



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESTER VE AMİT GRUPLARI TAŞIYAN NAFTALİMİT TÜREVLİ KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FUNDA GEZGÜÇ HOLMQUIST

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA Anabilim Dalını

Ağustos-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Funda GEZGÜÇ HOLMQUIST tarafından hazırlanan "ESTER VE AMİT GRUPLARI TAŞIYAN NAFTALİMİT TÜREVLİ KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması …/…/… tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Unvanı Adı SOYADI	……..
Danışman Unvanı Adı SOYADI	……..
Üye Unvanı Adı SOYADI	……..
Üye Unvanı Adı SOYADI	……..
Üye Unvanı Adı SOYADI	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 19201012 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ESTER VE AMİT GRUPLARI TAŞIYAN NAFTALİMİT TÜREVLİ KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Funda GEZGÜÇ HOLMQUIST

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

2020, 88 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Özlem ŞAHİN
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN

Bu çalışmada ester ve amit grupları taşıyan naftalimit türevli kaliks[4]aren bileşikleri sentezlendi. Başlangıç maddesi olarak 4-bromo-1,8-naftalikanhidrid (**1**) asetik asit içinde o-fenilendiamin (**2**) ile etkileştirilerek **3** numaralı bileşik sentezlendi. Elde edilen bileşik etilendiamin ile etkileştirilerek **4** numaralı bileşik elde edildi. Başlangıç maddesi olarak *p-ter*-bütil fenol kullanılarak sentezlenen *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**5**), metilbromasetat ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde etkileştirilerek diester türevine (**6**) dönüştürüldü. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin diester türevi, hekzametilentetraamin ve trifloroasetikasit ile etkileştirilerek diester dialdehit türevli kaliks[4]aren bileşiği (**7**) elde edildi. **7** numaralı bileşik **4** numaralı bileşik ile etkileştirilerek hedeflenen **8** numaralı bileşik elde edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, diester türevli kaliks[4]aren bileşiği 3-morfolin-1-propilamin ile etkileştirilerek amit türevine (**9**) dönüştürüldükten sonra hekzametilentetraamin ve trifloroasetikasit ile etkileştirilerek diamit dialdehit türevli kaliks[4]aren bileşiği (**10**) sentezlendi. Son basamakta bu bileşik **4** numaralı bileşik ile etkileştirilip **11** numaralı bileşik elde edildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ^{1}H-NMR) kullanılarak aydınlatıldı. Bu kaliks[4]aren türevlerinin bazı metal katyonlarına (Na^+, Li^+, Mg^{+2}, Ni^{+2}, Ba^{+2}, Cu^{+2}, Ca^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Hg^{+2}, Ag^+, Co^{+2}, Cd^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al^{+3}, Mn^{+2}) karşı floresans özellikleri metal perklorat tuzları ile etkileştirilerek UV-Vis., NMR ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak incelendi.

Anahtar Kelimeler: Amit, Ester, Floresans, Kaliks[4]aren, Naftalimit,

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF FLUORESCENCE PROPERTIES OF NAPHTHALIMIDE DERIVATIVE CALIX[4]ARENE CONTAINING ESTER AND AMIDE GROUPS

Funda GEZGÜÇ HOLMQUIST

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

2020, 88 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Assoc. Prof. Dr. Ezgi AKCEYLAN

In this study, naphthalimide derived calix[4]arene compounds carrying ester and amide groups were synthesized. Compound **3** was synthesized by reacting 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride **(1)** as the starting material in acetic acid with o-phenylenediamine **(2)**. The compound obtained was reacted with ethylenediamine to give compound 4. The *p-tert*-butyl[4]arene **(5)** synthesized using *p-tert*-butyl phenol as the starting material was converted to the diester derivative **(6)** by interacting with methylbromacetate in dry acetone in the presence of K_2CO_3. The diester derivative of *p-tert*-butylcalix [4]arene was reacted with hexamethylenetetraamine and trifluoroacetic acid to give diester dialdehyde-derived calix[4]arene compound **(7)**. Compound **7** was reacted with compound **4** to give the desired compound **8**.

In the second step of the study, diester-derived calix[4]arene compound was converted to the amide derivative **(9)** by reacting with 3-morpholine-1-propylamine, and then reacted with hexamethylenetetraamine and trifluoroacetic acid to obtain diamide dialdehyde-derived calix[4]arene compound **(10)**.

In the last step, this compound was reacted with compound **4** to give compound **11**. The structures of all synthesized compounds were identified using spectroscopic techniques (FTIR, ^{1}H NMR). The fluorescence properties of these calix[4]arene derivatives against some metal cations (Na^+, Li^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Co^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}) were examined by interacting with metal perchlorate salts using UV-Vis., NMR and fluorescence spectroscopic techniques.

Keywords: Amide, Calix[4]arene, Ester, Fluorescence, Naphthalimide,

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Özlem ŞAHİN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez çalışmamın her aşamasında bana destek olan, yardımlarını eksik etmeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim, saygı değer hocam Doç. Dr. Özlem ŞAHİN'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca; bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan tüm hocalarıma çok teşekkür ederim. Üniversitenin tüm imkanlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığına çok teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı BAP 19201012 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda katkılarından dolayı; Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN, Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN, Prof. Dr. Serkan ERDEMİR hocalarıma ve başta Muhammed EMECİ, Osamah S.M. MAJEED olmak üzere Ahmet ÖZDEMİR, Evin Ayşegül ŞİMŞİR'e ve tüm yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm desteklerinden dolayı anneme, babama, ablama ve eşime çok teşekkür ederim.

Ayrıca, görev yaptığım Selahaddin Eyyubi Anadolu Lisesi Müdürü Kadir ARGIN'a ve değerli öğretmen arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Funda GEZGÜÇ
HOLMQUIST

KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 1
1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi 1
1.1.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi 4
1.1.3. Kaliksarenlerin sentezi 5
1.1.4. Kaliksarenlerin ayrılması ve saflaştırılması 6
1.1.5. Kaliksaren sentezinin reaksiyon mekanizması 7
1.1.6. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması 9
1.1.6.1. Kaliksarenlerin "lower rim" kısmından fonksiyonlandırılması 9
1.1.6.1.1. Esterleşme 10
1.1.6.1.2. Eterleşme 11
1.1.6.2. Kaliksarenlerin "upper rim" kısmından fonksiyonlandırılması 13
1.1.7. Kaliksarenlerin fiziksel özellikleri 15
1.1.8. Kaliksarenlerin konformasyonları 17
1.1.9. Kaliksarenlerin kullanım alanları 18
1.2. Floresans 24
1.2.1. Lüminesanas 25
1.2.2. Floresansı etkileyen faktörler 30
1.2.3. İyon ve moleküllerin floresans moleküler sensörleri 31
1.2.4. Floresans sensörlerde bağlanma mekanizmaları 34

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **38**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **47**

3.1. Enstrümental Teknikler 47
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 47
3.2.1. 4-Bromo-7H-benzimidazo[2,1-a] benz[d,e] izokinolin-7-on (3) sentezi 50
3.2.2. 4 numaralı bileşiğin sentezi 50
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (5) sentezi 51
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (6) sentezi 51
3.2.5. 7 Numaralı bileşiğin sentezi 52

3.2.6. 8 Numaralı bileşiğin sentezi 53
3.2.7. 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi 53
3.2.8. 10 Numaralı Bileşiğin Sentezi 54
3.2.9. 11 Numaralı bileşiğin sentezi 55

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 56

4.1. Kaliksaren Bileşiklerinin Sentezi 56
4.2. Spektroskopik Ölçümler 68
4.2.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması 68
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması 68
4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri 68
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler 71
4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini 76

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 81

5.1. Sonuçlar 81
5.2. Öneriler 81

6. KAYNAKLAR 82

ÖZGEÇMİŞ 88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

E.N. Erime noktası
DCM Diklormetan
DMF Dimetil formamid
THF Tetrahidrofuran
NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMSO Dimetil sülfoksit
ITK İnce tabaka kromotografisi
IR İnfrared
UV-Vis Ultraviyole visible
Ter tersiyer

Simgeler

δ Kimyasal kayma degeri
mL Mililitre
nm Nanometre
λ Lamda

1. GİRİŞ

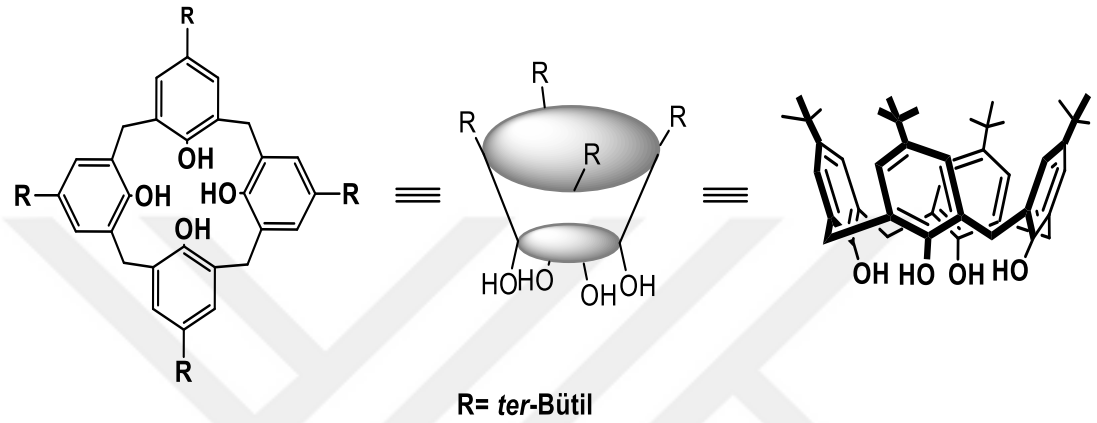
Kimya, bilimler arasındaki önemli konumundan dolayı sıklıkla "merkez bilim" olarak tanımlanır. Sentez ise, kimyanın pek çok yönü arasındaki merkezi pozisyonundan dolayı kimyanın "merkez konusu" olarak tanımlanabilir. Kaliksaren kimyası bu konuda, başlangıç maddelerinin hazırlanmasının ve sentezinin kolay olmasından dolayı sürekli gelişme gösteren bir alandır (Asfari ve ark., 2007). *p*-Alkilfenollerin formaldehit ile bazik reaksiyonunun siklik oligomerler oluşturması 1940'larda Zinke tarafından keşfedilmiştir (Zinke ve Ziegler, 1944). Bu sentezin önemi yaklaşık 30 yıl boyunca fark edilememiş ve üzerinde çalışılmamıştır (Cornforth ve ark., 1973). 1970'lerde Gutsche ve arkadaşları, iyi ve tekrarlanabilir verimlerde orijinal Zinke karışımını içeren üç ana siklik oligomerin her birinin sentezlenmesi için Zinke'nin sonuçlarını ve geliştirdiği metotları yeniden yorumlamışlardır. "Kaliksarenler" adının verildiği bu materyallerin tek adımda kolayca ulaşılabilir olması, sonraki keşifleri hızlandırmaya yardımcı olmuştur. Günümüzde kaliksaren kimyası; katyon, anyon ve molekül kompleksi oluşturma, iyon taşıma olayları, enzim modeli oluşturma ve çok çeşitli uygulamalar için sensörlerin yapımı gibi pek çok alanı içermektedir (Asfari ve ark., 2007).

1.1. Kaliksarenler

1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi

Kaliksaren kimyası; 19. yüzyılın sonlarına doğru Adolph Von Baeyer'in, fenol ile o zamanlar nadir bulunan bir bileşik olan formaldehitin bir karışımını ve kuvvetli bir asit kullanarak oluşturduğu bir reaksiyon ile başlamıştır. Baeyer'in bu reaksiyonla elde ettiği siyah, reçineli zift, o zamanlar mevcut analitik teknikler yetersiz olduğu için karakterize edilememiştir. Baeyer'in bu reaksiyonu bir süre unutulmuş ve diğer araştırmalarla meşgul olunmuş, ancak zamanı gelince 1905'te bu reaksiyon Baeyer'e Nobel ödülü kazandırmıştır. Fenol ile formaldehitin başarısızlığa uğramış olan reaksiyonu; Belçika'dan Amerika'ya gelen son göçmenlerden olan Leo Baekland'ın, Baeyer'in reçineli ziftini sert ve gevrek bir katıya dönüştürmesiyle, akademik araştırmaların konusu olmaya başlamıştır. Leo Baekland, bu ürüne "Bakalit" adını vermiş ve 1908 de bu üretiminin patentini almıştır (Baekland, 1908). Bu ürünle birlikte,

dünyada ilk plastik endüstrisi başlamış oldu. Bakalit üretimi sayısız akademik çalışmaya ilham kaynağı olmuştur. Bu çalışmalar arasında en önemlisi, 1940'ların başında Avusturya Graz'lı Alois Zinke tarafından yürütülmüştür. Zinke; yüksek kaynama noktalı çözücü olarak keten tohumu yağı, baz olarak sodyum hidroksit kullanarak, *p*-alkil bağlanmış fenol ile formaldehidin kondenzasyonunu gerçekleştirmiştir (Zinke ve Ziegler, 1944). Zinke, bu reaksiyonlarla; renksiz, çok yüksek erime noktalı katılar elde etmiştir (Vicens ve ark., 2007).



Şekil 1.1. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı çizimleri

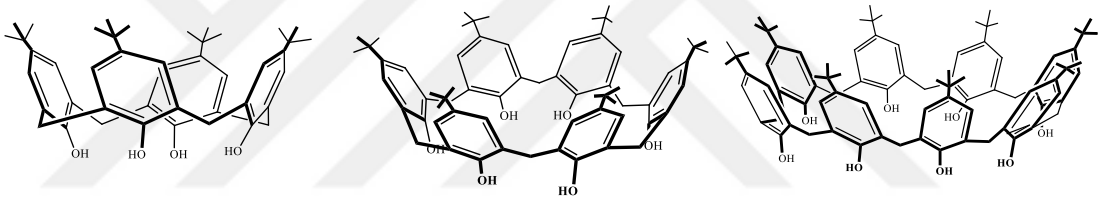
1944 yılında Alois Zinke ve Erich Ziegler (fenol-formaldehit projesi başladığı zamanlar Zinke'nin grubuna katıldı), *p-ter*-bütilfenol ve formaldehitten iki adımda elde edilen, bugün *p-ter*-bütilkaliks[4]aren olarak adlandırılan, bir siklik tetramerin yapısını sunmuşlardır. 1941 yılında bu bileşiğin sentezini zaten yapmışlardı, ancak yapısını belirleyememişlerdi. Fenolik reçinelerin endüstriyel üretiminde sadece fenolün kendisi değil aynı zamanda alkilfenoller ve bunların karışımları da kullanılmıştır. Zinke, model bileşik olarak *orto* ve *para* bağlanmış alkilfenoller kullanmıştır. Ayrıca 2- ve 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenolü, ilk reaksiyon adımını basitleştirmek ve molekülün aktif bölgesini bloklamak için kullanmıştır (Kappe, 1994).

Zinke ve ark; 1948, 1952 ve 1958 yıllarında, *p*-bağlanmış fenol ve formaldehitten elde edilen siklik oligomerlerle ilgili üç makale daha yayımlamıştır. Para sübstitüentler; *ter*-bütil yanında metil, fenil, benzil, siklohekzil, *ter*-pentil ve 1,1,3,3-tetrametilbütil grupları kullanılmıştır (Kappe, 1994).

1952 de daha ayrıntılı bir makalede John Cornforth, Zinke'nin tetramerlerinin ikisinin hazırlanışını tekrar ederken her durumda biri yüksek erime noktasına sahip iken diğeri düşük erime noktasına sahip ola bir çift bileşik elde etmiştir. X-ışını deneyleri

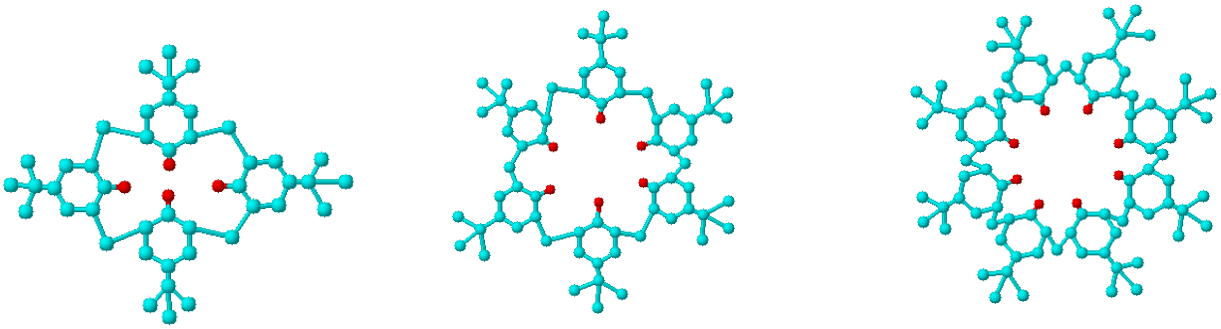
kesin sonuç vermediğinden Cornforth; fenolik çekirdeklerin, onları metilen gruplarına bağlayan bağların etrafında dönemediğini, bu nedenle diastereoizomerliğe neden olduğunu düşünmüştür (Kappe, 1994).

1981'de Gutsche, mükemmel bir prosedür olduğunu düşündüğü *p-ter*-kaliks[4]arenin hazırlanması için bir bildiri yayınlamıştır. 1986'da yalnızca başkalarının değil, aynı zamanda kendi laboratuvarlarındaki kişilerin de bu kusursuz prosedürü kopyalamakta zorluk çektiğini kabul etmek zorunda kalmıştır. İnce öğütülmüş öncü katı maddenin HCl çözeltisi ile nötralize edilmesi için verilen talimatın sıklıkla başarısızlıkla sonuçlandığını gözlemlemiştir. Gutsche, yıkama aşamalarını tamamen çıkarmayı ve sadece gerekli küçük miktarda NaOH'ı başlangıçta eklemeyi ve tek bir kabın içerisinde reaksiyonu yürütürken, belli aralıklarla suyu uzaklaştırmayı ve 250 ^{o}C de piroliz olması için difenileter eklemeyi düşünmüştür. Bu prosedür, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenin hazırlanışlarıyla birlikte "Organic Syntheses" dergisinde yayımlanmıştır (Kappe, 1994) (Gutsche ve ark., 1990).



p-ter-Bütilkaliks[4]aren *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren

Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin yapısı



p-ter-Bütilkaliks[4]aren *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren

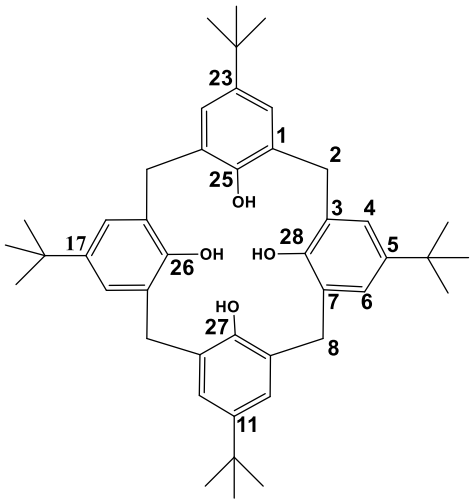
Şekil 1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin model yapıları

Ayrıca, ilerleyen yıllarda 9 dan 20 ye kadar aromatik halka bulunduran kaliksarenler de sentezlenmiştir (Stewart ve Gutsche, 1999; Şahin, 2011).

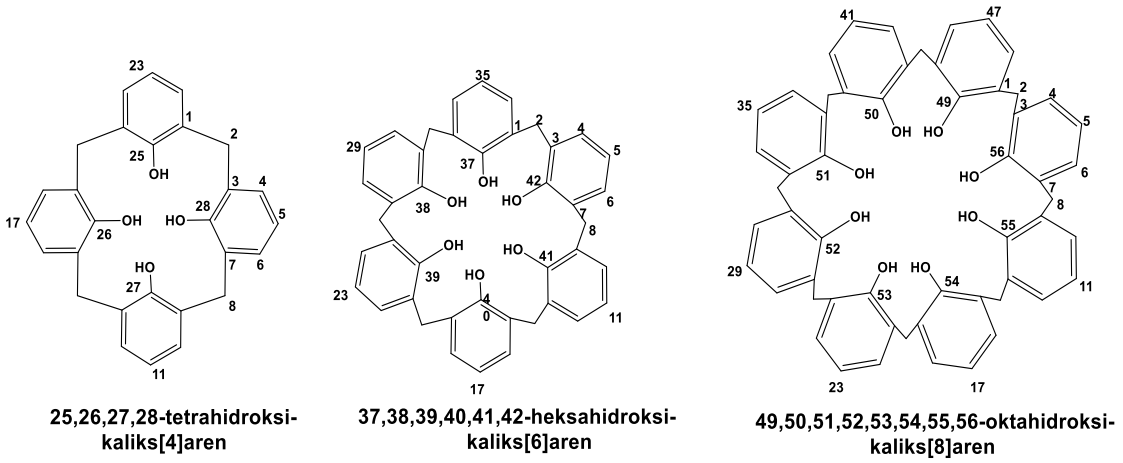
1.1.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi

Siklik tetramerler için daha basit bir isim olarak siklik tetramer ve bir kaliks krateri olarak bilinen yunan vazo arasında görsel bir ilişki kurularak "kaliksaren" adı kullanılmaya başlanmıştır. Şeklin belirtilmesi için ön ek olarak görev yapan "kaliks" ve aromatik yapı taşlarını belirtmek için "aren" son eki kullanılmıştır. Kaliksarenin boyutunu belirlemek için "kaliks" ile "aren" kelimeleri arasına bir sayı verilmiştir. Örneğin; *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren, *p-ter*-bütilkaliks[8]aren gibi (Vicens ve ark., 2007).

Kaliks[n]arenler iki şekilde isimlendirilebilir; ilki kısa isimlendirme olarak, fenole bağlı substitüentin adı ve fenol sayısının belirtilmesiyle yapılan isimlendirmedir. Örneğin; 4 üyeli *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, 6 üyeli *p-ter*-bütilkaliks[6]aren, 8 üyeli *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren gibi. İkincisi ise IUPAC adlandırma sistemine göre, benzen halkası üzerindeki sübstitüentlerden alfabetik sırada önde gelen sübstituente 1 rakamını vermek üzere sırayla numaralandırması ve substitüenlerin yerlerinin numaralarıyla söylenmesi ile yapılır. Örneğin; *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği, IUPAC adlandırma sistemine göre 5,11,17,23-tetra-*ter*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren şeklinde adlandırılmaktadır (Öztürk, 2011).



Şekil 1.4. 5,11,17,23-tetra-*ter*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arenin numaralandırılması

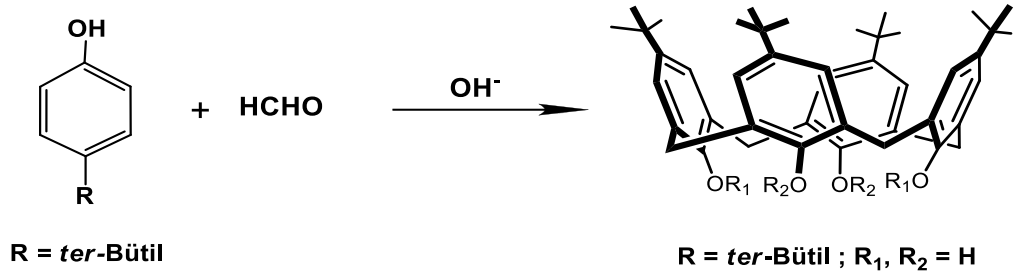


Şekil 1.5. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenin yapıları ve numaralandırılması

IUPAC sistemine göre kaliksarenlerin isimlendirilmesi kolay olmadığı için kısa isimlendirme şekli, Gutsche tarafından 1978 yılında IUPAC kongresinde teklif edilmiş ve kabul görmüştür (Öztürk, 2011).

1.1.3. Kaliksarenlerin sentezi

Orjinal Zinke sentezi*; p*-alkilfenollerin, formaldehit ile kondenzasyonunu indüklemek için baz olarak NaOH kullanılarak yapılmaktadır.



Şekil 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentez reaksiyonu

Bu sentez, *p-ter*-bütilkaliks[n]arenlerin (n= 4, 5, 6, 7, 8) tek adımlı sentezi için tercih edilen bir yöntem olmaya devam etmektedir. Bunula birlikte, şaşırtıcı bir şekilde *p-ter*-bütilfenolden saf ürünlerin üretilmesinin kontrol edilebilir bir esneklikte gerçekleştirilebilen bu sentez, tipik olarak zorlukla ayrıştırılabilen karışımlar oluşturan diğer fenoller kullanıldığında genellikle iyi sonuçlar vermez. *p-ter*-Bütilfenol ile sağlanan başarının anahtarı olan reaksiyon koşullarının dikkatli kontrolü, üzerinde

çalışılan çok sayıda *p*-alkilfenol ile karşılaştırılabilir bir uygulama bulma konusunda başarısız olmuştur (Asfari ve ark., 2007).

p-ter-Bütilfenolden; 3 ana kaliksarenin (*p-ter*-bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren, *p-ter*-bütilkaliks[8]aren) sentezinin temel özellikleri şunlardır;

- *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren üretmek için; 0,045 molar NaOH kullanarak, formaldehitin (HCHO) fenol ile kondenzasyonunu sağlamak ve ardından difenil eter içerisinde çözerek 1,5-2 saat geri soğutucu altında ısıtmak gerekir.
- *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren üretmek için; fenol ve formalin çözeltisinin 0,34 molar KOH içerisinde ısıtılması ve ardından ksilen içerisinde çözerek 3-4 saat ısıtılması gerekir.
- *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren üretmek için; ksilen içerisinde fenol ve paraformaldehitin 0,03 molar NaOH ile ısıtılması gerekir (Asfari ve ark., 2007).

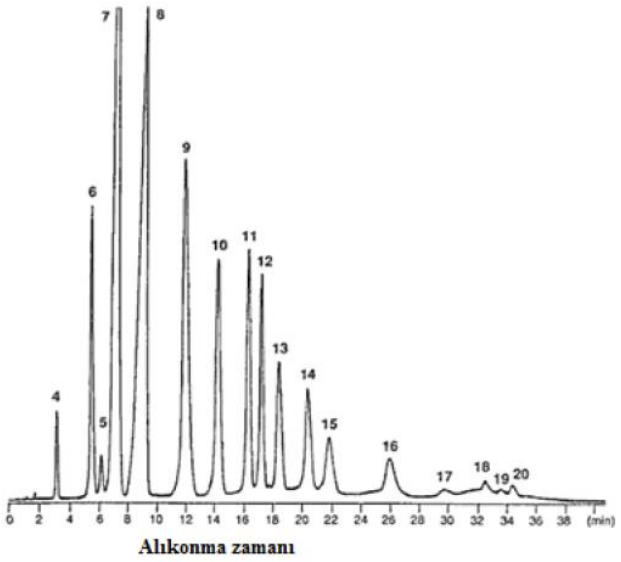
p-ter-Bütilkaliks[5]aren, başlangıçta sadece %3-5 verimle elde edilebilirken, artık % 15-20 verimle elde edilebilmektedir. *p-ter*-Bütilkaliks[7]aren, başlangıçta sadece % 6 lık bir verimle elde edilebilirken, baz olarak LiOH kullanıldığında artık % 11-17 verimle elde edilebilmektedir (Asfari ve ark., 2007).

1.1.4. Kaliksarenlerin ayrılması ve saflaştırılması

Bir bileşiğin başarılı bir şekilde karakterize edilebilmesi için, genellikle saf bir formda elde edilebilmesi gerekir. Kaliksarenler, özellikle tek adımlı sentezlerle yapıldığında, genellikle bileşenlerine ayrılmasını gerektiren karışımlar halinde üretilir. Bazı durumlarda, örneğin *p-ter*-bütilkaliks[4,6,8]arenlerin tek adımlı sentezlerinde, basit bir kristallendirme yeterlidir. Çok sayıda diğer örnekte ise, bununla birlikte, özellikle HPCL gibi kromotografik yöntemler kullanmak gerekir. Şekil 1.7'de *p-ter*-bütilfenol/formaldehit reaksiyonu sonucunda oluşan çok sayıda bileşenin, net bir şekilde ayrıştırılmasında HPCL kullanımının açıklayıcı bir örneği görülmektedir (Stewart ve Gutsche, 1999).

Özellikle ilginç bir kromatografik ayırma örneği, enantiyomerlerin bir enantiyoselektif kolon üzerindeki çözünürlüğüne dayanır. Örneğin; Kapiller bölge elektroforezi, *p*-sülfanotokaliksenlerin ayrılmasında kullanılan başka bir tekniktir.

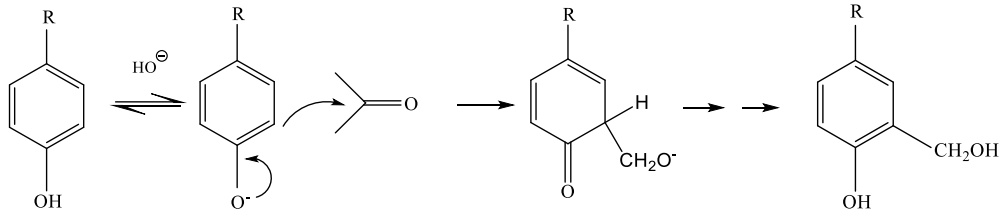
Sonraki zamanlarda, süper kritik akışkan kromatografisi ile birlikte kullanılan bir diol kolonu kullanılmaya başlanmıştır (Gutsche, 2008).



Şekil 1.7. *p-ter*-Bütilkaliks[n]aren karışımının HPLC kromotogramı (n = pikler üzerindeki rakamlar)

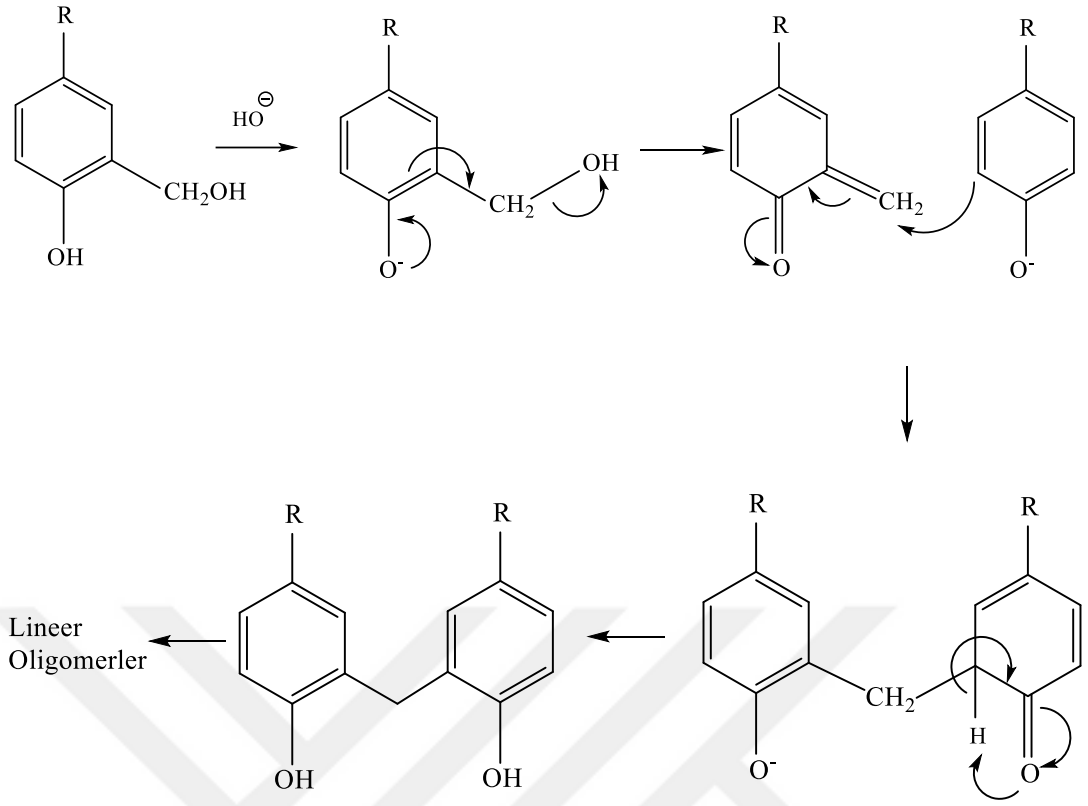
1.1.5. Kaliksaren sentezinin reaksiyon mekanizması

Fenollerin ve formaldehitin baz indüksiyonlu reaksiyon mekanizması, 20. yüzyılın başlarından itibaren yıllarca süren çalışma konusu olmuştur. Formaldehidin bazik ortamda oluşturduğu fenoksit iyonunun rezonans yapısında bulunan karbon nükleofili, yüksek reaktiviteye sahip karbonil grubuna nükleofilik katılır (Gutsche, 2008; Öztürk, 2011).



Şekil 1.8. Hidroksimetil fenol oluşum mekanizması

Hafif koşullar altında reaksiyon bu noktada sonlandırılabilir ve hidroksimetil fenoller izole edilebilir ve karakterize edilebilir. Bununla birlikte biraz daha zorlayıcı koşullar altında, reaksiyon muhtemelen Michael reaksiyonuna benzer bir süreç içerisinde oluşan bir ara ürün olan *o*-kinonmetid ile fenoksit iyonunun reaksiyonu sonucunda diarilmetil bileşikleri verecek şekilde ilerler (Gutsche, 2008).



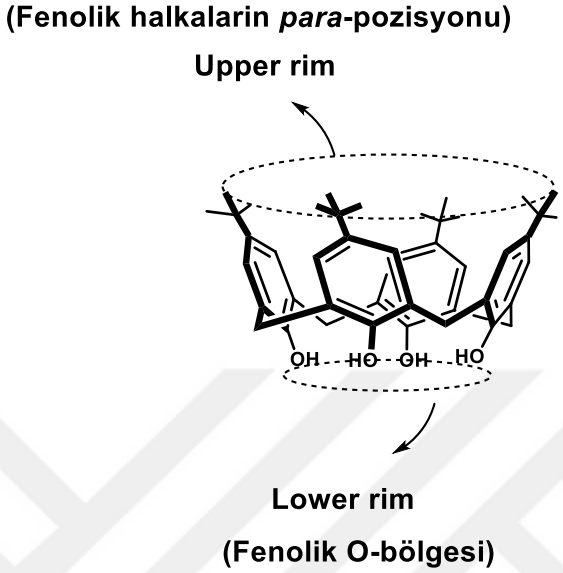
Şekil 1.9. Kaliksaren oluşumu sırasında meydana gelen ara ürünler ve reaksiyon mekanizması

Örneğin, 4 gün boyunca 50°C'de tutulan bir *p-ter*-bütilfenol ve sulu formaldehit karışımı, diğerlerinin yanı sıra, bishidroksimetil dimerin izole edilebildiği bir karışım verir. Bu oligomerlerin oluşumunda *o*-kinonmetit ara ürününün önerilmesi, 1912 yılına kadar eski zamanlarda ve sonrasında Hultzsch, V. Euler ve ark. tarafından yapılmıştır. Aksi bir görüş ifade edilmiş olmasına rağmen, metoksimetilfenollerin kinonmetidlere dönüşümü çok yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden dolayı oxy-cope düzenlenmesi gibi reaksiyonların, karşılık gelen nötral bileşiklere kıyasla anyonlarla çok daha kolay gerçekleştiği bilinmektedir. Bu nedenle, fenol-formaldehit oligomerizasyon reaksiyonları koşulları altında kinonmetitlerin oluşumunu sağlamak makul görünmektedir (Gutsche, 2008).

