirollerin bu özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmuştur. Bu düşünceyle, kaliks[4]pirollerin polimerlerinin sentezi üzerinde durulmuştur. Çünkü polimerlerin ortamdan izolasyonu her zaman daha verimli olmuştur. Bu amaçla, kaliks[4]pirollerin hem homopolimerleri hem de metilmetakrilat monomeri de kullanılarak kopolimerleri sentezlenmiştir.



Şekil 2.36: Kaliks[4]pirol homopolimeri

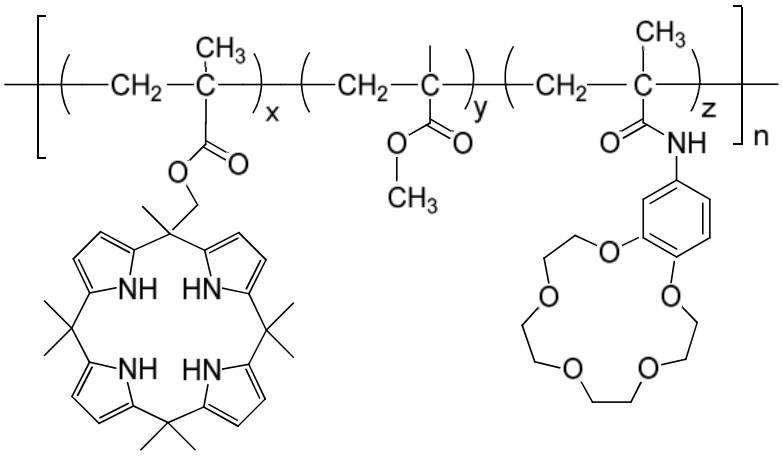


Şekil 2.37: Kaliks[4]pirol-metilmetakrilat kopolimeri

2.4.2 Kaliks[4]pirol ve crown eter içeren poli(metilmetakrilat)lar

Kaliks[4]pirol polimerleri ile anyon bağlama konusunda olumlu sonuçlar alındıktan sonra, bir adım daha ileri giderek, polimere bağlı kaliks[4]pirol moleküllerinin anyon

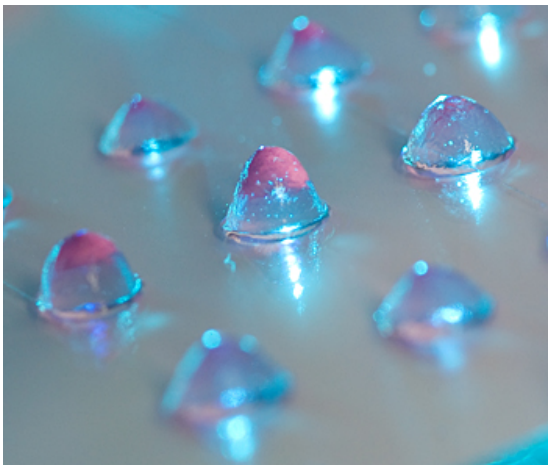
bağlamasına yardımcı olmak amacıyla, polimere bir de crown eter bağlanması düşünülmüştür. Crown eterlerin katyon bağlama özellikleri bilindiği için, tuzların anyonunu kaliks[4]piroller tutarken, katyonunu da crown eter bölgelerinin tutmasının daha verimli sonuçlar vereceği düşünülmüş ve gerçekten de sadece kaliks[4]pirol bağlı polimerlerle yapılan çalışmalardan daha iyi sonuçlar alınmıştır.



Şekil 2.38: Kaliks[4]pirol-metilmetkarilat-crown eter kopolimeri

2.5 Jeller

Jel; polimerlerin çapraz bağlanmaları sonucu oluşturduğu ağ şeklindeki yapılar ile bu yapıların içerdikleri solventten oluşan sistemlerdir. Jeller gerek teknolojik gerekse bilimsel açıdan çok önemli malzemeler olup üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Jellerin temel özelliği, içlerinde ağırlıklarının 100 misli solvent tutabilmeleri ve hiçbir solvent içinde çözünmemeleridir. (Şekil 2.39)



Şekil 2.39: Hidrojel örneği

Hermans'a göre bir sisteme jel adını verebilmek için şu üç özelliği göstermesi gerekmektedir:

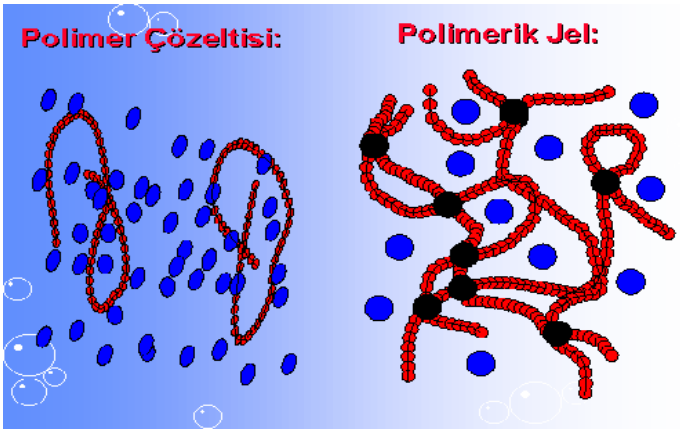
- Katı bir madde sıvı bir faz içerisinde tamamen dispers olmalı veya çözünmelidir.
- Mekanik kuvvet altında katı benzeri bir davranış göstermelidir.
- Dispers olmuş bileşen ve dispers ortamı, her ikisi birden sistemin bütününde sürekli bir şekilde kendi kendilerine uzama hareketi yapmalıdır.

Daha sonraları Flory, yapısal özelliklerine dayanarak jelleri iki gruba ayırmıştır.

1) Fiziksel Jeller: Moleküllerin, hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu tersinir polimer ağ yapılardır. Örneğin jelatin jelleri bu gruba girer.

2) Kimyasal Jeller: Birbirine çözünmez kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılardır. Örnek olarak vinil monomerlerininden elde edilen polimerik jeller verilebilir.

Jellerin bünyelerinde genellikle çok miktarda sıvı az miktarda polimer bulunur. Bu bakımdan jeller hem katımsı hem sıvımsı özellik gösterebilirler. Sıvımsı özellik göstermesi içerisinde bol miktarda solvent içermesinden kaynaklanır. Diğer taraftan, jelin deforme olması ile kendini gösteren kesme modülüne sahip olması jelin şeklini korumasını sağlar ve bu da jelin katımsı özellik gösteren yönüdür. (Şekil 2.40)



Şekil 2.40: Polimerik jel içerisinde hapsolmuş solvent molekülleri

Gözün dış kısmında bulunan kornea tabakası, kan hücrelerinin zarları, iskeletin oynar kısımlarını yağlayan sıvı biyolojik jellere örnek olarak verilebilir. Bu tür jellerde sıvı komponent, oksijen ve diğer moleküllerin serbest difüzyonuna izin vermesinine

rağmen, polimer ağı sıvıyı içeride tutmak için bir kafes görevi yapar. Mide ve bağırsak gibi organları iç yüzeyi mukopolisakkarit jelleri ile kaplıdır. Mide içerisindeki hücreler bu jel tabakası sayesinde kuvvetli asidik mide sıvılarından korunmaktadır.

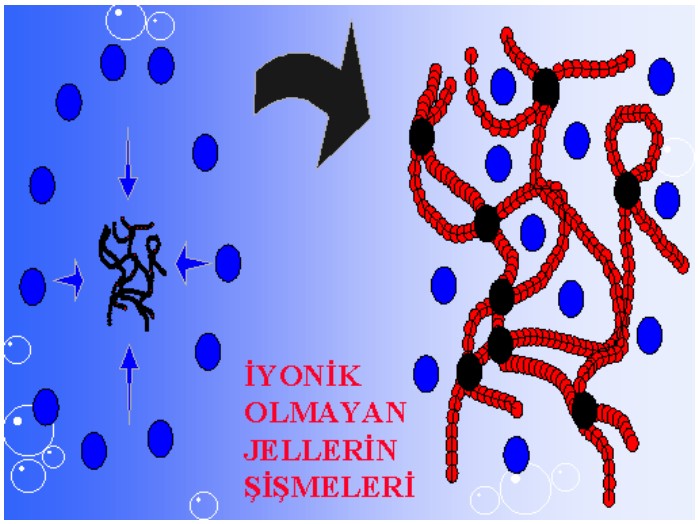
Jellerin teknolojik uygulamalarında çok ciddi aşamalar kaydedilmiştir. Çocuk bezleri ve peçeteler süper su emiciler olarak kullanılmaktadır. Balık ve etlerin uzun süre taze kalmalarını sağlamak için koruyucu jeller (gel sheet) geliştirilmiştir. Sıcaklık ve/veya pH'a duyarlı jeller insan vücudunda ilaç salınımı yapan sistemler (drug delivery system) olarak kullanılmaktadır. Sıcaklık, pH, elektrik akımı (alanı), fotonlar gibi birçok dış uyarıcı ile jellerin hacimleri kontrol edilebilir. Bu özellikleri sayesinde jeller sensör ve anahtar olarak kullanılabilir. Polimer sanayiinde lastik, yapıştırıcı, film ve zar gibi jeller önemli rol oynamaktadır. Bir kez kullanıldıktan sonra atılabilir absorbent malzemelerin yapımında ve saf su üretiminde de kullanılan jeller plastik cerrahide ve kontakt lens yapımında çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Jeller üzerine yapılan bilimsel çalışmalar 1920li yıllara dayanır. 1942'de Flory ve Huggins'in birbirlerinden bağımsız olarak gerçekleştirdikleri çalışmalarda, polimer zincirleri ile solvent moleküllerinin karışma prosesi teorik olarak açıklanmıştır. 1968'de Dusek ve Patterson, Flory-Huggins teorisinden yola çıkarak bir jelin hacim faz geçişisine uğrayabileceğini, yani dışarıdan gelen bir uyarı ile aniden hacim değişikliği gösterbileceğini teorik olarak ispatlamıştır. 1978'de ise Tanaka, aseton-su karışımlarında incelediği kısmen iyonize olmuş poli(akrilamid) jellerinin hacim faz geçişi gösterdiğini deneysel olarak ortaya koymuştur.

Polimerik jellerin en önemli özellikleri şişme ve elastisite özellikleridir. Bu iki özellik de jellerin çapraz bağlı yapıda olmasında kaynaklanır ve jelin yapısına ve içinde bulunduğu ortama göre değişir. Bu değişim de endüstride sıkça kullanılan jellerin kullanım alanlarını belirler.

2.5.1 Jellerin şişmeleri

Jellerin göze çarpan en önemli özellikleri şişmeleridir. Jelin iskeletini oluşturan polimer ağ yapı çapraz bağları nedeniyle, herhangi bir çözücü içerinde çözünmez, fakat şişer. Bilindiği gibi lineer polimerlerin çözünürlükleri o polimeri karakterize eden en önemli özelliklerinden biridir. Jellerde de polimer ağ yapının karakterize edilmesinin en önemli yolu şişmedir. (Şekil 2.41)



Şekil 2.41: İyonik olmayan jellerin şişmeleri

Kendilerini çevreleyen dış şartlara bağlı olarak bir jel, termodinamik dengeye ulaşana kadar çözücü absorplayarak şişer ya da çözücüyü iterek büzülür. Bu termodinamik dengeye şişme dengesi denir. Şişme dengesi, jel ile çözücü arasındaki etkileşme ile tanımlanır ve sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, hidrostatik basınç gibi dış şartlara duyarlıdır. Dahası jeller, polimerik ağ ve çözücüye bağlı olarak hacim faz geçişi yapabilirler. Jeller dışında bu özelliği gösteren başka bir katı yoktur.

Jellerin çözücüler içerisinde şişme dereceleri, şişme oranı olarak belirtilir. Hacimce ve ağırlıkça olmak üzere iki tip şişme oranı vardır. Hacimce şişme oranı, q_v, şişmiş jel hacminin kuru jel hacmine oranıdır. Ağırlıkça şişme oranı ise, q_w, şişmiş jel ağırlığının kuru jel ağırlığına oranıdır.

2.5.1.1 Şişmeye etki eden faktörler

Jellerin şişme oranları, jelin yapısından ve bulundukları ortamdan ciddi bir biçimde etkilenir. Jelin yapısından kaynaklanan ve jelin şişmesini etkileyen faktörler, başlangıç monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, polimer-çözücü etkileşimi ve jeldeki iyonik komonomer konsantrasyonu olarak sıralanabilir.

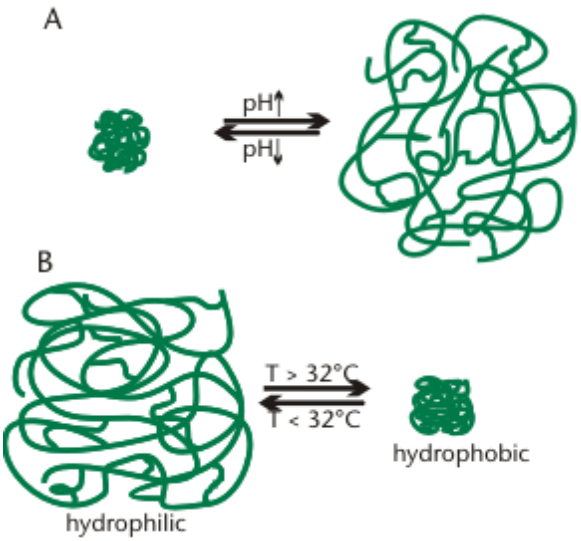
1) Başlangıç Monomer Konsantrasyonu: jel sentezinde kullanılan monomerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça jelin şişme oranı azalır.

2) Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonu: jel içerisinde, polimer ağ yapının oluşmasını sağlayan çapraz bağlayıcının konsantrasyonu arttıkça jelin şişme oranı azalır.

3) Polimer-Çözücü Etkilerişimi: Polimer ağ yapı ile çözücü arasındaki etkileşimin boyutları χ parametresi ile gösterilir. χ parametresi ne kadar küçükse, çözücü o kadar iyidir. Bu durumda da jelin şişme oranı artar.

4) Jeldeki İyonik Grupları Sayısı: Polimer ağ yapı içerisinde yüklü ünitelerin bulunması ve bu ünitelerin konsantrasyonlarının artması şişmeyi artıran çok önemli bir etkendir. Ağ yapıdaki iyonik gruplarının varlığının şişmeyi artırmasının sebebi, bu grupların taşıdıkları yüklerden dolayı birbirlerini itmeleri ile ağ yapının genişlemesi ve böylece de çözücünün daha rahat ve daha fazla absorplanabilmesidir. Yüklü grup içeren jellerde şişmenin artmasına neden olan bir diğer etken de jel içerisindeki karşı iyonlardır. Elektronötraliteyi korumak için ağ yapı üzerindeki sabit yüklere yakın bir bölgede bulunan karşı iyonlar, jelin içi ve dışı arasında bir konsantrasyon farkı meydana getiriler. Bu konsantrasyon farkı da ozmotik basıncın oluşmasına neden olur. Jel oluşan bu ozmotik basıncı düşürerek dengeye gelmek ister. İyonlar jelin dışına çıkamayacağı için, bu denge dışarıdan çözücü alımı ile gerçekleştirilir. Yani, jelin içerisinde ne kadar fazla iyonik ünite varsa o kadar fazla karşı iyon olacağından, konsatrasyon farkı da o kadar büyük olacaktır. Şişme oranı da bir o kadar artacaktır.

Yukarıda sıralanan ve jelin molekül yapısından kaynaklanan faktörlerin dışında, sıcaklık, pH, çözücü bileşimi, elektriksel alan ve ışık gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal şartlar da jelin şişmesine etki eden başlıca dış faktörlerdir. Ancak bu dış faktörlerin jelin şişmesine etki etmesi için jelin moleküler yapısında belirli gruplar veya bağlar olması gerekmektedir. Bu grup ve bağlar, fiziksel ve kimyasal uyarıcılar karşısında birbirleriyle çeşitli şekillerde etkileşir ve bu etkileşimlere bağlı olarak da jel, şişme veya büzülme eğilimi içerisine girer. (Şekil 2.42)



Şekil 2.42: Şişmeye sıcaklık ve pH'ın etkisi

Jeller etkilendikleri bu şartlara göre, sıcaklığa duyarlı jeller, ışığa duyarlı jeller, elektrik alana duyarlı jeller ve pH'a duyarlı jeller gibi değişik gruplara ayrılabilirler.

2.5.2 Jellerin elastik özellikleri

Jellerin polimer yapılarını oluşturan zincirler bölgesel olarak hareket ederler. Mikro-Brown hareketi olarak adlandırılan bu hareket, segmentlerin kimyasal yapısına, konsantrasyona ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olup jellere elastikiyet kazandırır.

Jeller herhangi bir deformasyon kuvveti ile karşılaşınca, polimer ağ yapıdan kaynaklanan bir elastik direnç ile karşılık verirler. Jelin kuvveti, yani herhangi bir deformasyona karşı dayanıklılığı, çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu ne kadar fazlaysa, jel de deformasyona karşı o kadar dayanıklıdır.