Diarilmetil bileşiklerinin oluşumundan sonra devam eden reaksiyonda sırayla trimer ve tetramer yapılar oluşur. Oluşan tetramer yapılar da birleşerek oktamere dönüşür. Sonrasında yüksek sıcaklıklarda devam ettirilen reaksiyonda gerekli baz ve uygun çözücü kullanıldığında oktamer yapılar parçalanır ve tetramer bir yapı olan kaliks[4]arene dönüşür (Dhawan ve ark., 1987) (Güngör, 2016).

1.1.6. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler, “lower rim” ve “upper rim” olarak ifade edilen iki kısımdan fonksiyonlandırılabilirler (Şahin, 2011).



Şekil 1.10. Kaliksarenlerin fonksiyolandırılması

1980’lerde kaliksarenlerin “lower rim” ve “upper rim” kısımlarından fonksiyonlandırılmasına büyük önem verilmiştir ve bu ilgi 1990’larda da hız kesmeden devam etmiştir. Çünkü, potansiyel uygulamaların çoğu için kaliksarenlerin faydaları, temel bileşiklerin uygun modifikasyonlarına bağlıdır ve kaliksarenlerin çok çeşitli organik sentezleri, kimyasal araştırmaların geniş bir bölümü için temel teşkil etmeye devam etmiştir (Gutche, 1998).

1.1.6.1. Kalikarenleren “lower rim” kısmından fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin lower rim kısmı değişime daha az maruz kalır, ancak kaliksarenlerin lower rim kısmından fonksiyonlandırılma uygulamaları upper rim kısmından çok daha fazladır. Substitüsyondan sonra kavitenin genişlemesi nedeniyle lower rim, ağır metallerle ve organik moleküllerle kompleksleşmeyi kolaylaştırabilir. Bu nedenle, kaliksarenlerin lower rim kısmındaki fenolik hidroksil grupları, bu moleküllerin şeklini ve kompleks yapıcı özelliklerini değiştiren grupların bağlanması için mükemmel bir reaktif işlevi görür (Jose ve Menon, 2007).

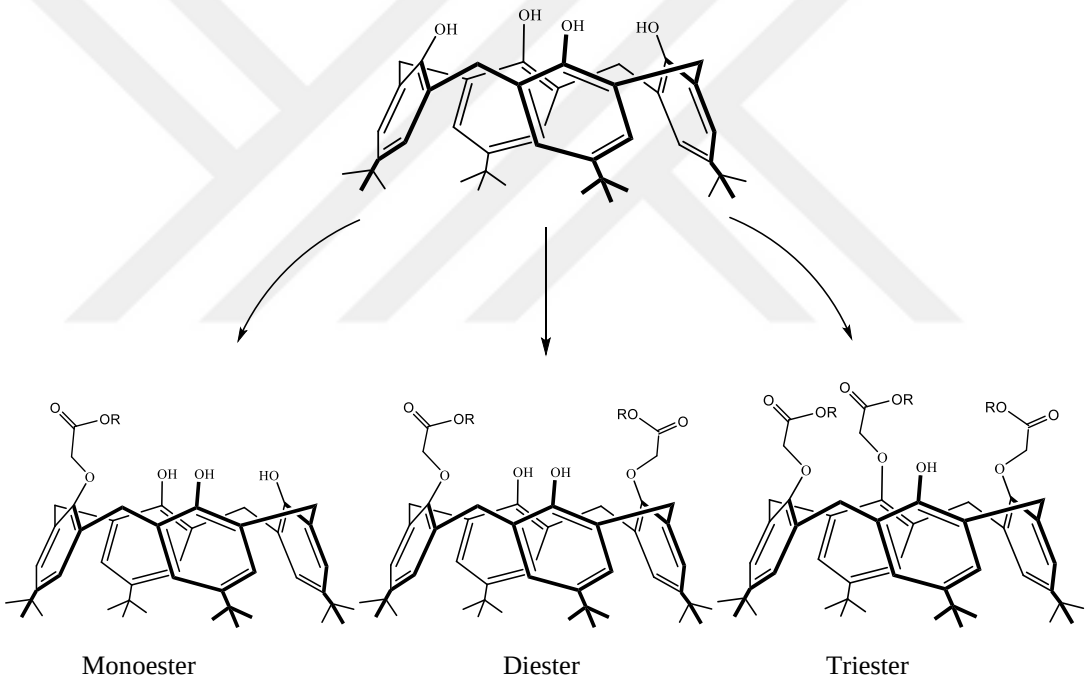
Fenolik-O üzerinden fonksiyonlandırma; eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim ve nitril gruplarının bağlanması ile yapılmaktadır (McKervey ve ark., 1996; Gutshe, 1998; Yilmaz ve ark., 2007) . Fenolik-O üzerinden seçimli fonksiyonlandırma, değişik gruplar kullanılarak ve uygun ortam şartlarının oluşturulmasıyla gerçekleştirilmektedir.

1.1.6.1.1. Esterleşme

Basit eterlerden çok daha etkili olan esterler, kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu bileşik ailesi arasında en erken çalışılanlar, faz transfer ekstraksiyon ölçümleri kullanılarak, siklik tetramerlerin, pentamerlerin ve heksamerlerin tüm alkali katyonları ekstrakte ettiği belirlenen esterlerdi. Siklik tetramer en iyi Na^+ ile, siklik pentamer K^+, Rb^+ ve Cs^+ ile daha iyi ve siklik heksamer Rb^+ ve Cs^+ ile en iyi ancak Na^+ ile çok zayıftır. Siklik heptamer ve oktamer oldukça etkisizdir. McKervey, Diamond ve Svehla, kaliksaren esterlerinin elektrokimyasal sensörler olarak kullanımı hakkında yayın yapmaya devam etmişlerdir. Bu grup tarafından sentezlenen kaliks[4]aren tetra etil ester, sodyum seçici elektrot olarak ticari mevcudiyeti devam etmektedir ve hastanelerde kandaki sodyumun ölçülmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu grup ayrıca kaliksarenlerin potasyum ve sezyum için seçici elektrotlar üretebileceğini de göstermişlerdir. Sentezi sorunsuz bir şekilde elde edilebilen ester türevleri, daha kısa aminlerin tercih edilmesi durumunda aminleri bağlar. Ligand, konuk hidrofobikliğine göre ayırt eder ve fenilalanin ve tirozin esterleri için glisin, alanin ve 4-aminobütirik asit üzerinde seçicilik gösterir; etkileşim esas olarak tripodal hidrojen bağına bağlı olarak gerçekleşir. Amonyum ve alkilamonyum iyonları kaliksarenler tarafından algılanabilir. Burada dikinon, hidrojen bağı için ester veya amid gibi bağlama bölgeleri ile birlikte makrosiklikin bir parçasıdır (Jose ve Menon, 2007).

Esterler, kaliksarenlerin “lower rim” kısmından yapılan fonksiyonlandırmanın en eskilerindendir. Eğer türevlendirme reaktifi fazla kullanılırsa; asit halojenürler ve NaOH, asit halojenürler ve $AlCl_3$, ya da asit anhidritler ve H_2SO_4 ile açilleme ve arilasyon genellikle**,** –OH gruplarının hepsinde gerçekleşir. Bununla birlikte birkaç istisna bildirilmiştir. Kaliksarenlerin esterleştirilmesi üzerine yapılan bir araştırma; asetilasyon, propiyonilasyon, bütirilizasyon ve izobütirilasyonun, değişken ve kısmen öngörülemeyen konformasyonel sonuçlarına rağmen hepsinin tetraaçilatları verdiğini göstermiştir (Gutshe, 1998).

1990'larda yürütülen esterleşme çalışmaları öncelikle kısmi yer değiştirme üzerinde odaklanmıştır. NaH'dan daha zayıf bazların varlığında asit halojenürler kullanarak, esterleştirici reaktifin sınırlayıcı miktarlarını kullanarak ya da hacimli esterleştirici reaktifler kullanarak, genellikle seçici şekilde, kısmen değiştirilmiş kaliksarenler elde etmek mümkün olmuştur. Tribenzoat vermek için piridin varlığında benzoil klorür ile reaksiyon veren *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin bir örneği, esterleşme reaktifi olarak 3,5-dinitrobenzoil klorür ile karşılaşılan oldukça karmaşık bir durumu ortaya çıkaran diğer çalışmalar tarafından takip edilmiştir. Şekil 1.11.'daki şema, reaksiyon koşullarındaki küçük değişikliklerin, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin doğrudan ya da dolaylı olarak, şekilde gösterilen; monoester, diester ve triesterlere dönüştürülebileceğini göstermektedir (Gutshe, 1998).



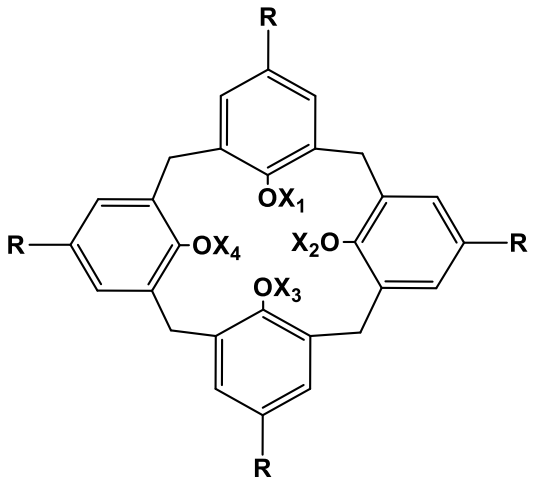
Şekil 1.11. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin monoester, diester ve triester türevleri

1.1.6.1.2. Eterleşme

Lower rim eterleri ve onların akranları olan; ketonlar, amidler ve karboksilik asitler iyi kompleksleşme özelliklerine sahiptir. Kompleksleşme özellikleri için araştırılan lower rim kısmından fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerin en eski örnekleri, sadece orta derecede bir katyon bağlama etkinliği gösteren etilenoksi bileşikleridir (Jose ve Menon, 2007).

Alkilasyon, kaliks[4]aren serisinde oldukça detaylı bir şekilde çalışılmıştır ve mono-, di-, tri- ve tetra eterleri hazırlamak için yöntemler geliştirilmiştir. Monoeterler (Şekil 1.12'de a bileşiği) toluen içerisinde NaH gibi kuvvetli bir baz ya da asetonitril içerisinde NaOMe, DMF içerisinde zayıf bir baz olarak $Ba(OH)_2$, asetonitril içerisinde K_2CO_3 ya da DMF içerisinde CsF alkilasyon ajanının fazla miktarı ile ya da kaynayan toluen içerisinde bis(tribütiltin)oksit kullanarak doğrudan alkilasyon yoluyla orta ya da iyi verimlerde hazırlanabilir (Gutshe, 1998).

Dieterler proksimal (yani A,B) veya distal olabilir (yani A,C). Distal dialkilleme genellikle proksimal dialkillemeden daha kolay elde edilir. Mono eterleri oluşturan koşullara benzer, ancak aşırı miktarda alkilleyici ajan içeren koşullar altında A,C-dieterler (Şekil 1.12'da b bileşiği) genellikle çok yüksek verimlerde elde edilirler. Bir mono eter ile başlayarak, ilkinden farklı bir ikinci grup ortaya çıkarılabilirler. A,B-dieterleri (Şekil 1.12'da c bileşiği) oluşturan proksimal alkilasyon, doğrudan alkilasyonla ya da seçici dealkilasyonla yapılabilir. Doğrudan alkilasyonda, sınırlayıcı miktarda alkilleyici ajan ile güçlü bir baz (NaH gibi) kullanılır. Seçici dealkilasyon yoluyla, $CHCl_3$ içerisinde $TiBr_4$'ün 2 eşdeğeri ile *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin tetrametileterinin muamele edilmesiyle A,B-dimetil eter iyi bir verimle elde edilebilir (Gutsche, 2008).



a. X_1 = R; $X_{2,4}$ = H
b. $X_{1,3}$= G; $X_{2,4}$ = H
c. $X_{1,2}$= G; $X_{3,4}$ = H
G = alkil, CH_2Ar,

Şekil 1.12. Kaliks[4]arenin eter türevleri

1.1.6.2. Kaliksarenlerin “upper rim” kısmından fonksiyonlandırılması

p-ter-Bütil kaliks[4]arenlerin upper rim kısmında bulunan *ter*-bütil gruplarının kolayca giderilebilmesi, kaliksarenlerin fenolik birimlerinin para pozisyonuna pek çok fonksiyonel grubun kolaylıkla bağlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Kaliksarenlerle ilgili hemen hemen her araştırmada gözlenen en yaygın çalışma, metal-kaliksaren kompleksleşmesidir. Farklı substitüenler, kaliksarenlerin kompleksleşme davranışlarını farklı şekilde etkiler (Jose ve Menon, 2007).

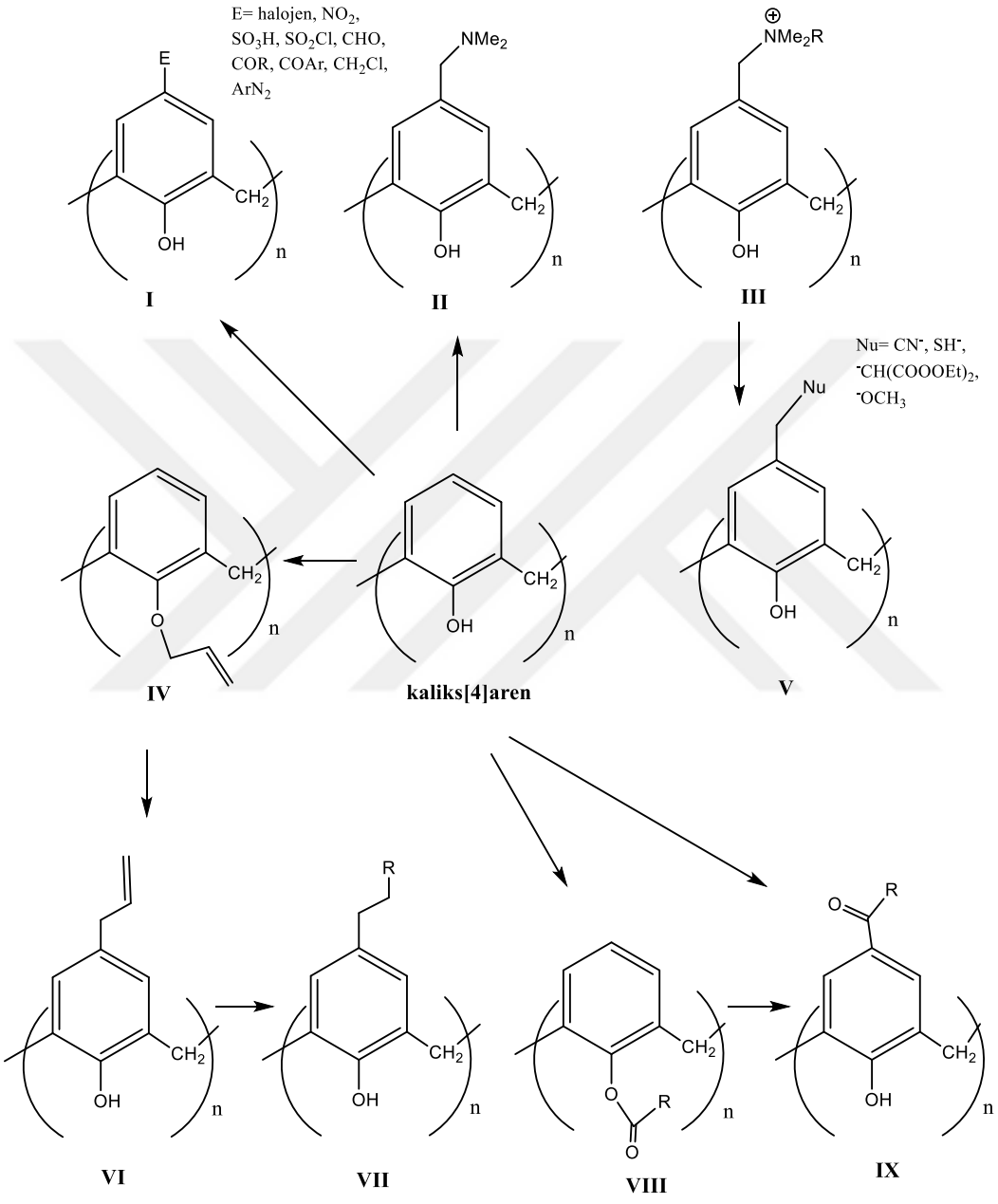
Kaliksarenlerin “upper rim” kısmı, çeşitli gruplarla fonksiyonlandırılabilmesi açısından çok uygundur. *p-ter*-Bütilkaliks[4,6,8]arenler, işlemin herhangi bir ölçeğinde tek adımlı işlemle, kolaylıkla elde edilebilir oldukları için, kaliksarenlerin “upper rim”lerinin üzerindeki fonksiyonel grupların tanıtımındaki büyük dikkat başlangıç materyallerine verilmiştir. Tek aşamalı işlemlerde iyi verimlerde kaliksarenleri elde etmeyi sağlayan para sübstitüentlerden biri olan az sayıda fenolün (örn. *p-ter*-butilfenol, *p-ter*-pentilfenol ve *p-ter*-oktilfenol), ters Friedel-Crafts reaksiyonu ile kolaylıkla ayrılabilmesi sayesinde *para* pozisyonundan fonksiyonlandırması çok elverişli olmaktadır.

Kaliksarenlerin para pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırma çalışmalarının çoğu; bromlama (Hamada ve ark., 1990), iyotlama (Arduini ve ark., 1990), nitrolama (Verboom ve ark., 1992), sülfolama (Gutsche ve Bauer, 1985; Shinkai ve ark., 1986), klorsülfolama (Morzherin ve ark., 1993), klormetilleme (Almi ve ark., 1989; Nagasaki ve ark., 1993), açilleme (Gutsche ve Lin, 1986), diazolama (Shinkai ve ark., 1989) ve formilleme (Arduini ve ark., 1991) gibi sübstitüsyon reaksiyonlarıdır.

Lewis asidi katalizli transalkilasyon, 1975 yılında Tashiro ve arkadaşları tarafından fenollere uygulanmıştır. 1978'de Mainz grubu, aşamalı sentezden elde edilen kaliksarenlere bu prosedürü uyarlamıştır. Böylece kaliksaren kimyasının sonraki yaygın kullanımına zemin hazırlamıştır. Bir başka avantajlı durum ise dealkilasyon oranının fenolik oksijene bağlı sübstitüentlere bağlı olmasıdır.

Dealkilasyon ile sağlanan kaliksarenlerin *p*-pozisyonları ile, Şekil 1.13'de belirtildiği gibi, çok çeşitli *p*-fonksiyonlandırma prosedürleri keşfedilmiştir. Bunların bir kısmı, Şekil 1.13’de verilen I yapısını (örneğin, halojen, NO_2, SO_3H, SO_2Cl, CHO, COR, COAr, CH_2Cl, ArN_2) vermek üzere elektrofilik sübstitüsyon yolu dahil 1980' lerde geliştirilmiştir. *p*-Claisen düzenlenmesi yolu, IV yapısı vasıtasıyla VI yapısını verir (ve daha sonra VII oluşur), *p*-kinonmetit yolu II ve III yapısı vasıtasıyla V yapısını

verir. Asilasyon yolu VIII yapısı vasıtasıyla ya da doğrudan IX yapısını verir. Bunlar ve diğer prosedürler üzerine güncel araştırmalar, eklenmeye ve gelişmeye devam etmektedir (Gutsche, 2008).



Şekil 1.13. Kaliks[n]arenler için upper rim fonksiyonlandırma yolları

1.1.7. Kaliksarenlerin fiziksel özellikleri

1.1.7.1. Erime noktası

Erime noktaları kaliksaren kimyasında önemli bir rol oynamıştır. Kaliksarenlerin alışılmadık yüksek erime noktaları ilk kez Zinke'nin dikkatini çekmiştir. Bu aslında, çok sayıda kaliksarenin, özellikle serbest hidroksil gruplarına sahip olanlarının karakteristlik bir özelliğidir. Erime noktaları genellikle 250^{o}C'nin üzerindedir. Örneğin; *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin erime noktası 342-344^{o}C, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren'nin erime noktası 372-374^{o}C ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenin erime noktası ise 411-412^{o}C ile 418-420^{o}C aralıklarında değişmektedir. Erime noktalarının büyüklüğü ve aralığı, kaliksarenlerin saflığı hakkında önemli ipuçları sağlar. Türevlendirme yoluyla kaliksaren yapısında yapılan değişiklikler, elbette erime noktasını büyük ölçüde etkileyebilir. Kaliksarenlerin esterleri ve eterleri, genellikle ana bileşikten daha düşük sıcaklıklarda erimektedir. Örneğin, *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenlerin tetrametil ve tetrabenzileterleri sırasıyla 226-228^{o}C'de erir. Ancak istisna olarak, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin tetra-trimetilsilil eteri 411-412^{o}C'de erir ve tetraasetatı 383-386^{o}C'de erir (Almi ve ark., 1989).

1.1.7.2. Çözünürlükleri

Zinke'nin dikkatini çeken kaliksarenlerin bir başka karakteristik özelliği, suda ve sulu bazda çözünmemeleri ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Bu özellik; bazı kaliksarenlerin izole edilmesini, saflaştırılmasını ve karakterize edilmesini zorlaştırmaktadır. Fakat çoğu kaliksaren; spektral ölçümlerin yapılmasını sağlayacak kadar kloroform, pridin veya karbon disülfürde yeterli çözünürlüğe sahiptir. Kaliksarenlerin esterlere ve eterlere dönüştürülmesi, genellikle organik çözücülerdeki çözünürlüğü önemli ölçüde arttırır (Shinkai ve ark., 1984).

1.1.7.3. Kaliksarenlerin spektral özellikleri

1.1.7.3.1. Infrared spektrumları

Kaliksarenlerin ayırt edici özelliklerinden biri, OH gruplarının gerilme titreşimlerindeki; siklik tetramer için 3173 cm^{-1} den, siklik oktamer için 3190 cm^{-1} ve siklik pentamer için 3300 cm^{-1} e kadar uzanan bir aralıkta meydana gelen olağan dışı düşük frekanstır. Diğer kaliksarenler, bu aralıklar arasında kalır. Bu durum, bazen "dairesel hidrojen bağı" olarak adlandırılan çok güçlü molekül içi hidrojen bağlarının bir sonucudur. İlginçtir ki, düşük gerilme frekansları ayrıca doğrusal fenol-formaldehit oligomerleri için de gözlemlenmiştir. Bunun sebebi muhtemelen, psödokaliksaren ya da hemikaliksaren oluşumundan dolayıdır.

IR'de, kaliksarenler için parmak izi bölgeleri özellikle 1500 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} arasında birbirlerine oldukça benzer. 900-500 cm^{-1} bölgesinde dağılım belli bir dereceye kadar değişir. Belirli çizgiler, belli bir kaliksarenin karakteristliği gibi görünür. Örneğin; siklik pentamer için, 693 cm^{-1} ve 571 cm^{-1}, siklik hekzamer için 762 cm^{-1}, siklik heptamer için 796 cm^{-1} ve siklik oktamer için 600-500 cm^{-1} (Furer ve ark., 2005).

1.1.7.3.2. Ultraviyole spektrumları

Doğrusal ve siklik oligomerler, ultraviyole bölgesinde 280 ve 288 nm'de ($CHCl_3$ ya da dioksan çözücü) bir çift absorpsiyon maksimumuna sahiptir. Bu iki dalga boyundaki absorptivite oranları Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi halka genişliğinin bir fonksiyonudur.

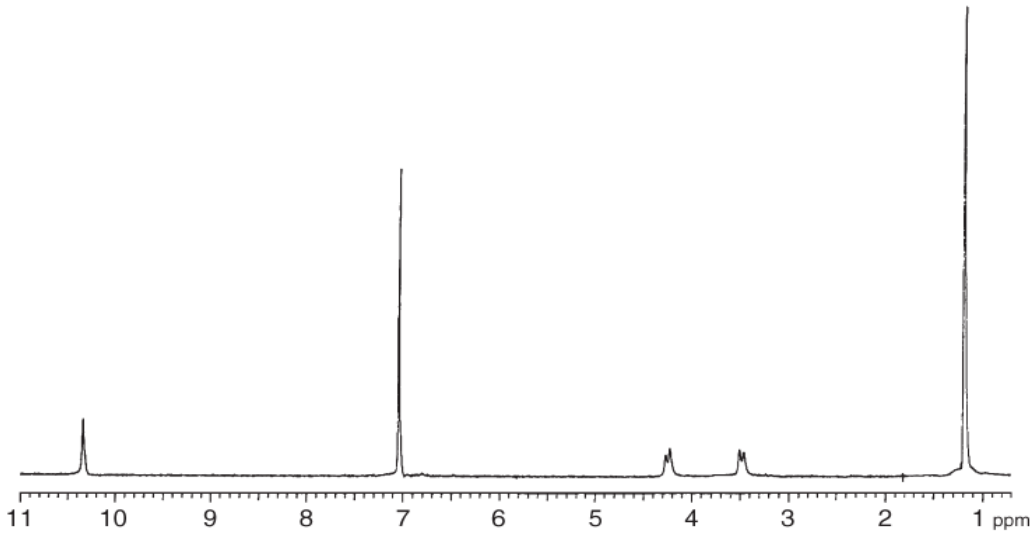
Çizelge: 1.1. Kaliks[n]arenlerin (n= 4-8) UV Molar absorptivitesi

R Grup	Halka genişliği	280 nm ±1	288 nm ±1	Çözücü
Tüm *ter*-bütil	4	9,800	7,700	$CHCl_3$
Tüm metil	4	10,500	8,300	Dioksan
Metil, *ter*-bütil	5	14,030	14,380	Dioksan
Tüm *ter*-bütil	6	15,500	17,040	$CHCl_3$
Metil, *ter*-bütil	6	16,450	17,330	Dioksan
Metil, *ter*-bütil	7	19,800	20,900	Dioksan
Tüm *ter*-bütil	8	23,100	32,000	$CHCl_3$

Cornforth ve arkadaşları, 300 nm'de (serbest fenolün karakteristliği) absorpsiyonun kaybolduğunu ve 270-290 nm'de eterden kaynaklanan absorpsiyonun artmasını not ederek kaliksarenlerin oksialkilasyonunu takip etmişlerdir (Cornforth ve ark., 1973).

1.1.7.3.3. NMR spektrumları

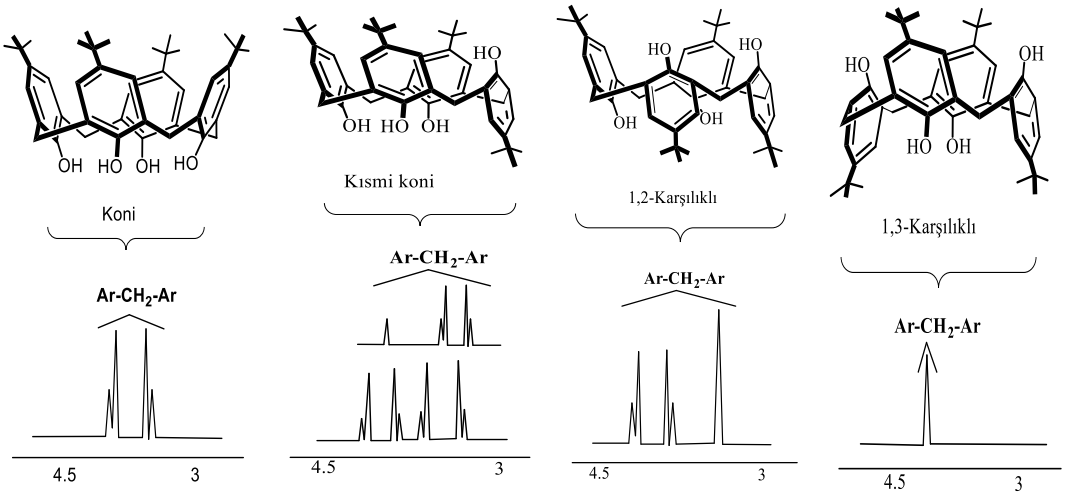
1970'lerde kaliksarenler yeniden ortaya çıktığında, NMR spektroskopisi organik kimya için en önemli analitik metotlardan biri haline gelmiştir. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren gibi simetrik olarak sübstitüe edilmiş kaliksarenlerin oda sıcaklığında, ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 1.14'de görüldüğü gibi hiç karmaşık değildir. Oda sıcaklığında; aromatik protonların, *ter*-bütil protonlarının ve hidroksil protonlarının rezosanslarının tümü singlettir ve CH_2 protonları ise bir çift dublettir (Gutsche, 2008).



Şekil: 1.14. $CDCl_3$ de *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin ^{1}H NMR spektrumu

1.1.8. Kaliksarenlerin konformasyonları

Kaliks[4]arenin "koni", "kısmi koni", "1-2 karşılıklı", "1-3 karşılıklı" olmak üzere 4 farklı konformasyonu vardır. Bir kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin köprü Ar-CH_2-Ar protonlarının ^{1}H-NMR spektrumlarına bakılarak ayırt edilebilir (Şekil 1.15) (Gutsche, 2008).



Şekil 1.15. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve NMR spektrumları

1.1.9. Kaliksarenlerin kullanım alanları

Kaliksarenlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Molekül-iyon taşıyıcı olarak, enantiomerlerin ayrılmasında, enzim-mimik olarak, kolon dolgu maddesi olarak kromotografide, katalizör olarak, membran ve monolayer olarak, sensör olarak kaliksarenlerin pek çok kullanım alanları vardır. Kullanım alanlarından bazılarına ait örnekler aşağıda verilmiştir.

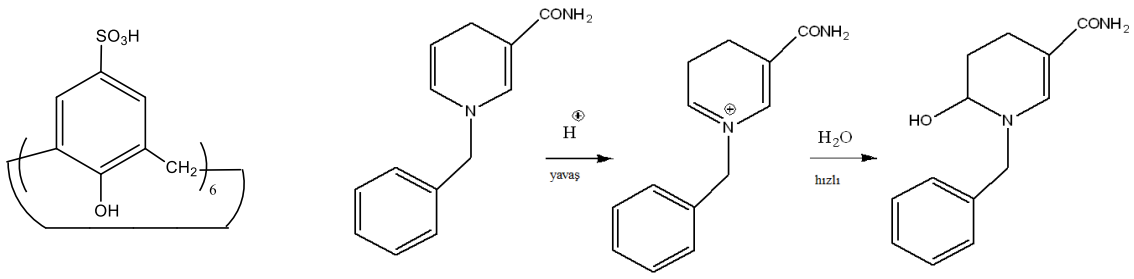
1.1.9.1. Katalizör olarak kaliksarenler

Kaliksaren bazlı katalizörler tasarlama hedefi 1970'lerin başlarına kadar uzanır. 1980'lerde kalikaren katalizli reaksiyonların birkaç örneği ortaya çıkmaya başlamış ve yıllar geçtikçe bunlara yenileri eklenmiştir. Bununla birlikte kaliksaren kimyasının en az gelişmiş alanıdır ve organik kimyacılar için zorluk oluşturmaya devam etmektedir (Gutsche, 1998).

1.1.9.1.1. Biyomimetik katalizörler

1970'lerde enzim mimikler (taklitçiler) tasarlamak için uygun moleküllerin araştırılması, 1940'larda Zinke'nin raporladığı araştırmalara dayanır. Kaliksaren bazlı enzim mimiklerine ilişkin birkaç güzel örnek yayımlanmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesi, gliseraldehit fosfat dehidrojenaz enzimini taklit eden *p*-sülfanotokaliks[6]aren

tarafından katalizlenen 1-benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyonudur (Şekil 1.16). Reaksiyon, pH 6,30'da yürütüldü ve absorbsiyon bandında 340 nm'den 360 nm'ye doğru bir kayma tespit edilmiştir (Shinkai ve ark., 1986).



Şekil 1.16. *p*-Sülfanotokaliks[6]arenin yapısı ve katalizlenen 1-benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyon reakiyonu

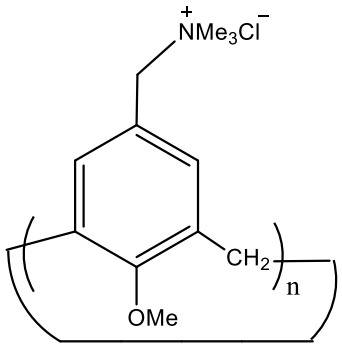
Bundan iki yıl sonra benzer bir çalışma; *p*-karboksikaliks[n]arenlerin de etkileri az olmasına rağmen katalizör olduklarını ve siklik hekzamerin; siklik tetramerden (tamamen etkisiz), pentamer, heptamer ya da oktamerden daha iyi olduğunu göstermiştir (Gutsche ve Alam, 1988).

p-Trimetilamonyum grupları taşıyan kaliksarenler tarafından katalizlenen 2,4-dinitrofenil fosfatın hidrolizi gibi hidroliz reaksiyonlarına da çok sayıda örnek vardır (Gutsche, 1998).

1.1.9.1.2. Biyomimetik olmayan katalizörler

Literatürde birkaç reaksiyon sisteminde *p-ter*-bütilkaliks[6]arenin hekza-(3,6,9-trioksadekil) eterinin faz transfer katalitik kabiliyetini incelenmiştir (Gutsche, 2008).

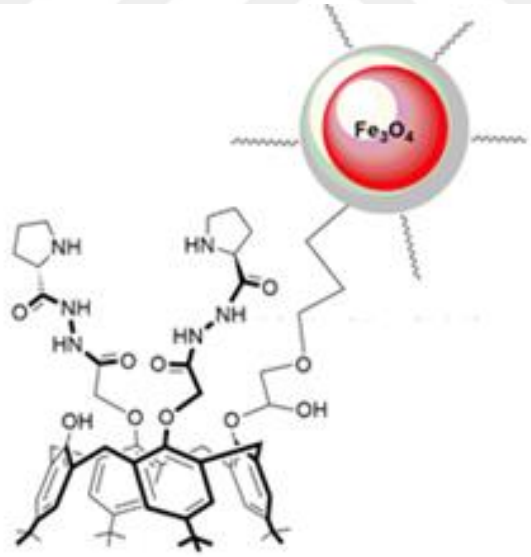
Suda çözünebilir kaliksarenlerin, ters faz transfer katalizörleri olarak uygulanabilirlikleri üzerine çalışılmış ve aktif metilen bileşiklerinin, alkollerin ve fenollerin alkilasyon reaksiyonlarında kullanılmştır. Bu konuda yapılan bir çalışmada Shimizu ve ark. Şekil 1.17'de verilen suda çözünen bileşiği ters faz transfer katalizörü olarak kullanmışlar ve iyi sonuçlar almışlardır (Shimizu ve ark., 2002).



(n=4, 6, 8)

Şekil 1.17. Suda çözünen kaliksarenler

Akceylan ve ark. kiral organokatalitör yapıda L-prolin'den türetilmiş yeni bir *p-ter*-bütilkaliks[4]aren manyetik nanopartikül sentezlemişler ve bu bileşiğinin katalitik etkinliğini model olarak seçilen ve siklohekzanon ve p-nitrobenzaldehit arasında gerçekleşen aldol reaksiyonunda incelemişlerdir (Şekil 1.18). Optimum koşullar altında, yüksek verimler (% 94'e kadar), enantioselektiviteler (% 93'e kadar) ve orta diastereoselektiviteler (97:3'e kadar) elde etmişlerdir (Akceylan ve ark., 2015).



Şekil 1.18. L-prolin türevli yeni bir *p-ter*-bütilkaliks[4]aren manyetik nanopartikül

1.1.9.2. İyon ve moleküllerin ayrılmasında kaliksarenlerin kullanımı

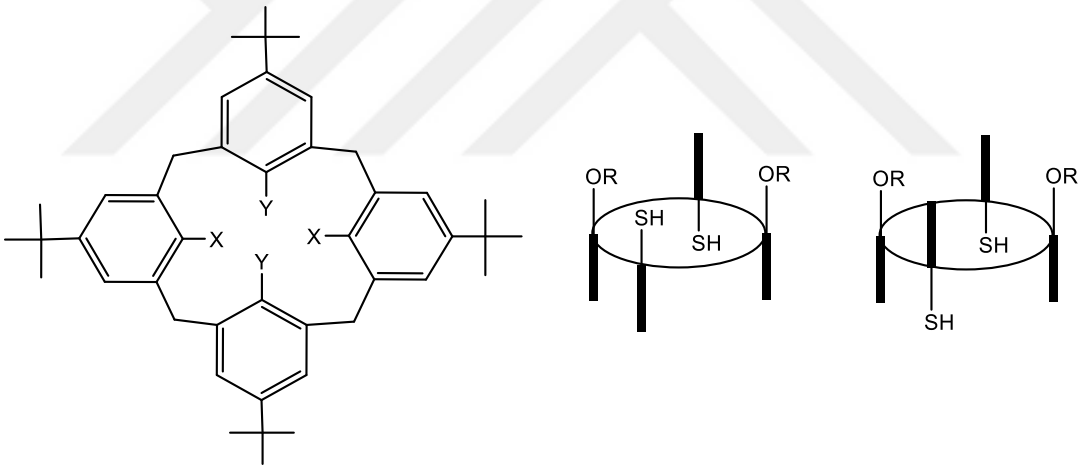
Molekül ve iyon taşıma; enzimler, genler gibi biyolojik sistemlerde, çevre ve kimyasal alanlarda oldukça önemlidir. Ağır metal iyonlarının tayini; toksik

özelliklerinden dolayı, hem canlı metabolizmasına verdikleri zararlı etkilerden hem de çevrede oluşturdukları kirlilik sebebiyle büyük önem teşkil eder.

1.1.9.2.1. İyonların ayrılması

Sezyumun nükleer atıklardan geri kazanılması için *p-ter*-bütilkaliks[8]aren kullanımını tarif eden uygulama için ilk patent 1984 yılında alınmıştır. Modifiye edilmiş kaliksarenler tarafından sezyumun kompleksleşmesi ile ilgili sayısız makale ortaya çıkarılmıştır (Gutsche, 2008).

Hosseini ve arkadaşları, uzun alkil zincirleri taşıyan iki yeni merkaptokaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve her iki bileşiğin de Hg^{+2} katyonunu asitli sulu çözeltiden kloroforma verimli ve seçici bir şekilde geçmesini sağladığını göstermişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarına göre Hg^{+2} iyonuna karşı kayda değer bir seçicilik gösterdiklerini bildirmişlerdir (Şekil 1.19) (Rao ve ark., 2000).



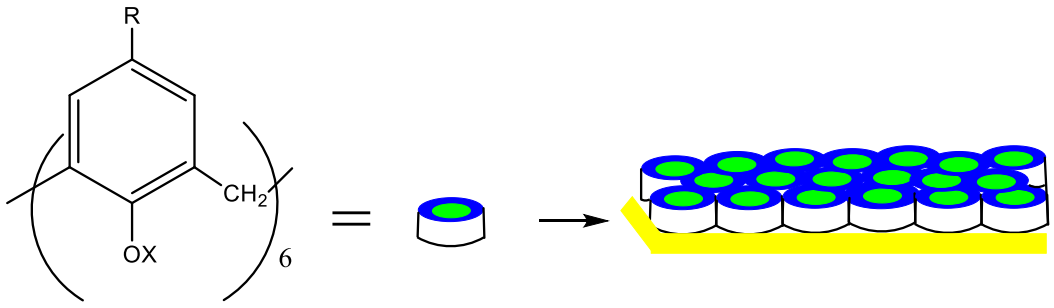
X= $O(CH_2)_{11}CH_3$; Y = SH

Şekil 1.19. Merkaptokaliks[4]aren yapısı konformasyonlarının gösterilişi

1.1.9.2.2. Moleküllerin ayrılması

Gazlar, en küçük moleküller arasında yer almaktadır. Gazların kaliksarenler tarafından kompleks haline getirilmeleri, birkaç çalışmanın odak noktası olmuştur. Bu çalışmalardan en kapsamlı olanı, Regen ve arkadaşları tarafından 1988 yılında başlayan "delikli mono tabakaları" kavramı ile yürütülmüştür. Bu çalışmalarda; homojen olarak yönlendirilmiş ve ayarlanabilir mikroporları taşıyan ince film membranları şeklinde

tanımlanan delikli mono tabakalar olarak kaliks[6]arenler kullanılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalardan birinde yer alan kaliksaren türevi Şekil 1.20'de görülmektedir (Yan ve ark., 2002).



R= CH_2SH; X= $C_{16}H_{33}$

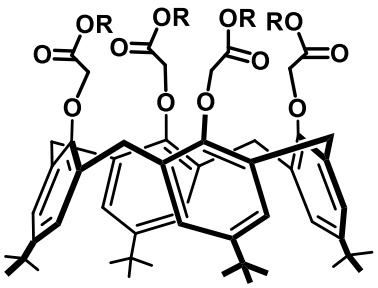
Şekil 1.20. Merkapto grubu taşıyan kaliks[6]arentürevi ve monotabaka gösterimi

1.1.8.3. Sensör olarak kaliksarenlerin kullanılması

Kimyasalların ve biyokimyasal türlerin çeşitli ortamlardaki aktivitesini izlemek için sensörlerin tasarımı, çözelti kimyasından katı hal elektroniğine kadar çeşitli disiplinlerin etkileşimini gerektiren önemli ve gelişen bir bilim alanıdır. Kimyasal temelli bir sensör oluşturmak için öncelikle, izlenen türlere karşı hassas bir sistem tasarlamak gerekir. Sonrasında, moleküler seviyede makroskopik olarak gözlemlenebilir ve ölçülebilir düzeyde bir elektriksel veya optik sinyale sahip bir kimyasal reaksiyona dönüştürebilmek için bir yol geliştirmek gerekir. Kaliksarenler bu alanda çeşitli ilginç şekillerde kullanılmıştır (Gutsche, 2008).

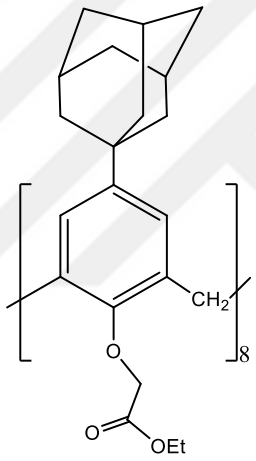
1.1.8.3.1. İyon ve molekül seçici elektrotlar

H^+ iyonu için seçici elektrotlar (pH metre gibi) uzun yıllardır bilinmektedir. Bununla birlikte diğer iyonlar için seçici elektrotlar, büyük ölçüde Wilhelm Simon ve arkadaşları tarafından çalışılmaya başlanmıştır. Bu gibi sensörlerin biyolojik önemi nedeniyle, özellikle kan örneklemesi için, alkali ve toprak alkali metal katyonlarına, bu elektrotların geliştirilmesinde büyük dikkat gösterilmiş olup, ilk kaliksaren bazlı iyon seçici elektrot Na^+ için tasarlanmıştır (Gutsche, 2008) . Diamond ve ark. kaliksarenlerin tetraesterlerini Na^+ iyonu için iyon seçici elektrot olarak kullanmışlardır (Şekil 1.21) (Diamond ve ark., 1988).



Şekil 1.21. Na^+ için iyon seçici elektrot olarak kullanılan tetraester türevli kaliksaren

Amonyum ve piridinyum yüzey aktif bileşiklerinin algılanması için ise çeşitli kaliks[8]arenler kullanılmıştır. Shvedene ve ark. yapmış olduğu çalışmada kullandıları bileşiğin yapısı Şekil 1.22'de görülmektedir (Shvedene ve ark., 1995).



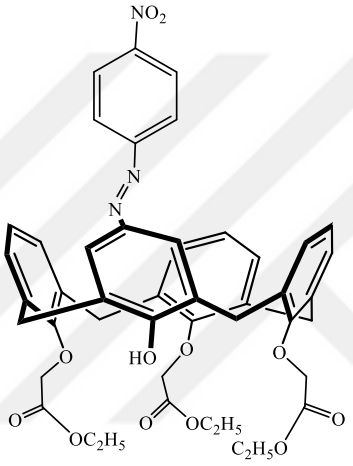
Şekil 1.22. Kaliksaren türevli iyon ve molekül seçici elektrotlar

1.1.8.3.2. Kromojenik ve floresans sensörler

Son yıllarda geçiş metali iyonlarını algılayan kromojenik ve floresans kemosensörlerin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Floresans teknikler basitlik, yüksek hassasiyet ve kısa bir tepki süresi ile az miktarda metal iyonlarını algılama ve görüntüleme için kullanılan güçlü teknikler haline gelmiştir (Wang ve ark., 2013). Anyonlar da günlük hayatımızda önemli ölçüde rol oynamaktadır. Fizyolojik fonksiyonlarının yanı sıra çeşitli endüstriyel alanlarda oldukça önemlidir. Bu nedenle son yıllarda anyonlar için kolorimetrik ve lüminesans sensörlerin geliştirilmesi çok aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir (Duke ve ark., 2010).

Üç boyutlu bir boşluğa sahip olan ve hem fenolik oksijenden hem de para pozisyonundan uygun reaktiflerle türevlendirilebilen kaliksarenler, floresans özellik gösteren reseptörlerin sentezinde kullanılan uygun bileşiklerdir. Floresans kemosensörler florofor ve iyonofor bölümler olmak üzere iki bölümden oluşur. İyonofor bölümde substrat seçici bir şekilde tutabilir. Florofor bölümde ise sinyal transferi ile emisyon olur.

Hiroyasu ve ark., metal bağlama bölgesi olarak triester grupları ve bir renklendirme bölgesi olarak azofenol grubu içeren kromojenik kaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişler ve bu bileşiğin Li^+ iyonu için yüksek seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir (Şekil 1.23) (Shimizu ve ark., 1991).



Şekil 1.23. *p*-Nitrofenilazo kromoforu taşıyan kaliks[4]aren türevi

1.2. Floresans

Son yirmi yıl boyunca, biyolojik bilimlerde floresans kullanımında kayda değer bir büyüme olmuştur. Floresans spektroskopisinin, öncelikle biyokimya ve biyofizik alanlarının araştırma araçları olduğu düşünülmüştür. Bu düşünce sonraları değişmiş ve floresans kullanımı genişlemiştir. Floresans, günümüzde biyoteknolojide, akış sitometrisinde, tıbbi teşhislerde, DNA dizilemesinde, adli tıpta ve genetik analizlerde yaygın olarak kullanılan baskın bir metodolojidir. Floresans algılama oldukça hassastır ve artık çoğu biyokimyasal ölçüm için kullanılan radyoaktif izleyicilerin kullanımında karşılaşılan güçlüklere ve masraflara gerek kalmamıştır. Hücresel ve moleküler görüntüleme için floresans kullanımında çarpıcı bir büyüme olmuştur. Floresans spektrometresi pek çok farklı disiplindeki bilim insanları tarafından kullanılmaktadır (Lakowicz, 2006).

1.2.1. Lüminesanas

Lüminesans, elektronik olarak uyarılmış türlerin; ultraviyole, görünür veya kızılötesi fotonların emisyonudur. Lüminesans, kelime olarak ışık anlamına gelen Latince 'lumen' kelimesinden türetilmiştir. İlk defa 1888 yılında, fizikçi ve bilim tarihçisi olan Eilhardt Wiedemann, 'luminescenz' kelimesini kullanmıştır ve sıcaklıktaki yükselişe bağlı olmayan tüm ışık olayları olarak tanımlamıştır. Lüminesans; soğuk bir ışık türüdür, ısı artışı ile meydana gelen bir parlaklık değildir. Farklı lüminesans türleri, uyarılma şekline göre sınıflandırılır (Çizelge 1.2). Çok çeşitli lüminesans bileşikleri mevcuttur (Çizelge 1.3.).

Çizelge 1.2. Farklı lüminesans türleri

Lüminesans Türü	Uyarılma Şekli
Fotolüminesans (Floresans, Fosforesans, gecikmiş floresans)	Işık absorbsiyonu (fotonlar)
Radyolüminesans	İyonlaştırıca radyason (X-ray, α, β, γ)
Katodolüminesans	Katot ışınları (elektron ışınları)
Elektrolüminesans	Elektrik alanı
Termolüminesans	Enerjinin depolanmasından sonraki ısıtma (ör: radyoaktif ışınlama)
Kemilüminesans	Kimyasal işlemler (örn: oksidasyon)
Biyolüminesans	Biyokimyasal işlemler
Tribolüminesans	Sürtünme ve elektrostatik kuvvetler
Sonolüminesans	Ultrasonlar

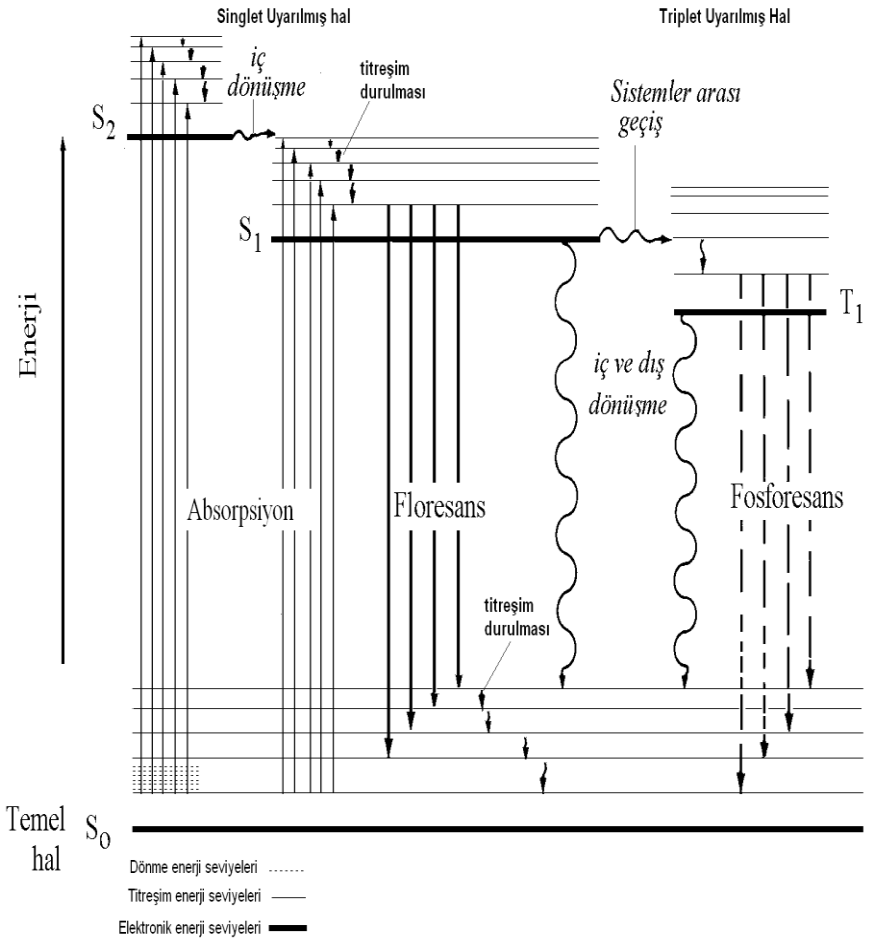
Çizelge 1.3. Lüminesans bileşikleri

Bazı Lüminesans Bileşikleri	
Bileşik türü	**Örnek**
Organik bileşikler	Naftalin, antrasen, piren, gibi aromatik bileşikler; tiriptofan, trozin gibi aminoasitler; floresin, rodaminler, kumarinler, oksazinler, polienler, difenilpolienler
İnorganik bileşikler	Uranil (UO_2^+) iyonu; Eu^{3+}, Tb^{3+} gibi lantanit iyonları; Cu, Ce, Sn, Ag, Mn ile üretilmiş camlar; ZnSe, GaS, GaP, ZnS gibi kristaller
Organometalik bileşikler	Rutenyum ve lantanit iyonlarının oluşturduğu kompleksler (örn: $Ru(BiPy)_3$)

Lüminesans; floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır. Uyarılmaya neden olan fotonların emisyonuna fotolüminesans (floresans, fosforesans ya da gecikmiş floresans) denir. Fotolüminesans; ışığın madde ile etkileşiminden kaynaklanan olası fiziksel etkilerden biridir (Valeur, 2001).

Işığın soğurulması ve yayılması arasında meydana gelen süreçler genellikle Jablonski diyagramı ile gösterilmektedir (Şekil 1.24.) Jablonski diyagramları, genellikle ışık absorbsiyonunu ve emisyonunu tartışmak için başlangıç noktası olarak kullanılır. Jablonski diyagramları, uyarılmış durumlarda meydana gelebilecek çeşitli moleküler süreçleri göstermek için çeşitli şekillerde kullanılır. Bu diyagramların adı, birçok başarısından dolayı floresans spektroskopisinin babası olarak kabul edilen Profesör Alexander Jablonski'den alınmıştır.

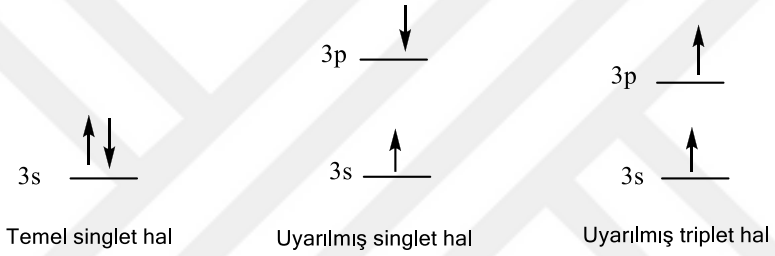
Tipik bir Jablonski diyagramı Şekil 1.24 'de gösterilmektedir. Singlet temel hal, birinci ve ikinci elektronik durumlar sırasıyla S_o, S_1 ve S_2 ile gösterilir. Bu elektronik enerji seviyelerinin her birinde, floroforlar, T_o, T_1, T_2, vb. ile gösterilen bir dizi titreşim enerjisi seviyesinde var olabilir.



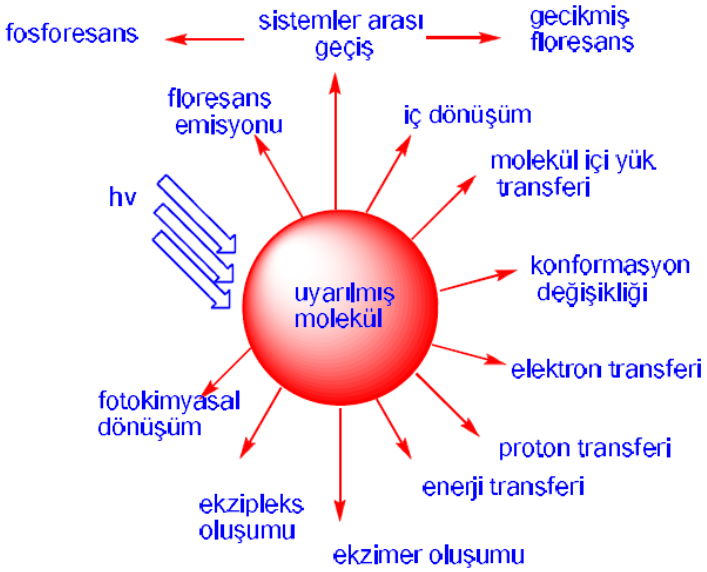
Şekil 1.24. Jablonski diyagramı

Seviyeler arasındaki geçişler, ışık absorbsiyonunun anlık doğasını göstermek için dikey çizgiler olarak tasvir edilmiştir. Geçişler, çekirdeklerin önemli ölçüde yer değiştirmesi için çok kısa bir süre olan yaklaşık 10^{-15} saniye içinde gerçekleşir. Bu, Franck-Condon prensibidir.

Emisyon maksimumları (ve dolayısıyla titreşim enerji seviyeleri) yaklaşık 1500 cm^{-1}'dir. Oda sıcaklığında termal enerji, uyarılmış titreşim seviyelerini önemli ölçüde doldurmak için yeterli değildir. Absorbsiyon ve emisyon çoğunlukla en düşük titreşim enerjisine sahip moleküllerden meydana gelir. S_o ve S_1 uyarılmış durumları arasındaki enerji farkı, titreşim seviyeleri arasındaki farktan çok daha büyüktür. Bu nedenle floresansı indüklemek için ısı değil ışık kullanılır (Lakowicz, 2006).



Şekil 1.25. Uyarılmış singlet ve triplet haller



Şekil 1.26. Uyarılmış molekülün temel hale dönüşü sürecinde gerçekleşebilecek olaylar

Jablonski diyagramı (Şekil 1.24), tüm olası işlemleri (foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans ve triplet-triplet geçişler) basit bir şekilde görselleştirmektedir.

Uyarılmış singlet ve triplet haller Şekil 1.25'de verilmektedir. Enerji alarak uyarılmış kararsız bir molekülün, kararlı temel haline geçişi sürecinde gerçekleşebilecek olaylar Şekil 1.26'de görülmektedir.

İç dönüşüm, aynı spindeki iki elektronik durum arasında ışıma olmadan gerçekleşen bir geçiştir. Çözeltide bu işlemi, son elektronik durumun en düşük titreşim seviyesine doğru titreşimsel bir gevşeme izler. Aşırı titreşim enerjisi, uyarılmış molekülün etrafındaki çözücü moleküllerle çarpışması sürecinde çözücüye aktarılabilir. Bir molekül, birinci elektronik durumun en düşük titreşim seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında, titreşim gevşemesi, uyarılmış molekülü S_1 singlet durumun 0 titreşim seviyesine doğru 10^{-13}- 10^{-11} s zaman aralığında yönlendirir. S_1'den S_0'a iç dönüşüm mümkündür, ancak S_1 ve S_0 arasındaki daha büyük enerji farkı nedeniyle, S_2'den S_1'e dönüşümden daha az etkilidir. Bu nedenle, S_1'den S_0'a iç dönüşüm; floresans ve triplet duruma sistemler arası geçişten sonra gözlenmesi mümkün olan fosforesans ile yarışabilir (Şekil 1.27).

$S_1 \rightarrow S_0$ geçişine eşlik eden fotonların emisyonuna floresans denir. Floresans spektrumu, titreşimsel gevşeme nedeniyle uyarılmış halde meydana gelen enerji kaybından dolayı absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalga boylarında (daha düşük enerji) bulunur. Stokes Kuralına (Jablonski diyagramından çıkarılan deneysel bir gözlem) göre, bir floresans emisyonunun dalga boyu her zaman absorpsiyonundan daha yüksek olmalıdır.

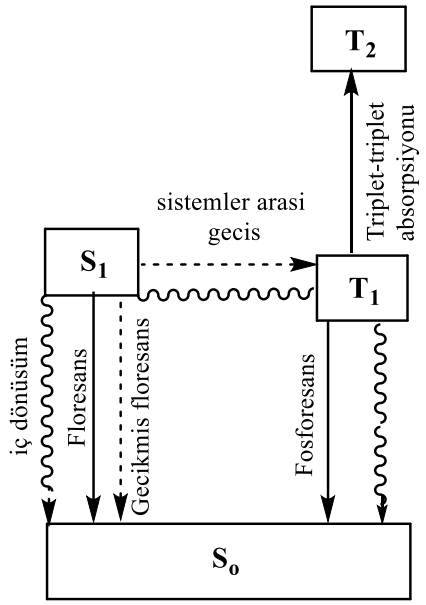
Sistemler arası geçiş, farklı elektronik durumlara ait iki eş enerjili titreşim seviyeleri arasındaki ışıma yapmayan bir geçiş türüdür. Örneğin, S_1 durumunun 0 titreşim seviyesinde bulunan uyarılmış bir molekülün (Şekil 1.24), T_n triplet durumunun eş enerjili titreşim seviyesine geçişi, sistemler arası geçiştir. Sonrasında titreşimsel gevşeme, onu T_1'in en düşük titreşim seviyesine getirir. Sistemler arası geçiş, S_1 kaynaklı diğer geçiş yolları (floresans ve $S_1 \rightarrow S_0$ geçişi) ile yarışacak kadar hızlı olabilir (10^{-7}-10^{-9} s).

Triplet halden, singlet hale geçişe ($T_1 \rightarrow S_0$) eşlik eden fotonların emisyonuna fosforesans denir (Şekil 1.24). Normalde $T_1 \rightarrow S_0$ geçişi yasaktır (ancak spin-yörünge birleşimi nedeniyle gözlenebilir) ve ışıma hız sabiti oldukça düşüktür. Böyle yavaş bir süreç sırasında, çözücü molekülleri ile sayısız çarpışma, S_0'da sistemler arası geçişi ve

titreşim gevşemesini kolaylaştırır. Aksine düşük sıcaklıklarda ya da rijit ortamlarda fosforesans gözlemlenebilir. Bu koşullar altında triplet durumun ömrü; saniye, hatta dakikalar veya daha uzun bir zaman diliminde fosforesansı gözlemlemek için yeterince uzun olabilir. Fosforesans spektrumu, floresans spektrumundan daha yüksek dalga boylarında (daha düşük enerji) bulunur (Şekil 1.24). Çünkü triplet durum T_1'in en düşük titreşim seviyesindeki enerjisi, singlet durum S_1'inkinden daha düşüktür.

Gecikmeli floresans, ters sistemler arası geçişi $T_1 \rightarrow S_1$, S_1 ile T_1 arasındaki enerji farkı küçük olduğunda ve T_1'in ömrü yeterince uzun olduğunda ortaya çıkabilir. Bu, normal floresans ile aynı spektral dağılıma sahip emisyon ile, fakat çok daha uzun bozunma zaman sabiti ile sonuçlanır. Çünkü moleküller S_1'den ışımadan önce triplet durumda kalırlar. Bu floresans emisyonu termal olarak aktive edilir; sonuç olarak verimliliği artan sıcaklıkla artar. Ayrıca E-tipi gecikmeli floresans olarak da adlandırılır çünkü ilk defa eozin ile gözlemlenmiştir. Normalde aromatik hidrokarbonlarda meydana gelmez, çünkü S_1 ve T_1 arasında nispeten büyük enerji farkı vardır. Tersine gecikmiş floresans, fullerenlerde çok etkilidir.

Bir molekül uyarıldığında ve triplet T_1 durumuna ulaştığında, farklı dalga boyunda başka bir fotonu absorplayabilir. Çünkü, triplet-triplet geçişlerde spin, bunun gerçekleşmesine izin verir. Bu geçişler, yoğun bir ışık titreşimiyle aydınlatılarak elde edilen üçlü durumdaki molekül miktarının yeterince fazla olması koşuluyla gözlenebilir (Şekil 1.27) (Valeur, 2001).



Şekil 1.27. Geçiş türleri

1.2.2. Floresansı etkileyen faktörler

1.2.2.1. Madde yapısı

Molekülün düzlemselliği, dönmenin halka ya da çift bağ tarafından engellenmiş olması, konjuge yapı, halka sayısındaki artış floresans özelliği genellikle arttırır. Halka içeren organik moleküllerde, halkadaki elektron yoğunluğunda artışa neden olan etkenler floresans özelliğin artmasına neden olur.

Çizelge 1.4. Nükleofilik ve elektrofilik sübstitüsyonların benzen bileşiğinin floresans özelliğine etkisi (Etanol içinde)

Organik bileşik	Floresans dalga boyu (nm)	Bağıl Floresans Şiddeti
Benzen	270-310	10
Toluen	270-320	17
Benzoik asit	310-390	3
Florobenzen	270-320	10
Klorobenzen	275-345	7
Bromobenzen	290-380	5
Propilbenzen	270-320	17
Fenol	285-365	18
Anilin	310-405	20

Orto ve *para* yönlendirici bazı nükleofilik sübstitüentler (-NR_2, -NH_2, -OH,-R, -OR….gibi) halkayı elektronca zenginleştirken, meta yönlendirici elektrofil gruplar (-NO_2, -SO_3H, -COOH, -CN….gibi) halkayı elektronca fakirleştirir. Zayıf orto ve para yönlendirici nükleofilik sübstitüentler (-Cl, -Br, -I, CH_2Cl...gibi) halkayı elektronca fakirleştirirler (Çizelge 1.4) (Gündüz, 1997).

1.2.2.2. Yapısal rijidlik

Molekül yapısının sabit ve hareketsiz yani rijit olması, molekülün floresans özelliğini artıran bir faktördür. Örneğin, floren molekülünün floresans şiddeti bifenil molekülünden beş kat daha fazladır (Gündüz, 1997).

1.2.2.3. Sıcaklık ve çözelti ortamı

Sıcaklık ile floresans ve fosforesans verimi ters orantılıdır. Sıcaklığın yükselmesi, uyarılan moleküllerin birbirleriyle çarpışmasını arttırdığı için iç dönüşümün verimi artar ve bu nedenle floresans ışıması azalır. Fosforesans ışıması da sıcaklığın

düşmesi ile önemli bir artış gösterir. Molekülün, içerisinde bulunduğu çözelti ortamının polarlığı arttıkça floresans şiddeti artabilir ya da azalabilir. Bu durum, uyarılma türüne ($\pi \rightarrow \pi^*$ ya da $n \rightarrow \pi^*$) bağlıdır (Gündüz, 1997).

1.2.2.4. pH

Ortam pH'ında meydana gelen değişimler, molekün temel ve uyarılmış haline etki edeceği için floresansa etki eden bir faktördür. Asit ya da baz özelliği gösteren moleküllerin kendileri ile iyonlarına ayrılmış hallerinin floresans şiddeti birbirinden farklıdır (Gündüz, 1997).

1.2.2.5. Çözünmüş oksijen

Floresansın şiddetini genellikle azaltan bir faktördür. Paramagnetik olan oksijen gazı, singlet durumun triplet duruma geçişini kolay hale getirip floresans şiddetinin azalmasına neden olur (Gündüz, 1997).

1.2.2.6. Gelen ışının dalga boyu ve şiddeti

Gelen ışığın şiddeti ile floresans şiddeti doğru orantılıdır (Gündüz, 1997).

1.2.2.7. Konsantrasyon

Konsantrasyon artışı ile floresans artışı doğru orantılıdır. Ancak konsantrasyonun aşırı artması bir süre sonra orantıyı bozar ve floresans bu noktadan sonra neredeyse sabit kalır (Gündüz, 1997).

1.2.3. İyon ve moleküllerin floresans moleküler sensörleri

Floresans sensörlerin tasarımı; analitik kimya, klinik biyokimya, tıp, çevre vb. alanlardaki yüksek rağbet nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Floresans yöntemleri ile katyonlar (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Cd^{+2}, Al^{+3} vb.), anyonlar (halojenür iyonları, sitratlar, karboksilatlar, fosfatlar, ATP vb.), nötr moleküller (şekerler, örneğin glikoz vb.) ve gazlar (O_2, CO_2, NO vb.) gibi çok sayıda kimyasal ve biyokimyasal analit

tespit edilebilir. Belirli uygulamalar için hali hazırda geniş bir floresans moleküler sensör seçeneği bulunmaktadır ve birçoğu ticari olarak temin edilebilir. Ancak, problanacak mikro çevrenin minimum düzeyde bozulmasını sağlayacak ve geliştirilmiş seçicilikteki sensörlere hala ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, biyokimyasal analitler (aminoasitler, koenzimler, karbonhidratlar, nükleozitler, nükleotitler, vs.) için floresans sensörlerin geliştirilmesinde ilerleme potansiyeli vardır.

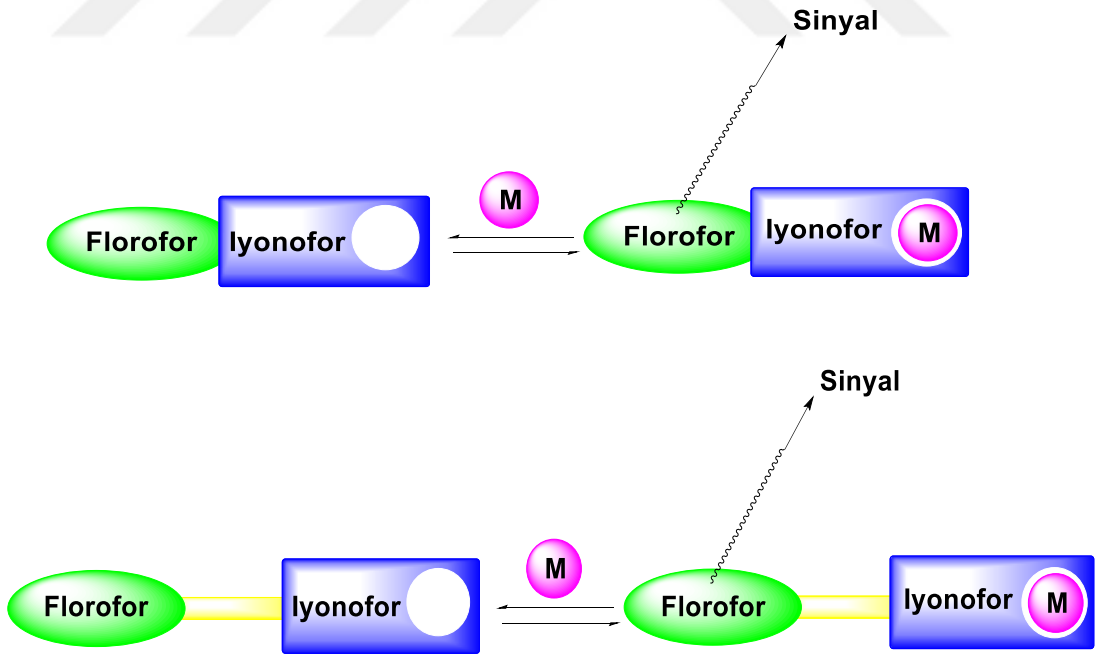
Floresans sensörlerin başarısı; floresans algılamanın sağladığı hassasiyet, seçicilik, tepki süresi, lokal gözlem (örneğin, floresans görüntüleme spektroskopisi ile) açısından sunduğu belirgin avantajlarla açıklanabilir. Ayrıca, optik fiberler kullanarak uzaktan algılamanın da mümkün olduğu bildirilmiştir.

Floresans algılama alanında; floresant sensörleri, florosensörler, floresant kemosensörleri, floresant moleküler sensörler, ışıldayan sensör molekülleri, ışıldayan sensörler, floresant biyosensörleri, floresant optik sensörler gibi birçok terim kullanılmaktadır. Floresans özelliklerindeki değişikliklerle bir analitin varlığını işaret eden bir florofor içeren analit duyarlı supramoleküler kısım ile ışık kaynağı, uygun şekilde hareketsizleştirilmiş analit duyarlı supramoleküler kısım (örneğin; plastikleşmiş polimerler ve sol-gel matrislerde), optik sistem (fiber optik içeren ya da içermeyen) ve signali görüntülemek için uygun elektronik aletlere bağlı ışık dedektörü (fotomultiplikatör ya da fotodiyot) gibi tam optik algılama aygıtı arasında açık bir ayrım yapmak önemlidir. Prensip olarak, floresans sensörü tümüyle bir cihazdır, ancak birçok makalede yazarlar, floresans sensörü terimini, floresans analitine duyarlı supramoleküler kısım için de kullanmaktadırlar. Karışıklık oluşumunu önlemek için, ikinci durumda floresans moleküler sensör teriminin kullanılması tavsiye edilir. Kimyasal sensörler (ayrıca kemosensörler olarak da bilinir) ve biyosensörler arasında (floresans özelliklerinden bağımsız olarak) başka bir ayrım yapılmalıdır. Kemosensörde, analite duyarlı kısım abyotik (biyolojik olmayan) kökenlidir, biyosensörde ise biyolojik bir makromoleküldür (protein gibi).