Jel bir deformasyona uğradığı zaman, bu deformasyondan dolayı serbest enerjisinde bir değişim meydana gelir. Jelin bir çözücü içerisinde şişmesi sonucunda da zincirlerin deformasyona uğraması söz konusudur. O halde jele bir kuvvet uygulayarak, yani jelin bir ucu sabit bir yerdeyken diğer ucundan çekerek veya baskı uygulayıp sıkıştırarak bir deformasyon yaratıldığında, bu deformasyon nedeniyle meydana gelen serbest enerji değişimi, jelin şişmesi ile meydana gelen elastik deformasyon serbest enerji değişimi ile aynıdır.

2.5.2.1 Elastikiyete etki eden faktörler

1) Çapraz Bağ Yoğunluğu: Çapraz bağ yoğunluğunun artışı, jeldeki polimer zinciri sayısının artması anlamına gelir. Bu da jelin deformasyona karşı dayanıklılığını yani elastikiyetini artırır.

2) Monomer Konsatrasyonu: Jelin sentezinde kullanılan monomer konsantrasyonunun artışı da jeldeki polimer zincirlerinin sayısını artırır. Yani elastikiyetini de artırır.

3) İyonik Grup Konsantrasyonu: Belli bir değere kadar iyonik grubun artması iyon çifti oluşumunu artırır. Oluşan iyon çiftleri ek bir çapraz bağ gibi davranarak jelin elastikiyetinin artmasına neden olur. Belli bir değerden sonra iyonik grubun artmasıyla bu gruplar arası etkileşim de artar. Artan elektrostatik etkileşme, zincirlerin birbirini itmesine ve gerilmesine neden olur ki bu etken elastikiyeti azaltır.

4) Monomerin Kimyasal Yapısı: Benzen halkası gibi, zincire sert bir özellik kazandıran grupların varlığı jelin elastikiyetini artırır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

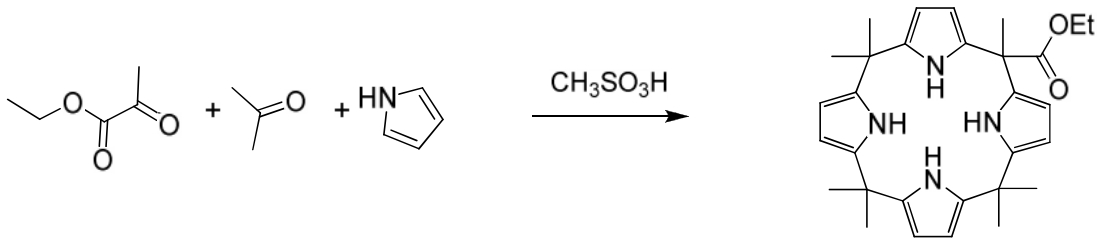
Pirol	: Merck
Metanol	: Lab-Scan
Etilpurivat	: Aldrich
Metansulfonik Asit	: Aldrich
Aseton	: J.T.Baker
Sodyumborhidrür	: Merck
THF	: Riedel-De-Haen
Metilmetakrilat	: Aldrich
PEGDMA	: Aldrich
Toluen	: Merck
AIBN	: Aldrich
Akrilamid	: Merck
Trietilamin	: Merck
Metakriloil Klorür	: Fluka
Azure - A	: Aldrich
KCl	: Fluka
TBACl	: Fluka
TBAF	: Fluka
DCM	: J.T.Baker
Hekzan	: J.T.Baker
KF	: Fluka
Na_2SO_4	: Merck

3.2 Kullanılan Cihazlar

FT-IR Spektrofotometresi	FT-IR spektrumları, JASCO FT-IR 5300 cihazında %1'lik KBr diskleri ile kaydedilmiş dalga sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.
NMR Spektroskopisi	^{1}H-NMR spektrumları, Bruker 250 MHz NMR Spektrometresi ile kaydedilmiştir. DMSO-d_6 ortamında çekilmiştir. ^{13}C-NMR spektrumları Bruker 250 MHz NMR Spektrometresi ile kaydedilmiştir. DMSO-d_6 ortamında çekilmiştir.
UV Spektroskopisi	UV spektrumları, Lamda 2 Perkin Elmer UV spektrometresi ve Jenway 6105 UV/Vis spektrometresi ile çözücü olarak su kullanılarak kaydedilmiştir.
Santrifüj	Beckman Coulter, Allegro 25R Centrifuge Beckman Coulter, Avanti ^{TM} J-30 I
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR 3001 A

3.3 Sentezler

3.3.1 Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi

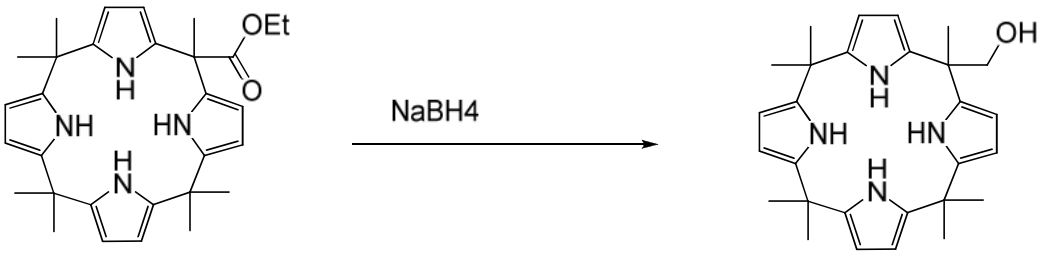


Şekil 3.1: Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi

300 mL metanol, buz banyosunda, azot atmosferi altında 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra sırasıyla; 4,15 g (35,8 mmol) etil purivat, 9,6 g (143 mmol) pirol ve 7,88 mL (107 mmol) aseton eklendi. Son olarak, 6,5 mL (100 mmol)metansülfonik asit karışıma damla damla eklendi. Karışım bir gece boyunca karıştırıldı.

Bir gün sonunda, oluşan kristaller süzüldü ve vakumda kurutuldu. Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol, silika dolgulu kolonda, DCM/Hekzan(80:20) yürütücü sistemi kullanılarak ayrıldı. Verim: % 16

3.3.2 Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi



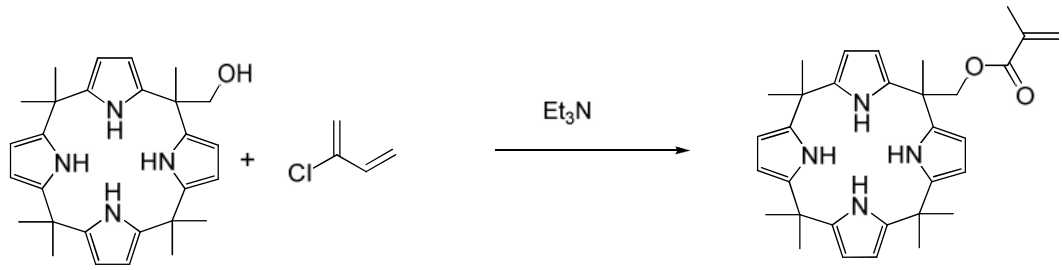
Şekil 3.2: Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 1,25 g (2,57 mmol) mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol, 100 mL THF ve 2,138 g (56,5 mmol) $NaBH_4$ alındı. Karışım, silikon banyosu üzerinde, 68 ^oC de, 15 dakika kaynatıldı. Daha sonra, 100 mL metanol karışıma şırınga ile damla damla eklendi. Karışım bir gece boyunca karışmaya bırakıldı.

Bir günün sonunda oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımına, 250 mL amonyumklorür çözeltisi eklendi. DCM ile ekstrakte edilen organik faz toplanıp Na_2SO_4 ile kurutulup çözücüsü uçuruldu ve vakumda kurutuldu.

Elde edilen katı DCM içerisinde çözüldü ve iki aşamalı flaş kolon kromatografisi ile ayrıldı. İlk aşamada, silika dolgulu kolondan DCM/Hekzan(80:20) yürütücü sistemi ile reaksiyona girmemiş olan mono-ester fonksiyonu toplandı. İkinci aşamada ise, %2 metanol içeren DCM yürütücü sistemi ile alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol kolondan alındı. Her iki ürünün de çözücüleri uçurulup vakumda kurutuldu. Verim: % 82

3.3.3 Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi



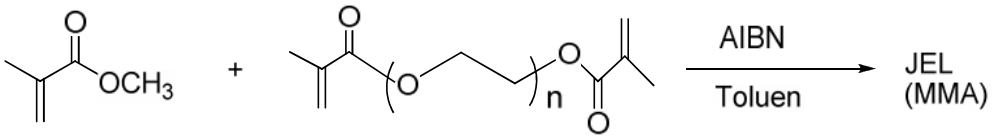
Şekil 3.3: Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi

750 mg (1,687 mmol) alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol, dibi yuvarlak bir balona alınıp 30 mL THF'de çözüldü. Balon buz banyosuna alınıp içinden azot geçirildi. 15 dakika karıştıktan sonra içerisine 292 µl (2,1 mmol) trietilamin eklendi ve yarım saat karıştırıldı. Ardından alüminyum folyo ile ışıktan korunan karışıma 327 µl (3,38 mmol) metakriloil klorür yavaş yavaş eklendi. Karışım bir gece boyunca karışmaya bırakıldı.

Bir günün sonunda, oda sıcaklığına getirilen karışıma saf su eklenerek DCM ile ekstraksiyon yapıldı. DCM fazı toplanıp Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra çözücüsü uçuruldu. Elde edilen katı vakumda kurumaya bırakıldı.

Ürünü saf elde etmek için %100 DCM ile silika jel üzerinden flaş kolon kromatografisi uygulandı. Verim: % 79

3.3.4 Metilmetakrilat jeli sentezi

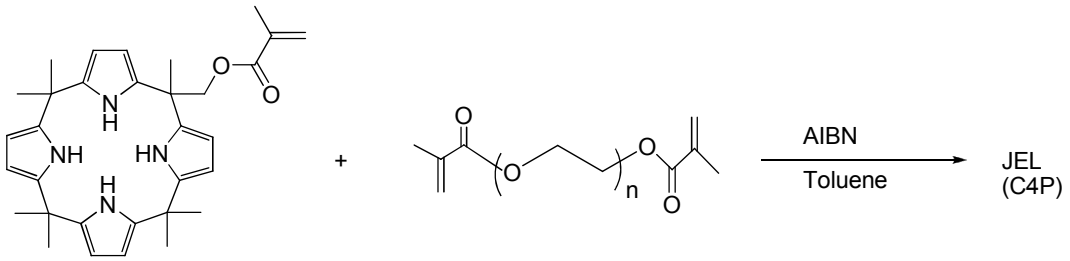


Şekil 3.4: Metilmetakrilat jeli sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 2 mL (18,70 mmol) metilmetakrilat, 0,187 g (0,340 mmol) PEGDMA ve 0,031 g (0,187 mmol) AIBN alınıp 6 mL toluende çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel süzülüp toluenle yıkandı ve ardından vakumda kurutuldu.

3.3.5 Kaliks[4]pirol jeli sentezi

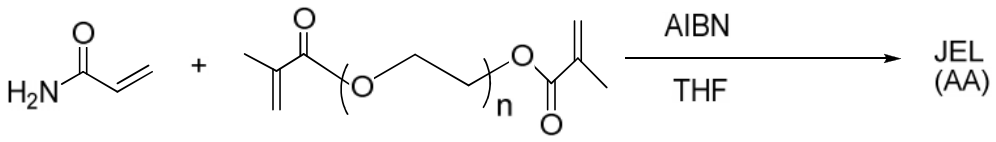


Şekil 3.5: Kaliks[4]pirol jeli sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 862 mg (1,681 mmol) metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol (kaliks[4]pirol monomeri), 16,5 mg (0,030 mmol) PEGDMA ve 2,76 mg (0,017 mmol) AIBN alınıp 3 mL toluende çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel süzülüp toluenle yıkandı ve vakumda kurutuldu.

3.3.6 Akrilamid jeli sentezi

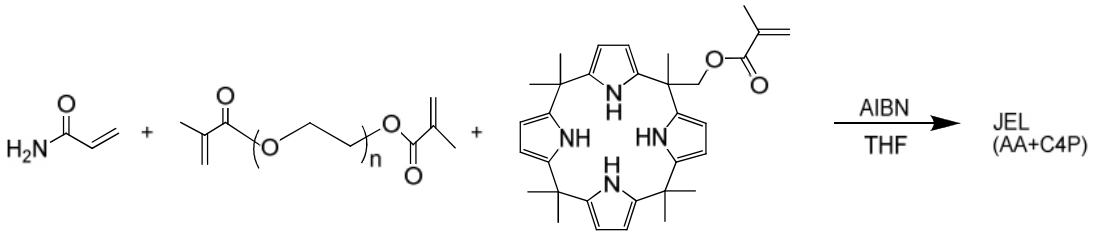


Şekil 3.6: Akrilamid jeli sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 2 g (22,97 mmol) akrilamid, 18,95 g (34,5 mmol) PEGDMA ve 37,76 mg (0,230 mmol) AIBN alınıp 6 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel bol THF ile yıkanıp vakumda kurutuldu.

3.3.7 Akrilamid - kaliks[4]pirol jeli sentezi

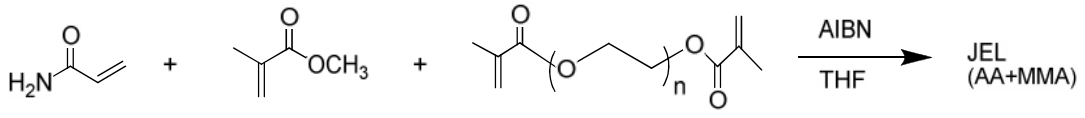


Şekil 3.7: Akrilamid-kaliks[4]pirol jeli sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 380 mg (0,741 mmol) kaliks[4]pirol monomeri, 1 g (11,48 mmol) akrilamid, 0,139 g (0,252 mmol) PEGDMA ve 3,94 mg (0,024 mmol) AIBN alınıp 4,5 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, silikon banyosunda 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel bol THF ile yıkanıp vakum altında kurutuldu.

3.3.8 Akrilamid – metilmetakrilat jeli sentezi



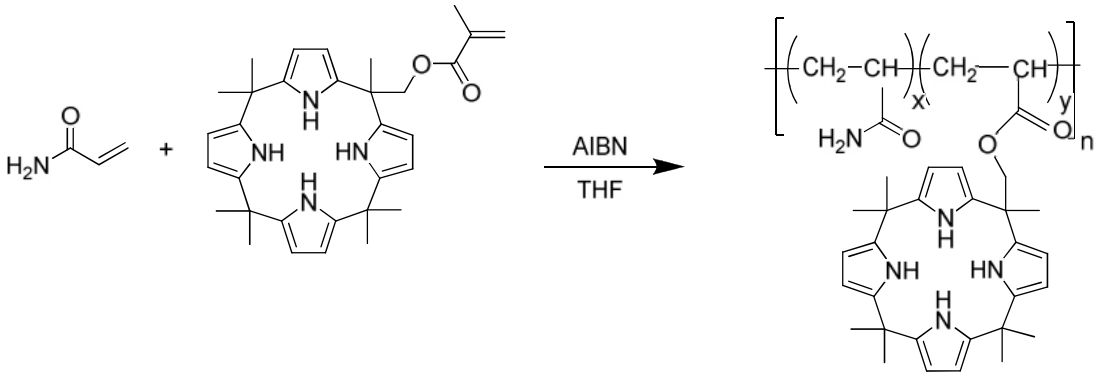
Şekil 3.8: Akrilamid-metilmetakrilat jeli sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 0,063 mL (0,585 mmol) metilmetakrilat, 790 mg (9,07 mmol) akrilamid, 109,45 mg (0,199 mmol) PEGDMA ve 1,921 mg (0,012 mmol)

AIBN alınıp 4 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, banyosunda 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel THF ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu.

3.3.9 Akrilamid - kaliks[4]pirol kopolimeri sentezi

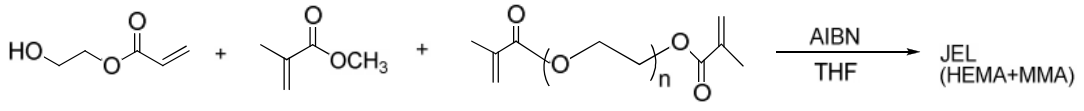


Şekil 3.9: Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimeri sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 300mg (0,585 mmol) kaliks[4]pirol monomeri, 645 mg (9,07 mmol) akrilamid ve 2,14 mg (0,013 mmol) AIBN alınıp 2,5 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen polimer çözeltisi 2-3 mL THF ilave edilip seyretildikten sonra bol miktarda hekzan içerisine damlatılarak çöktürüldü. Süzülerek ayrılan polimer vakum altında kurutuldu.

3.3.10 Hidroksietilmetakrilat – metilmetakrilat jeli sentezi

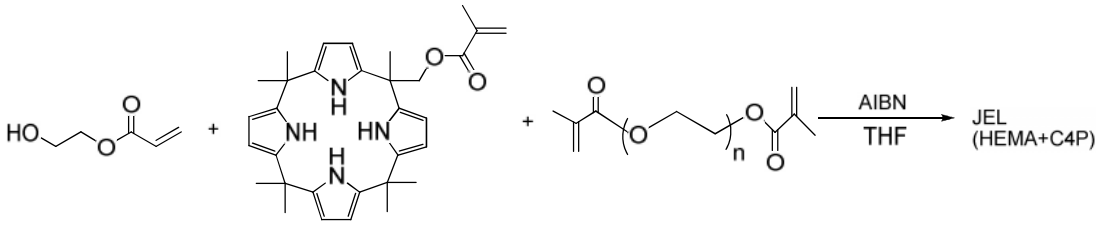


Şekil 3.10: Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jeli sentezi

Dibi yuvarlak bir balona, 51,46 mg (0,514 mmol) metilmetakrilat, 1038 mg (7,97 mmol) HEMA, 96 mg (0,175 mmol) PEGDMA ve 1,688 mg (0,01 mmol) AIBN alınıp 4,5 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel bol THF ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu.

3.3.11 Hidroksietilmetakrilat - kaliks[4]pirol jeli sentezi



Şekil 3.11: Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jeli sentezi

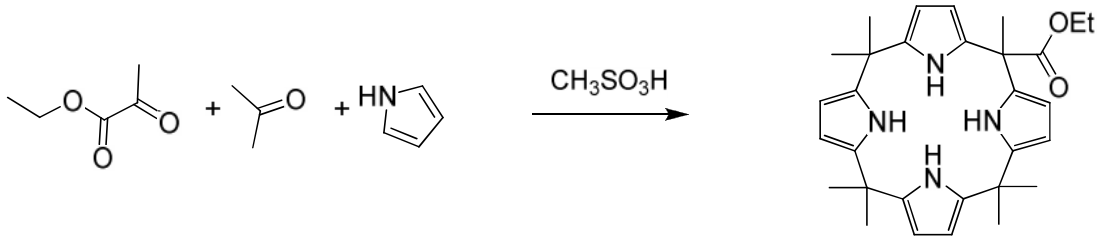
Dibi yuvarlak bir balona, 263,5 mg (0,514 mmol) kaliks[4]pirol monomeri, 1038 mg (7,97 mmol) HEMA, 96 mg (0,175 mmol PEGDMA ve 1,688 mg (0,01 mmol) AIBN alınıp 5 mL THF içerisinde çözüldü. Karışım, silikon banyosunda, 70 ^{o}C de bir gece karışmaya bırakıldı.

Elde edilen jel bol THF ile yıkandıktan sonra yüksek vakum altında kurutuldu.

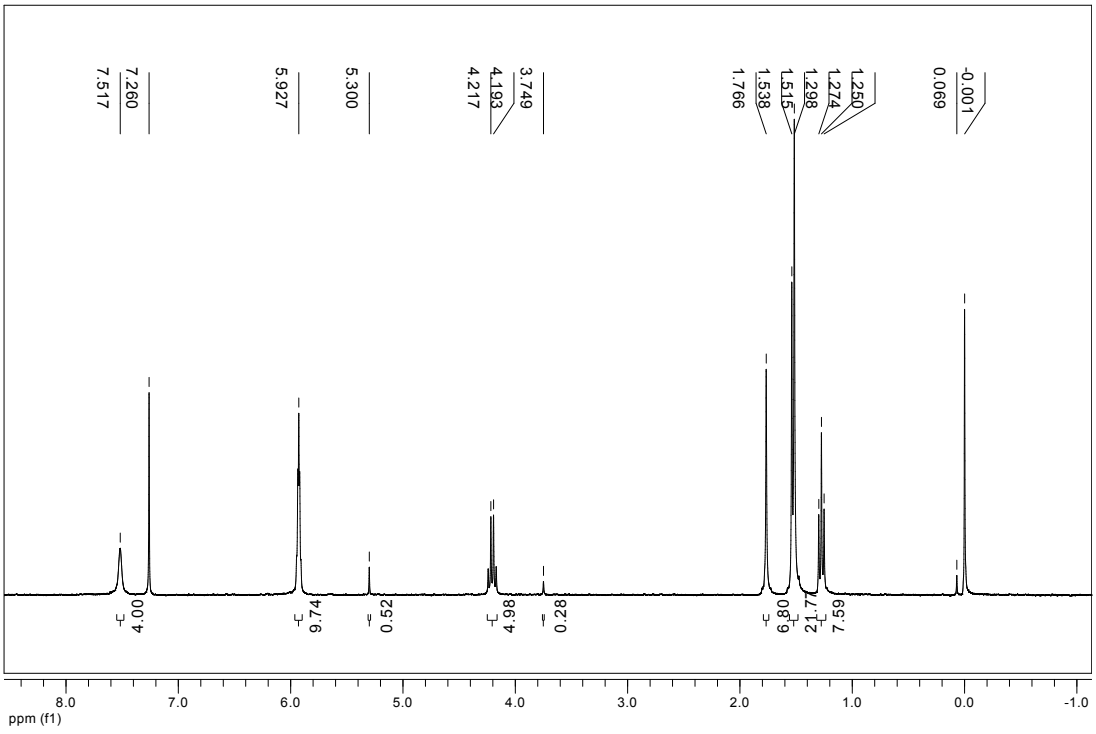
4.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Sentez Sonuçları

4.1.1 Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol

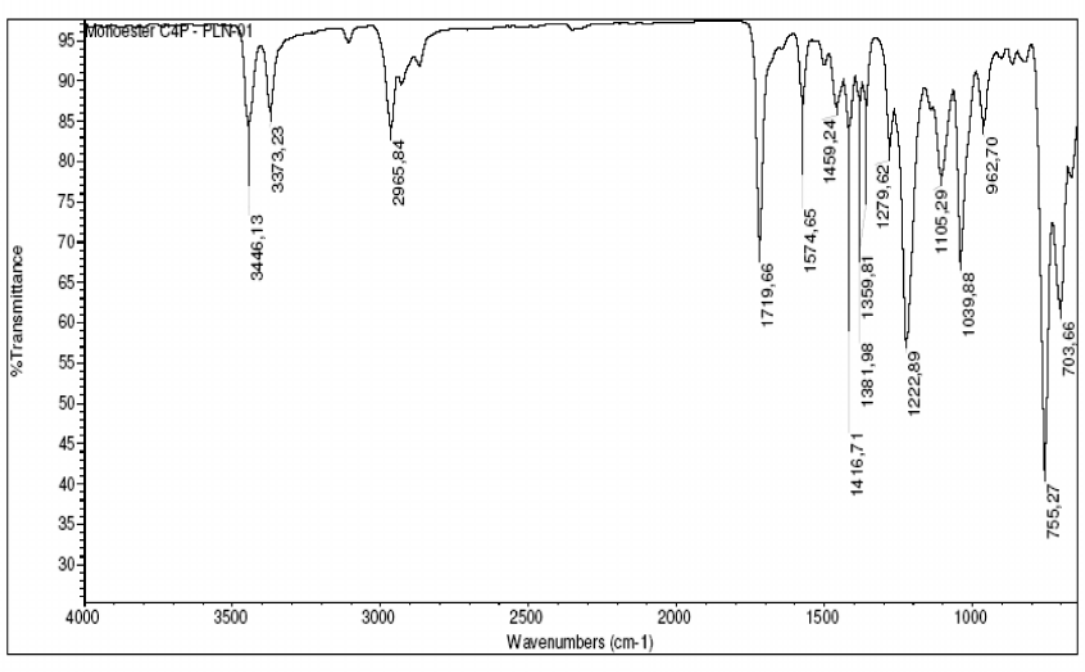


Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirolün ^{1}H'NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spektrumunda, δ=1.27 ppm(t, 3H, mezo-CH_3), δ=1.52 ppm(m, 18H, mezo-CH_3), δ=1.76 ppm(s, 3H, mezo-CH_3), δ=4.20 ppm(k, 2H, mezo-CH_2), δ=5.92 ppm(m, 8H, pirol CH), δ=7.51 ppm(s, 4H, NH) pikleri gözlenmiştir. Gerek integrasyon oranları ve gerekse NH ve pirol CH piklerinin gözlenmesi tetrasiklik kalikspirol yapısının varlığını göstermektedir.



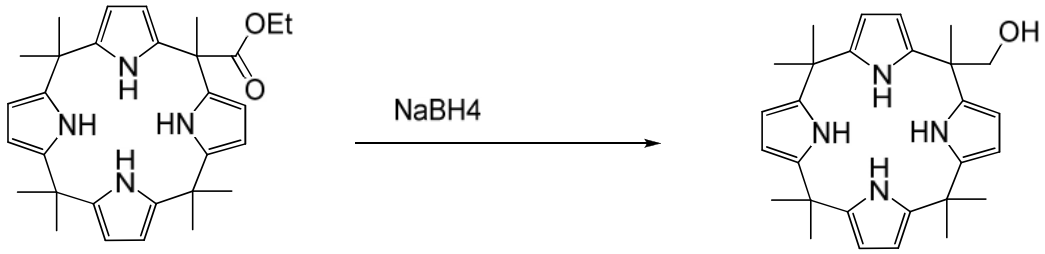
Şekil 4.1: Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirolün ^{1}H'NMR spektrumu

Mone-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumunda, ester fonksiyonundan kaynaklanan 1719 cm^{-1}'de C=O ve 1105 cm^{-1}'de C-O bandı, 3446 ve 3373 cm^{-1}'de pirol N-H bandları, 3050 cm^{-1}'de aromatik C-H bandı, 1574 cm^{-1}'de aromatik halkanın C=C bandı, 1416 ve 2965 cm^{-1}'de ise alifatik C-H bandları oluşan tetrasiklik kalikspirol yapısını göstermektedir.

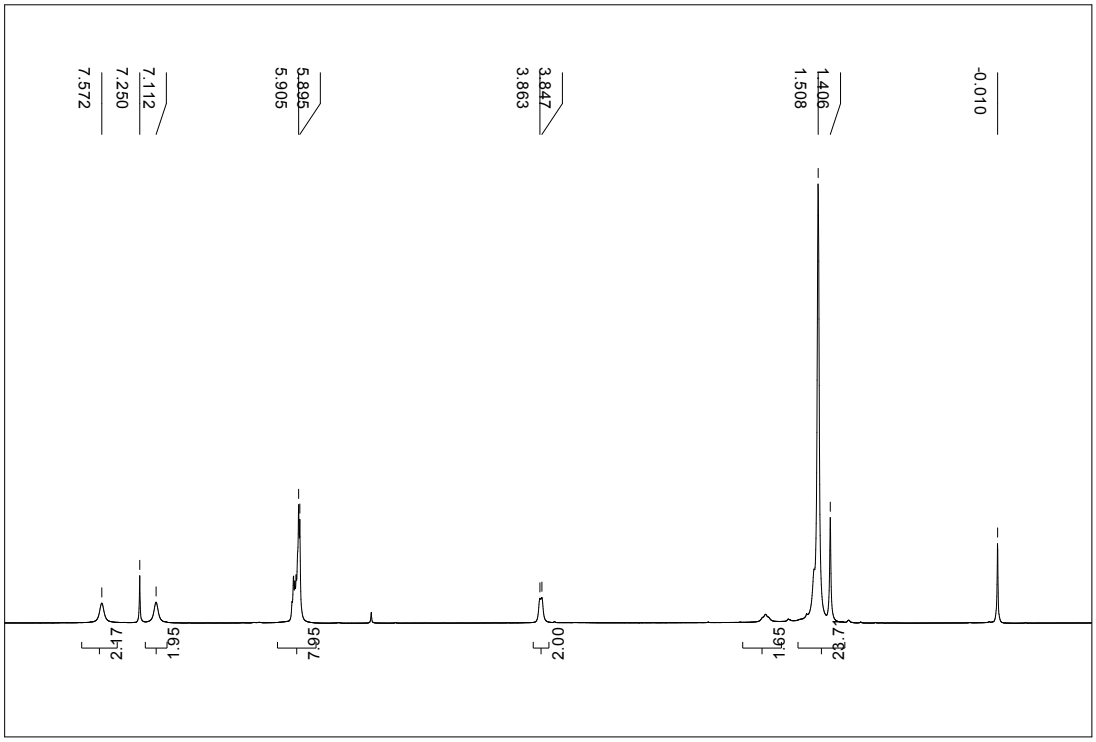


Şekil 4.2: Mono-ester fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumu

4.1.2 Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirol

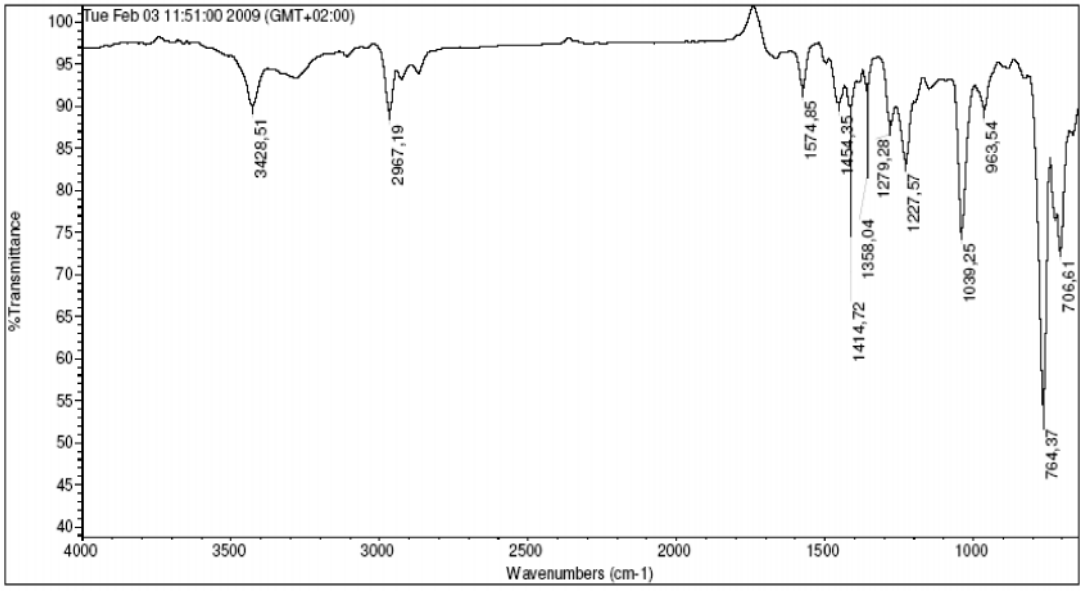


Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirolün ^{1}H'NMR (500 MHz, $CDCl_3$) spektrumunda, δ =1.40 ppm(s, 3H, mezo-CH_3), δ=1.50 ppm(m, 18H, mezo-CH_3), δ=1.60 ppm(t, 1H, OH), δ=3.84 ppm(d, 2H, mezo-CH_2), δ=5.90 ppm(m, 8H, pirol CH), δ=7.11 ppm(br s, 2H, NH), δ=7.57 ppm(br s, 2H, NH) pikleri gözlenmiştir. Proton NMR spektrumunda gözlenen bu pikler kalikspirol halkasında alkol fonksiyonunun varlığını göstermektedir.



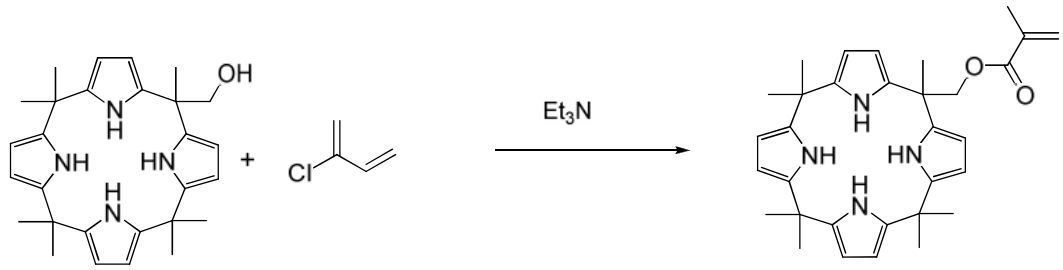
Şekil 4.3: Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirolün ^{1}H'NMR spektrumu

Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumunda, 1574 cm^{-1}'de aromatik halkanın C=C bandı, 1454 ve 2967 cm^{-1}'de alifatik C-H bandları gözlenmiştir. Pirolün N-H bandı 3428 cm^{-1}'de ve aromatik halkanın =C-H bandı 3050 cm^{-1} civarında, yayvan O-H bandı ise 2970-3600 cm^{-1} arasında gözlenmiştir.