Floresans moleküler sensörlerde florofor, sinyal veren türdür. Yani, bir analitin varlığında bilgileri, floroforun fotofiziksel özelliklerinde değişiklik olarak ifade edilen bir optik sinyale dönüştüren bir sinyal dönüştürücü olarak işlev görür. Bilgi, bir elektrokimyasal sensörde, elektriksel bir sinyale dönüştürülür.

İlk aşamada florofor, bir analit ile çarpışır. İkinci aşamada floroforlar, tersine çevrilebilir bir şekilde bir analite bağlanır. Analit bir proton ise genellikle “floresans pH indikatörü” terimi kullanılır. Analit bir iyon ise “floresans şelatlaştırıcı ajanlar”

teriminin kullanımı uygundur. Floresans, CEQ tipi (söndürmenin şelatlaştırıcı ile güçlendirilmesi) veya geliştirilmiş CEF tipi (floresansın şelatlaştırıcı ile güçlendirilmesi) bağlanma şekillerinde olabilir. İkinci durumda, bileşiğin florojenik olduğu söylenir (8-hidroksikinolin (oksin) gibi). Üçüncü aşamada floroforlar bir reseptöre bağlanır (Şekil 1.28). Bir reseptör tarafından molekülü veya iyon tanımayı temel alan bu tür sensörlerin tasarımı, çekicilik ve seçicilik kriterlerini yerine getirmek için özel bir dikkat gerektirir. Olayın bu kısmı supramoleküler kimya alanıyla ilgilidir. Bağlı analit ile etkileşime girmesi üzerine floroforun fotofiziksel özellikleri üzerinde meydana gelen değişiklikler; elektron transferi, yük transferi, enerji transferi, eksimer veya eksipleks oluşumu veya kaybolması gibi foto indüklenmiş işlemlerin neden olduğu bozulmadan kaynaklanmaktadır. Olayın bu kısmı ise fotofizik alanı ile ilgilidir. İyon tanınma durumunda, reseptör iyonofor olarak adlandırılır ve tüm moleküler sensör ise floro iyonofor olarak adlandırılır. Yine, floresans söndürülmüş (CEQ) veya geliştirilmiş (CEF) olabilir. İyonofor; bir şelatlaştırıcı, açık zincirli bir yapı (podand), bir makrosiklik (koronand, örneğin taç eter), bir makrobisiklik (kriptan) bir kaliksaren türevi olabilir (Valeur, 2001).

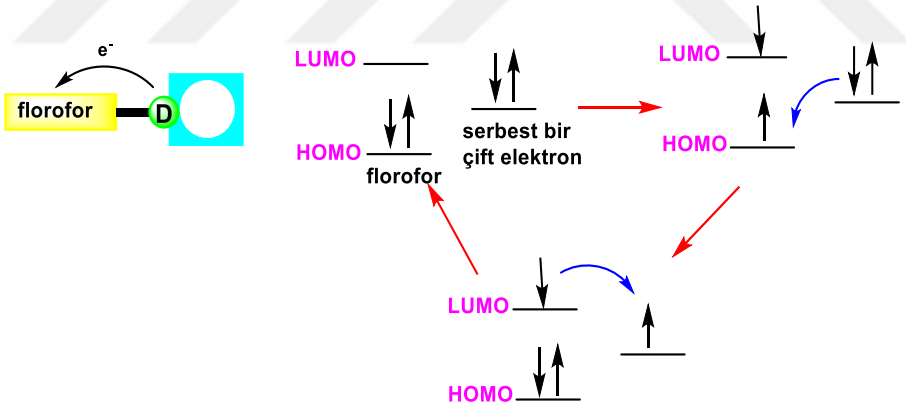


Şekil 1.28. Floresans sensörlerin genel yapısı

1.2.4. Floresans sensörlerde bağlanma mekanizmaları

1.2.4.1. Işınla indüklenmiş elektron transferi (Photoinduced Electron Transfer - PET)

Işınla indüklenmiş elektron transferi, genellikle floresans söndürme işleminden sorumludur. Bu süreç, çok sayıda organik fotokimyasal reaksiyonda gerçekleşmektedir (Valeur, 2001). PET sistemlerinde reaktant ya da üründen yalnızca biri genellikle ışık yayıcıdır. Sonuç olarak bu reaksiyon, bir reaktantın floresans ışımasının söndürülmesine yol açmaktadır. Elektronik sistemler arasındaki elektron değişimi tersinirdir ancak singlet floresans uyarılmış durumdan başladığı zaman, enerji kaybıyla ışıma yapmadan temel hale geri döner. Bu reaksiyon, uyarılmış kısım ile bir redoks aktif molekülü arasında veya aynı moleküler yapı içerisindeki veya iki moleküler yapı arasındaki atom grupları arasında meydana gelebilir. Üstelik çözücü molekülleri de bu sürece katılabilir. Elektron vericisi, yüksek bir HOMO (dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital) seviyesine sahipse, alıcı LUMO (boş olan en düşük enerjili moleküler orbital) olduğunda transfer verimlidir (Şekil 1.29).



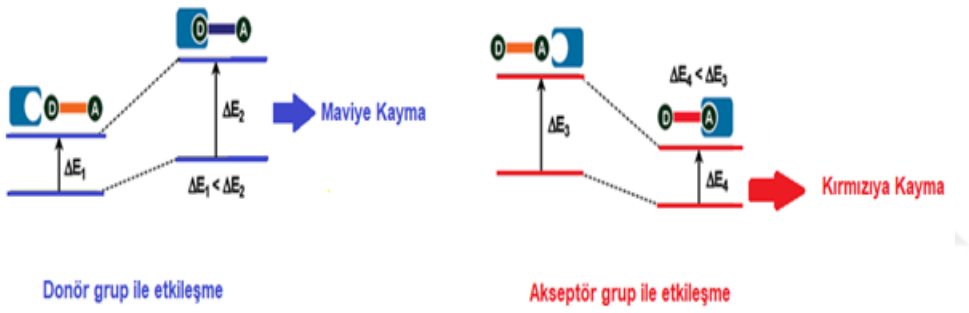
Şekil 1.29. PET prensibinin şematik olarak gösterimi

Bu süreç farklı karmaşıklıktaki sensör tasarımlarında kullanılabilir. Basit olarak; floresans verici kısmın bir elektron alıcısı, donörün ise bağlanan kısmın bir parçası olan grup olduğunu düşünebiliriz. Örneğin hedef pozitif yük taşıyan bir metal katyonu olsun. Hedef bağlanma bölgesi işgal edilmediğinde verici tarafından ışının absorpsiyonu, onu güçlü bir elektron alıcısı yapar. Elektron, sönme ile sonuçlanan alıcı bölgesinden hareket eder. Bu durum, kapalı durum olarak adlandırılabilir. İyon bağlandığında durum farklılaşır. İyon, karşıt yüklü elektronu alıcıdan çeker. PET, uyarılmış vericiye enerji

olarak elverişsiz hale gelir. PET'in yokluğunda verici renk, parlak bir yayıcı olarak kalır. Bu durum, açık durum olarak adlandırılır. Bağıl floresans yoğunluğu, iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kalibre edilebilir (Demchenko, 2009).

1.2.4.2. Işına dayalı yük transferi (Photo-Induced Charge Transfer, PCT)

Elektronik uyarma, zorunlu olarak bir miktar yük transferini içerir. Ancak, hem elektron çeken hem de elektron veren sübstitüentleri içeren floroforlarda bu yük transferi, uzun mesafelerde gerçekleşebilir ve floroforun mikro çevresine karşı süreci özellikle hassas kılan büyük dipol moment değişimleriyle ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, alıcı veya verici kısım ile yakın etkileşimli katyonların veya anyonların, floroforun fotofiziksel özelliklerini değiştirmesi beklenebilir (Rettig ve ark., 1994).



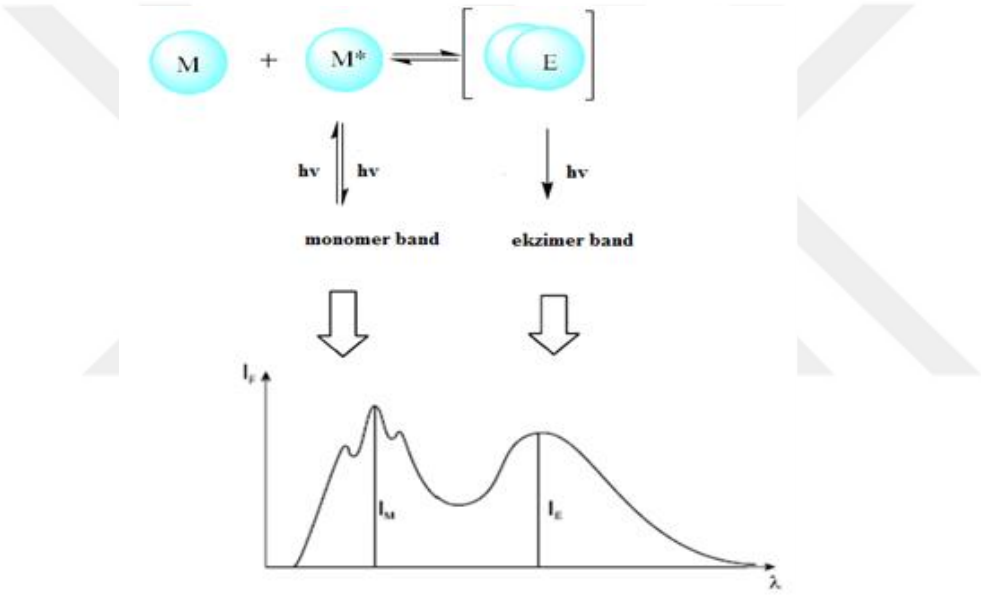
Şekil 1.30. PCT prensibinin şematik olarak gösterimi

Örneğin, bir florofor içindeki elektron verici grubun katyon kompleksleşmesi üzerine, verici grubun elektron verme karakteri azalacaktır. Sonuçta ortaya çıkan konjugasyon azalması, molar absorpsiyonda bir azalma ile birlikte, absorpsiyon spektrumunda maviye kaymaya neden olur. Buna karşılık, alıcı gruba metal iyonu bağlanması elektron çekme karakterini geliştirir ve böylece absorpsiyon spektrumu, molar absorptivitede bir artış ile kırmızıya kayar (Şekil 1.30) (Kim ve Quang, 2007).

Floresans spektrumları, absorpsiyon spektrumları ile aynı yönde kaydırılmalıdır ve bu kaymalara ek olarak, kuantum verimlerindeki değişiklikler gözlemlenebilir. Tüm bu fotofiziksel etkiler katyonun yüküne ve boyutuna bağlıdır (Akkaya, 1990).

1.2.4.3. Eksimer oluşumu

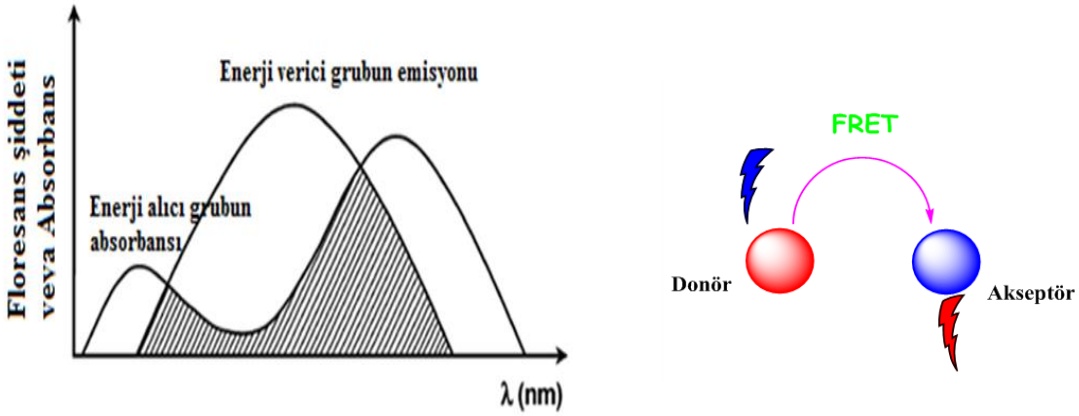
Aromatik halkalar arasında van der waals etkileşimi olması durumunda bir halkanın uyarılması, molekülün çevresi ile güçlü bir etkileşime sebep olabilir. Bu durum uyarılmış dimer ya da eksimer olarak adlandırılır (Birks, 1973). Başka bir deyişle bir eksimer, uyarılmış bir floroforun temel durumdaki diğer bir florofor ile etkileşmesi ile oluşan bir komplekstir. Eksimer ışıması, titreşim yapısı dışında, maksimum değişim ile, çok sayıda aromatik moleküllerin durumunda, kompleks olmayan (monomer) florofor emisyonuna kıyasla enerjileri düşürmek için geniş bir floresans bant oluşturur (Şekil 1.31) (Kim ve Quang, 2007).



Şekil 1.31. Eksimer oluşum mekanizması

1.2.4.4. Floresans rezonans enerji transferi (FRET)

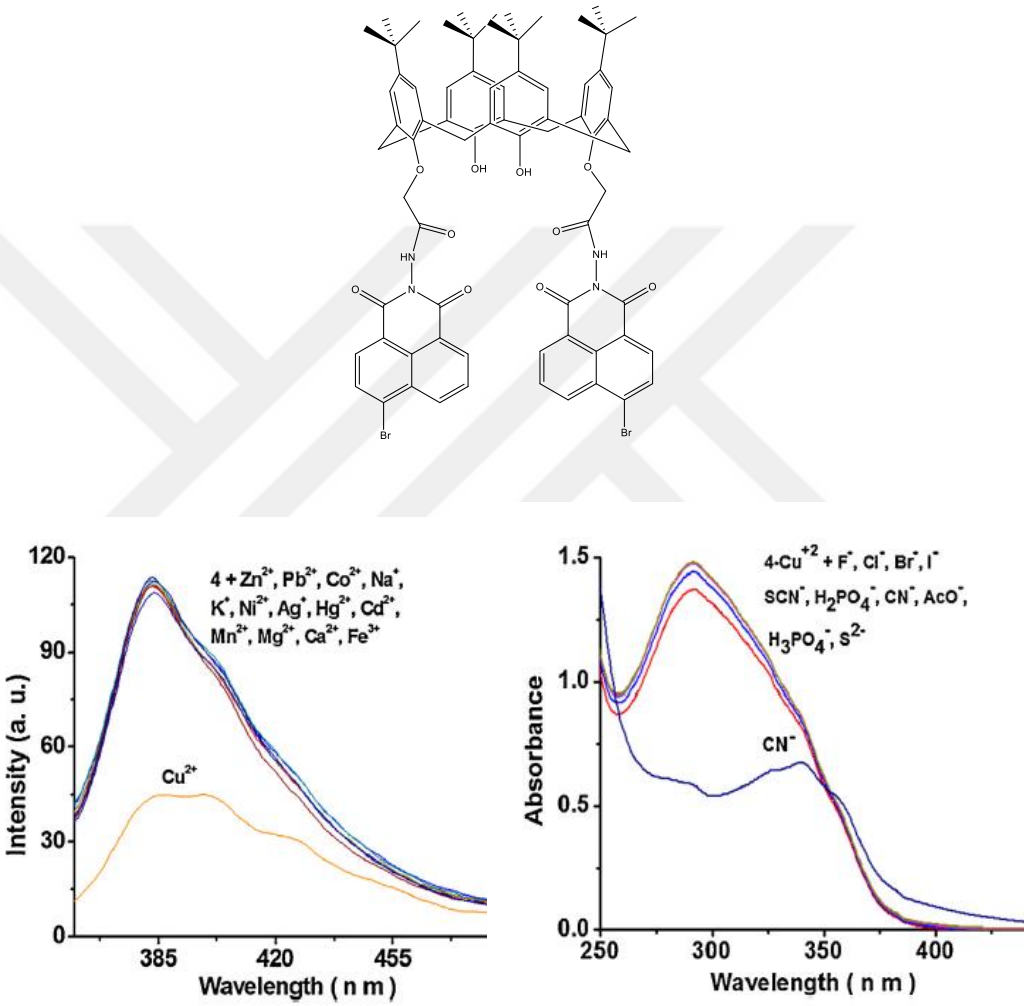
Floresans rezonans enerji transferi (FRET), birinin diğerine (alıcı) karşı uyarılmış durum enerjisine sahip bir donör gibi davrandığı bir çift farklı florofor arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Bu, vericiyi elektronik temel durumuna döndürür ve alıcıdan bir emisyon gerçekleşebilir. FRET, verici ve alıcı arasındaki mesafe, verici emisyonu ve alıcı absorpsiyon spektrumu arasındaki spektral örtüşme derecesi ve verici emisyon dipol momentinin ve alıcı absorpsiyon momentinin görece oryantasyonu olmak üzere üç faktörden etkilenir (Şekil 1.32) (Kim ve Quang, 2007).



Şekil 1.32. FRET mekanizması için spektral örtüşme

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

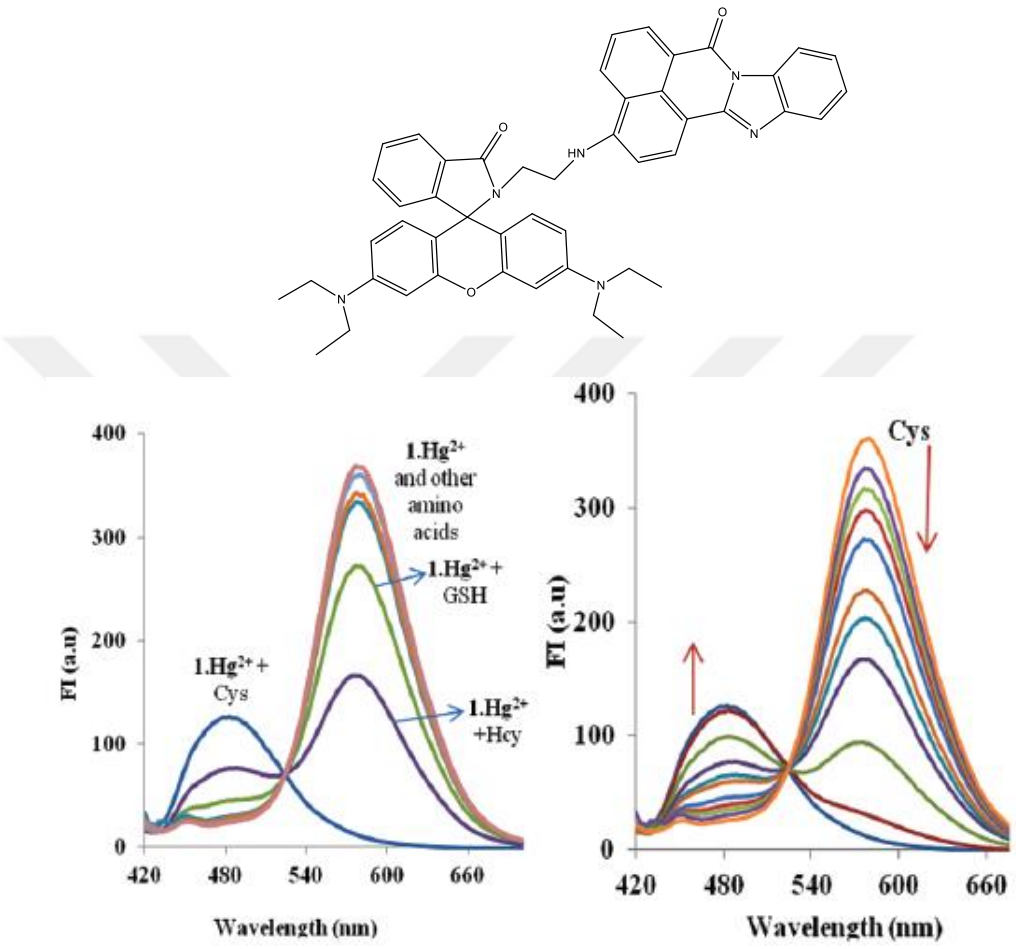
Shahid ve ark., bakır ve siyanür iyonlarının algılanmasında etkin bir reseptör olan kaliks[4]aren-naftalimid bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu molekülün Cu^{+2} ile olan kompleksinin, sulu ortamda siyanür iyonu ile etkileşiminde ise floresans şiddetinin arttığını belirtmişlerdir (Şekil 2.1) (Shahid ve ark., 2016).



Şekil 2.1. Cu^{2+} ve CN^{-} iyonları için kaliks[4]aren naftalimid reseptörü ve floresans, UV-Vis. spektrumları

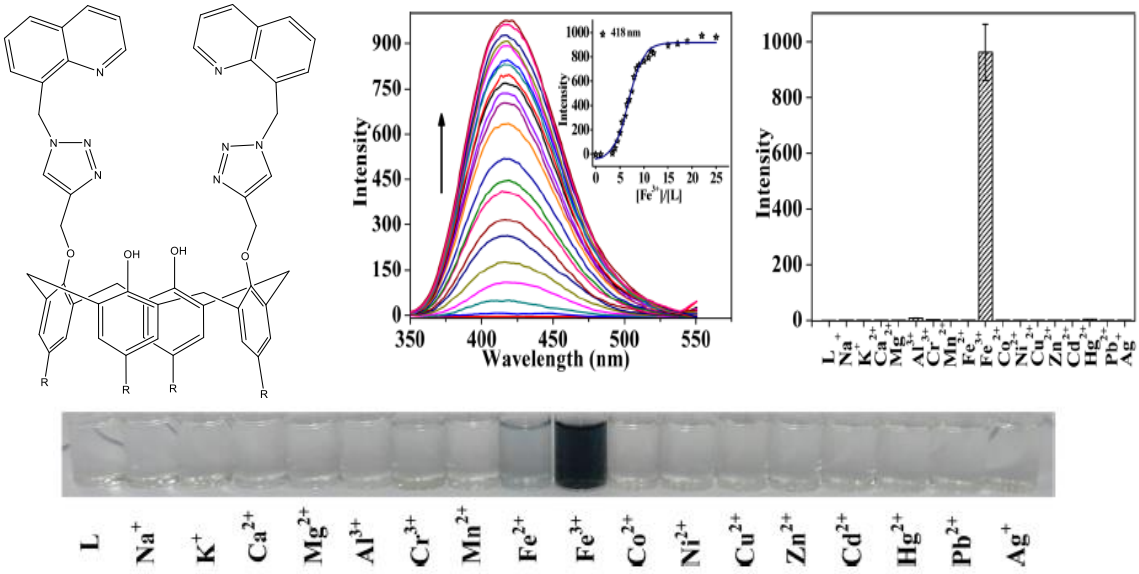
Luxami ve ark., sentezledikleri yeni bir rodamin bazlı naftalimid bileşiğinin, sadece Hg^{+2} iyonlarının eklenmesi ile naftalimid kısmından rodamin kısmına doğru floresans rezonans enerji transferi (FRET) sergilediğini ve 50 nM (10 ppb) ile 2 µM (0.4 ppm) arasında Hg^{+2} iyonlarının absorpsiyonuna ve florimetrik tahminine olanak sağladığını bildirmişlerdir. FRET floresans değişiklikleri, ters FRET yoluyla tiyol

aminoasitlerinin eklenmesiyle tekrar elde etmişlerdir. Bu bileşiği ve bunun Hg^{+2} kompleksinin, Hg^{+2}/Cys'nin modülasyonu ile kompleksleştirilmesi ve ayrıştırılması yoluyla birbirine dönüştürülmesinin, gerçek numunelerde biyotiyoller için seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.2) (Luxami ve ark., 2012).



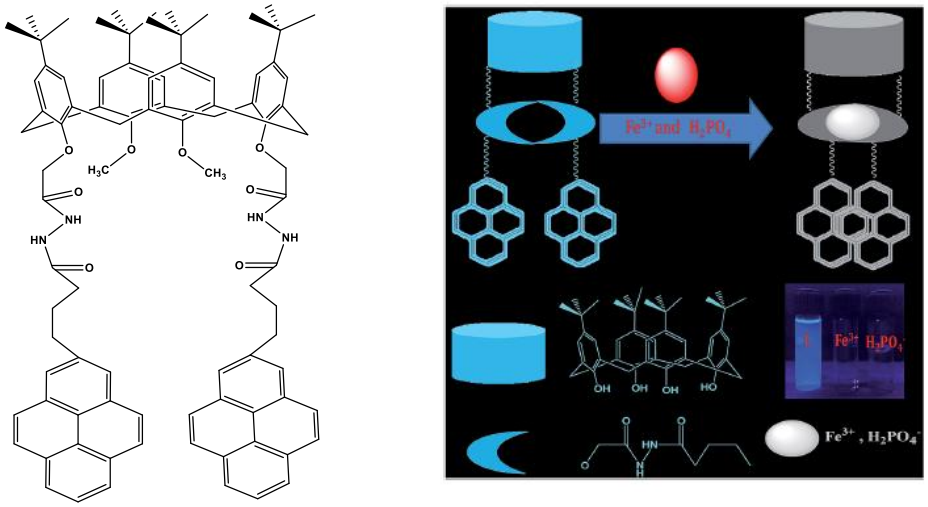
Şekil 2.2. Rodamin bazlı naftalimid bileşiği ve floresans spektrumları

Pathak ve ark., triazol ve kinolin bağlı kaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişler ve Fe^{+3} için floresans reseptör özelliklerini incelemişlerdir. Fe^{+3} iyonunun seçici ve hassas ayırt ediciliğini, floresans ve absopsiyon titrasyon deneyleri ile kanıtlamışlardır. Fe^{+3} iyonunun kaliks[4]aren türevine bağlanmasını; absorpsiyon, ^{1}H-NMR ve renk değişimi ile göstermişlerdir (Şekil 2.3) (Pathak ve ark., 2013).



Şekil 2.3. Fe^{3+} iyonunu Fe^{2+} iyonundan ayıran kaliks[4]aren bazlı reseptör, metal iyonları varlığında floresans şiddetindeki değişimler, Fe^{+3} iyonu varlığında floresans spektrumundaki değişimler ve renk değişimi

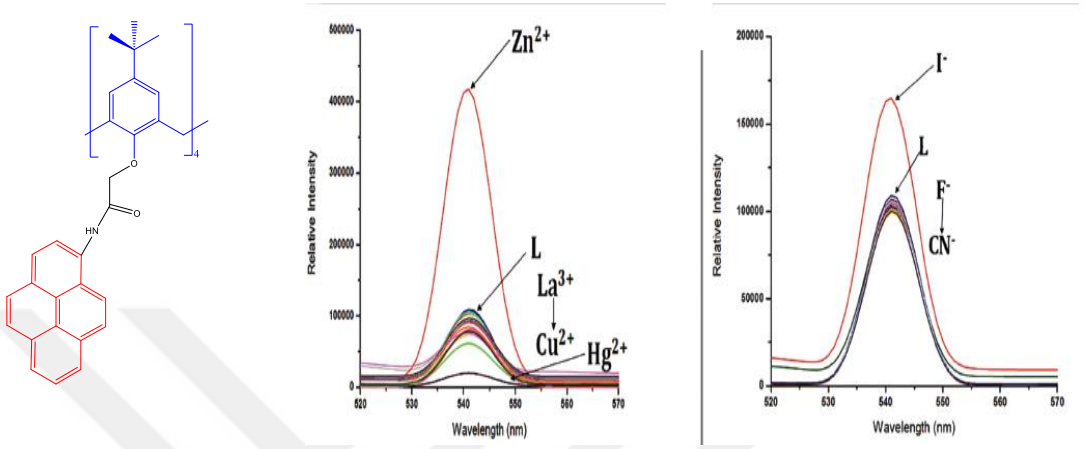
G. Sutariya ve ark., pirenil bağlı bir kaliks[4]aren floroiyonofor sentezlemiş ve emisyon spektrumlarını kullanarak Fe^{+3} ve $H_2PO_4^-$ iyonları için bir ditopik kemosensör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.4). Sentezlenen reseptörün algılama limitinin, Fe^{+3} için 0,88 pM, $H_2PO_4^-$ için ise 1,11 pM olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca bu algılayıcıyı, kan serumunda Fe^{+3} ve atık sulardaki $H_2PO_4^-$ iyonlarının tespiti için kullanmışlardır (Sutariya ve ark., 2014).



Şekil 2.4. Fe^{+3} ve $H_2PO_4^-$ iyonları için pirenil bağlı kaliks[4]aren floresans sensör

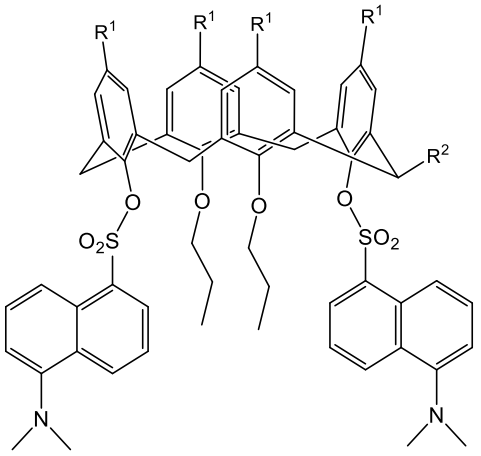
Sutariya ve ark., Zn^{+2}, Hg^{+2} ve I^- iyonlarına karşı oldukça seçici ve hassas olan, bağlanma bölgesi olarak dört piren grubu içeren kaliks[4]aren bazlı yeni bir CHEF-PET floresans sensörünü sentezlemilerdir (Şekil 2.5). Bu bileşiğin, pH=7'de Zn^{+2}, Hg^{+2}, ve I^-

için doğrusal konsantrasyon aralığının 0-135 nM, 0-140 nM ve 0-120 nM olduğunu; algılama limitinin ise sırasıyla Zn^{+2} için 6,43 nM, Hg^{+2} için 2,94 nM ve I^- için 20,93 nM olduğunu bildirmişlerdir. Bağlanma kabiliyetinin; Zn^{+2} için $7.535x10^8$ M^{-1}, Hg^{+2} için $9.001x10^8$ M^{-1} ve I^- için $8.139x10^8$ M^{-1} olduğunu Benesi-Hildebrand denklemi ile bulmuşlardır (Sutariya ve ark., 2019).



Şekil 2.5. Zn^{2+}, Hg^{2+} ve I^- iyonlarına karşı kaliks[4]aren bazlı floresans sensörü ve floresans spektrumları

Fischer ve ark., dansil grubu taşıyan kaliks[4]arenlerin sentezini, yapısal ve kemosensör özellikleri üzerinde çalışmışlardır (Şekil 2.6). Köprü sübstitüenti taşımayanlara kıyasla, kaliksarenin ne konformasyonal ne de floresans özelliklerinin köprü sübstitüenti tarafından etkilenmediğini belirtmişlerdir. Floresans ölçümleri ile seçici kaliksaren:Cu^{+2} kompleks yapısının oluşumuna işaret etmişler ve bunun Cu^{+2} iyonlarını tanımada potansiyel bir kemosensör olarak kullanımını sağlamak üzere uygun parametrelere sahip olduğunu belirtmişlerdir (Fischer ve ark., 2013).



R^1= ^{t}Bu; R^2 = $CH_2CH{=}CH_2$

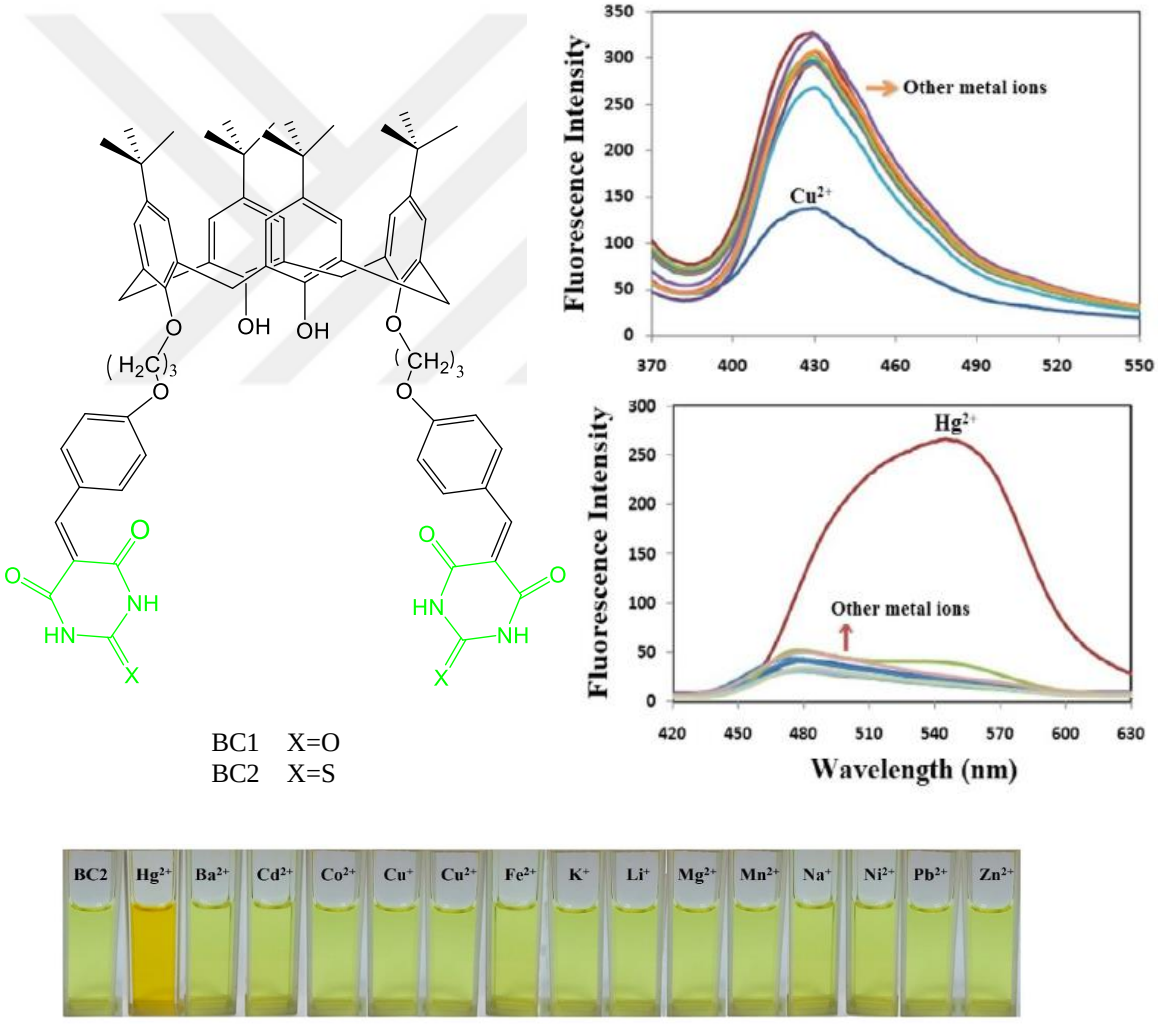
R^1= ^{t}Bu; R^2 = CH_2 $CH_2CH{=}CH_2$

R^1= ^{t}Bu; R^2 = COO^nPr

R^1= ^{t}Bu; R^2 = $CH_2CH_2CH_3$

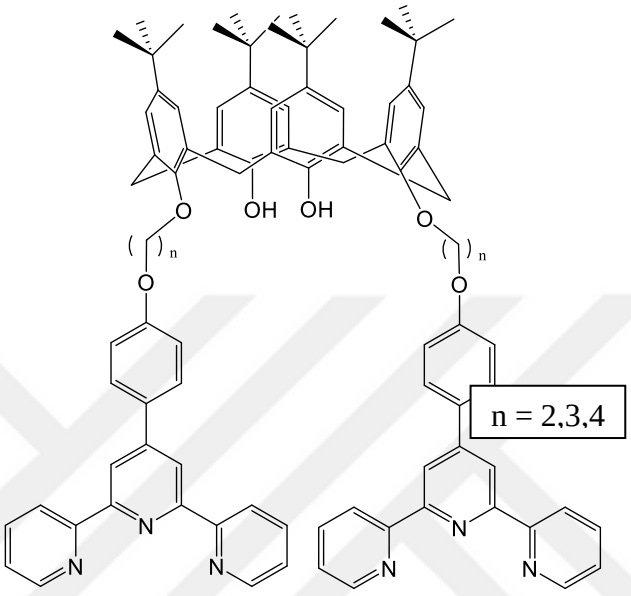
Şekil 2.6. Dansil grubu taşıyan kaliks[4]arenlerin yapısı

Zadmard ve ark., (tiyo)barbitürik asit grupları taşıyan kaliks[4]aren bazlı iki yeni kemosensör (BC1 ve BC2) sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.7). Ayrıca, biyolojik olarak ilgili çeşitli metal iyonlarına karşı bağlanma özelliklerini; spektroskopik yöntemlerle incelemişlerdir. Kemosensör BC1'nin, floresans spektroskopisi kullanılarak karakterize edilen Cu^{+2} iyonuna karşı mükemmel bir bağlanma kabiliyeti ve seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Öte yandan, BC2'nin, Hg^{+2} iyonu varlığında soluk yeşilden gün batımı sarısına kadar gözle görülür renk değişiminin yanı sıra çok dikkate değer bir floresans artışı sergilediğini belirtmişlerdir. Job metodu yöntemi ile BC1:Cu^{+2} kompleksi ve BC2:Hg^{+2} kompleksi için 1:1 bağlanma stokiyometrisini bulmuşlardır (Zadmard ve ark., 2017).