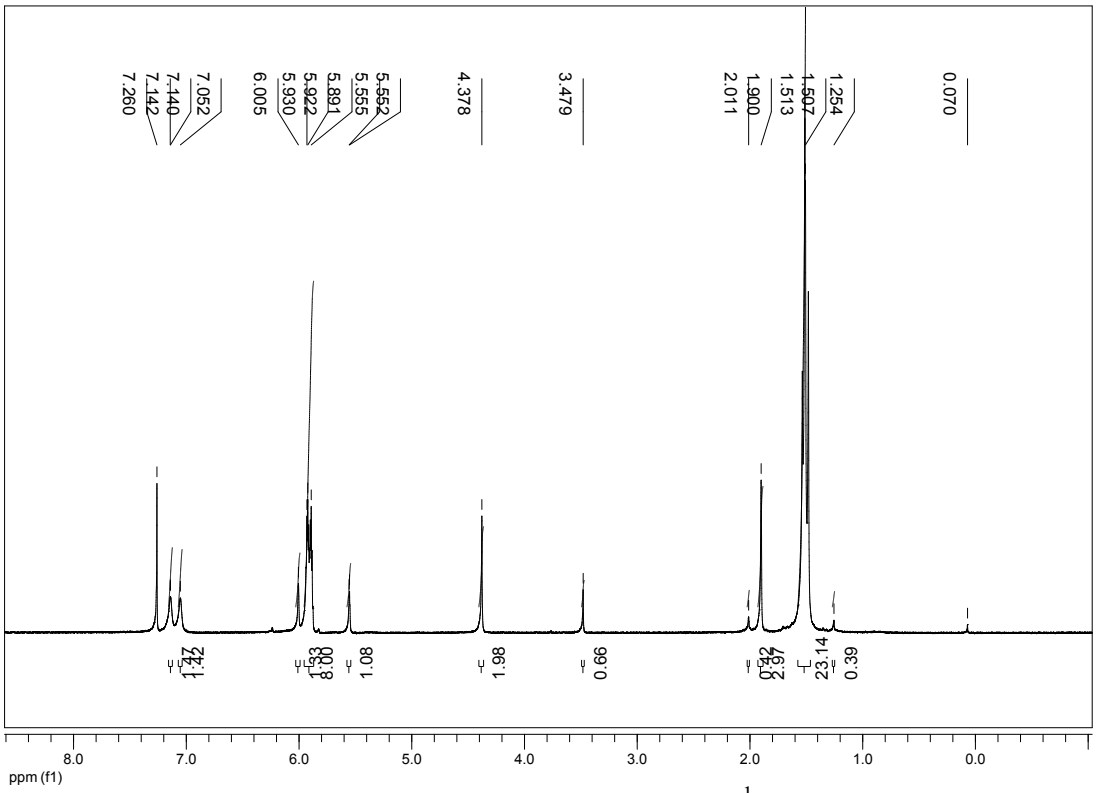


Şekil 4.4: Alkol fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumu

4.1.3 Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirol

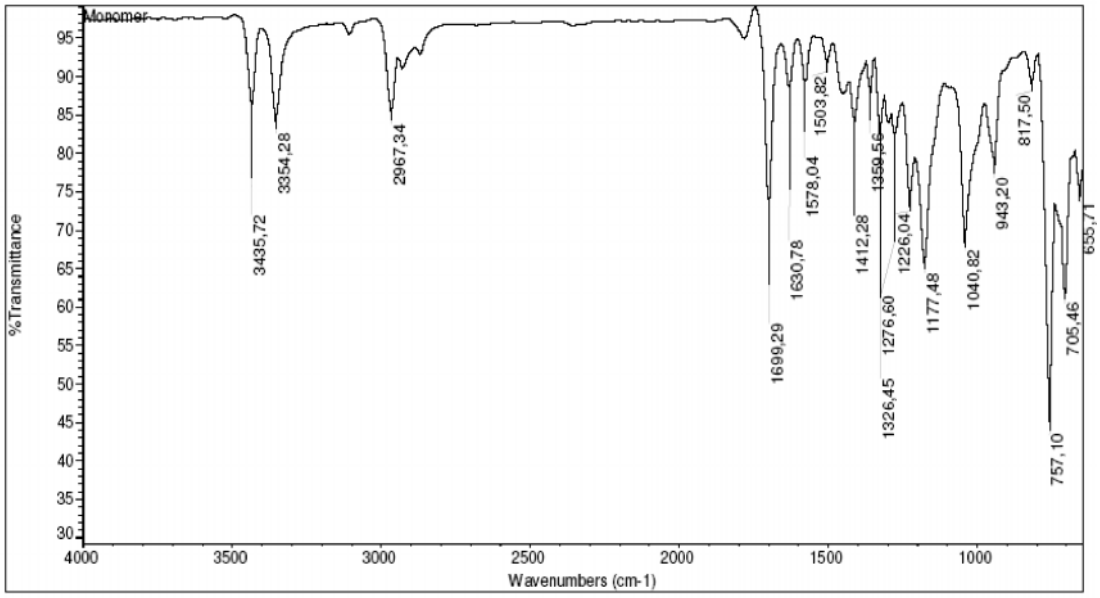


Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirolün ^{1}H'NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) spektrumunda, δ=1.51 ppm(m, 21H, mezo-CH_3), δ=1.90 ppm(s, 3H, mezo-CH_3), δ=4.37 ppm(s, 2H, CH_2), δ=5.55 ppm(s, 1H, CH), δ=5.93 ppm(m, 8H, pirol CH), δ=6.00 ppm(s, 1H, CH), δ=7.05 ppm(br s, 2H, NH), δ=7.14 ppm(br s, 2H, NH) pikleri gözlenmiştir.



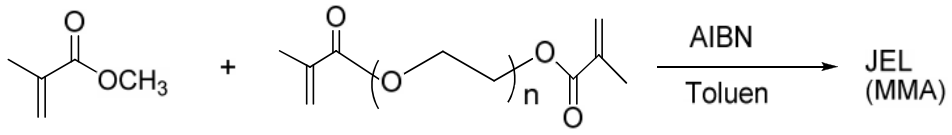
Şekil 4.5: Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirolün ^{1}H'NMR spektrumu

Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumunda, 3435 ve 3354 cm^{-1}'de pirolün N-H bandları, 1578 cm^{-1}'de aromatik halkanın C=C bandı, 3040 cm^{-1} civarında aromatik halkanın =C-H bandı, 1177 cm^{-1}'de esterin C-O bandı, 1699 cm^{-1}'de esterin C=O bandı, 1630 cm^{-1}'de alkenin C=C bandı, 1412 ve 2967 cm^{-1}'de ise alifatik C-H bandları gözlenmiştir.

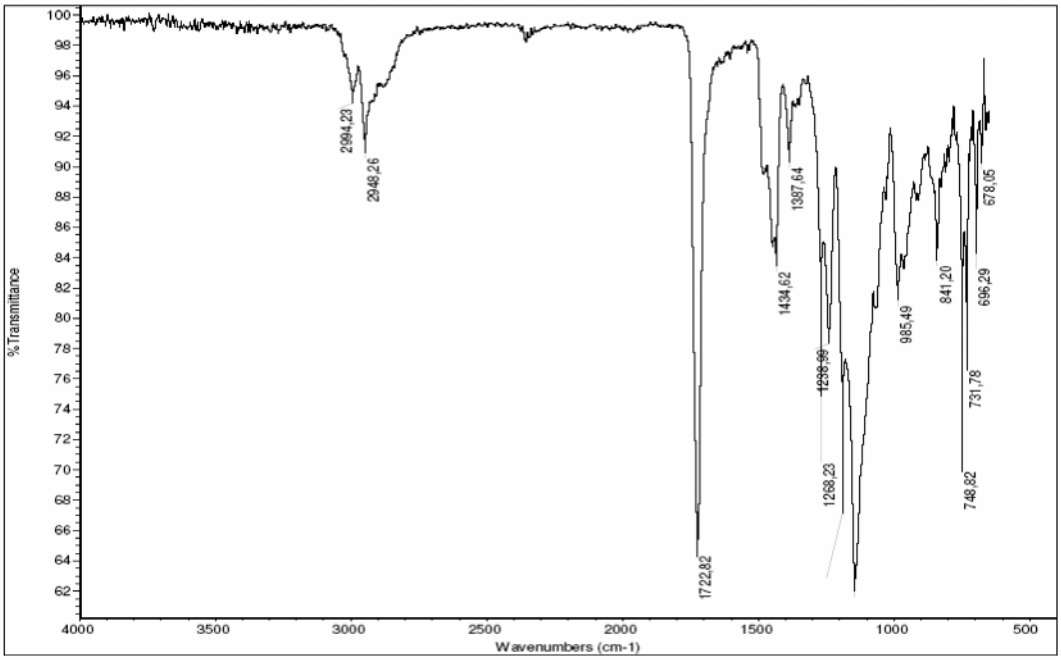


Şekil 4.6: Metakrilat fonksiyonlu kaliks[4]pirolün FTIR spektrumu

4.1.4 Metilmetakrilat jeli

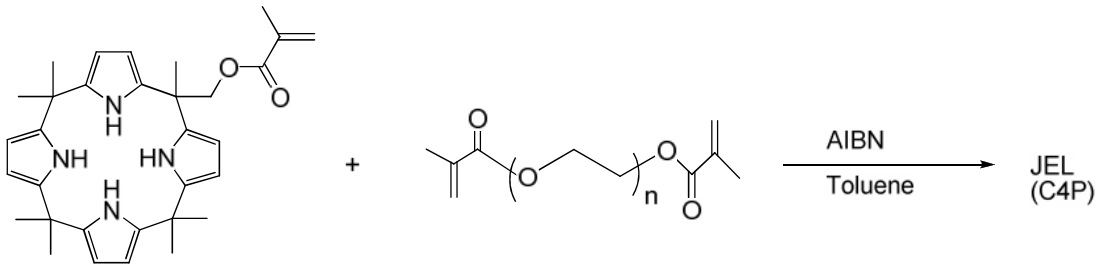


Metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumunda, 1722 cm^{-1}'de esterin C=O bandı, 1238 cm^{-1}'de esterin C-O bandı, 1268 cm^{-1}'de eterin C-O bandı, 1434 ve 2948 cm^{-1}'de alifatik C-H bandları gözlenmiştir.

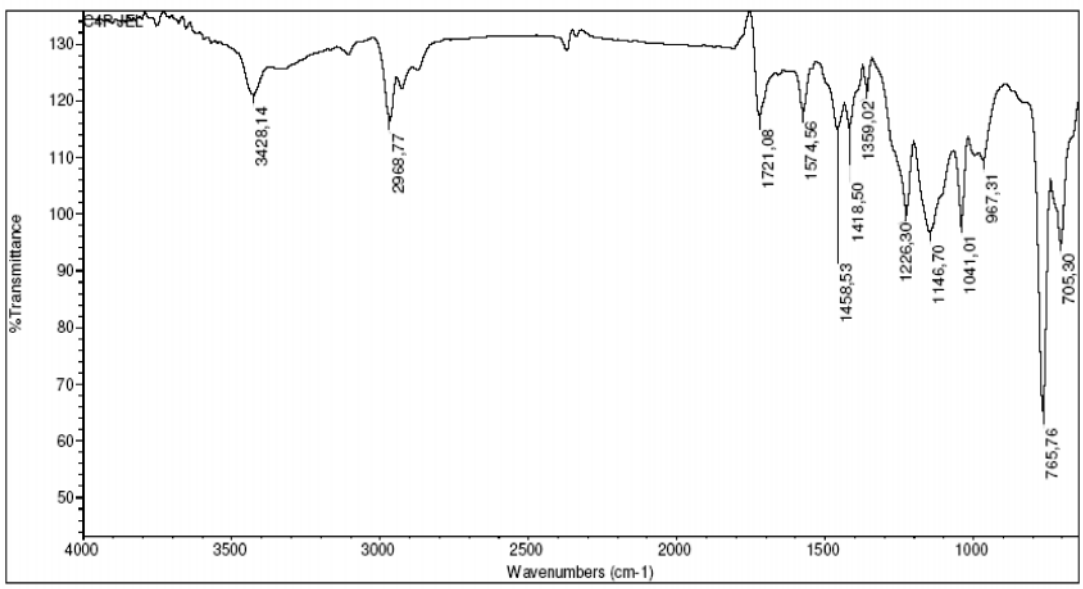


Şekil 4.7: Metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumu

4.1.5 Kaliks[4]pirol jeli

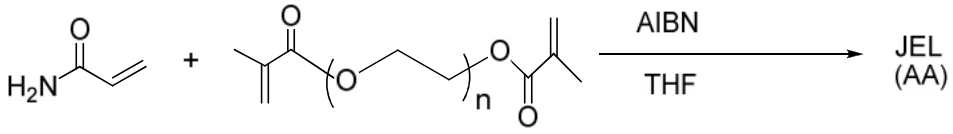


Kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumunda, 3428 cm^{-1}'de pirolün N-H bandı, 1721 cm^{-1}'de esterin C=O bandı, 1146 cm^{-1}'de esterin C-O bandı, 1574 cm^{-1}'de aromatik halkanın C=C bandı, 1226 cm^{-1}'de eterin C-O bandı, 1418 ve 2968 cm^{-1}'de alifatik C-H bandları gözlenmiştir. Aromatik halkanın =C-H bandı ise 3050 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

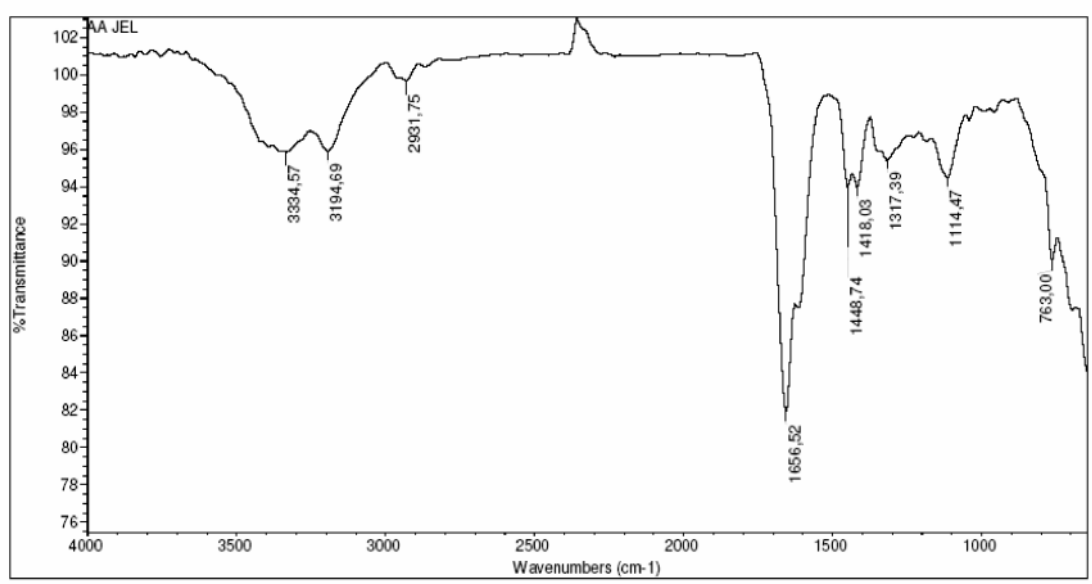


Şekil 4.8: Kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumu

4.1.6 Akrilamid jeli

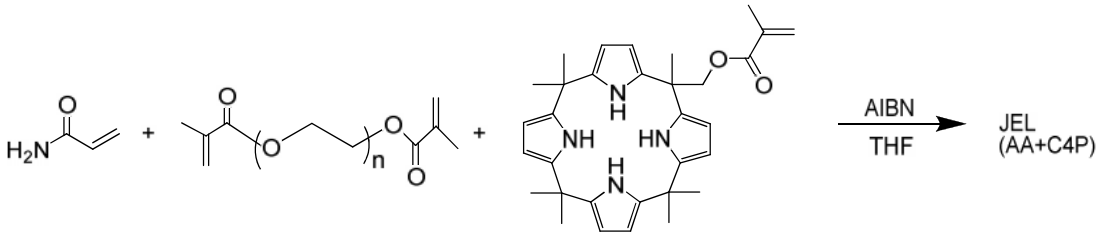


Akrilamid jelinin FTIR spektrumunda, 3334 ve 3194 cm^{-1}'de amid N-H bandı, 1656 cm^{-1}'de amid C=O bandı, 1317 cm^{-1}'de eter C-O bandı, 1114 cm^{-1}'de ester C-O bandı, 1418 ve 2931 cm^{-1}'de alifatik C-H bandları gözlenmiştir.

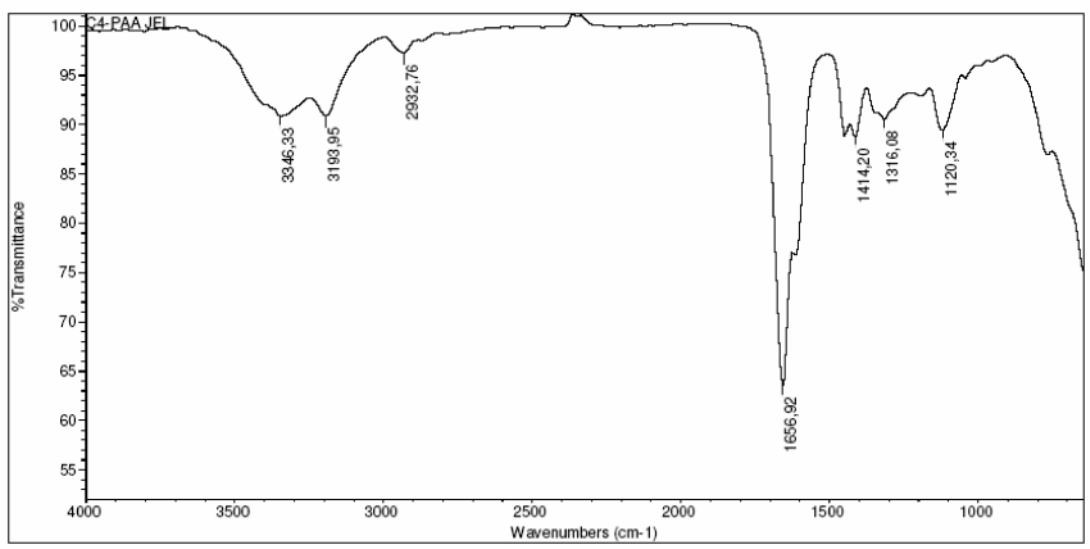


Şekil 4.9: Akrilamid jelinin FTIR spektrumu

4.1.7 Akrilamid-kaliks[4]pirol jeli

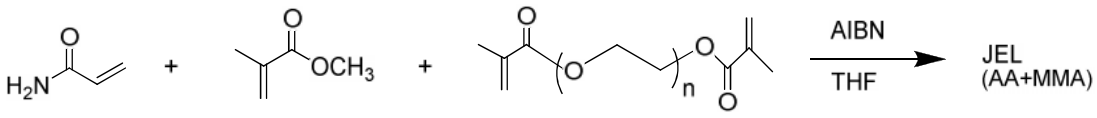


Akrilamid-kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumunda,3346 ve 3193 cm^{-1}'de amid ve piro N-H bandları, 1656 cm^{-1}'de amidin C=O bandı, 1316 cm^{-1}'de eterin C-O bandı, 1120 cm^{-1}'de esterin C-O bandı, 1414 ve 2932 cm^{-1}'de alifatik C-H bandları gözlenmiştir.

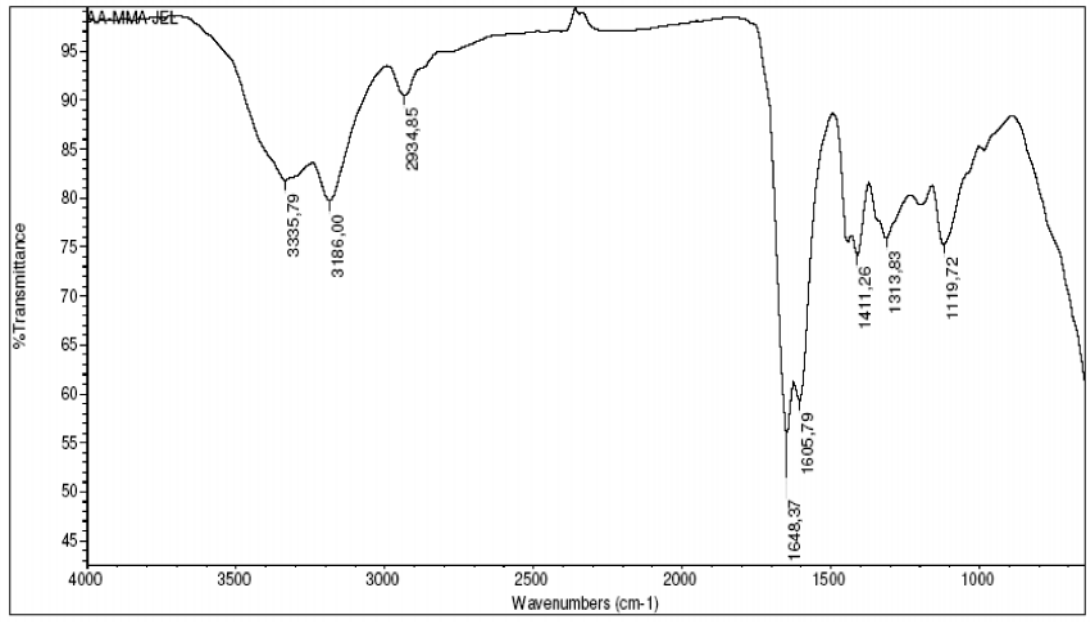


Şekil 4.10: Akrilamid- kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumu

4.1.8 Akrilamid-metilmetakrilat jeli

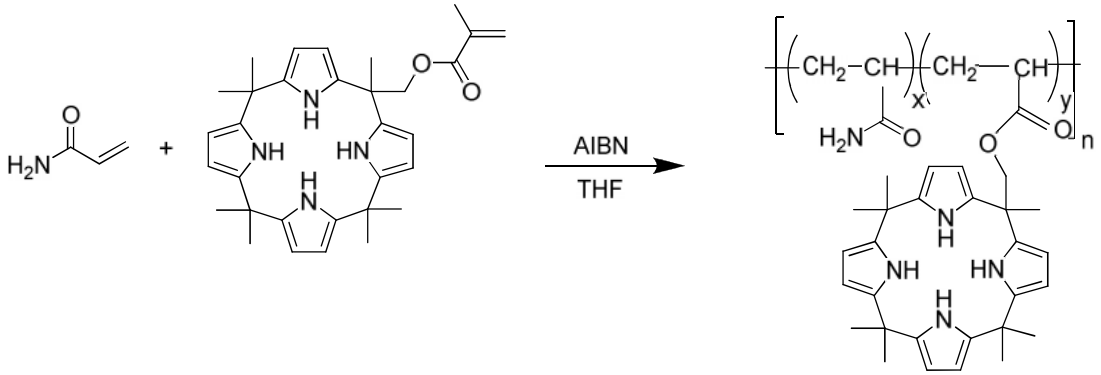


Akrilamid-metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumunda, 3345 ve 3186 cm^{-1}'de amidin N-H bandı, 1648 cm^{-1}'de amidin C=O bandı, 1119 cm^{-1}'de esterin C-O bandı, 1313 cm^{-1}'de eterin C-O bandı, 1411 ve 2934 cm^{-1}'de alifatik C-H bandları gözlenmiştir.

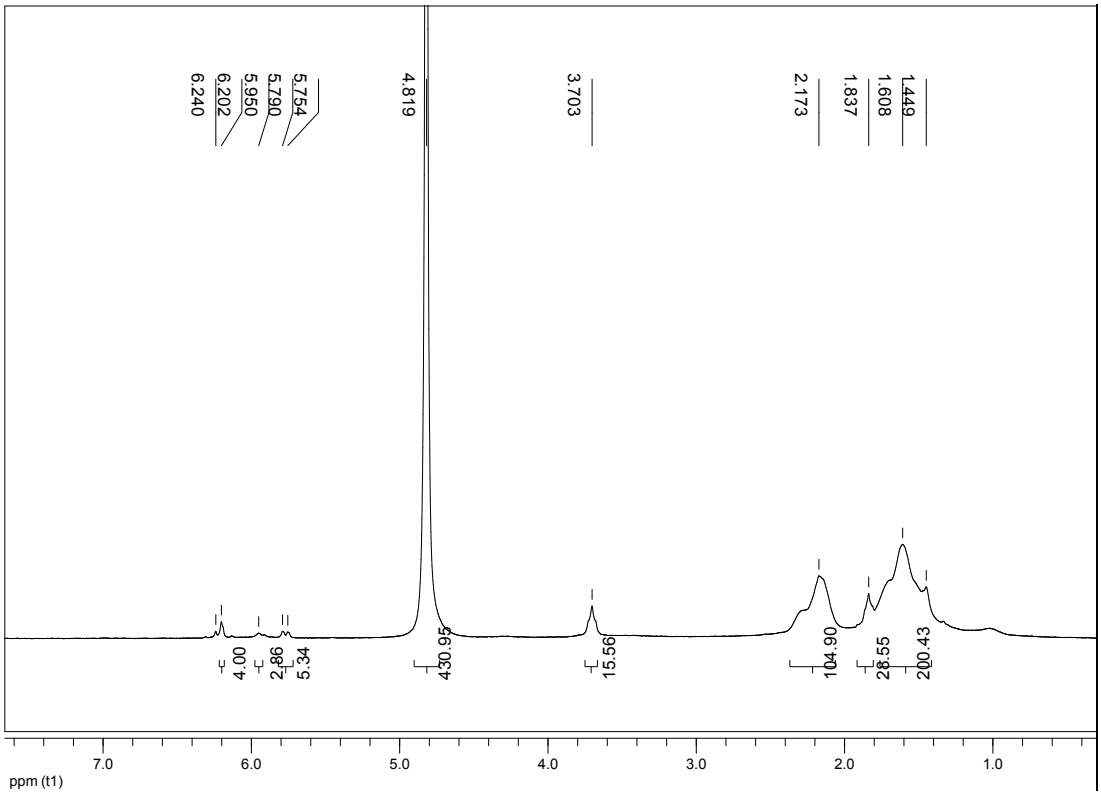


Şekil 4.11: Akrilamid-metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumu

4.1.9 Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimeri

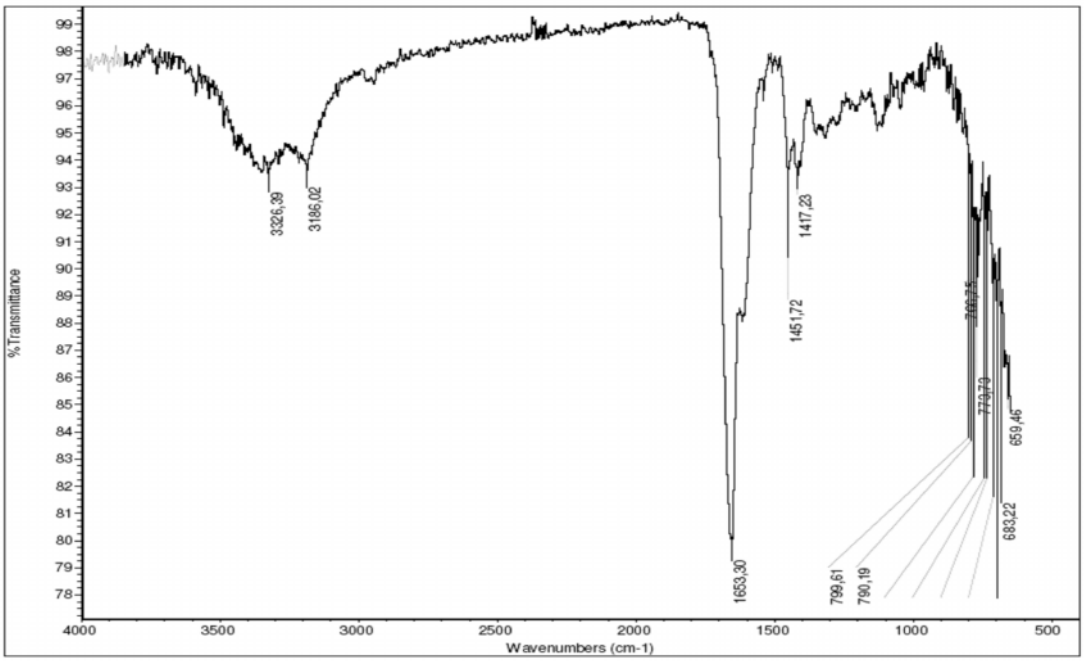


Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimerinin ^{1}H NMR (500 MHz, D_2O) spektrumunda, δ=1.44 ppm(m, polimerik CH_2), δ=2.17 ppm(m, polimerik CH), δ=5.77-6.24 ppm arasında pirol CH pikleri gözlenmektedir. Amid ve pirol NH pikleri döteryum ile yer değiştirdiği için gözlenmmeiştir.



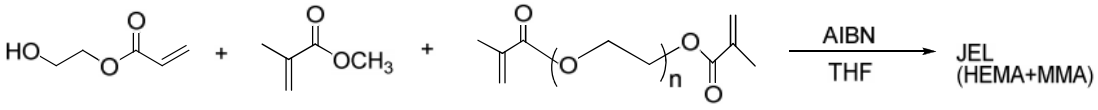
Şekil 4.12: Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimerinin ^{1}H'NMR spektrumu

Akrilamid-kaliks[4]pirol polimerinin FTIR spektrumunda, 3326 ve 3186 cm^{-1}'de amid ve pirolün N-H bandları, 1653 cm^{-1}'de amidin C=O bandı, 1451 cm^{-1}'de aromatik halkanın C=C bandı, 1100 cm^{-1} civarında esterin C-O bandı, 1417 cm^{-1}'de alifatik C-H bandı gözlenmiştir.

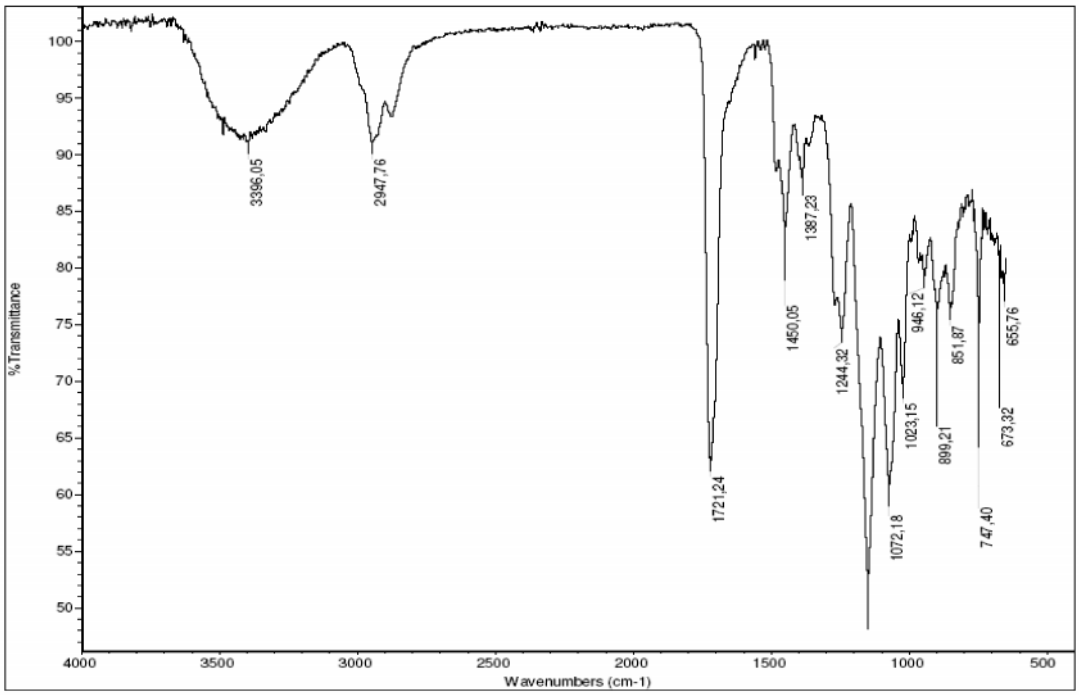


Şekil 4.13: Akrilamid-kaliks[4]pirol kopolimerinin FTIR spektrumu

4.1.10 Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jeli

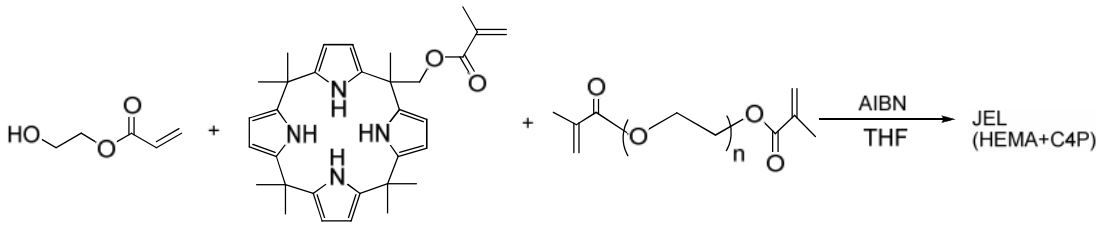


Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumunda, 3396 cm^{-1}'de alkolün O-H bandı, 1244 cm^{-1}'de alkolün C-O bandı, 1721 cm^{-1}'de esterin C=O bandı, 1100 cm^{-1} civarında esterin C-O bandı, 1387 cm^{-1}'de eterin C-O bandı, 1450 ve 2947 cm^{-1}'de ise alifatik C-H bandları gözlenmiştir.