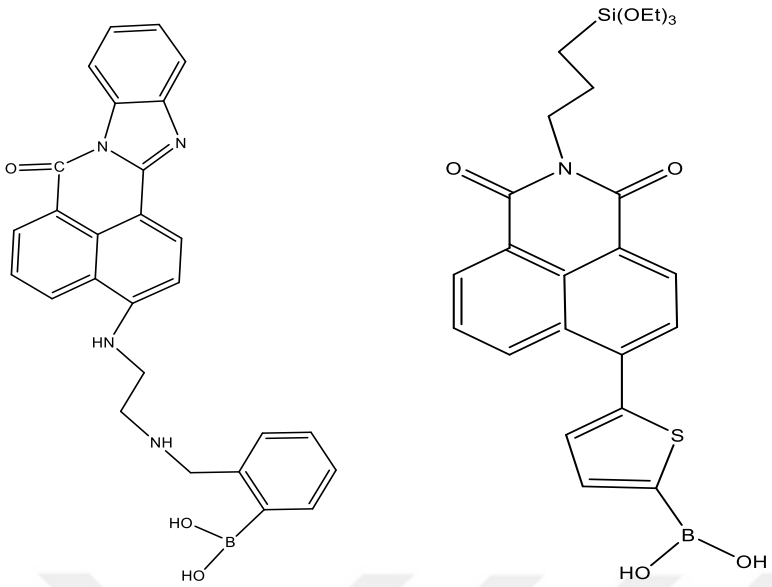
Şekil 2.7. Hg^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için yüksek oranda seçici kaliks[4]aren bazlı kemosensörlerin yapısı, floresans spektrumları ve renk değişimleri

Liang ve ark., 1,3-alternatif pozisyonunda terpiridinil fonksiyonel grubu içeren kaliks[4]aren türevlerini sentezlemişlerdir. Geçiş metal iyonları için bis-terpiridinil-kaliks[4]arenlerinin kompleks özelliklerini, floresans spektroskopisi ile incelemişlerdir (Şekil 2.8). Bis-terpiridinil-kaliks[4]arenlerin, Zn^{+2} iyonuna karşı daha verimli bir floresans algılama kabiliyeti verdiğini bildirmişlerdir (Li ve ark., 2013).



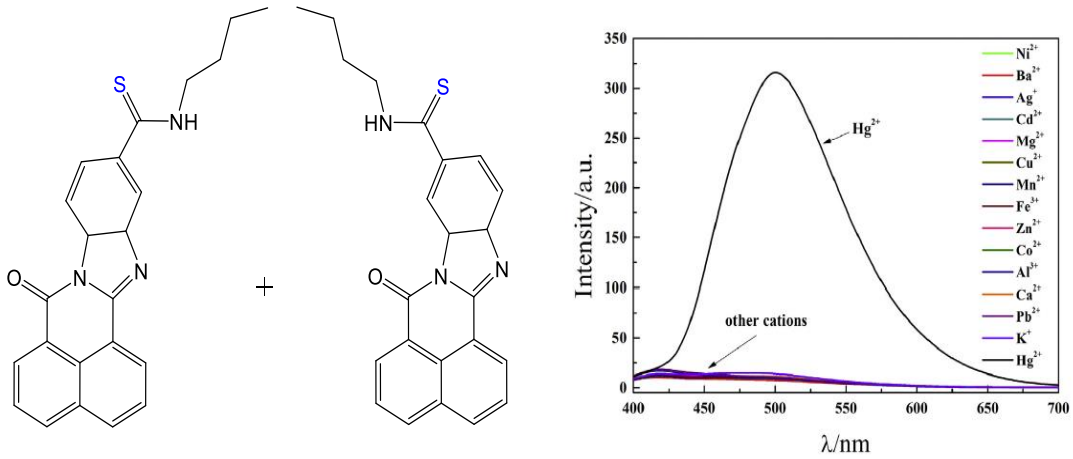
Şekil 2.8. Bis-terpiridinil-kaliks[4]arenler

Seraj ve ark., früktozun hızlı optik tespiti için, 1,8-naftalimit türevi sentezlemişlerdir. İki yeni suda çözünür bileşiği başarılı bir şekilde sentezlemişler ve bunların seçiciliklerini kullanarak, sakaritleri tespit etme üzerine çalışmışlardır (Şekil 2.9). Sentezlenen bileşiklerin, fizyolojik pH=7.4'te 0.16 ile 50 mM aralığında test edilen diğer sakaritlere kıyasla fruktoza karşı seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir. Tasarlanan floresan problarını, fruktoz mısır şurubundaki fruktoz yüzdesini ölçmek için kullanmışlardır. Bu probun, gerçek numunelerde fruktozun kantitatif tespiti için potansiyel olarak uygulanabileceğini bildirmişlerdir (Seraj ve ark., 2018).



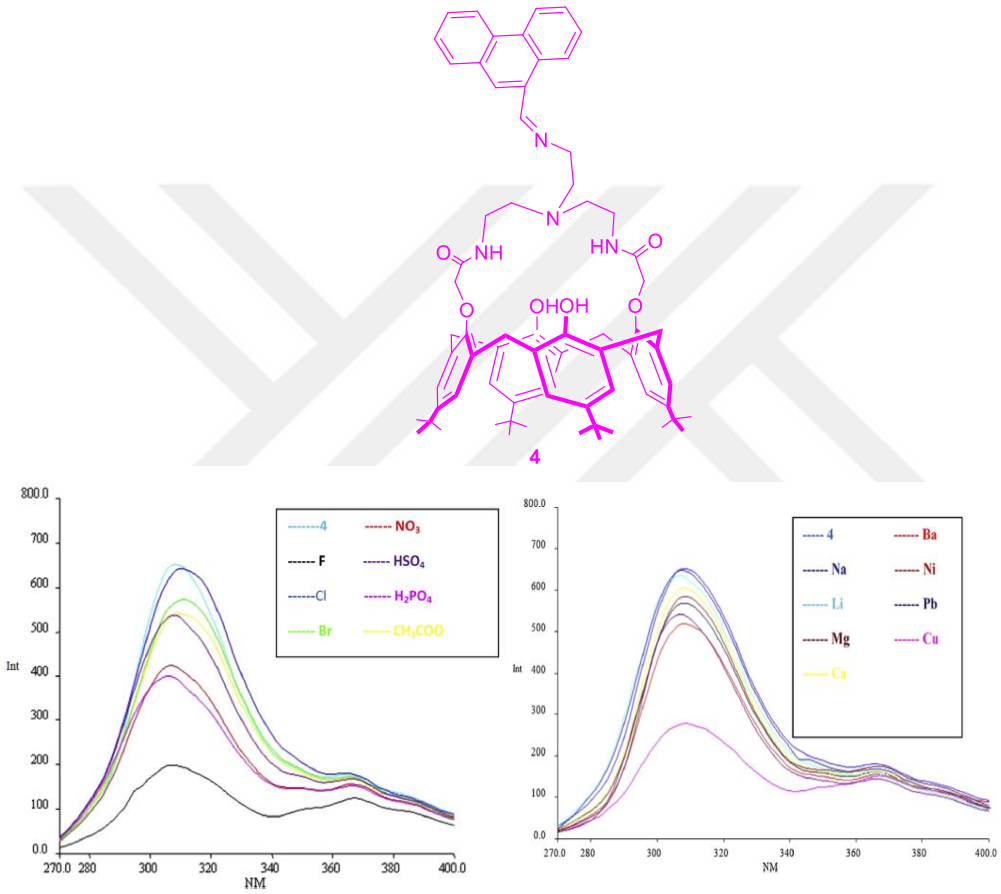
Şekil 2.9. Fruktozun hızlı tespiti için kullanılan 1,8-naftalimit türevli floresans bileşikler

Zhong ve ark., Hg^{+2} iyonu için yeni bir floresans sensör tasarlamış ve sentezlemişlerdir. Sensörün, 4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetansülfonik asit (HEPES) (pH=7.4, 0.02 M) ile tamponlanmış CH_3CN/H_2O (7/3, v/v) içerisinde yaygın katyonlar arasından Hg^{+2} ya karşı, yüksek seçicik ve floresans yoğunluğunda yaklaşık 40 kat bir artış ile çok yüksek bir hassasiyet gösterdiğini belirtmişlerdir. UV lambası altında yeşil bir floresansın, Hg^{+2} eklenmesi üzerine çıplak gözle görülebilmesinin, Hg^{+2} iyonunu tespit etmenin kolay ve verimli bir yolunu sağladığını belirtmişlerdir (Şekil 2.10) (Zhong ve ark., 2016).



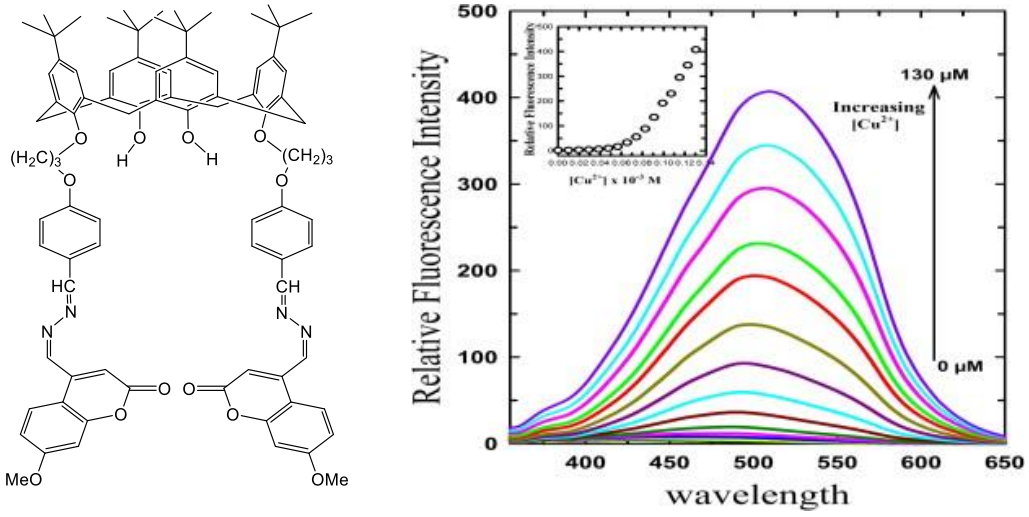
Şekil 2.10. Naftalik anhidrit bazlı floresans sensör ve değişik iyonlar varlığında floresans spektrumu

Şahin ve Akceylan, yeni bir fenantren bazlı floresans bazlı kaliks[4]areni koni konformasyonunda sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin floresans özelliklerini, farklı metal iyonlarına (Na^{+}, Li^{+}, Mg^{+2}, Ni^{+2}, Ba^{+2}, Ca^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2}) ve anyonlara (F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, $H_2PO_4^{-}$, NO_3^{-}, HSO_4^{-}, CH_3COO^{-}) karşı floresans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Bileşiğin özelliklerini değerlendirmişler ve bunun Cu^{+2} ve F^{-} iyonları için bir floresans sensör olduğunu göstermişlerdir. Cu^{+2} ve F^{-} iyonlarının ilavesiyle, floresans şiddetinin azaldığını bildirmişlerdir (Şekil 2.11) (Sahin ve Akceylan, 2014).



Şekil 2.11. Fenantren bazlı kaliks[4]aren bileşiği, farklı anyon ve katyonların varlığında floresans spektrumları

Chawla ve ark., metal iyonları için yeni bir kaliks[4]aren bazlı moleküler algılayıcı sentezlemişlerdir. Bu molekülün farklı metal iyonlarıyla bağlanması üzerine yaptıkları çalışmalarda; çıplak gözle görülür bir renk değişimi, absorpsiyon spektrumunda batokromik kayma ve sadece Cu^{+2} varlığında emisyon şiddetinde belirgin bir artış olduğunubelirtmişlerdir (Şekil 2.12) (Chawla ve ark., 2014).



Şekil 2.12. Kaliks[4]aren bazlı reseptör ve Cu^{+2} iyonu varlığında floresans spektrumundaki değişmeler

Bu çalışmada, yukarıda yer alan literatürlerin ışığında kaliks[4]aren bileşiği floresans özellik sağlayabilecek naftilimid bazlı gruplar ile fonksiyonlandırılarak floresans özelliğe sahip yeni bileşiklerin sentezi ve bu bileşiklerin spektrofotometrik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

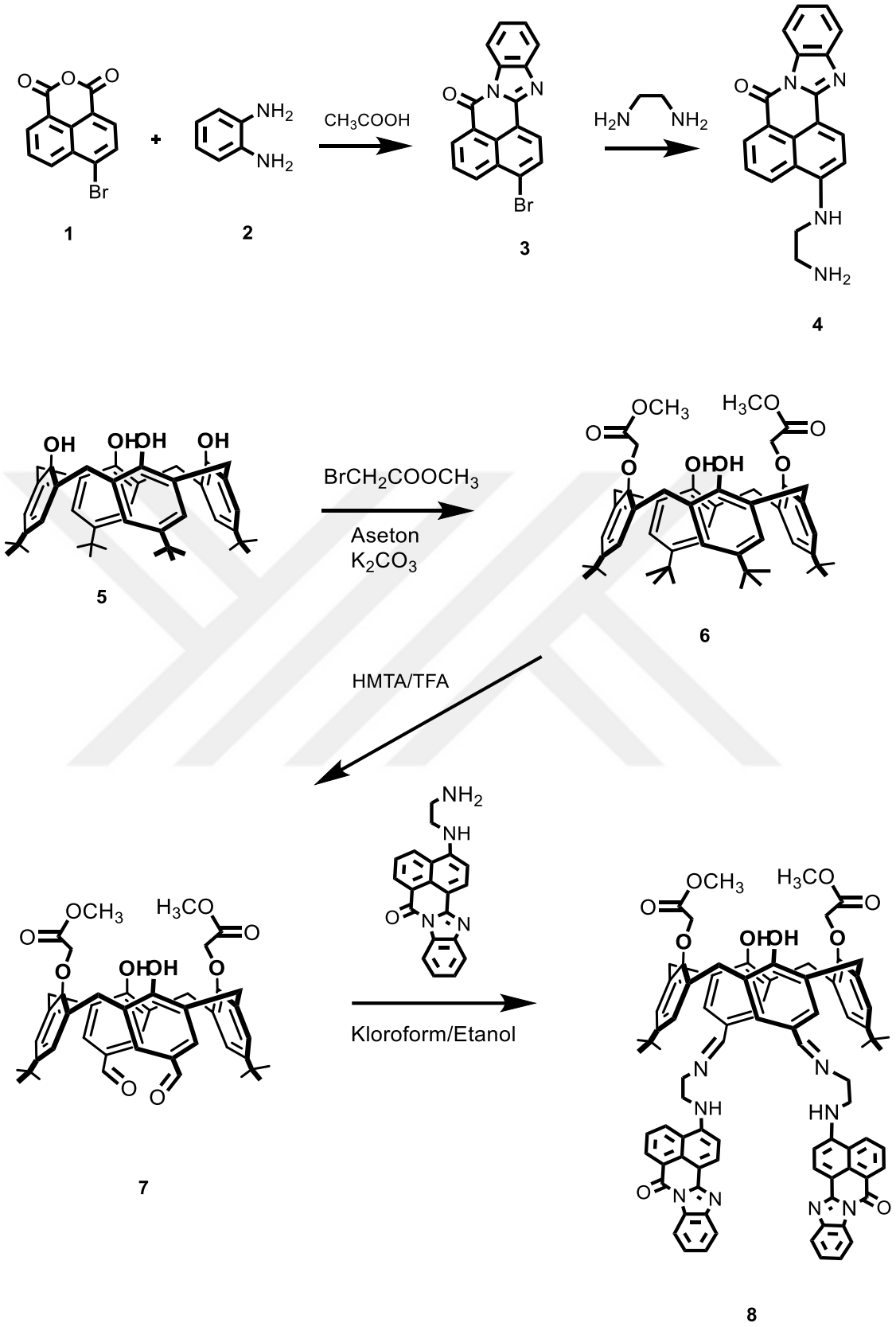
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Enstrümental Teknikler

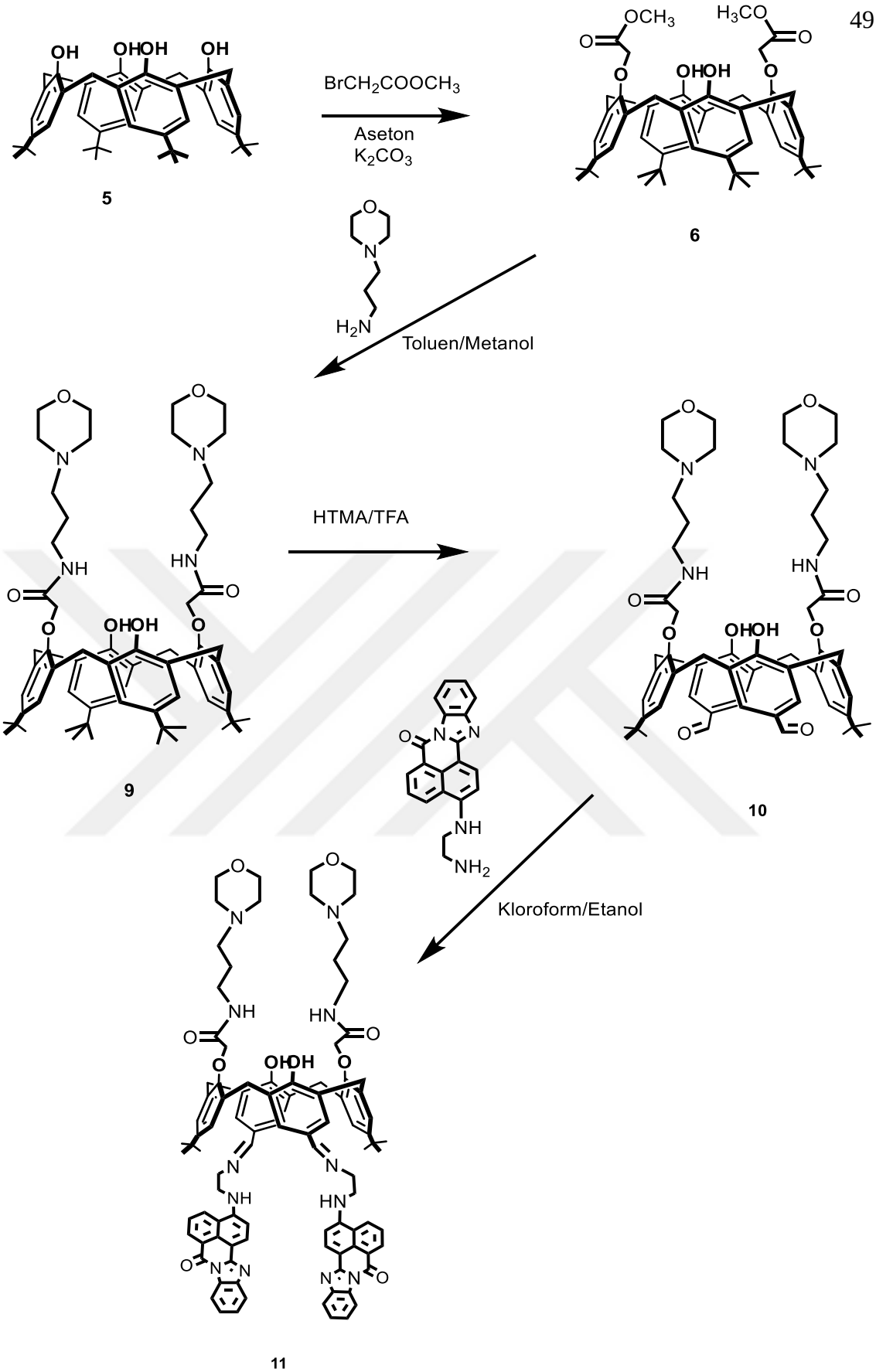
Erime noktası SRS marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ^{1}H NMR spektrumları $CDCl_3$ ve DMSO içinde Varian 400 MHz spektrometre ile alındı. NMR spektrumlarında kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresinden alındı. Floresans spektrumları Perkin Elmer LS55 spektrometresi, UV-Vis. ölçümleri Perkin Elmer UV-visible spektrometresi ile alındı. Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. CH_2Cl_2, $CaCl_2$'den ve MeOH, Mg üzerinden distillenip kullanıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlanmıştır.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada yer alan bileşiklerden bazıları literatürdeki metotlara göre bazıları ise daha önceki metotların modifiye edilmesiyle hazırlanmış olup toplam 9 bileşik sentezlenmiştir. Aşağıda bu bileşiklerin genel sentez prosedürleri verilmiştir.

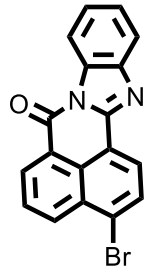


Şekil 3.1. 8 numaralı bileşiğin sentez şeması



Şekil 3.2. 11 numaralı bileşiğin sentez şeması

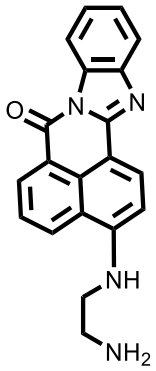
3.2.1. 4-Bromo-7H-benzimidazo[2,1-a] benz[d,e] izokinolin-7-on (3) sentezi



3

4-Bromo-1,8-naftalik anhidrit (2,00 g; 5,0 mmol) ve o-fenilendiamin (0,618 g; 5,0 mmol) 100 mL asetik asit içerisinde karıştırılarak 24 saat kaynatılır. Bu süre sonunda çöken sarı renkli madde süzülür. Önce asetikasit sonra saf su ile yıkanıp kurutulur. Verim: %60. E.N: 265,6 ^{o}C. IR (cm^{-1}): 1698 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$+TFA, 400 MHz): δ ppm:, 7.80-7.85 (m, 2H, Ar-H), 7.91-7.96 (m, 1H, Ar-H), 8.15 (t, 1H, *J*=8 Hz, Ar-H), 8.39 (d, 1H, *J*=8 Hz, Ar-H), 8.80–8.84 (m, 1H, Ar-H), 8.88 (d, 1H, *J*=9 Hz, Ar-H), 8.98 (d, 1H, *J*=9 Hz, Ar-H), 9.08 (d, 1H, *J*=8 Hz, Ar-H).

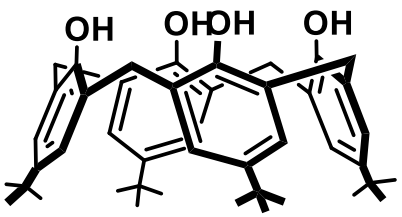
3.2.2. 4 numaralı bileşiğin sentezi



4

3 numaralı bileşik (0.5 g; 1,43 mmol) 20 mL etilendiamin içerisinde çözülür, 18 saat karıştırılarak kaynatılır. Bu süre sonunda karışım saf su içerisine alınır. Çöken kırmızı renkli madde süzülür, saf su ile yıkanır ve kurutulur. Verim: % 50. E.N: 232,8 ^{o}C. IR (cm^{-1}) : 3200 (N-H), 1660 (NC=O). ^{1}H-NMR (DMSO, 400 MHz): δ ppm: 2.78-2.99 (bs, 2H, NCH_2), 6.80-6.86 (m, 2H, Ar-H), 7.29-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.65-7.83 (m, 2H, Ar-H), 8.33-8.47 (m, 2H, Ar-H), 8.59-8.82 (m, 2H, Ar-H).

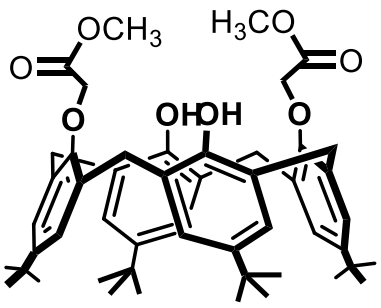
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (5) sentezi



5

p-ter-Bütilfenol (50 g; 0,333 mol), %37'lik formaldehit (31,2 mL; 0,43 mol) ve NaOH (0,6 g; 0,015 mol); 1 L'lik iki boyunlu balon içerisinde, geri soğutucu ve ksilol başlığı takılarak, mantolu ısıtıcıda 110-120^{o}C sıcaklıkta, reaksiyon ortamına azot gazı verilerek yaklaşık 2 saat ısıtılır. Bu islem, balığın balon içerisinde dönemeyecek hale gelmesine kadar devam eder. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Sonrasında 400 ml difenil eter ilave edilir ve mantolu ısıtıcıya alınır. Destilasyon düzeneği kurulur. Azot gazı geçirilir. Balon içerisinde köpüklerin oluştuğu ve suyun ayrıldığı gözlenir. Köpükler kaybolup berrak bir çözelti oluştuğunda azot gazı kesilir. Karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur. 750 mL etil asetat eklenerek 1 saat karıştırılır. Çökmesi için bekletilir. Oluşan karışım süzülür. Elde edilen çökelek 75 mL etil asetat ile yıkanır. Sonra 200 mL asetik asit ile yıkanır. En son saf su ile pH değeri 7 oluncaya kadar yıkanır ve kurutulur. 30.8 g parlak, kristal yapıda **1** numaralı bileşik elde edilir. E.N: 344 ^{o}C (lit: 344-346 ^{o}C) (Gutsche ve ark., 1990). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ ppm: 1.20 (s, 36H, $C(CH_3)_3$), 3.45(d, 4H, J=13 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.25 (d, 4H, *J*=13 Hz, $ArCH_2Ar$), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, OH).

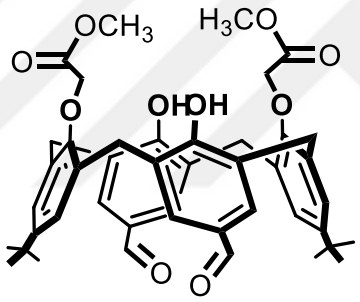
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (6) sentezi



6

p-ter-Bütilkaliks[4]aren (5 g; 7,71 mmol) ve K_2CO_3 (1,29 g; 9,40 mmol), 250 mL aseton içerisinde 500 mL'lik iki boyunlu cam balonda geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Sonra metil bromasetat (1,48 mL, 16,19 mmol) ilave edilerek karışım 24 saat karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan karışım süzülür. Böylece K_2CO_3 ayrılmış olur. Kalan süzüntü üzerine yaklaşık 750 mL saf su karıştırılarak eklenir. Üzerine, karışım asidik oluncaya kadar az miktarda seyreltik HCl ilave edilmesi ile çökme gerçekleşir. Sonra süzülür. Saf su ile pH değeri 7 oluncaya kadar yıkanır ve kurutulur. Verim: %65, E.N: 206-210 ^oC (Collins, 1991). IR (cm^{-1}): 3430 (OH), 1765 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ ppm: 0.97 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.27 (s,18H, $C(CH_3)_3$), 3,35 (d, *J*=13,1, 4H, $ArCH_2Ar$), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 4.48 (d, *J*=13,1, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.75 (s, 4H, OCH_2CO), 6.81 (s, 4H, ArH), 6.97 (s, 2H, ArOH), 7.03 (s, 4H, ArH).

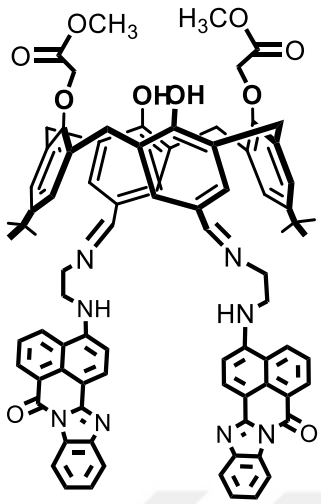
3.2.5. 7 Numaralı bileşiğin sentezi



7

6'nolu bileşik (1 g; 1,26 mmol), hekzametilen tetraamin (HMTA) (7,08 g; 50,5 mmol) ilave edilerek 60 mL trifloroasetikasit (TFA) içerisinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda karışım soğutulur, seyreltik HCl çözeltisi ilave edilir. Kloroform ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulur, süzülür ve çözücü evoparatörde uçurulur. Oluşan katı madde hekzan ile yıkanıp, vakum altında kurutulur. Ürün: 0,7 g (% 77). E.N: 222-234 ^oC. IR (KBr): 1765 (C=O) cm^{-1}, 1682 (CHO) cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ ppm: 1.20 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.45 (d, 4H, *J* = 13,3 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.45 (d, 4H, *J* = 13,3 Hz, $ArCH_2Ar$), 3.80 (s, 6H, OCH_3), 4.80 (s, 4H, OCH_2), 6.9 (s, 4H, ArH), 7.60 (s, 4H, ArH), 8.42 (s, 2H, OH), 9.8 (s, 2H, CHO), Anal. Hesaplanan: $C_{56}H_{48}O_{10}$: C, 76.36%; H, 5.45%. Bulunan: C, 76.22% ; H, 5.36%.

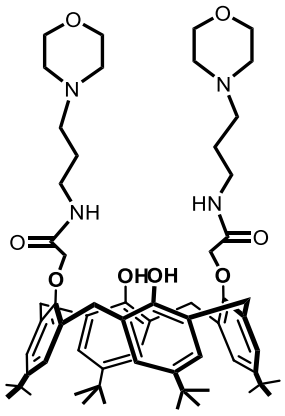
3.2.6. 8 Numaralı bileşiğin sentezi



8

7 numaralı bileşik (0,5 g; 0,68mmol) ile **4** numaralı bileşik (0,67 g; 2,04 mmol) etanol/kloroform karışımında, geri soğutucu altında, ısıtılıp karıştırılarak çözünür. Sonrasında bu karışım 48 saat kaynatılır. Bu süre sonunda çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde etanol ile yıkanıp kurutularak hedeflenen **8** numaralı bileşik %55 verimle elde edildir. E.N: 262,9 ^{o}C. IR (cm^{-1}): 1678 (C=N) ; ^{1}H-NMR (DMSO): δ ppm: 1.02 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 3.53-3.60 (m, 4H, -CH_2), 3.71-3.83 (m, 10H, $ArCH_2Ar$, -OCH_3), 4.34 (d, 4H, *J*=13Hz, $ArCH_2Ar$), 4.39-4.48 (m, 4H, -CH_2), 4.87 (s, 4H, –OCH_2,), 6.77-6.91 (m, 4H, Ar-H, NH), 7.08 (s, 4H, Ar-H), 7.27-7.35 (m, 2H Ar-H), 7.43 (s, 4H, Ar-H), 7.72-7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 4H, Ar-H), 8.28-8.34 (m, 4H, Ar-H), 8.37-8.45 (m, 4H, Ar-H), 8.47-8.68 (m, 4H, Ar-H).

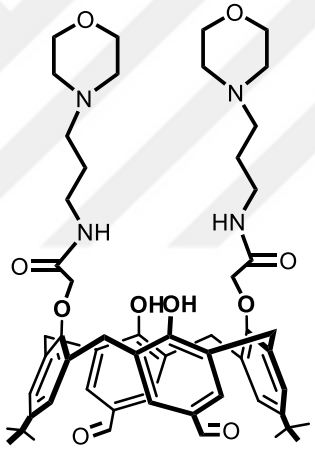
3.2.7. 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi



9

6 numaralı bileşik (1 g; 1,26 mmol) ve 3-morfolin-1-propilamin (0,8 mL; 5,54 mmol) toluen/methanol (1:1) ortamında 24 saat kaynatılır. Bu süre sonunda çözücü uzaklaştırılır ve katı madde metanol ile yıkanır. Elde edilen ürün kloroform:metanol karışımında kristallendirilir ve hedeflenen bileşik (**9**) %50 verimle elde edilir. E.N: 234,4 ^{o}C. IR (cm^{-1}): 1675 (NH_2C=O) ; ^{1}H NMR (DMSO): δ ppm: 1.05 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.23 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.75-1.83 (m, 4H, CH_2), 2.17-2.24 (m, 8H, CH_2), 2.29-2.38 (m, 4H, CH_2), 3.39-3.43 (m, 8H, CH_2), 3.55-3.63 (m, 8H, CH_2), 4.11 (d, 4H, *J* =13 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.57 (s, 4H, OCH_2), 6.95 (s, 4H, ArH), 7.06 (s,4H, ArH), 7.98 (s, 2H, OH), 8.96-9.02 (bs, 2H, NH).

3.2.8. 10 Numaralı Bileşiğin Sentezi

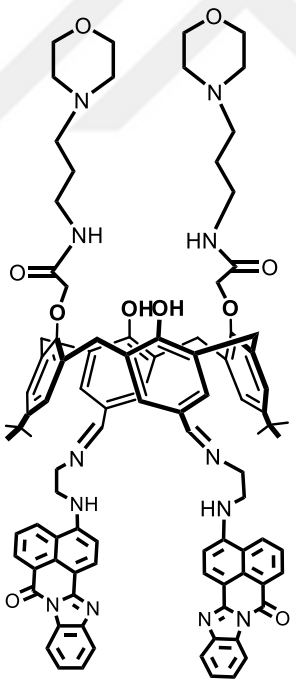


10

9 numaralı bileşik (0,5 g; 0,5 mmol), HMTA (2,8 g; 20 mmol), 40 ml TFA içerisinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda karışım soğutulur, seyreltik HCl çözeltisi ilave edilir. Kloroform ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutulup, süzülür ve çözücü evoparatörde uçurulur. Oluşan katı madde hekzan ile yıkanıp, vakum altında kurutulur. Diamit dialdehit türevli kaliks[4]aren bileşiği (**10**) %60 verimle elde edilir. E.N; 131 ^{o}C. IR (cm^{-1}): 1670 (C=O). ^{1}H-NMR (DMSO): δ ppm: 0.98 (s, 18H, $C(CH_3)_3$) 2.06-2.24 (bs, 4H, CH_2), 2.70-2.86 (bs, 4H, CH_2) 3.16-3.25 (bs, 4H, CH_2), 3.37-3.62 (m, 12H, CH_2), 3.81-3.99 (m, 8H, CH_2), 4.19 ppm (d, 4H, *J*= 13Hz, $ArCH_2Ar$), 4.57 (s, 4H, $ArCH_2Ar$), 6.87 (s, 4H, ArH), 7.65 (s, 4H, ArH), 8.22-8.29 (bs, 2H, NH), 8.63 (s, 2H, OH), 9.82 (s, 2H, CHO).