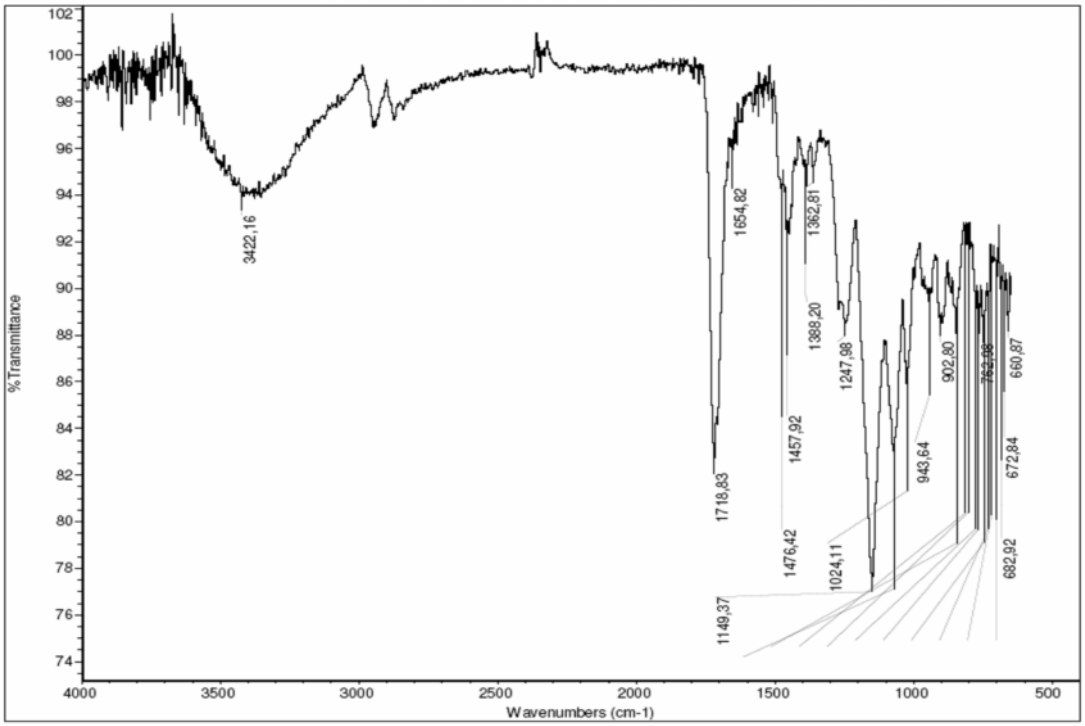


Şekil 4.14: Hidroksietilmetakrilat-metilmetakrilat jelinin FTIR spektrumu

4.1.11 Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jeli



Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumunda, 3422 cm^{-1}'de alkolün O-H bandı, 1247 cm^{-1}'de alkolün C-O bandı, 1718 cm^{-1}'de esterin C=O bandı, 1149 cm^{-1}'de esterin C-O bandı, 1457 cm^{-1}'de aromatik halkanın C=C bandı, 1362 cm^{-1}'de eterin C-O bandı, 1388 ve 2900 cm^{-1} civarında ise alifatik C-H bandları gözlenmiştir.



Şekil 4.15: Hidroksietilmetakrilat-kaliks[4]pirol jelinin FTIR spektrumu

4.2 Ekstraksiyonlar

Çizelge 4.1: Ekstraksiyon için kullanılacak jel miktarları

AA-C4P	n (mmol)	m (mg) (1199 mg)	Ağırlıkça %	m (mg) (40 mg)	n (mmol)
C4P	0,585	300	25	10	0,0195
AA	9,07	790	66	26,4	0,37
PEGDMA	0,199	109	9	3,6	0,0065

AA-MMA	n (mmol)	m (mg) (958 mg)	Ağırlıkça %	m (mg) (32 mg)	n (mmol)
MMA	0,585	59	6	2	0,0195
AA	9,07	790	82	26,4	0,37
PEGDMA	0,199	109	11	3,6	0,0065

- Akrilamid jelinin miktarı ise AA+C4P ve AA+MMA jellerinin toplam molü kadar olacak şekilde alındı. Yani,

0,0195 + 0,37 = 0,39 mmol

MW = 71,08 g/mol

m = 71,08 g/mol x 0,39 mmol = 27,7 mg

4.2.1 KCl ekstraksiyonu

5 mL'de 150 µmol olacak şekilde hazırlandı.

MW = 74,55 g/mol

m = 74,55 g/mol x 0,15 mmol = 11,2 mg

5 mL 11,2 mg

1000 mL → x x = 2240 mg Yani, 2240 ppm olmalıdır.

Stok çözelti : 50 mL 3000 ppm olacak şekilde hazırlandı.

1000 mL 3000 mg

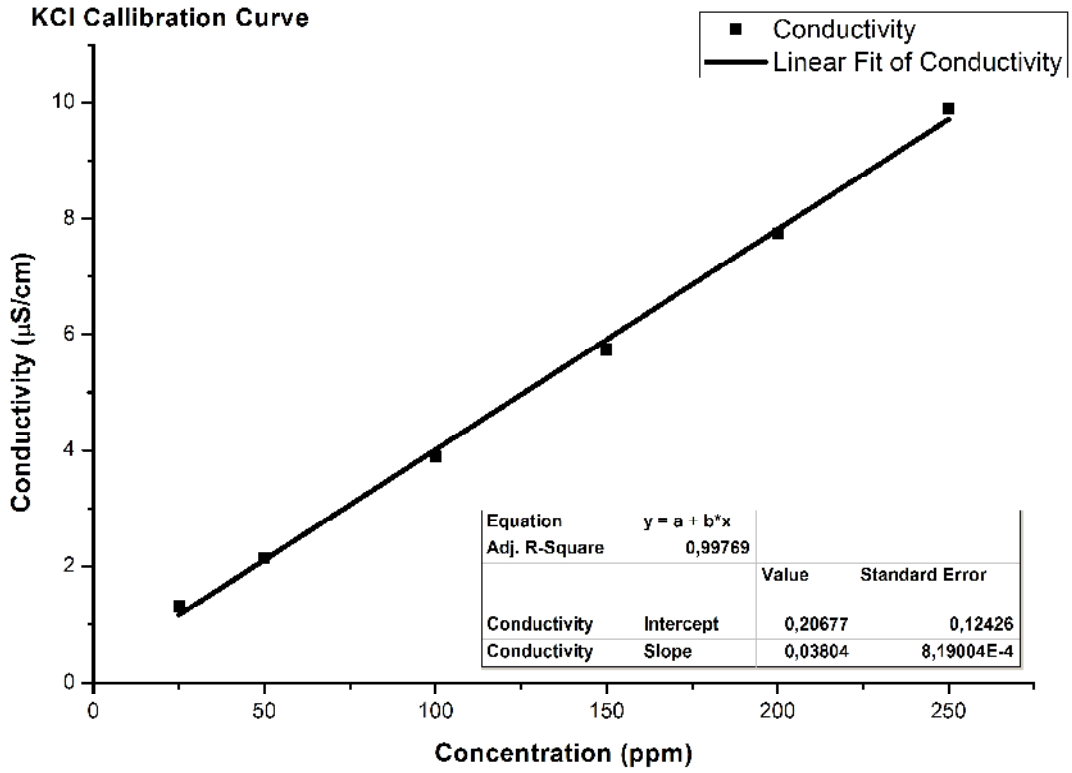
50 ml → x x = 150 mg KCl

AA+C4P, AA+MMA ve AA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 2240 ppm'lik ekstraksiyon çözeltilerinden 5'er mL eklenerek bir gece karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda santrifüj ile çöktürülen jellerin çözelitlerinden 3'er mL alınıp 25 mL'ye seyreltildi ve iletkenlik ölçümü yapıldı. (Oluşan çözeltilerin konsantrasyonu 268,8 ppm oldu).

Standart çözeltiler : Stok çözeltiden 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 mL alınıp 25 mL'ye seyreltilerek hazırlandı.

Çizelge 4.2: KCl için standart eğrisi değerleri

Konsantrasyon(ppm)	İletkenlik (µS/cm)
60	2,55
120	4,99
240	9,28
360	13,99
480	18,52
600	22,9



Şekil 4.16: KCl'nin standart eğrisi

Standart çözeltilerin iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen standart eğrisinin denklemi;

y = 0,0377x + 0,355 y: iletkenlik (µS/cm)

x: konsantrasyon (ppm)

Ekstraksiyon çözeltilerinin iletkenlik ölçümlerinden alınan sonuçlar ise;

AA = 9,67 µS/cm

AA+MMA = 9,41 µS/cm

AA+C4P = 9,28 µS/cm

olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, standart eğrisi denklemine yerleştirilip gerekli hesaplamalar yapılmış ve jellerin tuttukları anyon miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.3: Tutulan KCl miktarları

	n (mmol)	Başlangıç KCl (μmol)	İletkenlik (μS/cm)	Kalan KCl (μmol)	Tutulan KCl (μmol)
AA	0,39 (AA)	135	9,67	138	0
AA-MMA	0,0195 (MMA)	134	9,41	134	0
AA-C4P	0,0195 (C4P)	124	9,28	132	0

4.2.2 KF ekstraksiyonu

5 mL'de 150 μmol olacak şekilde hazırlandı.

MW = 58,10 g/mol

m = 58,10 g/mol x 0,15 mmol = 8,715 mg

5 mL 8,715 mg

1000 mL → x x = 1743 mg. Yani, 1743 ppm olmalıdır.

Stok çözelti : 50 mL 3000 ppm olacak şekilde hazırlandı.

1000 mL 3000 mg

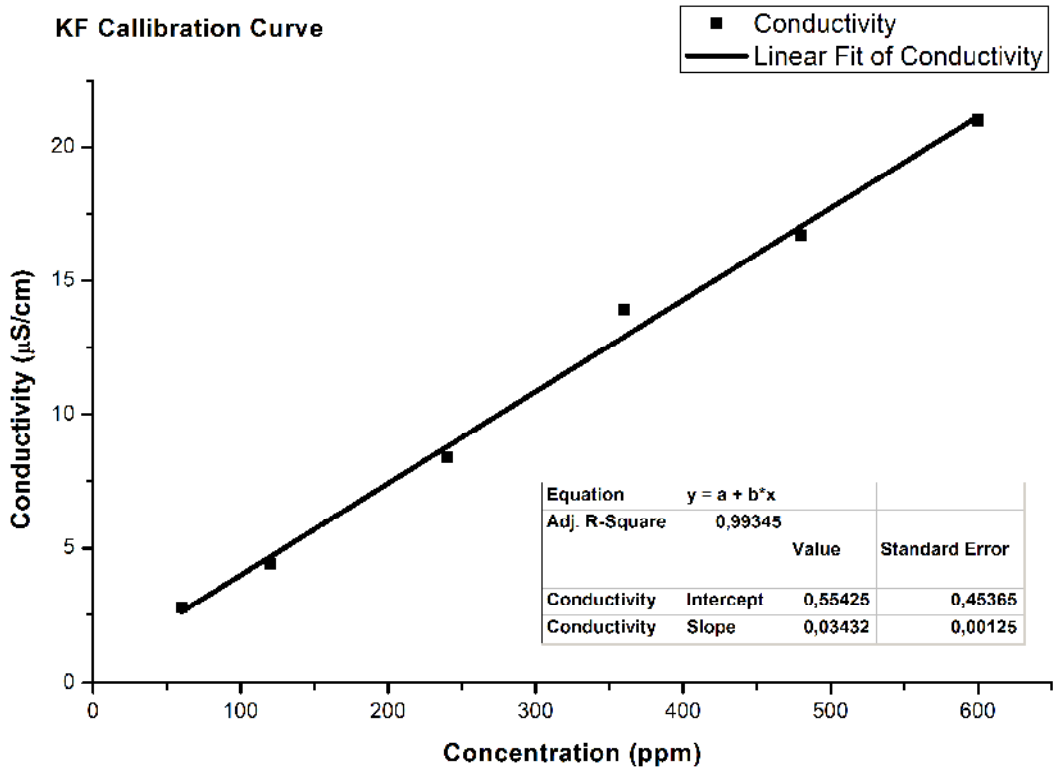
50 ml → x x = 150 mg KF

AA+C4P, AA+MMA ve AA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 1743 ppm'lik ekstraksiyon çözeltilerinden 5'er mL eklenerek bir gece karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda santrifüj ile çöktürülen jellerin çözelitlerinden 3'er mL alınıp 25 mL'ye seyreltildi ve iletkenlik ölçümü yapıldı. (Oluşan çözeltilerin konsantrasyonu 209 ppm oldu).

Standart çözeltiler : Stok çözeltiden 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 mL alınıp 25 mL'ye seyreltilerek hazırlandı.

Çizelge 4.4: KF için standart eğrisi değerleri

Konsantrasyon(ppm)	İletkenlik (μS/cm)
60	2,76
120	4,39
240	8,39
360	13,9
480	16,72
600	21



Şekil 4.17: KF'nin standart eğrisi

Standart çözeltilerin iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen standart eğrisinin denklemi;

y = 0,0343x + 0,5542 y: iletkenlik (µS/cm)

x: konsantrasyon (ppm)

Ekstraksiyon çözeltilerinin iletkenlik ölçümlerinden alınan sonuçlar ise;

AA = 6,77 µS/cm

AA+MMA = 6,34 µS/cm

AA+C4P = 6,25 µS/cm

olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, standart eğrisi denklemine yerleştirilip gerekli hesaplamalar yapılmış ve jellerin tuttukları anyon miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.5: Tutulan KF miktarları

	n (mmol)	Başlangıç KF (μmol)	İletkenlik (μS/cm)	Kalan KF (μmol)	Tutulan KF (μmol)
AA	0,39 (AA)	135	6,77	130	5
AA-MMA	0,0195 (MMA)	134	6,34	121	13
AA-C4P	0,0195 (C4P)	124	6,25	119	5

4.2.3 TBACl ekstraksiyonu

Molce C4P (MMA) ‘ nin 10 katı tuz olacak şekilde hazırlandı.

MW = 277,92 g/mol

0,0195 mmol C4P (MMA) olduğu için 0,195 mmol tuz kullanıldı. (5 mL’de)

Stok çözelti :

5 mL 0,195 mmol

50 mL → x x = 1,95 mmol

m = 1,95 mmol x 277,92 g/mol = 0,5 g TBACl

50 mL 500 mg

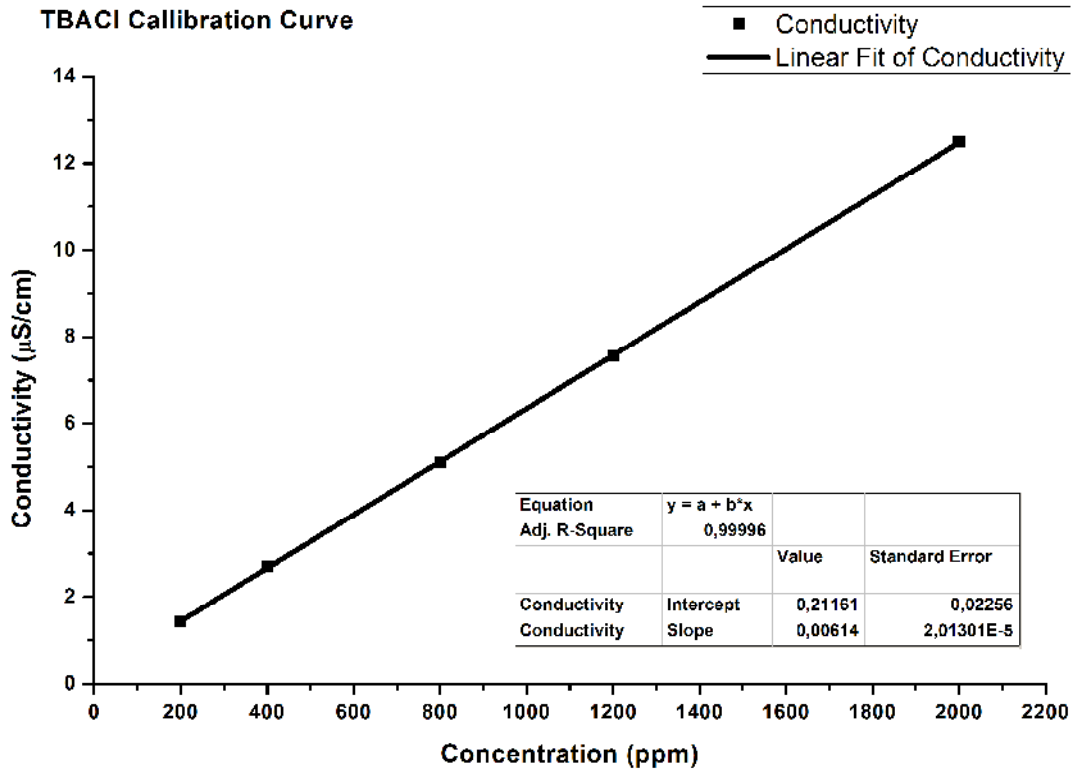
1000 mL → x x = 10000 ppm olmalıdır.

AA+C4P, AA+MMA ve AA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 10000 ppm’lik ekstraksiyon çözeltilerinden 5’er mL eklenerek bir gece karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda santrifüj ile çöktürülen jellerin çözelitlerinden 2’şer mL alınıp 25 mL’ye seyreltildi ve iletkenlik ölçümü yapıldı. (Oluşan çözeltilerin konsantrasyonu 800 ppm oldu).

Standart çözeltiler : Stok çözeltiden 0,5, 1, 2, 3, 5 mL alınıp 25 mL’ye seyreltilerek hazırlandı.