3.2.9. 11 Numaralı bileşiğin sentezi

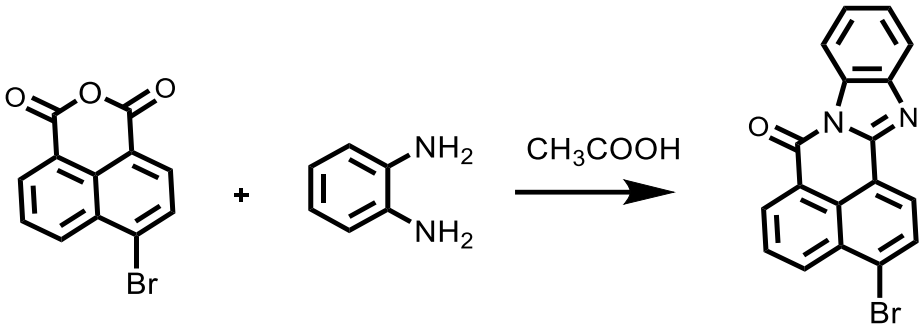
10 numaralı bileşik (0,2 g; 0,208 mmol) **4** numaralı bileşik (0,14 g; 0,4375 mmol) kloroform/etanol karışımına geri soğutucu altında, ısıtılıp karıştırılarak çözünür. Sonrasında bu karışım 48 saat kaynatılır. Bu süre sonunda çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde etanol ile yıkanıp kurutularak hedeflenen **11** numaralı bileşik %50 verimle elde edildir. E.N= 226,7 ^{o}C. IR (cm^{-1}): 1675 (C=O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ ppm: 0.93-1.02 (bs, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.78-1.86 (bs, 4H, CH_2), 2.26-2.44 (m, 14H, CH_2), 3.44-3.65 (m,14H, CH_2), 3.70-3.76 (m, 4H, CH_2), 3.94-4.0 (m, 4H, CH_2), 4.16 (d, 4H, *J*=13Hz, Ar-CH_2-Ar), 4.59 (s, 4H, CH_2), 6.03 (s, 2H, ArNH), 6.80-6.89 (m, 2H, ArH), 6.96 (s, 4H, ArH), 7.41-7.47 (m, 4H, ArH), 7.53 (s, 4H, ArH), 7.56-7.64 (m, 2H, ArH), 7.68 (s, 2H, ArH), 7.84-7.89 (m, 2H, ArH), 7.99-8.02 (m, 2H, ArH), 8.25 (s, 2H, OH), 8.56-8.84 (m, 6H, NH, CH=N, ArH), 8.74-8.82 (m, 2H, Ar-H).



11

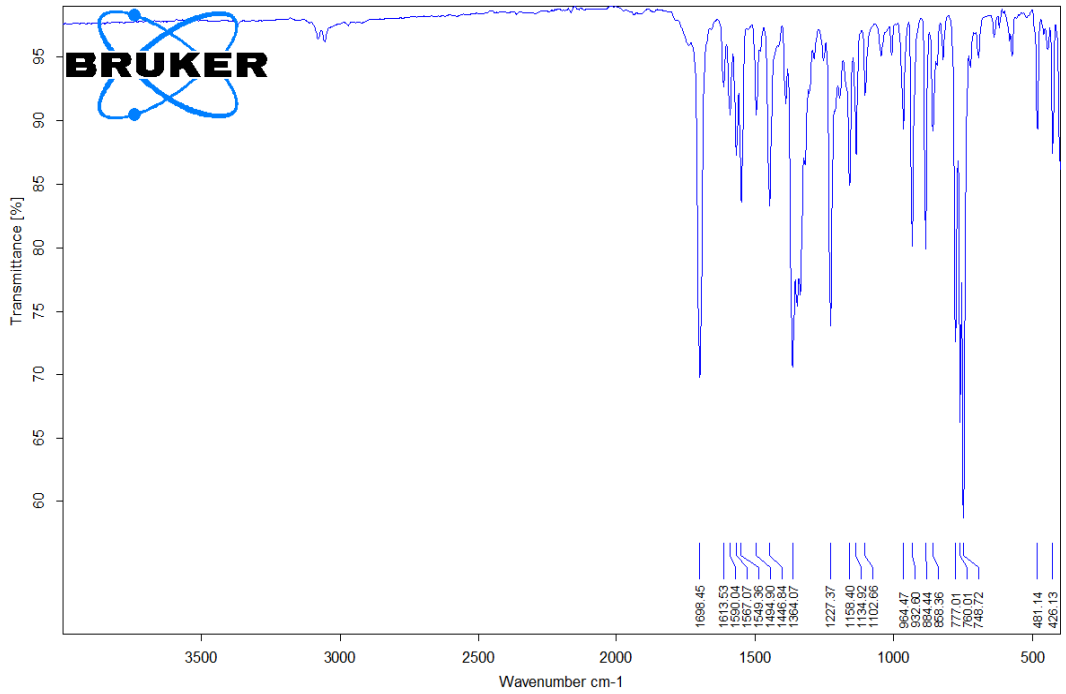
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaliksaren Bileşiklerinin Sentezi

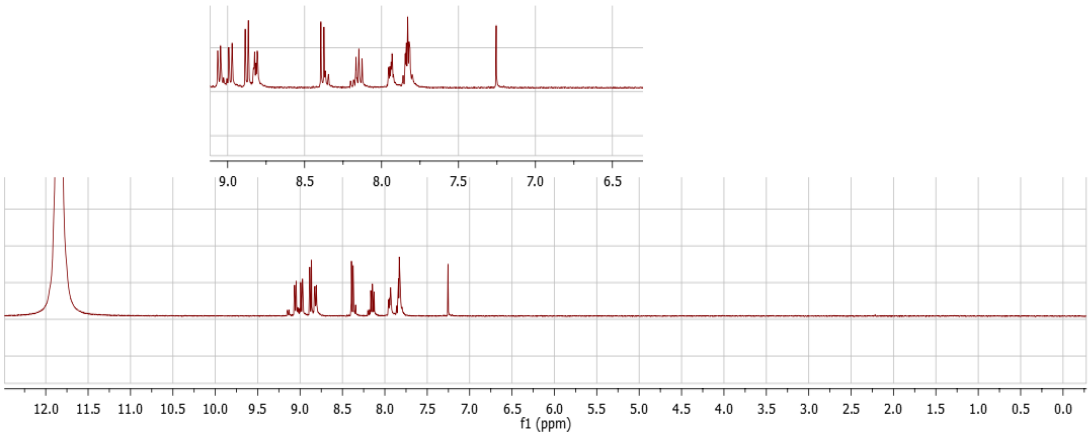


1 **2** **3**

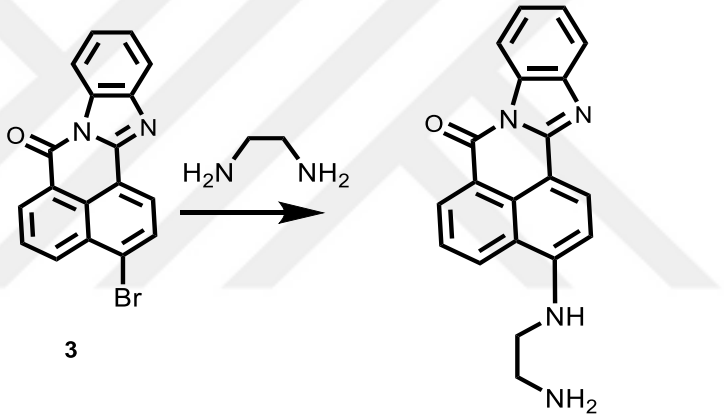
4-Bromo-1,8-naftalik anhidrit ve o-fenilendiamin asetik asit içerisinde etkileştirilerek **3** numaralı bileşik elde edildi (Seraj ve ark., 2018). Bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu $CDCl_3$+TFA ortamında çözülerek alındı. Spektrumda aromatik bölgede 7.72-9.13 ppm arasında gözlenen pikler ve FTIR spektrumunda 1698 cm^{-1} deki karbonil grubuna ait band bileşiğin oluştuğu anlamına gelir (Seraj ve ark., 2018). ^{1}H-NMR spektrumunda 12 ppm'deki singlet pik trifloroasetik asite ait piktir. (Şekil 4.1-Şekil 4.2).



Şekil 4.1. 3 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

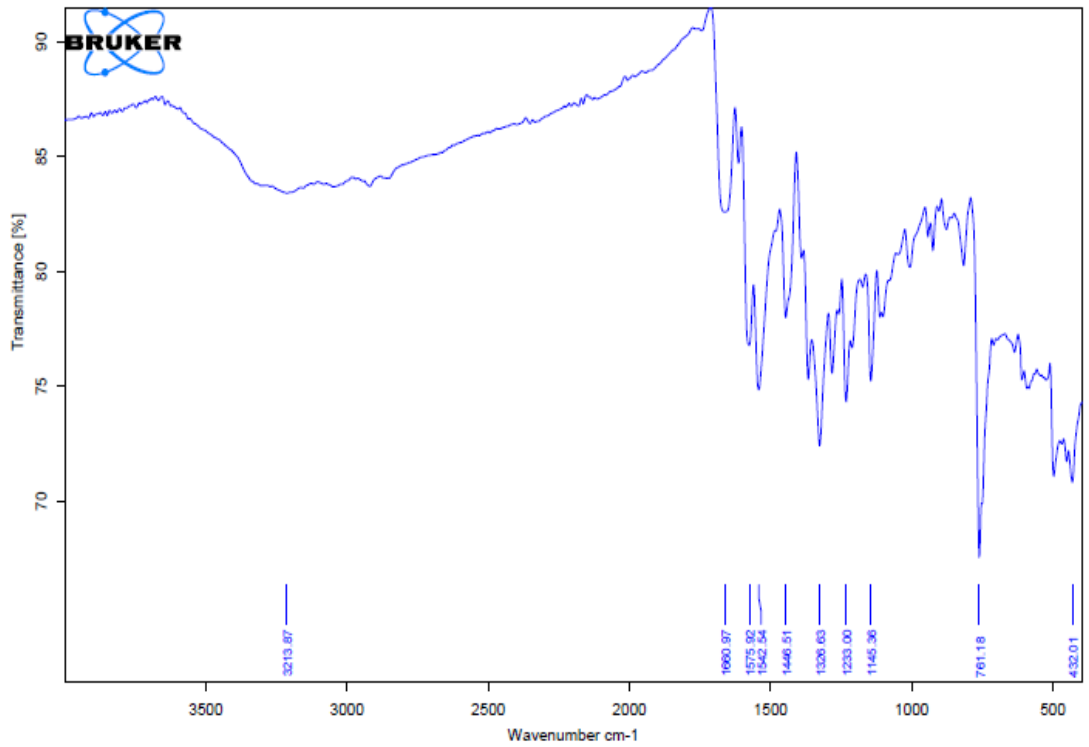


Şekil 4.2. 3 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

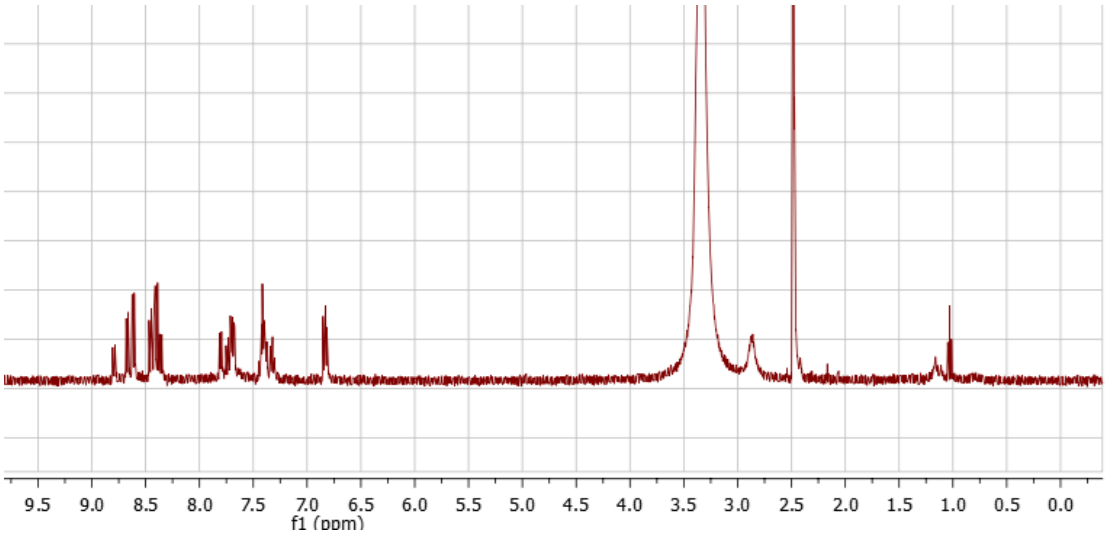


3 **4**

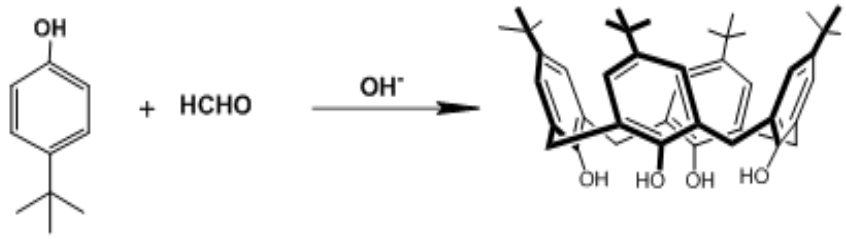
3 numaralı bileşik etilendiamin içerisinde kaynatılarak kırmızı renkli **4** numaralı bileşik elde edildi (Sahin ve Yilmaz, 2012). Bileşiğin DMSO ortamında alınan ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir. 2.78-2.99 ppm aralığında gözlenen pik -CH_2 grubuna aittir. Diğer -CH_2 grubuna ait pik ise yaklaşık 3.40 ppm civarında gözlenen DMSO protonlarına ait pikin içerisinde kalmıştır. 6.80-8.82 ppm arasında aromatik protonlara ait pikler gözlenmektedir. FTIR spektrumunda 3200 cm^{-1}'de N-H gerilmesine ait band ve 1660 cm^{-1}'de karbonil grubuna ait band gözlenmektedir (Şekil 4.3-Şekil 4.4).



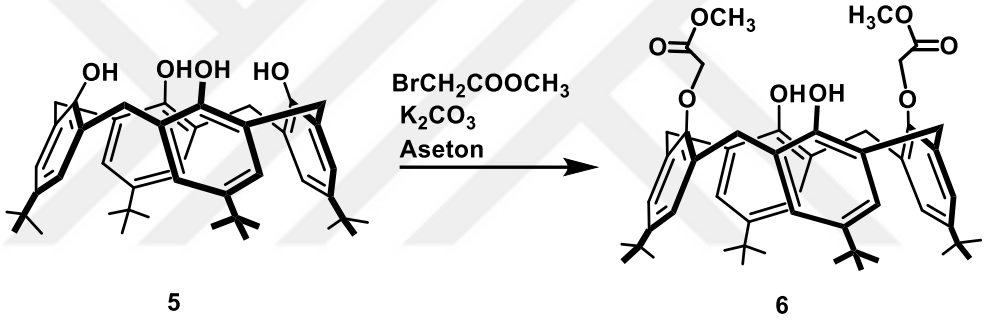
Şekil 4.3. 4 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu



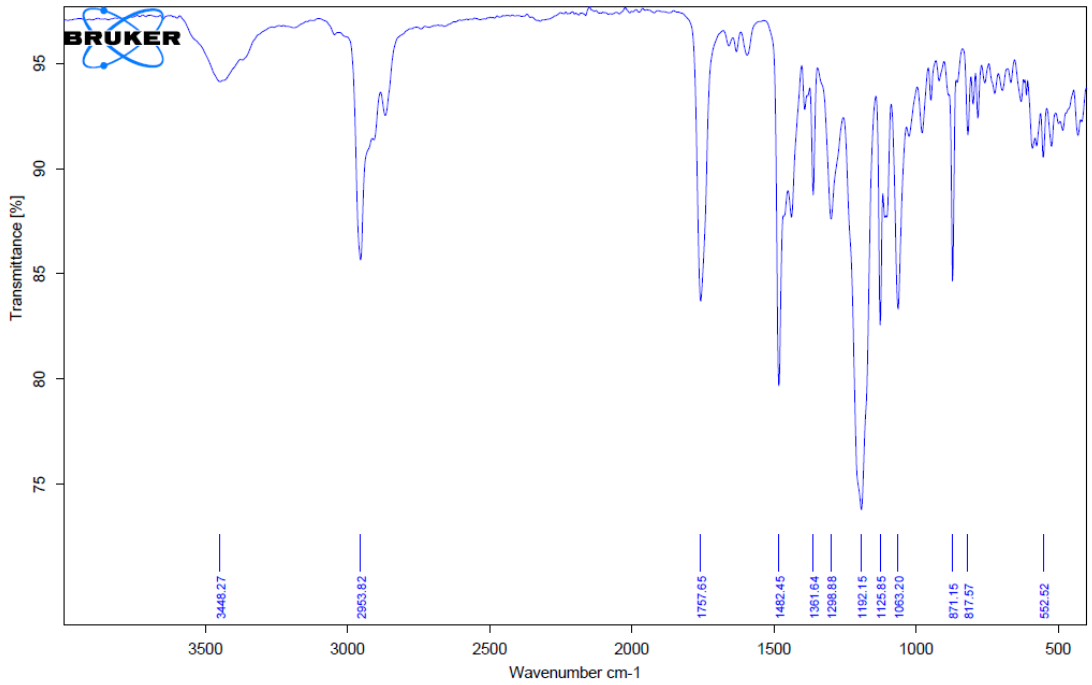
Şekil 4.4. 4 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



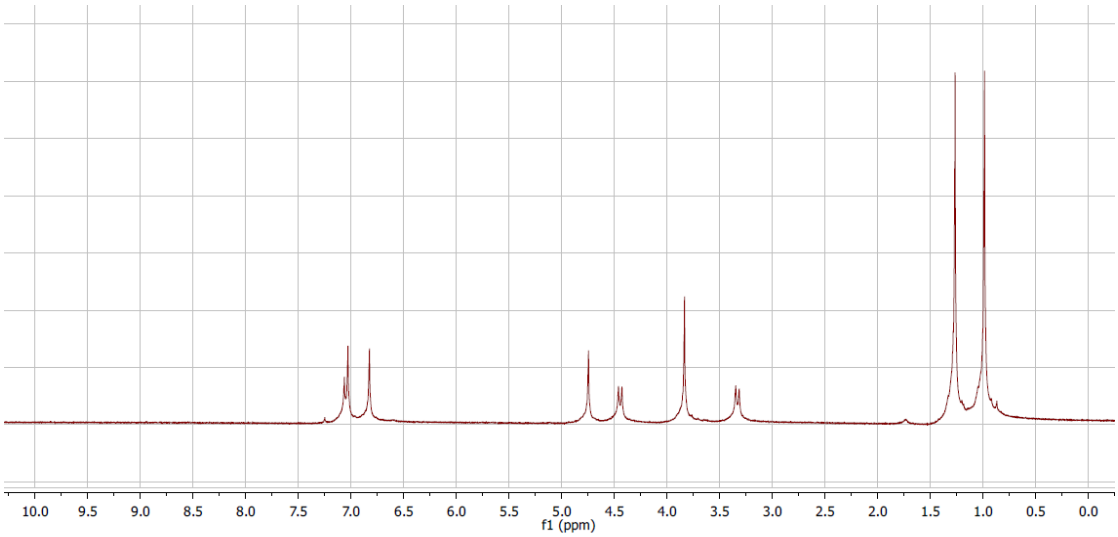
p-ter-Bütilkaliks[4]aren (**5**) sentezlendikten sonra fenolik-O bölgesinden fonksiyonlandırarak naftalimit grubu bağlayabilmek için öncelikle *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**5**), aseton içerisinde K_2CO_3 varlığında metilbromasetat ile (Collins ve ark., 1991) etkileştirilerek %54 verimle **6** numaralı bileşik elde edildi. FTIR spektrumunda 1757 cm^{-1} deki karbonil bandı ester grubunun bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.5). ^1H NMR spektrumundaki 3.85 ppm'de singlet pik (6H) OCH_3 gruplarını, 3.35 ve 4.48 ppm'deki Ar-CH_2-Ar protonlarına ait pikler ise bileşiğin koni konformasyonunda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.6).



5 **6**

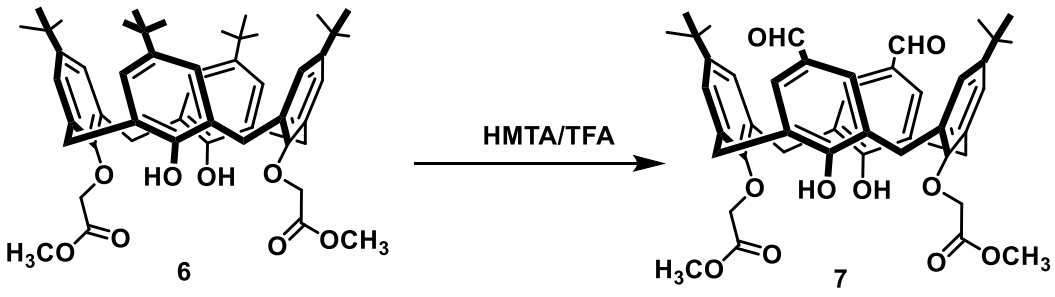


Şekil 4.5. 6 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

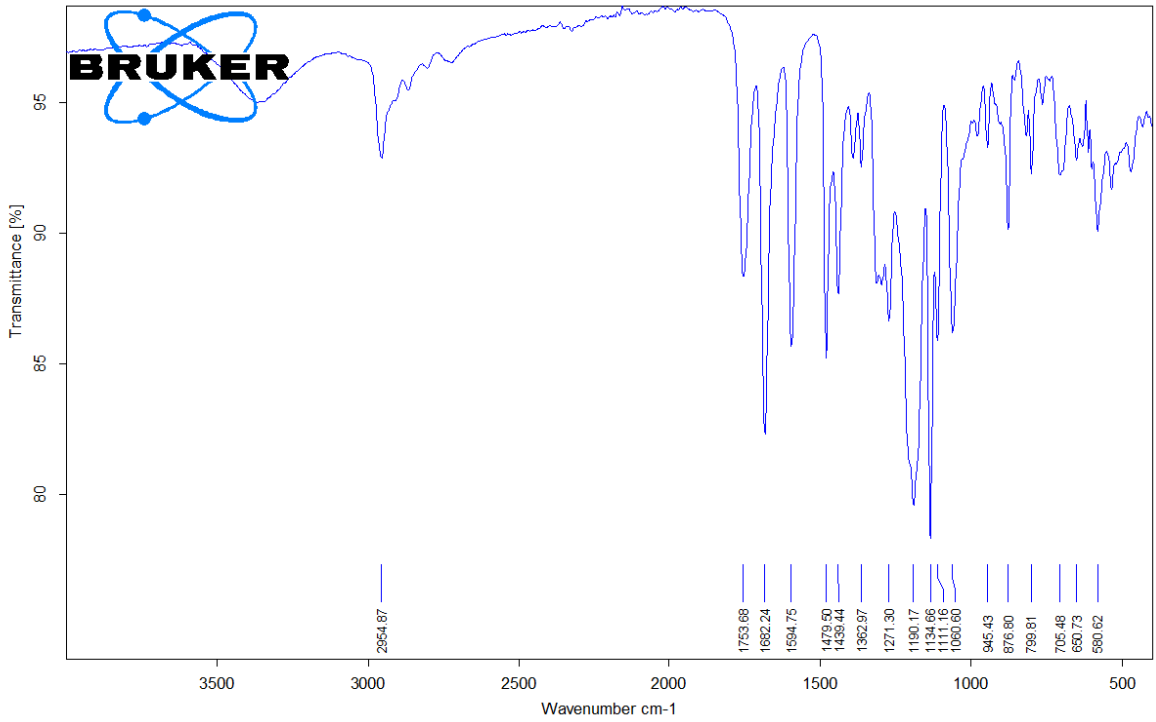


Şekil 4.6. 6 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

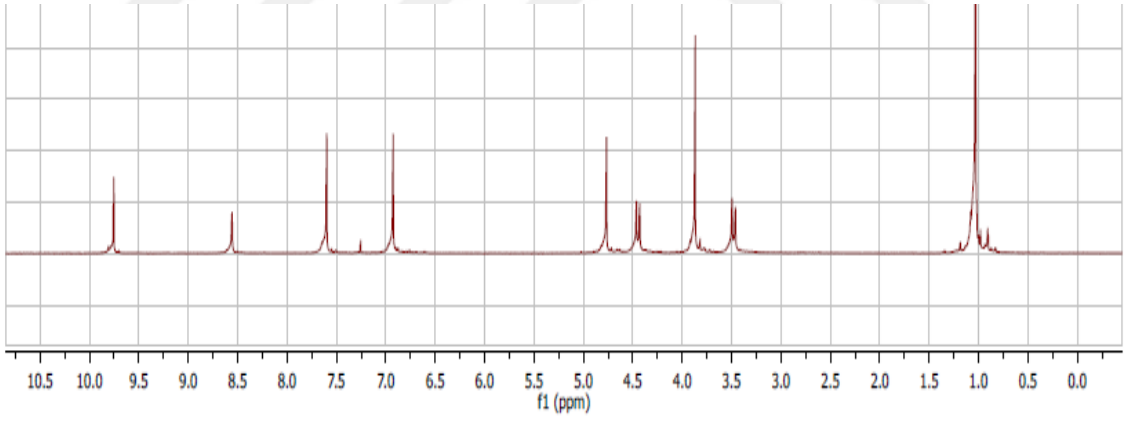
Şekil 3.1'e göre *p*-ter-butil kaliks[4]aren diester türevi (**6**) trifloroasetikasit ve hekzametilentetraamin ile etkileştirilerek diester dialdehit türevine (**7**) dönüştürüldü (Chawla ve Singh, 2008). Sentezlenen bileşiğin yapısı spektroskopik metotlarla aydınlatıldı.



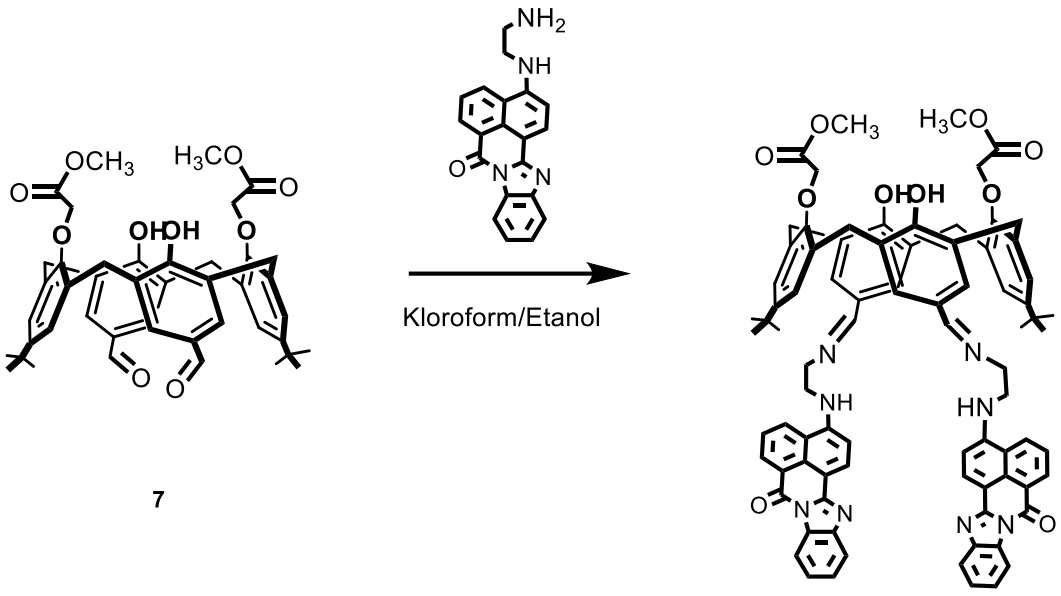
Bu bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda 1.20'ppm de 18 protona ait sinyal ve 9.89 ppm'de görülen iki aldehit protonlarına ait sinyaller ayrıca FTIR spektrumlarındaki 1765 cm^{-1} deki ester karbonil grubuna ve 1682 cm^{-1}'deki aldehit karboniline ait bandların oluşması yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 4.7-Şekil 4.8).



Şekil 4.7. 7 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

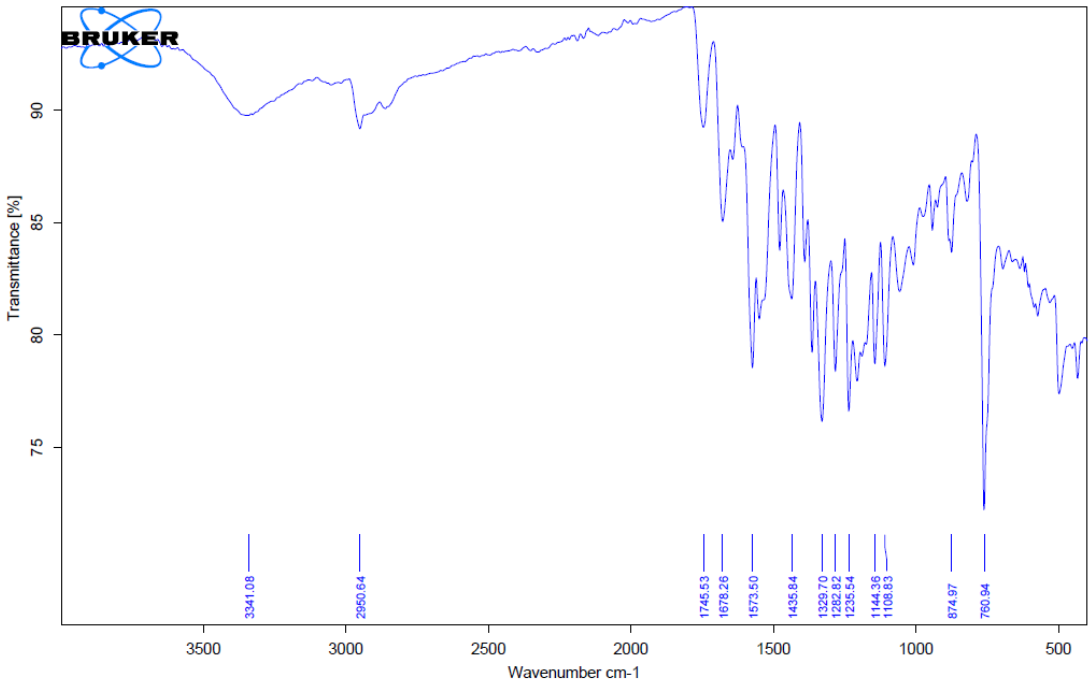


Şekil 4.8. 5,17-Di-*ter*-bütil-11,23-diformil-26,28-dimetoksikarbonilmetoksi-25,27-dihidroksi-kaliks[4]aren (**7**) bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

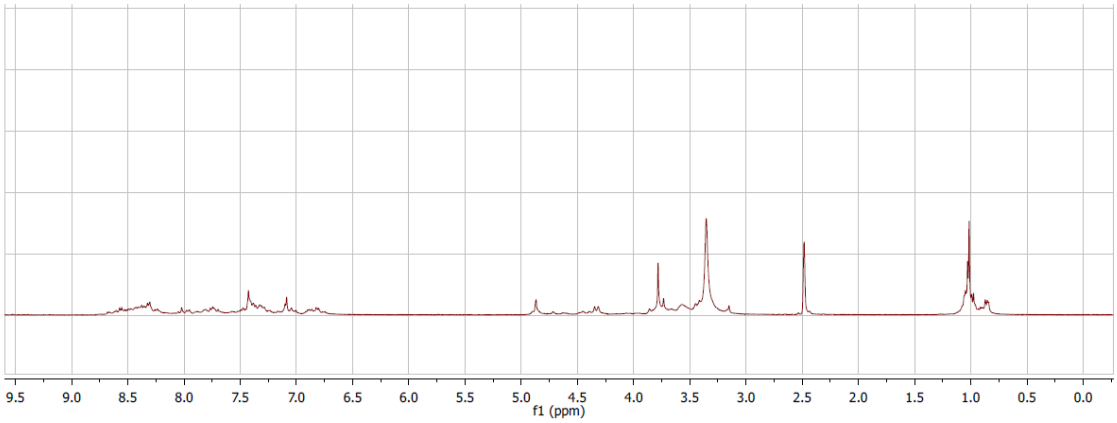


7 **8**

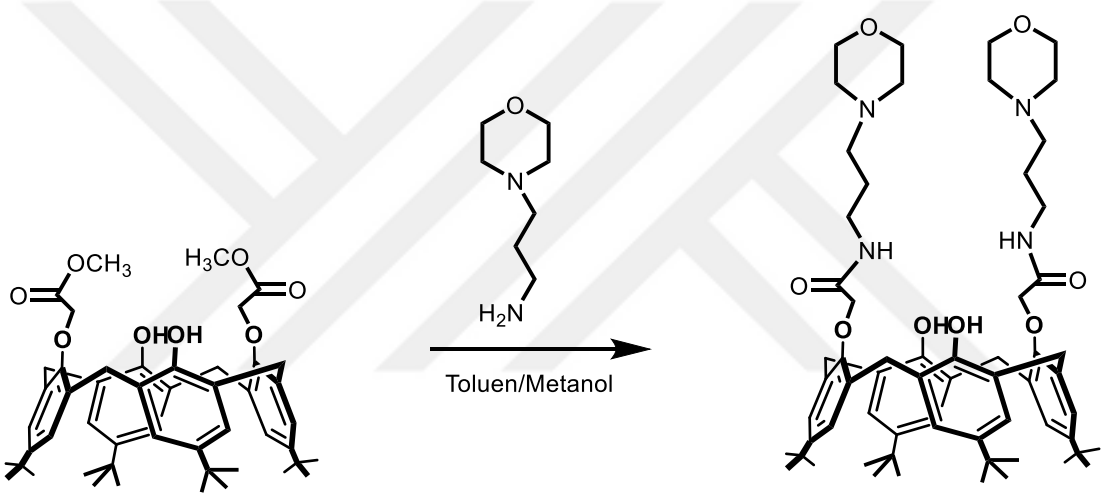
7 numaralı diester dialdehit türevli kaliks[4]aren bileşiği kloroform/etanol ortamında **4** numaralı amin bileşiği ile etkileştirilerek **8** numaralı bileşik elde edildi. Bu bileşiğin yapısı ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik bölgede gözlenen piklerin varlığıyla ve FTIR spektrumunda 1682 cm^{-1} de gözlenen aldehit grubuna ait bandın kaybolması ve 1678 cm^{-1} de imin grubuna ait bandın oluşmasıyla doğrulandı (Şekil 4.9 – Şekil 4.10).



Şekil 4.9. 8 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

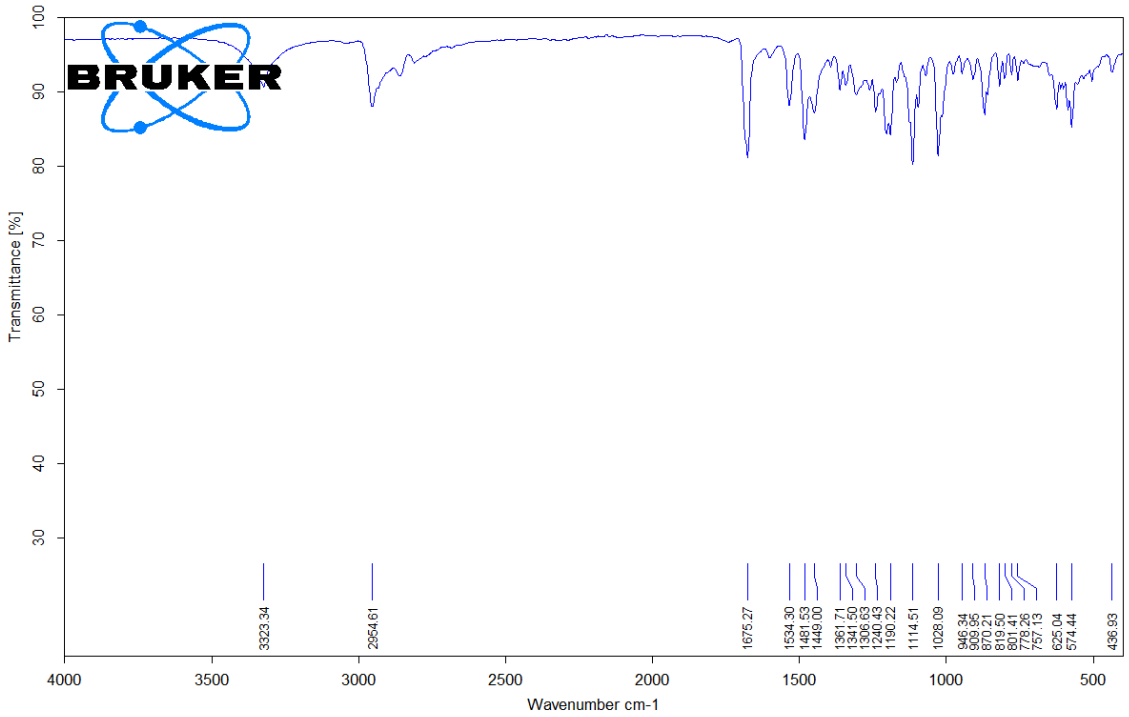


Şekil 4.10. 8 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

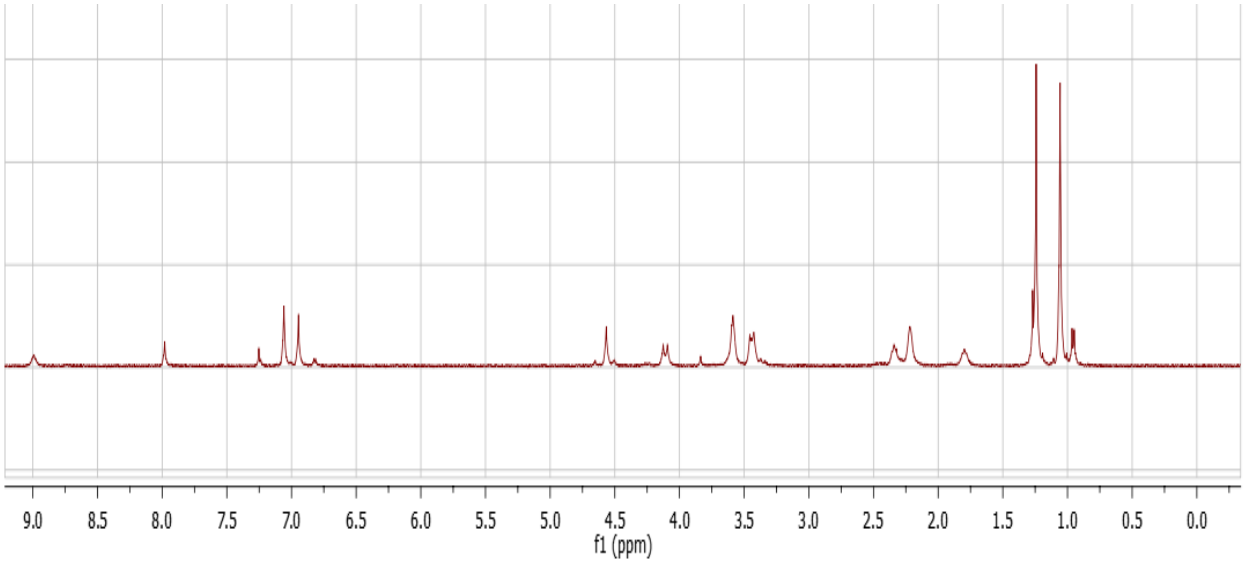


6 **9**

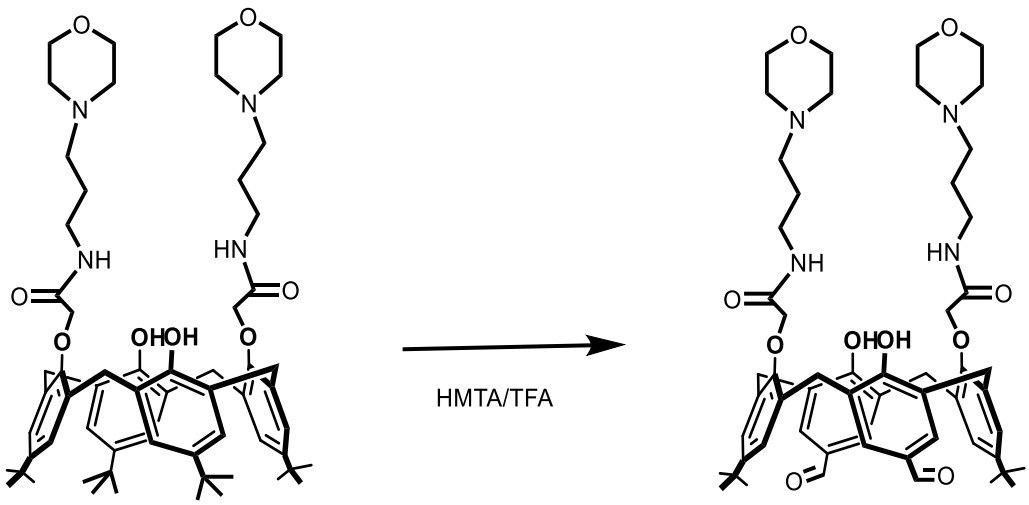
6 numaralı bileşik toluen/metanol ortamında 3-aminopropil morfolin ile etkileştirilerek amit türevine dönüştürüldü. Amit oluşumu, ^{1}H-NMR spektrumunda 9.0'ppm de amit protonlarına ait triplet pik ve FTIR da 1757 cm^{-1} deki ester karboniline ait bandın kaybolup, 1675 cm^{-1} de amit karboniline ait bandın ortaya çıkmasıyla anlaşıldı (Şekil 4.11- Şekil 4.12).



Şekil 4.11. 9 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu

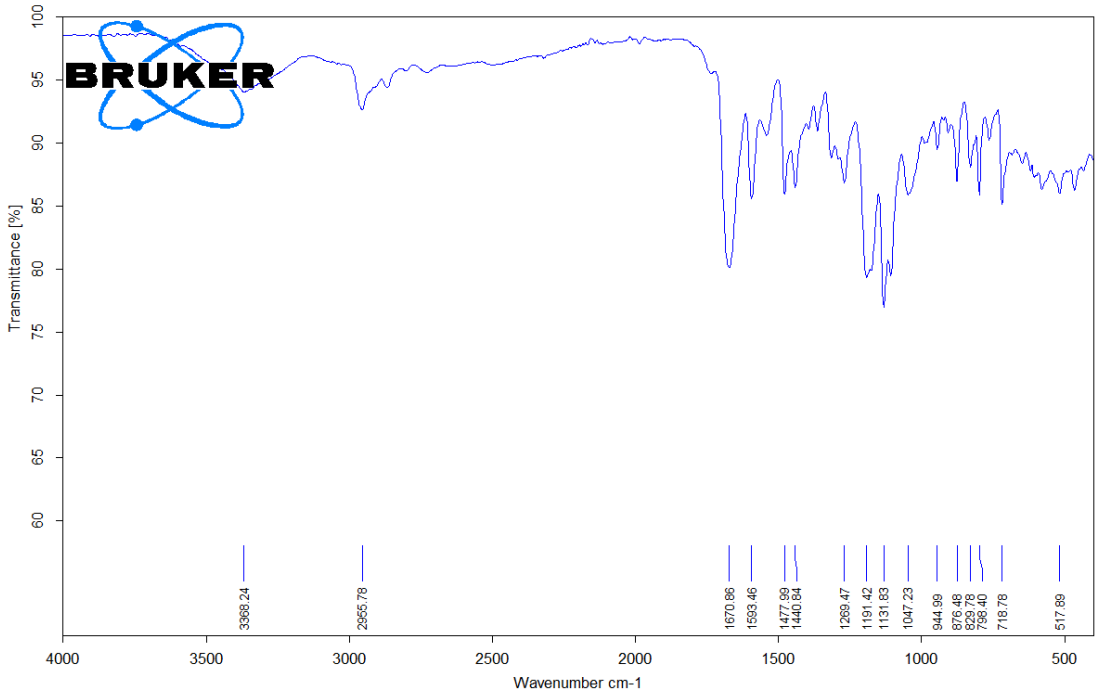


Şekil 4.12. 9 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

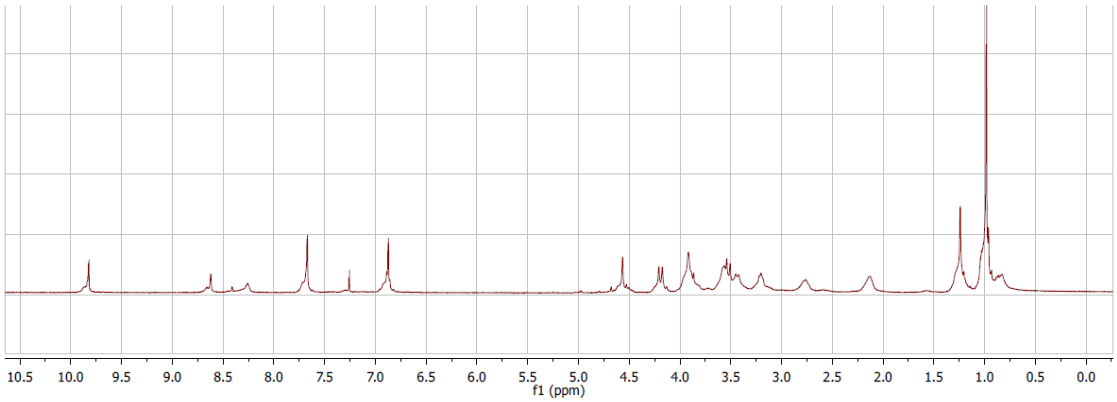


9 **10**

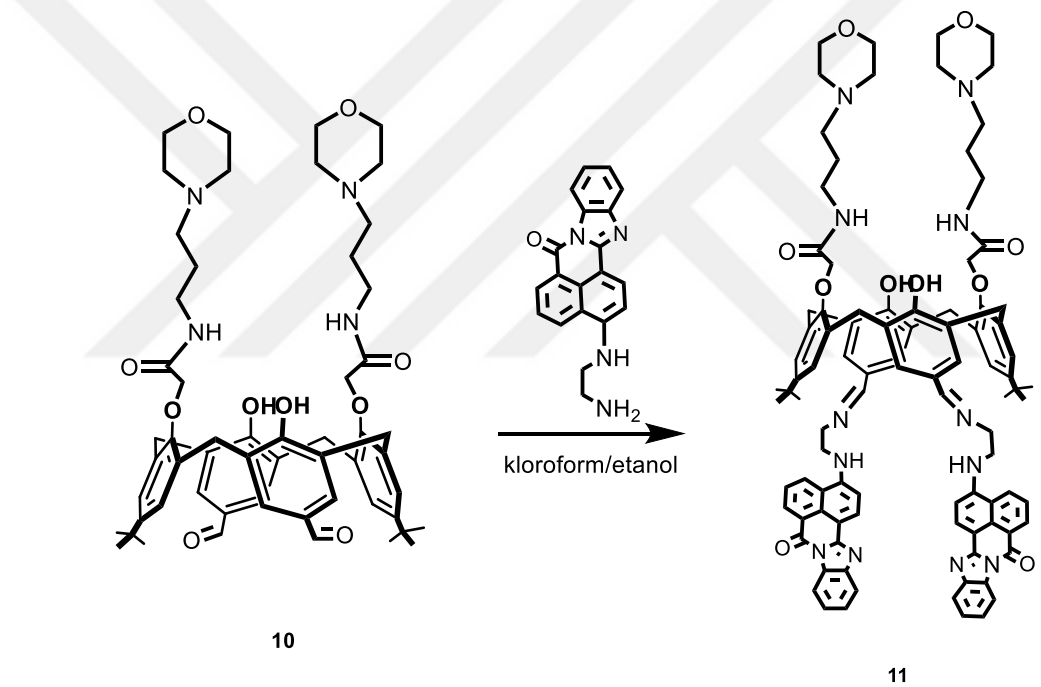
9 numaralı bileşik TFA ortamında HMTA ile etkileştirilerek aldehit türevine dönüştürüldü. Bu bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda 1.0'ppm de 18 protona ait sinyal ve 9.8 ppm'de görülen iki aldehit protonlarına ait sinyaller ve FTIR'da 1670 cm^{-1} deki aldehit karboniline ait bandın gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 4.13-Şekil 4.14).



Şekil 4.13. 10 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu



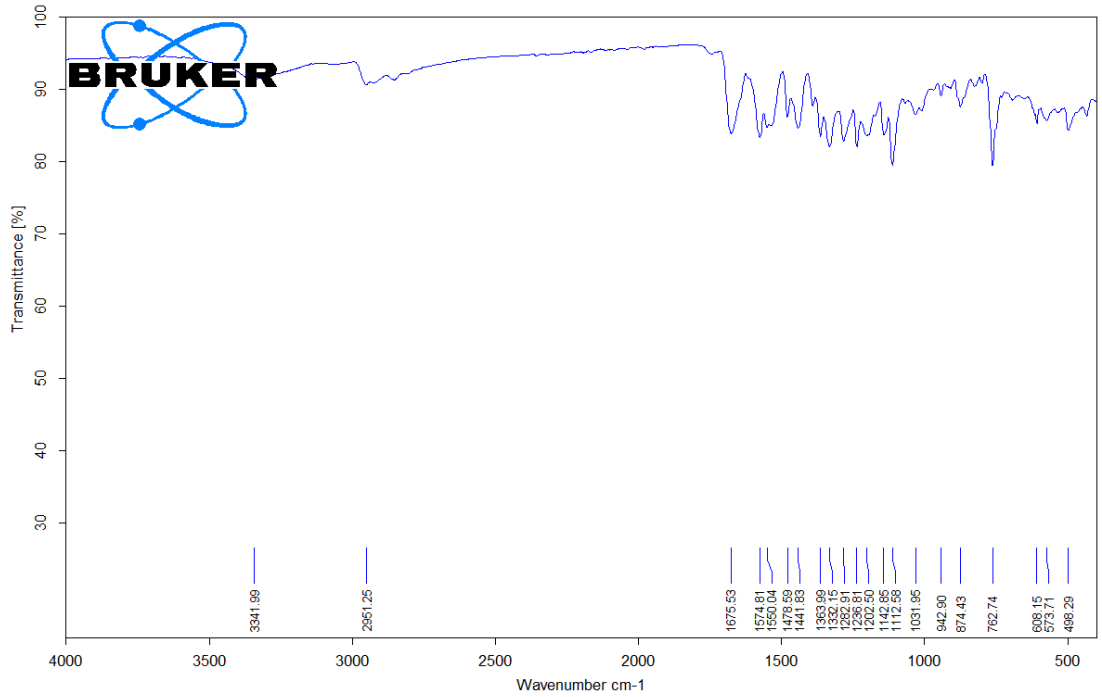
Şekil 4.14. 10 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



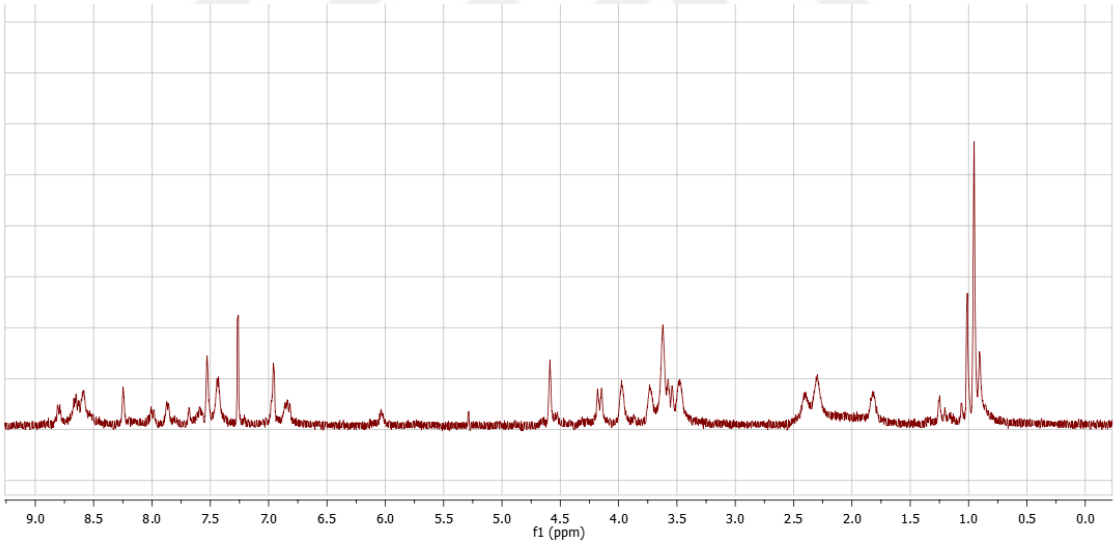
10

11

10 numaralı diamit dialdehit türevli kaliks[4]aren bileşiği kloroform/etanol ortamında **4** numaralı amin bileşiği ile etkileştirilerek **11** numaralı bileşik elde edildi. Bu bileşiğin yapısı ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik bölgede gözlenen piklerin varlığıyla ve FTIR spektrumunda 1675 cm^{-1} de amit karboniline ait bandın gözlenmesiyle doğrulandı. (Şekil 4.15-Şekil 4.16)



Şekil 4.15. 11 numaralı bileşiğin FTIR spektrumu



Şekil 4.16. 11 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

4.2. Spektroskopik Ölçümler

4.2.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması

Sentezlenen **8** ve **11** numaralı bileşiklerin metal iyonları ile etkileşimi spektroskopik metotlarla incelendi. Absorpsiyon ve floresans çalışmalarında $CH_3CN:H_2O$ (95:5) içerisinde $1.0x10^{-4}$ M metal perklorat çözeltileri kullanıldı. Ayrıca floresans ölçümlerinden elde edilen veriler ile kompleksin kararlılık sabiti ve stokiyometrisi hesaplandı.

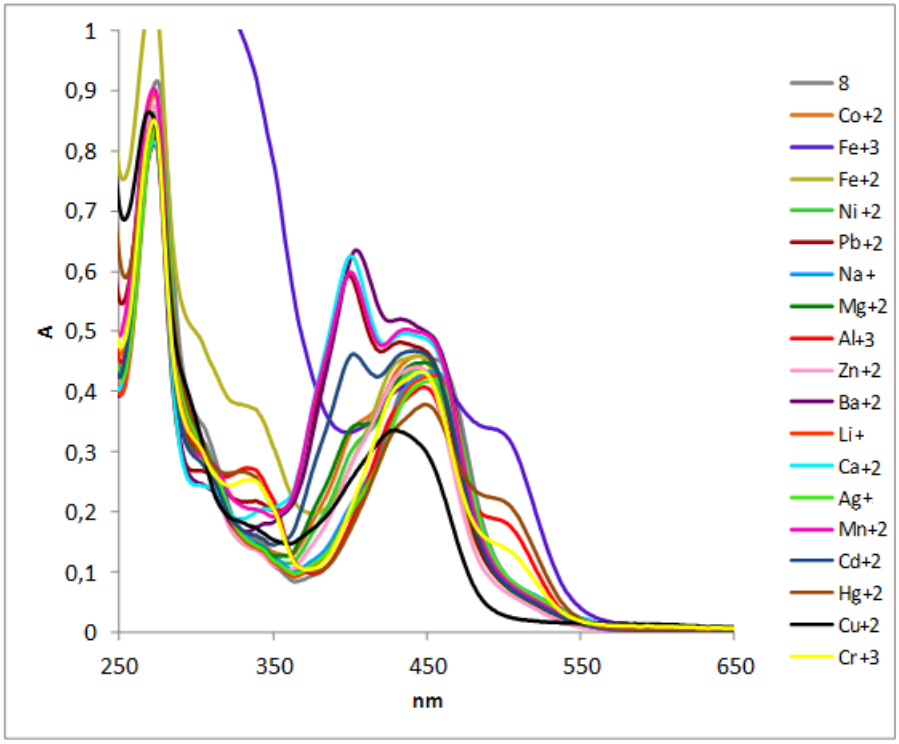
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

Ligandların absorpsiyon ölçümleri için $CH_3CN:H_2O$ (95:5) içerisinde $1.0x10^{-5}$ M'lık çözeltileri ve floresans ölçümleri için $CH_3CN:H_2O$ (95:5) içerisinde $1.0x10^{-6}$ M'lık hazırlandı.

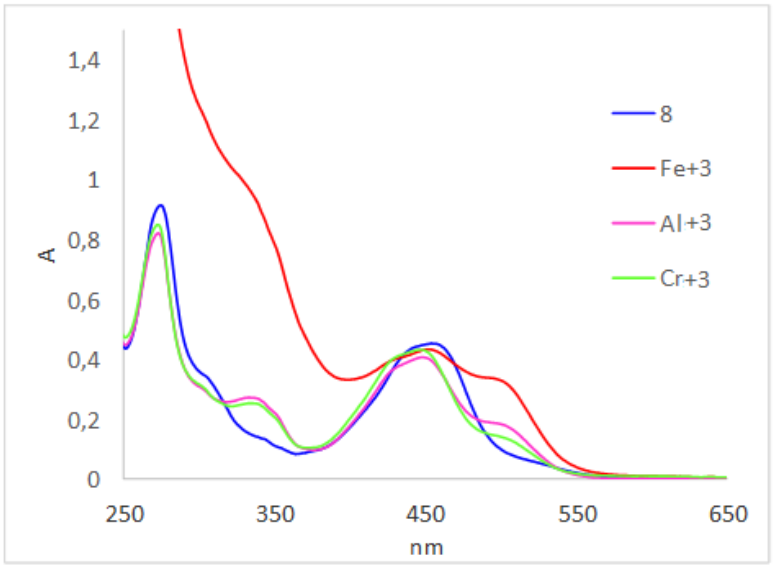
4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri

3 mL $1.0x10^{-5}$ M ligand çözeltisine $5.0x10^{-4}$ M metal (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3}) çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında birkaç dakika çalkalandı ve spektrumları kaydedildi.

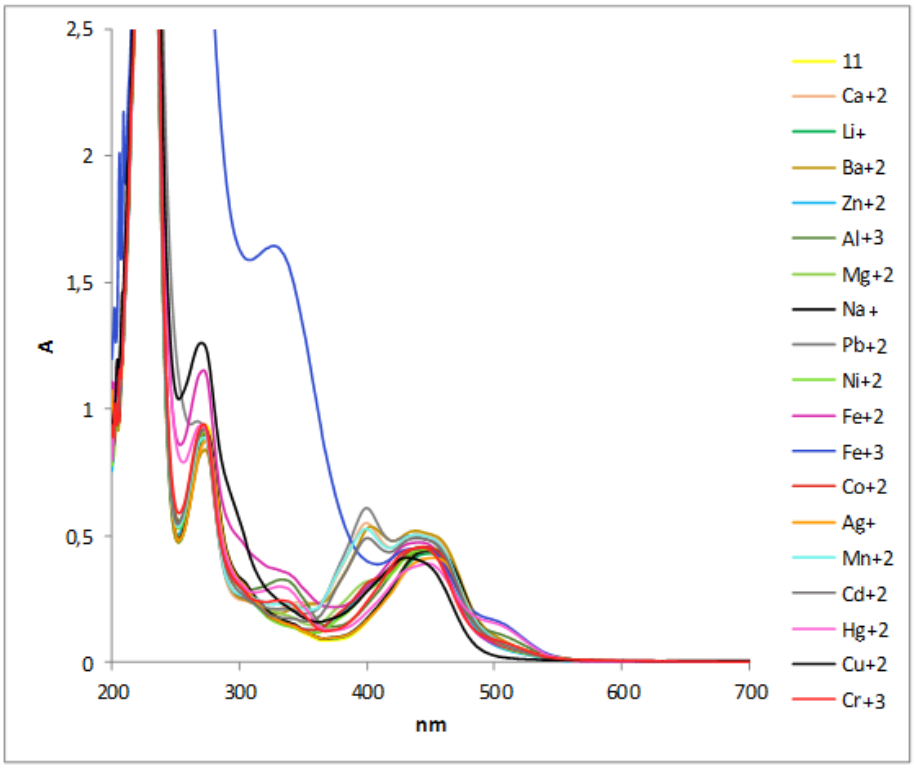
Sentezlenen **8** ve **11** numaralı bileşiklerin çözeltilerine metal çözeltileri ilave edildikten sonra UV-Vis. Spektrofotometrede 200-800 nm dalgaboyu aralığında taratıldı. **8** numaralı bileşiğin spektrumu incelendiğinde 220 nm, 277 nm ve 450 nm'de muhtemel düşük enerjili olan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3} iyonları ile etkileştirildiği zaman Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+} iyonları dışında diğer iyonlarla etkileştiği ve yaklaşık 334 nm ve 506 nm civarında absorpsiyon bantları oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.17). Fe^{+3}, Al^{+3} ve Cr^{+3} ile etkileştiğinde ortaya çıkan yeni spektrumlar Şekil 4.18'te görülmektedir.



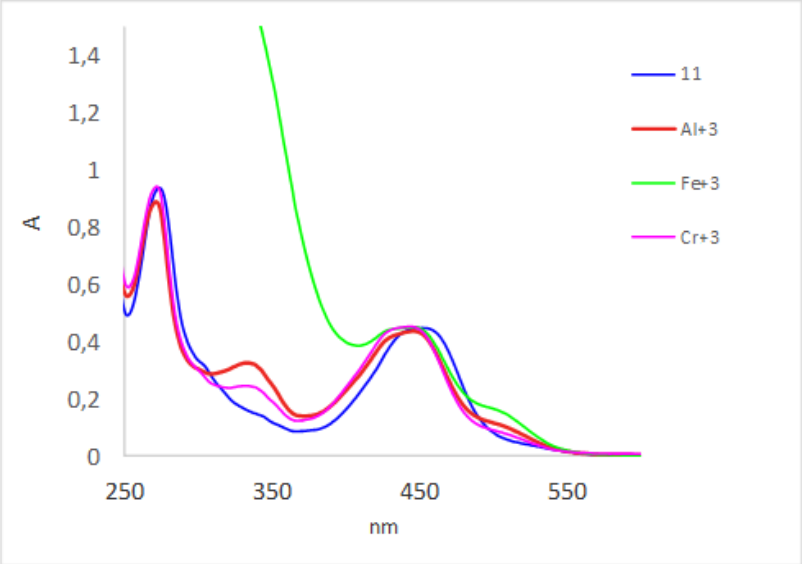
Şekil 4.17. 8 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3}) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu



Şekil 4.18. 8 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları (Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3}) varlığındaki UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.19. 11 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3}) varlığındaki UV-Vis. spektrumu



Şekil 4.20. 11 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları (Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3}) varlığındaki UV-Vis. spektrumu

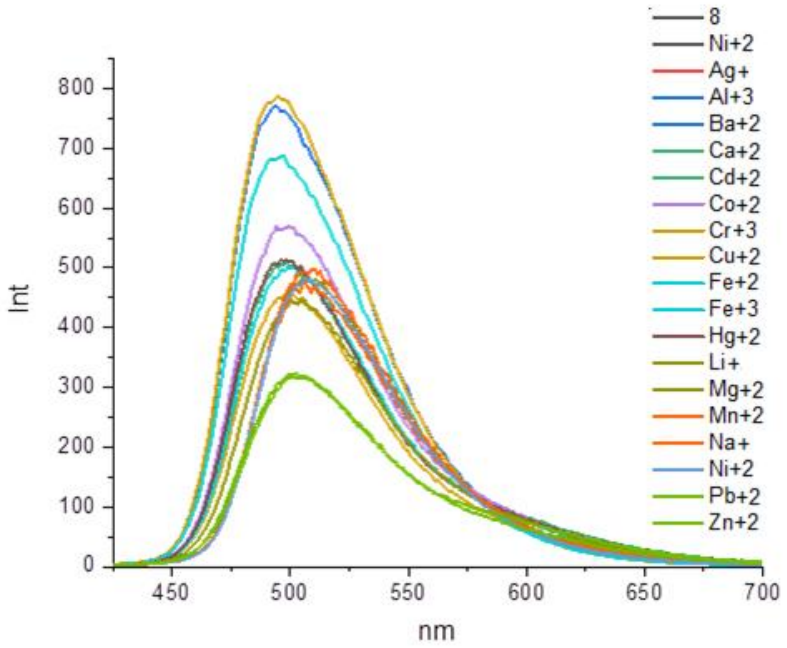
11 numaralı bileşiğin UV-Vis. spektrumu incelendiğinde 277 nm ve 452 nm'de muhtemel düşük enerjili olan π→π* ve n→π* geçişlerine ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2},

Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Pb^{+2}, Hg^{+2} iyonları ile etkileştirildiği zaman Na^{+}, Li^{+} ve Ag^{+} iyonları dışında diğer iyonlarla etkileştiği ve absorpsiyon spektrumunun değiştiği gözlendi (Şekil 4.19). Fe^{+3}, Al^{+3}, Cr^{+3} ile etkileştiğinde ortaya çıkan yeni spektrumlar ise Şekil 4.20'te görülmektedir. Yaklaşık 337 nm ve 510 nm civarında absorpsiyon bantları oluştuğu gözlendi.

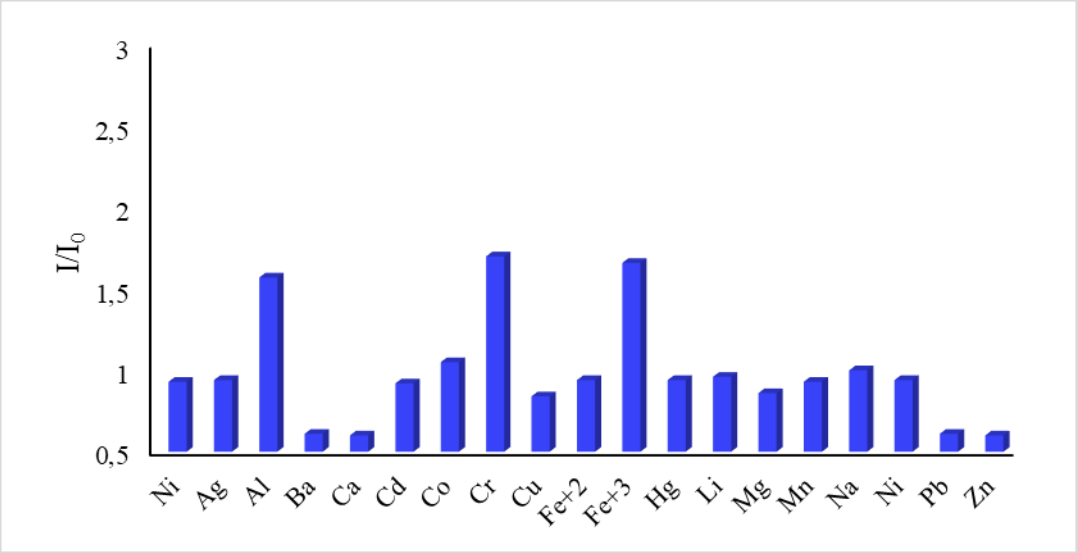
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler

3 mL $1.0x10^{-6}$ M ligand çözeltisine $5.0\ x10^{-5}$ M metal iyolarının (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3}) çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında birkaç dakika çalkalandıktan sonra floresans spektrumları taratıldı.

8 numaralı bileşiğin spektroflorimetrik çalışmaları sonucunda λ_{eks}= 400 nm'de uyarıldığı zaman 510 nm'de emisyon bandı verdiği gözlendi. Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Pb^{+2}, Hg^{+2} iyonları ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında ise Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları varlığında emisyon şiddetinin arttığı, Ca^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2} ve Ba^{+2} iyonları varlığında emisyon şiddetinin azaldığı gözlendi (Şekil 4.21, Şekil 4.22).

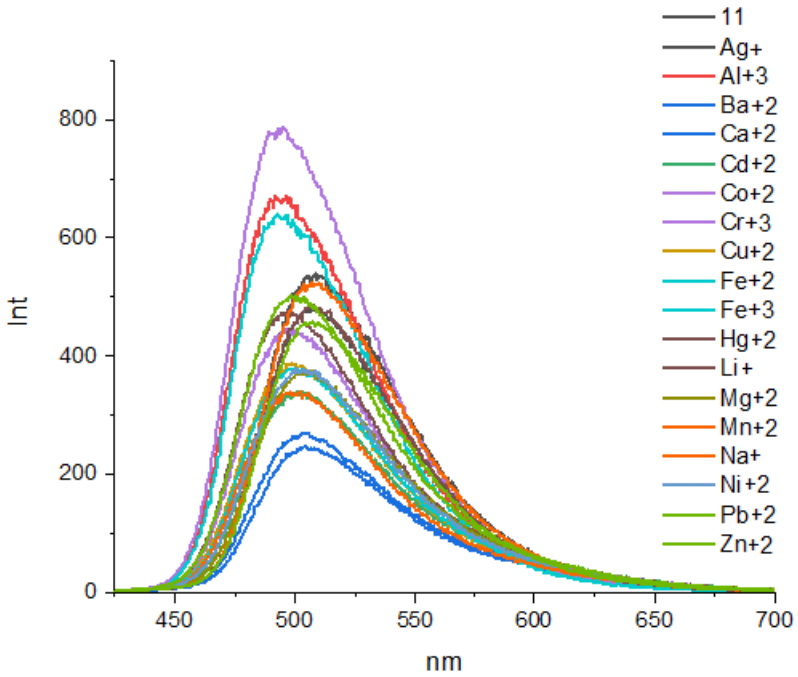


Şekil 4.21. 8 numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-5}$ M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3}) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}=400 nm) ve renk değişimi

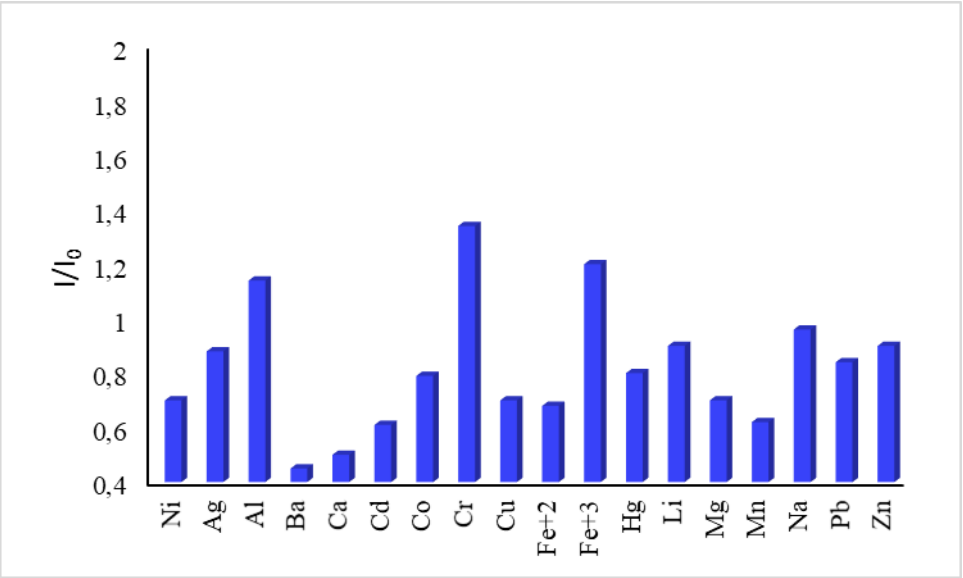


Şekil 4.22. Değişik metal iyonlarının **8** numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.