Çizelge 4.6: TBACl için standart eğrisi değerleri

Konsantrasyon(ppm)	İletkenlik (µS/cm)
200	1,433
400	2,70
800	5,1
1200	7,55
2000	12,50



Şekil 4.18: TBACl'nin standart eğrisi

Standart çözeltilerin iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen standart eğrisinin denklemi;

y = 0,0061x + 0,2116 y: iletkenlik (µS/cm)

x: konsantrasyon (ppm)

Ekstraksiyon çözeltilerinin iletkenlik ölçümlerinden alınan sonuçlar ise;

AA = 4,70 µS/cm

AA+MMA = 4,45 µS/cm

AA+C4P = 3,95 µS/cm

olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, standart eğrisi denklemine yerleştirilip gerekli hesaplamalar yapılmış ve jellerin tuttukları anyon miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.7: Tutulan TBACl miktarları

	n (mmol)	Başlangıç TBACl (μmol)	İletkenlik (μS/cm)	Kalan TBACl (μmol)	Tutulan TBACl (μmol)
AA	0,39 (AA)	162	4,70	166	0
AA-MMA	0,0195 (MMA)	161	4,45	156	6
AA-C4P	0,0195 (C4P)	149	3,95	138	11

4.2.4 TBAF ekstraksiyonu

Molce C4P (MMA) ‘ nin 10 katı tuz olacak şekilde hazırlandı.

MW = 261,46 g/mol

0,0195 mmol C4P (MMA) olduğu için 0,195 mmol tuz kullanıldı. (5 mL’de)

Stok çözelti :

5 mL 0,195 mmol

50 mL → x x = 1,95 mmol

m = 1,95 mmol x 261,46 g/mol = 0,5 g TBAF

50 mL 500 mg

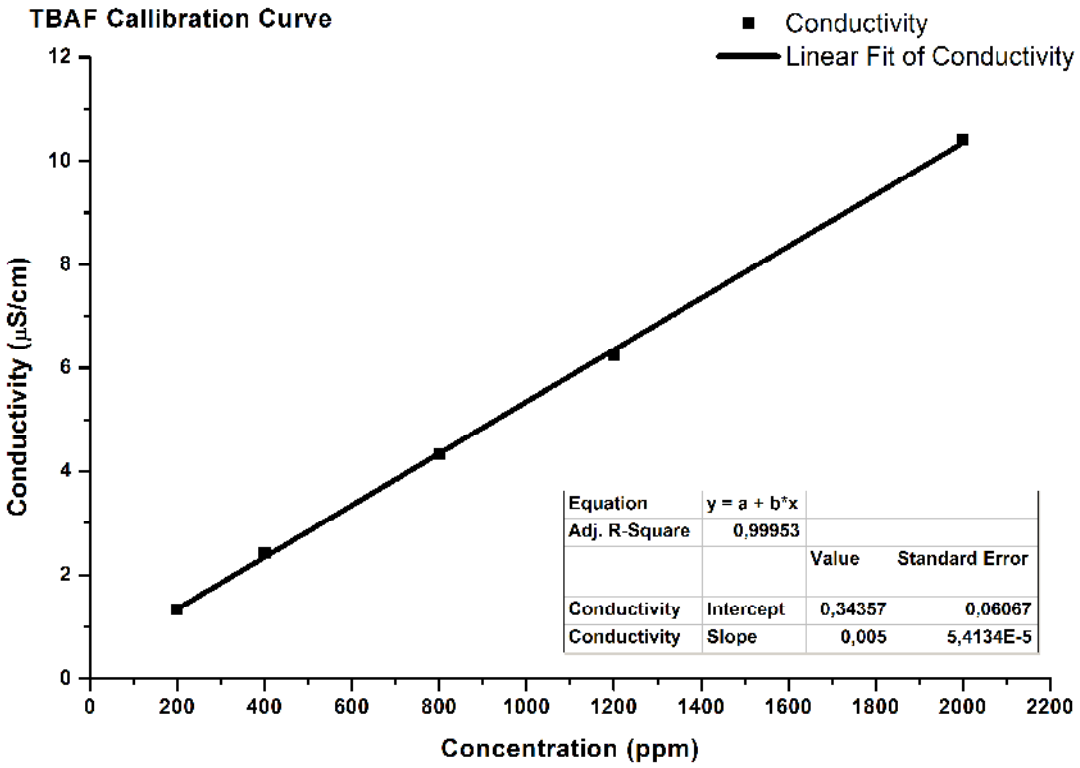
1000 mL → x x = 10000 ppm olmalıdır.

AA+C4P, AA+MMA ve AA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 10000 ppm’lik ekstraksiyon çözeltilerinden 5’er mL eklenerek bir gece karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda santrifüj ile çöktürülen jellerin çözelitlerinden 2’şer mL alınıp 25 mL’ye seyreltildi ve iletkenlik ölçümü yapıldı. (Oluşan çözeltilerin konsantrasyonu 800 ppm oldu).

Standart çözeltiler : Stok çözeltiden 0,5, 1, 2, 3, 5 mL alınıp 25 mL’ye seyreltilerek hazırlandı.

Çizelge 4.8: TBAF için standart eğrisi değerleri

Konsantrasyon(ppm)	İletkenlik (µS/cm)
200	1,326
400	2,42
800	4,34
1200	6,25
2000	10,40



Şekil 4.19: TBAF'nin standart eğrisi

Standart çözeltilerin iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen standart eğrisinin denklemi;

y = 0,005x + 0,3436 y: iletkenlik (µS/cm)

x: konsantrasyon (ppm)

Ekstraksiyon çözeltilerinin iletkenlik ölçümlerinden alınan sonuçlar ise;

AA = 3,88 µS/cm

AA+MMA = 3,83 µS/cm

AA+C4P = 3,45 µS/cm

olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, standart eğrisi denklemine yerleştirilip gerekli hesaplamalar yapılmış ve jellerin tuttukları anyon miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.9: Tutulan TBAF miktarları

	n (mmol)	Başlangıç TBAF (μmol)	İletkenlik (μS/cm)	Kalan TBAF (μmol)	Tutulan TBAF (μmol)
AA	0,39 (AA)	172	3,88	169	3
AA-MMA	0,0195 (MMA)	171	3,83	167	4
AA-C4P	0,0195 (C4P)	158	3,45	148	10

4.2.5 Na_2SO_4 ekstraksiyonu

5 mL'de 150 μmol olacak şekilde hazırlandı.

MW = 142,04 g/mol

m = 142,04 g/mol x 0,15 mmol = 21,3 mg

5 mL 21,3 mg

1000 mL → x x = 4260 mg Yani, 4260 ppm olmalıdır.

Stok çözelti : 50 mL 5000 ppm olacak şekilde hazırlandı.

1000 mL 5000 mg

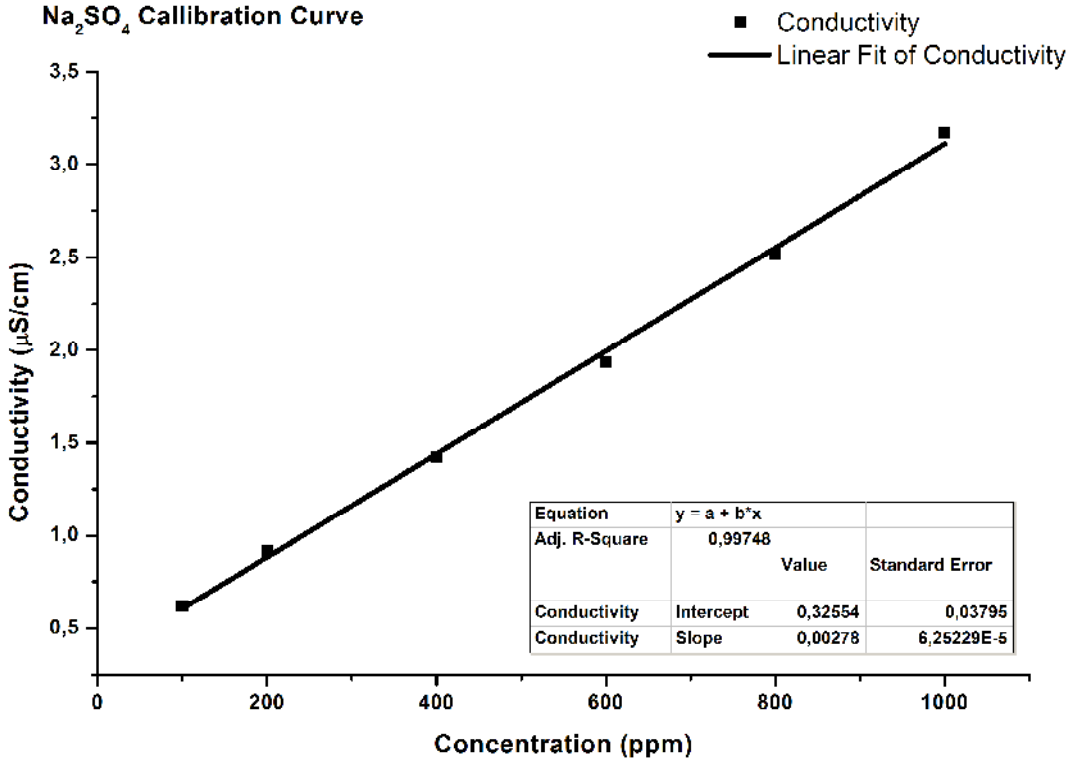
50 ml → x x = 250 mg Na_2SO_4

AA+C4P, AA+MMA ve AA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 4260 ppm'lik ekstraksiyon çözeltilerinden 5'er mL eklenerek bir gece karışmaya bırakıldı. Bir gece sonunda santrifüj ile çöktürülen jellerin çözelitlerinden 2'şer mL alınıp 25 mL'ye seyreltildi ve iletkenlik ölçümü yapıldı. (Oluşan çözeltilerin konsantrasyonu 340,8 ppm oldu).

Standart çözeltiler : Stok çözeltiden 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 mL alınıp 25 mL'ye seyreltilerek hazırlandı.

Çizelge 4.10: Na_2SO_4 için standart eğrisi değerleri

Konsantrasyon(ppm)	İletkenlik (µS/cm)
100	0,619
200	0,914
400	1,425
600	1,938
800	2,52
1000	3,17



Şekil 4.20: Na_2SO_4'ün standart eğrisi

Standart çözeltilerin iletkenlik ölçümü sonucunda elde edilen standart eğrisinin denklemi;

y = 0,0028x + 0,3255 y: iletkenlik (µS/cm)

x: konsantrasyon (ppm)

Ekstraksiyon çözeltilerinin iletkenlik ölçümlerinden alınan sonuçlar ise;

AA = 0,967 µS/cm

AA+MMA = 0,963 µS/cm

AA+C4P = 0,856 µS/cm

olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, standart eğrisi denklemine yerleştirilip gerekli hesaplamalar yapılmış ve jellerin tuttukları anyon miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.11: Tutulan Na_2SO_4 miktarları

	n (mmol)	Başlangıç Na_2SO_4 (µmol)	İletkenlik (µS/cm)	Kalan Na_2SO_4 (µmol)	Tutulan Na_2SO_4 (µmol)
AA	0,39 (AA)	135	0,967	101	34
AA-MMA	0,0195 (MMA)	134	0,963	100	34
AA-C4P	0,0195 (C4P)	124	0,856	84	40

4.2.6 Boya (Azure A) ekstraksiyonu

25 mL'de 25,5 µM olacak şekilde hazırlandı.

MW = 305,83 g/mol

Stok çözelti : 25 mg boya alındı ve 50 mL'ye seyreltildi.

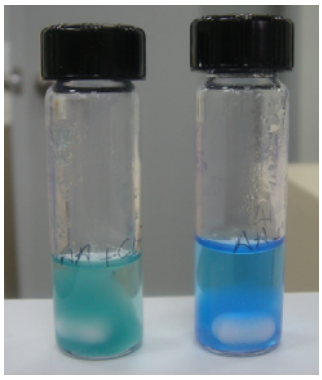
n = 25 mg / 305,83 g/mol = 0,08 mmol

M = n / V = 0,08 mmol / 0,05 L = 1,6 mM = 1600 µM

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \rightarrow 1600\ \mu M \times V_2 = 25{,}5\ \mu M \times 25\ mL$

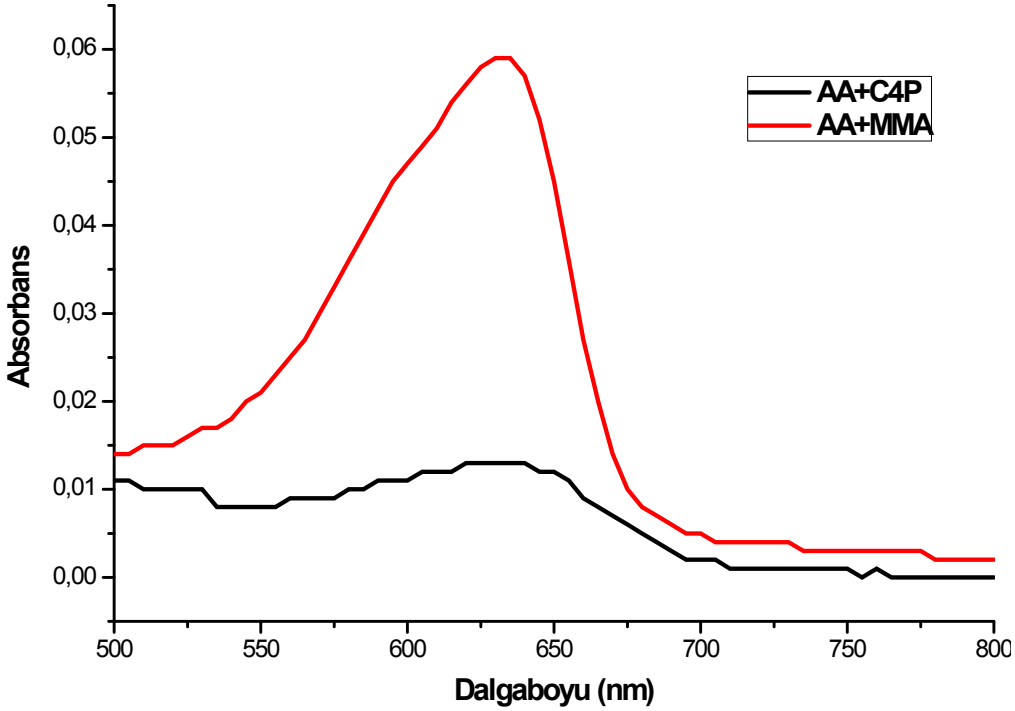
$V_2 = 0{,}398\ mL = 398\ \mu L$

AA+C4P ve AA+MMA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 25,5 µM'lık ekstraksiyon çözeltilerinden 5'er mL eklenerek bir saat karışmaya bırakıldı. Bir saat sonunda dolaba konup bir gece bekletildi.

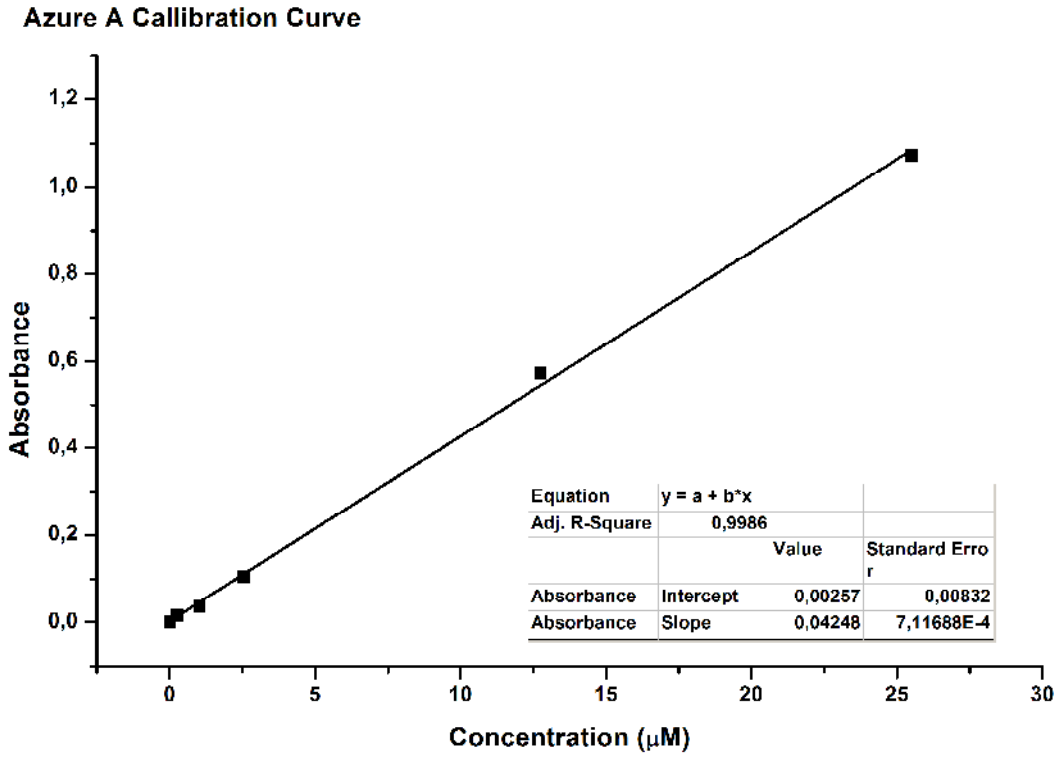


Şekil 4.21: Jellerin Azure-A'yı tuttuktan sonraki renk değişimleri (Yeşil:AA-C4P , Mavi:AA-MMA)

Ertesi gün santrifüj ile çöktürülen jellerin çözelitlerinden 1'er mL alınıp 10 mL'ye seyreltildi ve UV ölçümü yapıldı. (630 nm)



Şekil 4.22: Azure-A'nın UV grafiği



Şekil 4.23: Azure-A'nın standart eğrisi

Standart çözeltilerin UV ölçümü sonucunda elde edilen standart eğrisinin denklemi;

$y = 0,04248x + 0,00257$ y: absorbans

x: konsantrasyon

Ekstraksiyon çözeltilerinin UV ölçümlerinden alınan sonuçlar ise;

AA+MMA = 0,059

AA+C4P = 0,016

olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, standart eğrisi denklemine yerleştirilip gerekli hesaplamalar yapılmış ve jellerin tuttukları anyon miktarları bulunmuştur.