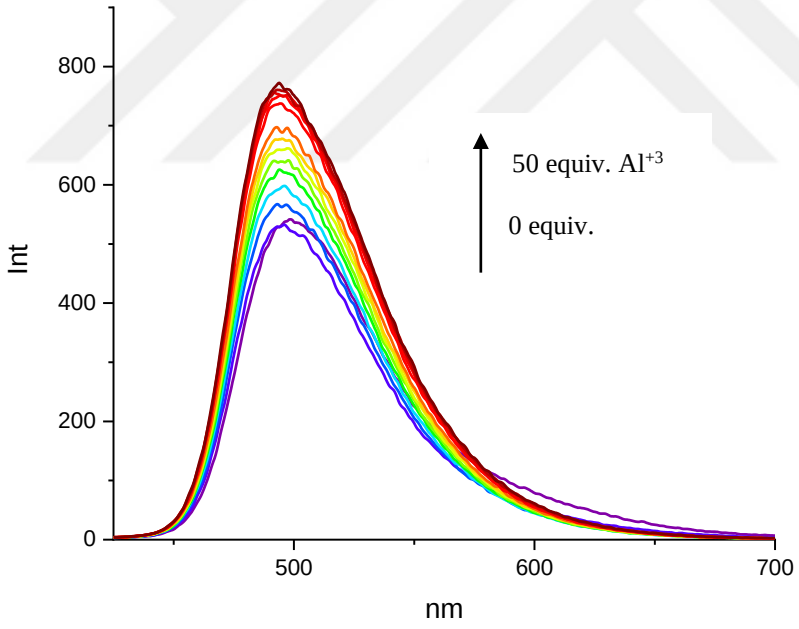
11 numaralı bileşiğin florimetrik çalışmaları sonucunda ise λ_{eks}= 400 nm'de uyarıldığı zaman 506 nm'de emisyon bandı gözlendi. Bu bileşiğin çözeltisine Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2} iyonları ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında 506 nm'de Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları varlığında emisyon şiddetinin arttığı gözlendi (Şekil 4.23 -Şekil 4.24).



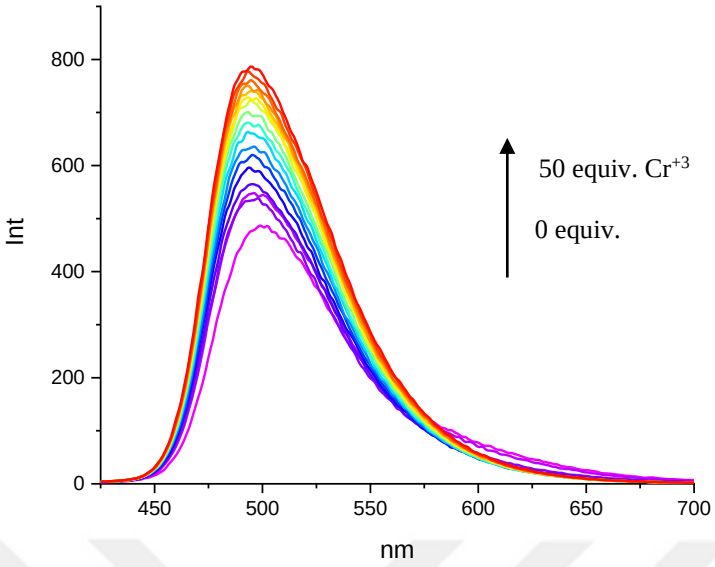
Şekil 4.23. 11 numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-5}$ M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3}) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}= 400 nm) ve renk değişimi



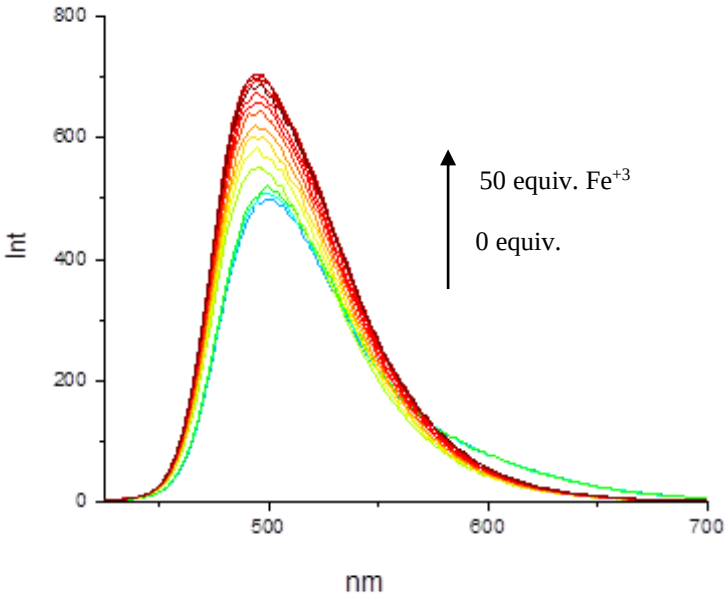
Şekil 4.24. Değişik metal iyonlarının **11** numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.



Şekil 4.25. Artan konsantrasyonlarda Al^{+3} (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **8** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-6}$ M) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 400 nm).



Şekil 4.26. Artan konsantrasyonlarda Cr^{+3} (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **8** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-6}$ M) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 400 nm).



Şekil 4.27. Artan konsantrasyonlarda Fe^{+3} (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **8** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-6}$ M) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 400 nm).

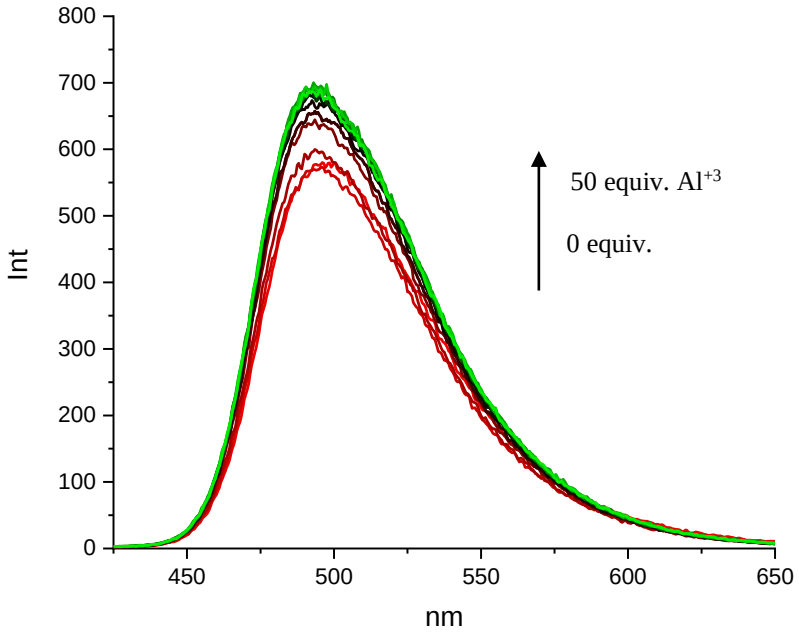
Her iki ligandın spektroskopik ölçümleri sonucunda emisyon şiddetini en fazla arttıran iyonlar için farklı konsantrasyonlarda iyon ilave edilerek floresans spektrumları taratıldı. Buna göre **8** numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları eklenerek floresans spektrumu alındığında (Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil

4.27) artan Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları miktarı ile bileşik **8**'in 510 nm'deki emisyon şiddetinde orantılı olarak artış olduğu gözlendi.

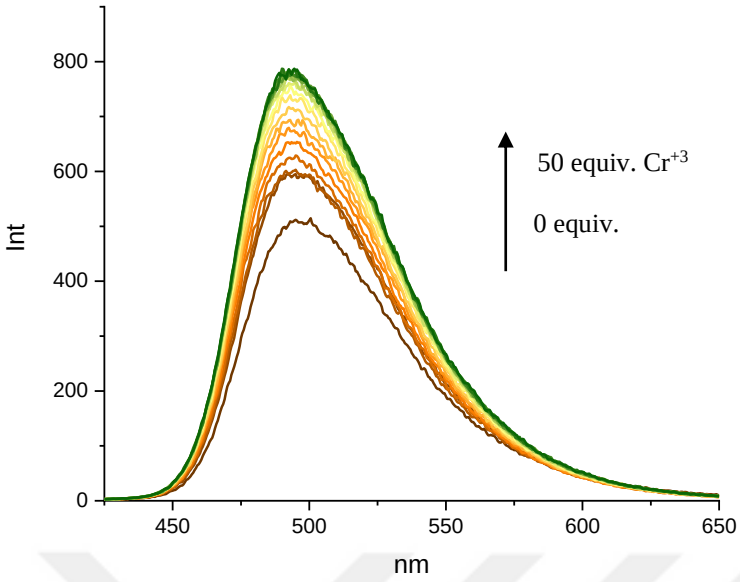
8 numaralı bileşik, bir florofor olarak naftilmit ve bağlayıcı bölge olarak görev yapan azot atomlarının olduğu bir yapıdan oluşmaktadır. Bu bileşik, azot atomlarından naftilimit gruplarına foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) nedeniyle serbest formunda 510 nm'de bir floresans emisyonuna sahiptir. Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile kompleks oluşumuyla floroforun PET etkinliği engellenmiş ve böylece 510 nm'de floresans şiddetinin arttığı görülmektedir (Liu ve ark., 2014).

11 numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları eklenerek floresans spektrumu alındığında (Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30) artan Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları miktarı ile **11** numaralı bileşiğin 506 nm'deki emisyon şiddetinde orantılı olarak artış olduğu gözlendi.

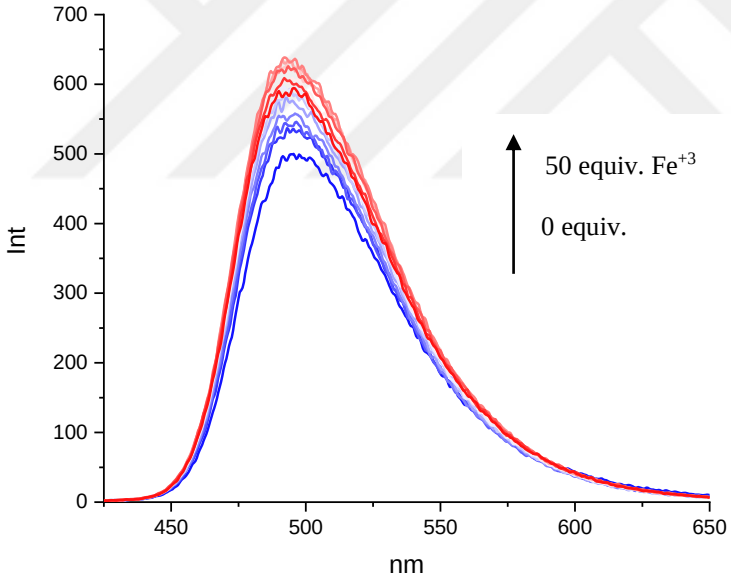
Aynı şekilde **11** numaralı bileşik, bir florofor olarak naftilimit ve bağlayıcı bölge olarak görev yapan azot atomlarından oluşan bir gruptan oluşmaktadır. Bu bileşik, azot atomlarından naftilmit gruplarına foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) nedeniyle serbest formunda 506 nm'de floresans emisyonuna sahiptir. Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile kompleks oluşumuyla floroforun PET etkinliği engellenmiş ve böylece 506 nm'de floresans şiddetinin arttığı görülmektedir (Liu ve ark., 2014).



Şekil 4.28. Artan konsantrasyonlarda Al^{+3} (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **11** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-6}$ M) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 400 nm)



Şekil 4.29. Artan konsantrasyonlarda Cr^{+3} (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **11** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-6}$ M) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 400 nm)

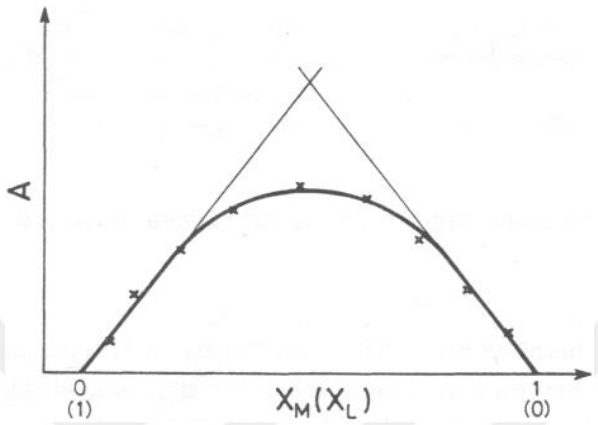


Şekil 4.30. Artan konsantrasyonlarda Fe^{+3} (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **11** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-6}$ Ml) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 400 nm)

4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini

Kompleks yapıların bileşimlerinin tesbit edilmesinde bazı spektrofotometrik analizler kullanılmaktadır. Komplekslerde metal-ligand oranın belirlenmesinde kullanılan metotlardan biri Job Metodu'dur. Bu metoda göre absorbanslar veya

emisyonlar, metal iyonunun (katyonun) veya ligandın mol kesrine (X) karşı grafiğe geçirilir (Şekil 4.31). Elde edilen grafikte maksimum absorbansa veya emisyona karşılık gelen mol kesirlerinin oranı 0,5 ise ML, 0,33 ise ML_2 kompleksi oluştuğu anlamına gelir (Seçilmiş, 2004).



Şekil 4.31. Job Metodu ile elde edilen grafik

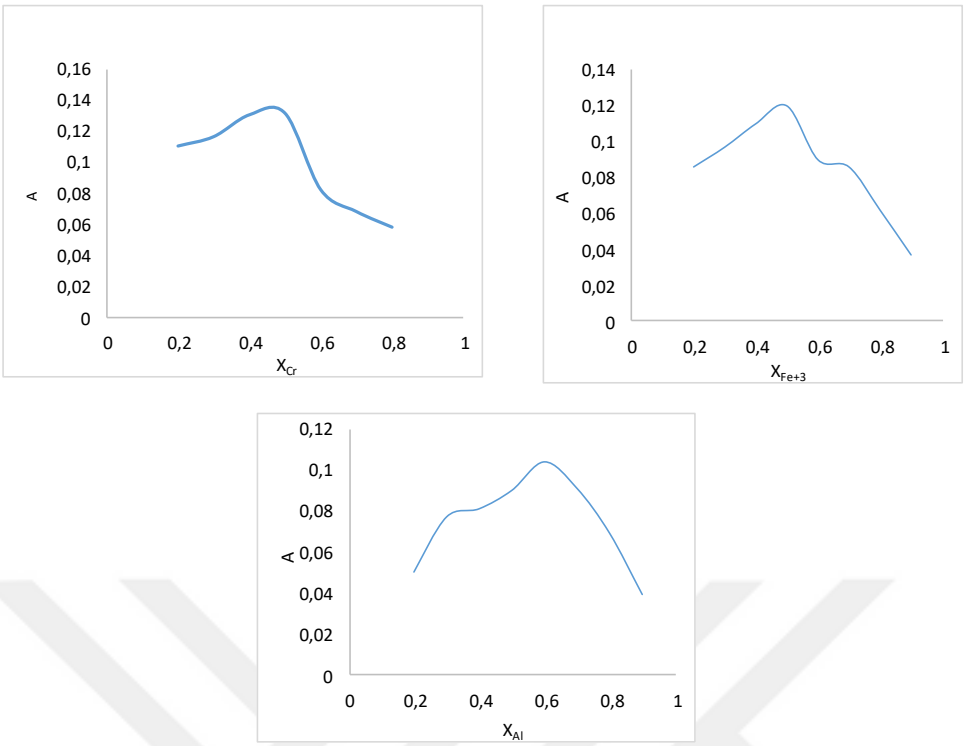
Ligand-metal iyonu arasındaki bağlanma sabiti ise spektroskopik veriler ile Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak belirlendi (Benesi ve Hildebrand, 1949).

Benesi-Hildebrand eşitliği;

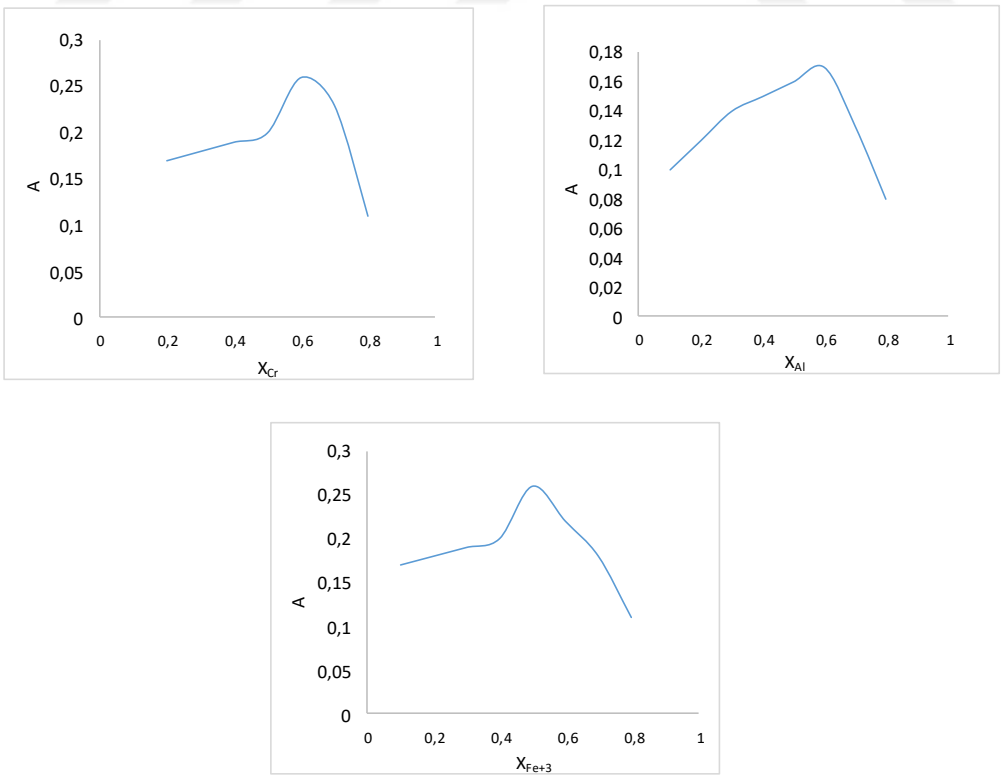
$$\mathbf{1/(I-I_o) = 1/[K(I_{max}-I_0)[M]_n] + 1/(I_{max}-I_o)}$$

şeklinde olup, I_o, I ve I_{max} sırasıyla iyon yokluğunda, belirli bir iyon konsantrasyonunda ve iyonun komple bir etkileşim konsantrasyonunda ligand molekülün floresans şiddetidir. [M], metal iyon konsantrasyonu ve n ise reseptör molekül ve metal iyonu için etkileşim stokiyometrisidir.

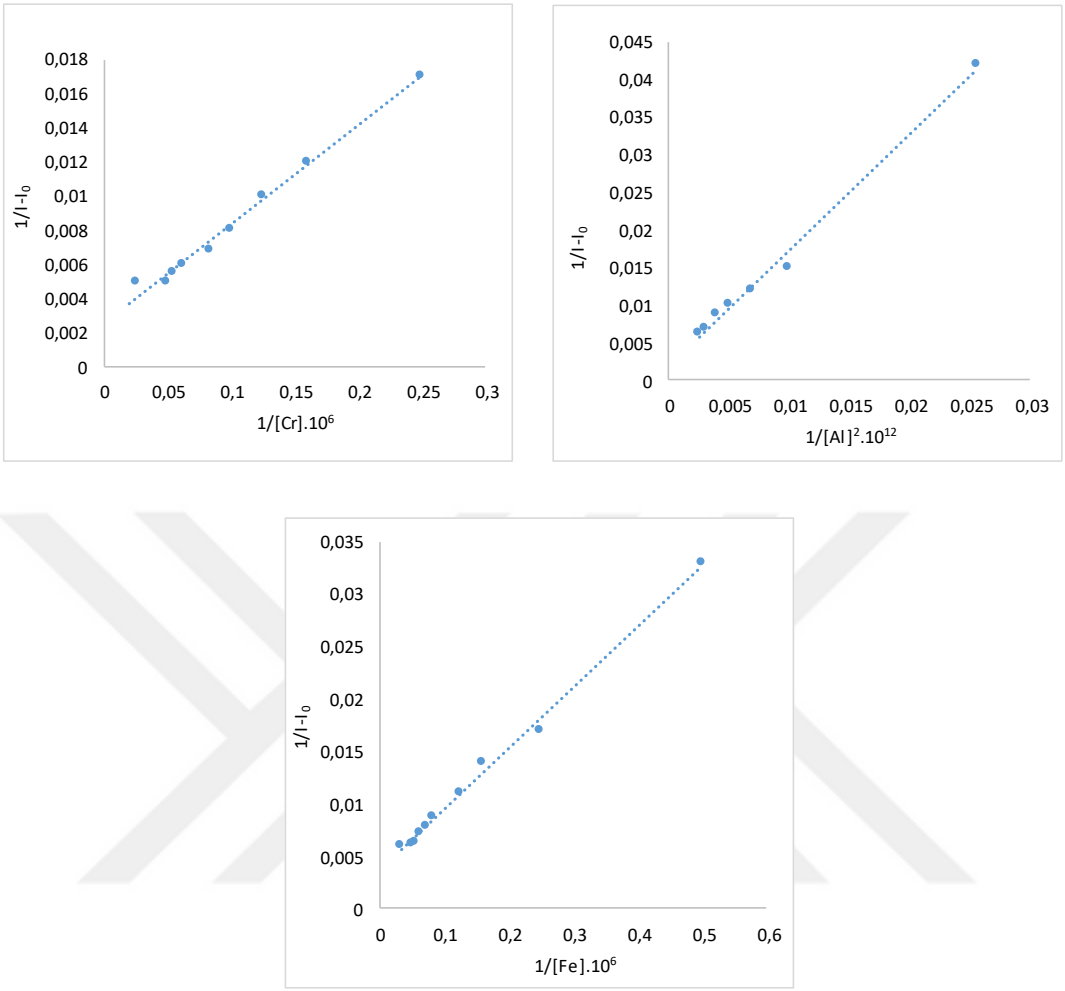
Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 'de **8 ve 11** numaralı bileşikler ile bu ligandların emisyon şiddetini değiştiren komplekslerin stokiyometrisini bulmak için yapılan ölçümlerden faydalanılarak çizilen grafik verilmektedir. Sonuçlara göre **8** numaralı bileşik Al^{+3} iyonu ile 1:2, Cr^{+3} iyonu ile 1:1, Fe^{+3} iyonu ile 1:1 oranında, **11** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonu ile 1:2, Cr^{+3} iyonu ile 1:2, Fe^{+3} iyonu ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu anlaşıldı. Benesi Hildebrand grafikleri ile de bu sonuçlarla örtüşmektedir.



Şekil 4.32. 8 numaralı bileşiğin Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları varlığında absorbansa karşılık katyonun mol kesrine ait grafikler

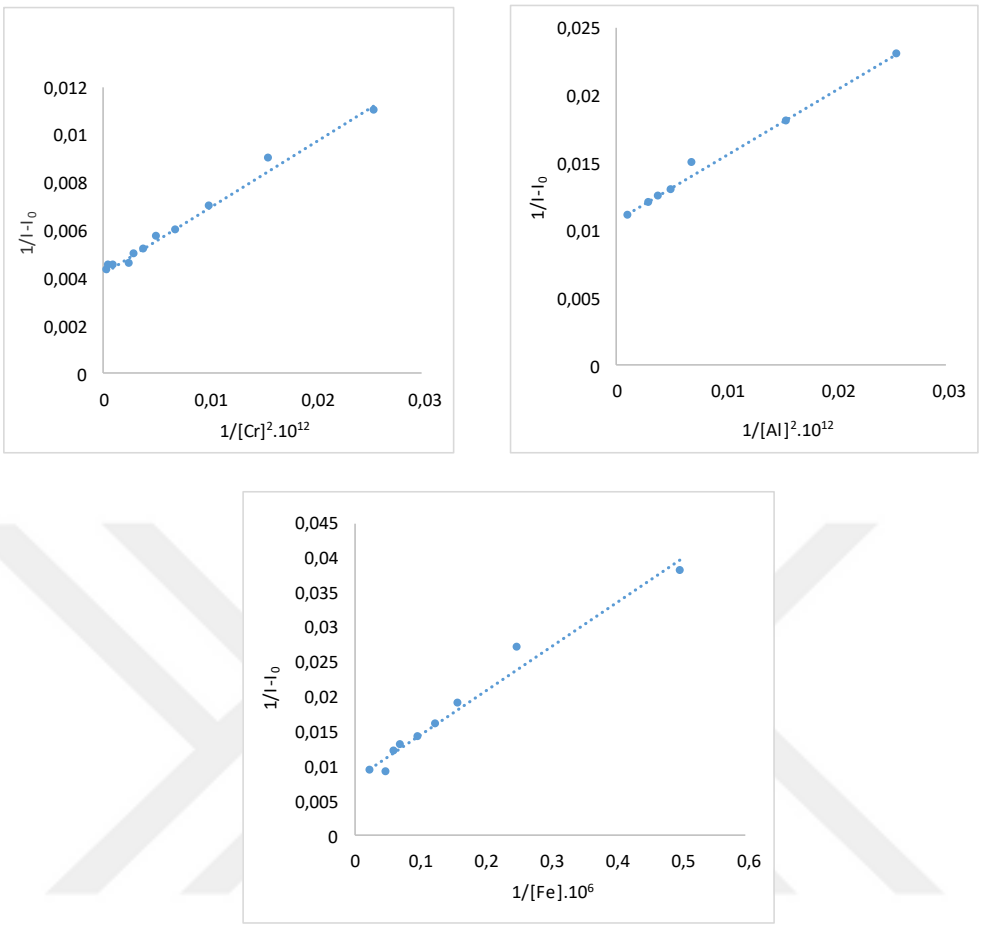


Şekil 4.33. 11 numaralı bileşiğin Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları varlığında absorbansa karşılık katyonun mol kesrine ait grafikler



Şekil 4.34. **8** ve Cr^{+3}, Al^{+3} ve Fe^{+3} komplekslerine ait Benesi-Hildebrand grafikleri

8 ve **11** numaralı bileşiklerin emisyon şiddetini en fazla değiştirdiği metal iyonları olan Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini hesaplamak için $1/I\text{-}I_0$ a karşı 1/[M] grafikleri çizildi. Bu grafiği çizmek için kullanılan veriler florimetrik titrasyon ölçümlerinden elde edildi. Elde edilen grafiklerden (Şekil 4.34 ve Şekil 4.35) kararlılık sabiti hesaplandı (Çizelge 4.1). Buna göre **11** numaralı amit türevinin **8** numaralı ester türevine göre daha kararlı kompleks yaptığı kararlılık sabitlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.35. **11** ve Cr^{+3}, Al^{+3} ve Fe^{+3} komplekslerine ait Benesi-Hildebrand grafikleri

Çizelge 4.1. Kompleks kararlılık sabitleri

	İyon	**Kararlılık sabiti (log β) $(M)^{-1}$**
8	Cr^{+3}	4,63 ± 0,10
	Al^{+3}	9,09 ± 0,10
	Fe^{+3}	4,80 ± 0,10
11	Cr^{+3}	10,18 ± 0,10
	Al^{+3}	10,34 ± 0,10
	Fe^{+3}	5,10 ± 0,10

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren bileşiği morfolin ve naftilimit grupları ile fonksiyonlandırılarak yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlendi.
- Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FTIR, ^{1}H NMR teknikleri ile aydınlatıldı.
- **8** ve **11** numaralı bileşiklerin spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- Bu bileşiklerin Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Fe^{+3} iyonları varlığında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- **8 ve 11** numaralı bileşiklerin Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde en fazla artış gözlendi.
- **8** numaralı bileşik Al^{+3} iyonu ile 1:2, Cr^{+3} iyonu ile 1:1, Fe^{+3} iyonu ile 1:1 oranında, **11** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonu ile 1:2, Cr^{+3} iyonu ile 1:2, Fe^{+3} iyonu ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu anlaşılmıştır. Benesi Hildebrand grafikleri de bu sonuçlarla örtüşmektedir.
- **8 ve 11** numaralı bileşiklerin Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile titrasyon deneyi yapıldı.
- **8 ve 11** numaralı bileşiklerin Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplandı.
- **11** numaralı bileşiğin **8** numaralı bileşikten farkı morfolin grubu taşımasıdır. Floresans ölçümleri sonucunda ise **11** numaralı bileşiğin Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları ile etkileşiminde **8** numaralı bileşiğe kıyasla emisyon şiddetinde artış gözlenmiştir.
- **11** numaralı amit türevinin **8** numaralı ester türevine göre daha kararlı komleks yaptığı kararlılık sabitlerinden anlaşılmaktadır.

5.2. Öneriler

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda **8 ve 11** numaralı bileşikler; Cr^{+3}, Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının florimetrik olarak tayin edilmesinde kullanılabileceği görülmektedir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar florimetrik metal sensörler alanında yapılacak olan bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.

6. KAYNAKLAR

Akceylan, E., Uyanik, A., Eymur, S., Sahin, O. ve Yilmaz, M., 2015, Calixarene-proline functionalized iron oxide magnetite nanoparticles (Calix-Pro-MN): An efficient recyclable organocatalyst for asymmetric aldol reaction in water, *Applied Catalysis A: General*, 499, 205-212.

Akkaya, E. U., Huston, M. E., Czarnik, A. W., 1990, Chelation-enhanced fluorescence of anthrylazamacrocycle conjugate probes in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3590-3593.

Almi, M., Arduini, A., Casnati, A., Pochini, A. ve Ungaro, R., 1989, Chloromethylation of calixarenes and synthesis of new water soluble macrocyclic hosts, *Tetrahedron*, 45 (7), 2177-2182.

Arduini, A., Pochini, A., Rizzi, A., Sicuri, A. ve Ungaro, R., 1990, A novel synthesis of p-phenylcalix [4] arenes via tetraiodo derivatives, *Tetrahedron letters*, 31 (32), 4653-4656.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A. R. ve Ungaro, R., 1991, Selective formylation of calix [4] arenes at the 'upper rim'and synthesis of new cavitands, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (14), 936-937.

Asfari, M.-Z., Böhmer, V., Harrowfield, J. ve Vicens, J., 2007, Calixarenes 2001, Springer Science & Business Media, p.

Baekland, L. H., 1908, *U.S. Patent*, 942,699

Benesi, H. A. ve Hildebrand, J., 1949, A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, 71 (8), 2703-2707.

Birks, J. B., 1973, Organic molecular photophysics, Wiley, p.

Chawla, H. M. ve Singh, S. P., 2008, Calix [4] arene based neutral receptor for dihydrogen phosphate anion, *Tetrahedron*, 64 (4), 741-748.

Chawla, H. M., Goel, P. ve Shukla, R., 2014, Calix [4] arene based molecular probe for sensing copper ions, *Tetrahedron letters*, 55 (14), 2173-2176.

Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson, G. ve Harris, S. J., 1991, Chemically modified calix [4] arenes. Regioselective synthesis of 1, 3-(distal) derivatives and related compounds. X-Ray crystal structure of a diphenol-dinitrile, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (12), 3137-3142.

Cornforth, J., Morgan, E., Potts, K. ve Rees, R., 1973, Preparation of antituberculous polyoxyethylene ethers of homogeneous structure, *Tetrahedron*, 29 (11), 1659-1667.

Demchenko, A., 2009, Fluorescence detection techniques, *Introduction to fluorescence sensing*, 65-118.

Dhawan, B., Chen, S. I. ve Gutsche, C. D., 1987, Calixarenes, 19. Studies of the formation of calixarenes via condensation of p-alkylphenols and formaldehyde, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 188 (5), 921-950.

Diamond, D., Svehla, G., Seward, E. ve McKervey, M., 1988, A sodium ion-selective electrodebased on methyl pt-butylcalix [4] aryl acetate as the ionophore, *Analytica chimica acta*, 204, 223-231.

Duke, R. M., Veale, E. B., Pfeffer, F. M., Kruger, P. E. ve Gunnlaugsson, T., 2010, Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1, 8-naphthalimide-based chemosensors, *Chemical society reviews*, 39 (10), 3936-3953.

Fischer, C., Stapf, M., Seichter, W. ve Weber, E., 2013, Fluorescent chemosensors based on a new type of lower rim-dansylated and bridge-substituted calix [4] arenes, *Supramolecular Chemistry*, 25 (6), 371-383.

Furer, V., Borisoglebskaya, E., Zverev, V. ve Kovalenko, V., 2005, The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix [4] arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62 (1-3), 483-493.

Gutche, C., 1998, Calixarenes, revisited, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Gutsche, C., Dhawan, B. ve Leonis, M., 1990, tert-Butylcalix [n] arches (n= 4, 6, 8), *Org. Synth*, 68, 234-243.

Gutsche, C. D. ve Bauer, L. J., 1985, Calixarenes. 14. The conformational properties of the ethers and esters of the calix [6] arenes and the calix [8] arenes, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (21), 6059-6063.

Gutsche, C. D. ve Lin, L.-G., 1986, Calixarenes 12: the synthesis of functionalized calixarenes, *Tetrahedron*, 42 (6), 1633-1640.

Gutsche, C. D. ve Alam, I., 1988, Calixarenes. 23. The complexation and catalytic properties of water soluble calixarenes, *Tetrahedron*, 44 (15), 4689-4694.

Gutsche, C. D., 1998, Calixarenes Revisited, *University of California at Los Angeles, USA*, The Royal Society of Chemistry Cambridge, p.

Gutsche, C. D., 2008, Calixarenes: an introduction, 10, Royal Society of Chemistry, p.

Gutshe, C., 1998, Calixarenes revisited, *Monographs in Supramolecular Chemistry*.

Gündüz, T., 1997, Spektorofotometrik Analizler, *İnstrümental Analiz, Bilge Yayınları, Ankara*, 607-608.

Güngör, Ö., 2016, Aksiyel Kaliksaren Sübstitüe Silisyum Flatosiyaninlerin Sentezi, Doktora, *Gebze Teknik Üniversitesi*, Gebze.

Hamada, F., Bott, S. G., Orr