Çizelge 4.12: Tutulan Azure-A miktarları

	n (mmol)	Başlangıç Boya (μmol)	Absorbans (630 nm)	Kalan Boya (μmol)	Tutulan Boya (μmol)
AA-MMA	0,0195 (MMA)	0,1275	0,059	0,0665	0,061
AA-C4P	0,0195 (C4P)	0,1275	0,016	0,016	0,1115

4.2.7 Azure-A ile Na_2SO_4 değişimi

25 mL'de 25,5 μM olacak şekilde hazırlandı.

MW = 305,83 g/mol

Stok çözelti : 25 mg boya alındı ve 50 mL'ye seyreltildi.

n = 25 mg / 305,83 g/mol = 0,08 mmol

M = n / V = 0,08 mmol / 0,05 L = 1,6 mM = 1600 μM

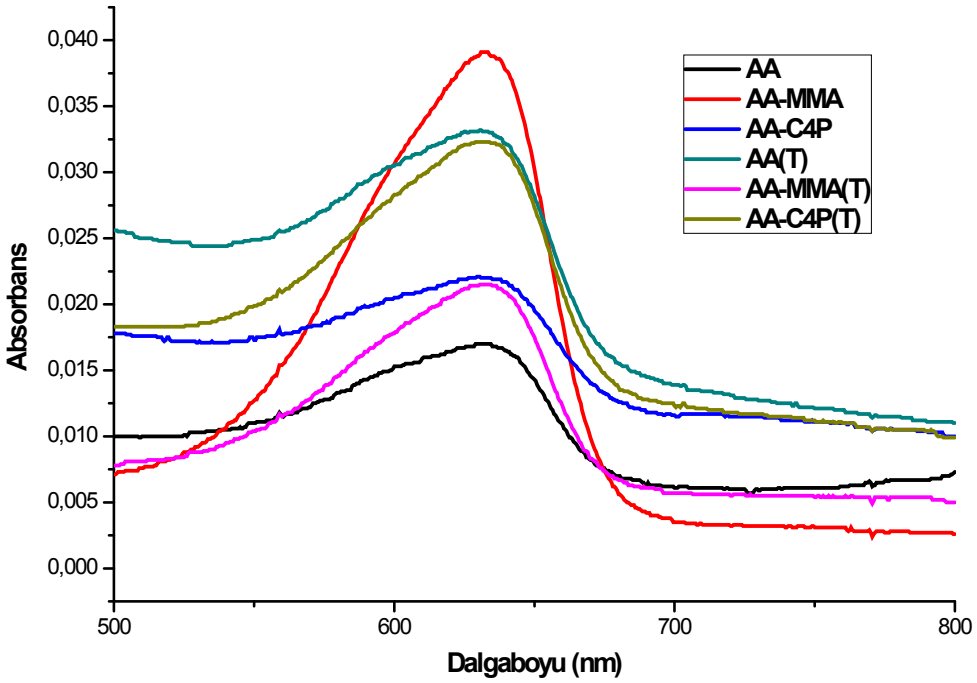
$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \rightarrow 1600\ \mu M \times V_2 = 25,5\ \mu M \times 25\ mL$

$V_2 = 0,398\ mL = 398\ \mu L$

AA+C4P ve AA+MMA jellerinden uygun miktarlarda alınıp 25,5 μM'lık ekstraksiyon çözeltilerinden 5'er mL eklenerek bir saat karışmaya bırakıldı. Bir saat sonunda santrifüj yapıldı ve çözeltiler ayrıldı. Ayrılan çözeltilerden 1'er mL alınıp 10 mL'ye seyreltildi. UV ölçümü yapıldı.

Boyayı tutmuş olan jellerin üzerine daha önce kullanılan konsantrasyonda (4260 ppm) Na_2SO_4 çözeltisinden 5'er mL eklenip bir gece karışmaya bırakıldı. Bir günün

sonunda santrifüj işlemi sonrasında çözeltilerden 1'er mL alınıp 10 mL'ye seyreltildi. UV ölçümü yapıldı.



Şekil 4.24: İyon değişiminin UV grafiği

Çizelge 4.13: Tutulan boya miktarları

	n (mmol)	Başlangıç Boya (µmol)	Absorbans (630 nm)	Kalan Boya (µmol)	Tutulan Boya (µmol)
AA	0,39 (AA)	0,1275	0,017	0,0175	0,11
AA-MMA	0,0195 (MMA)	0,1275	0,0388	0,0425	0,085
AA-C4P	0,0195 (C4P)	0,1275	0,0221	0,0275	0,10

Çizelge 4.14: Bırakılan boya miktarları

	n (mmol)	Jeldeki Boya (µmol)	Eklenen Na_2SO_4 (µmol)	Absorbans (630 nm)	Bırakılan Boya (µmol)
AA (Na_2SO_4)	0,39 (AA)	0,11	150	0,0331	0,036
AA-MMA (Na_2SO_4)	0,0195 (MMA)	0,085	150	0,0214	0,022
AA-C4P (Na_2SO_4)	0,0195 (C4P)	0,10	150	0,0323	0,035

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Suda şişen jeller sentezlenerek, yalnızca su fazında yapılan ekstraksiyon çalışmalarının sonucunda;

1. Kaliks[4]pirol içeren jelin, KCl tuzunun anyonunu ekstrakte edemediği gözlenmiştir.
2. Kaliks[4]pirol içeren jelin 19,5 μmol'ünün 5 μmol (%26) KF ekstrakte ettiği gözlenmiştir. Fakat aynı sonuç sadece akrilamid içeren jelle de elde edilmiştir.
3. Kaliks[4]pirol içeren jelin 19,5 μmol'ünün, sırasıyla 11 μmol (%56) ve 10 μmol (%51) TBACl ve TBAF ekstrakte ettiği gözlenmiştir. Aynı tuzlarla yapılan ekstraksiyonlarda, akrilamid ve metilmetakrilat içeren jeller, kalikspirol içeren jel kadar ekstraksiyon yapamamıştır.
4. Kaliks[4]pirol içeren jelin 19,5 μmol'ünün 40 μmol (%205) Na_2SO_4 ekstrakte ettiği gözlenmiş fakat yakın sonuçlar akrilamid ve metilmetakrilat içeren jellerle de elde edilmiştir.
5. Kaliks[4]pirol içeren jelin 19,5 μmol'ünün 0,11 μmol (%0,5) Azure-A boyası ekstrakte ettiği gözlenmiştir ve bu sonuç metilmetakrilat içeren jelle yapılan ekstraksiyonun yaklaşık 2 katıdır.
6. Son olarak Azure-A boyası ve Na_2SO_4 kullanılarak iyon yer değiştirme amaçlı ekstraksiyon uygulanmış ve kaliks[4]pirol içeren jelin, ortama Na_2SO_4 çözelitisi eklendiğinde, daha önceden tutmuş olduğu boyayı bırakıp sülfat anyonunu ekstrakte ettiği gözlenmiştir.

Bu çalışma, kaliks[4]pirol içeren jellerin sulu çözeltilerden direkt olarak çevreye zararlı tuzların giderilmesi işlemlerinde kullanılma potansiyeli olduğunu ve ayrıca, bazı iyonlara karşı seçici ekstraksiyonu gözlendiğinden, doğal su kaynaklarından istenilen tuzların seçici olarak eldesinde kullanılmaya yatkın olduğunu göztermiştir.

KAYNAKLAR

Aydogan, A., Coady, D.J., Kim, S.K., Akar, A., Bielawski, C.W., Marquez, M., Sessler, J.L., 2008. Poly(methyl methacrylate)s with Pendant Calixpyrroles and Crown Ethers: Polymeric Extractants for Potassium Halides, *Angew. Chem. Int. Ed*., 47, 9648 –9652.

Aydogan, A., Sessler, J.L., Akar, A., Lynch, V., 2008. Calix[4]pyrroles with Long Alkyl Chains: Synthesis, Characterization, and Anion Binding Studies, *Supramolecular Chemistry*, 20, 11-21.

Baeyer, A., 1872. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 5, 1094.

Baeyer, A., 1886. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 19, 2184.

Bates, G.W., Gale, P.A., Light, M.E., 2008. Interactions of Organic Halide and Nitrate Salts with meso-Octamethylcalix[4]pyrrole, *Supramolecular Chemistry*, 20, 23–28

Blas, J.R., Lopez-Bes, J.M., Marquez, M., Sessler, J.L., Luque, F.J., Orozco, M., 2007. Exploring the Dynamics of Calix[4]pyrrole: Effect of Solvent and Fluorine Substitution, *Chem. Eur. J.*, 13, 1108-1116.

Camiolo, S., Gale, P.A., 2000. Fluoride recognition in 'super-extended cavity' calix[4]pyrroles, *ChemComm*, 2000, 1129–1130.

Coman, V., Mureşan, L.M., Lozovanu, S., Sılaghı-Dumıtrescu, L., Popescu, I.C., 2008. Meso–tetraferrocenyl–tetramethyl calix[4]pyrrole modified graphite electrode with anion recognition properties, *Revue Roumaine de Chimie,* 53, 119–125.

Cuesta, L., Gross, D., Lynch, V.M., Ou, Z., Kajonkijya, W., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., Kadish, K.M., Sessler, J.L., 2007. Design and Synthesis of Polymetallic Complexes Based on *meso*-Calix[4]pyrrole: Platforms for Multielectron Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11696-11697.

Dusek, K., Patterson , D., 1968. Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation, *J. Polymer Sci.*, A-2, 6, 1206-1209.

Flory, P.J., 1942. Thermodinamics of high polimer solutions, *J. Chem. Phys*., 10, 51.

Flory, P.J., 1974. Introductory lecture, *Discuss Faraday Soc.*, 56, 7-8.

Gale, P.A., Anzenbacher Jr., P., Sessler, J.L., 2001. Calixpyrroles II, *Coord. Chem. Rew*., 222, 57–102.

Gale, P.A., Hursthouse, M.B., Light, M.E., Sessler, J.L., Warriner, C.N., Zimmerman, R.S., 2001. Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole: a new electrochemical sensor for anions involving CH anion hydrogen bonds, *Tetrahedron Letters*, 42, 6759–6762.

Gale, P.A., Sessler, J. L., Kral, V. & Lynch, V., 1996. *J. Am. Chem. Soc*. 118, 5140-5141. **Sessler, J.L., Andrievsky, A., Gale, P.A., Lynch, V.**, 1996. Anion Binding : Self-Assembly of Polypyrrolic Macrocycles, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 35, 2782-2785.

Gross, D.E., Schmidtchen, F.P., Antonius, W., Gale, P.A., Lynch, V.M., Sessler, J.L., 2008. Cooperative Binding of Calix[4]pyrrole–Anion Complexes and Alkylammonium Cations in Halogenated Solvents, *Chem. Eur. J.*, 14, 7822-7827.

Hermans, P.H., 1949. Colloid Science, *Elsevier*, Vol II, 483.

Hong, S., Yoo, J., Kim, S., Kim, J.S., Yoon, J., Lee, J., 2009. β-Vinyl substituted calix[4]pyrrole as a selective ratiometric sensor for cyanide anion, *Chem. Commun.*, 2009, 189–191.

Huggins, M.L., 1942. Some properties of solutions of long chain compounds, *J. Chem. Phys*., 46, 151-158

Kaledkowski, A., Trochimczuk, A.W., 2005. Novel chelating resins containing calix[4]pyrroles: Synthesis and sorptive properties, *Elsevier, Reactive and Functional Polymers,* 66, 740-746.

Kayaman, N., Okay, O., Baysal B.M., 1997. *Polym. Gels Networks*, 5, 167.

Kayaman, N., Okay, O., Baysal B.M., 1997. Swelling of poly(acrylamide) gels in aqueous solutions of ethylenglycol oligomers, *Polym. Gels Networks*, 5, 339.

Miyaji, H., Hong, S., Jeong, S., Yoon, D., Na, H., Hong, J., Ham, S., Sessler, J.L., Lee, C., 2007. A Binol-Strapped Calix[4]pyrrole as a Model Chirogenic Receptor for the Enantioselective Recognition of Carboxylate Anions, *Angew. Chem*., 119, 2560-2563.

Nielsen, K., Martı´n-Gomis, L., Sarova, G.H., Sanguinet, L., Gross, D.E., Ferna´ndez-La´ zaro, F., Stein, P.C., Levillain, E., Sessler, J.L., Guldi, D.M., Sastre-Santos, A., Jeppesen, J.O., 2008. Binding studies of tetrathiafulvalene-calix[4]pyrroles with electron-deficient guests, *Elsevier, Tetrahedron*, 64, 8449–8463.

Nishiyabu, R., Palacios, M.A., Dehaen, W., Anzenbacher, P., 2009. Synthesis, Structure, Anion Binding, and Sensing by Calix[4]pyrrole Isomers, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11496-11504.

Pichierri, F., 2002. Halide anion recognition by calix[4]pyrroles:a quantum chemical study, *Elsevier, Theochem*, 581, 117-127.

Pichierri, F., 2008. Effect of fluorine substitution in calix[4]pyrrole: A DFT study, *Elsevier, Theochem,* 870, 36–42.

Sessler, J.L., Anzenbacher, Jr., P., Jursikova, K., Miyaji, H., Genge, J.W., Tvermoes, N.A., Allen, W.E., Shiver, J.A., 1998. Fuctionalized calix[4]pyrroles, *Pure & Appl. Chem*., 70, 12, 2401-2408.

Sessler, J.L. Anzenbacher, Jr., P., Miyaji, H., Jursıikova, K., Bleasdale, E.R., Gale, P.A., 2000. Modified Calix[4]pyrroles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 3471-3478.

Sessler, J.L., Kral, V., Shishkanova, T.V., Gale, P.A., 2002. Cytosine substituted calix[4]pyrroles: Neutral receptors for 5_-guanosine monophosphate, *PNAS*, 99, 8, 4848-4853.

Solomons, G., 1996. Organic Chemistry, Sixth Edition, 952-962.

Szymanska, I., Radecka, H., Radecki, J., Gale, P.A., Warriner, C.N.,2006. Ferrocene-substituted calix[4]pyrrole modified carbon paste electrodes for anion detection in water, *Elsevier, Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 223–228.

Tanaka, T., 1981. Türkiye'deki bazı önemli genç tektonik olaylar, *Sci. Am.*, 244, 110.

Tanaka, T., Fillmore, D.J., 1979. Kinetics of swelling of gels, *J. Chem. Phys.*, 70, 1214-1218.

Yoon, D., Hwang, H., Lee, C., 2002. Synthesis of a Strapped Calix[4]pyrrole: Structure and Anion Binding Properties, *Angew. Chem.*, 114, Nr.10.

Yoo, J., Kim, M., Hong, S., Sessler, J.L., Lee, C., 2008. Selective Sensing of Anions With Calix[4]pyrrole Strapped With Chromogenic Dipyrolylquinoxalines*, J. Org. Chem.*

Wada, N., Yagi, Y., Inomata, H., 1993. Swelling behaviour of N-isopropylacrylamide-based amphoteric gels, *J. Ploymer Sci. Pol. Chem*, 31, 2647-2651.

Wintergerst, M.P., Levitskaia, T.G., Moyer, B.A., Sessler, J.L., Delmau, L.H., 2008. Calix[4]pyrrole: A New Ion-Pair Receptor As Demonstrated by Liquid-Liquid Extraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4129-4139.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Pelin EREN

Doğum Yeri ve Tarihi: Isparta – 11.06.1984

Adres: İnkılap Mah. Akçakoca Sok. Antrium Residence 3 Blok D: 27

Ümraniye / İstanbul

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi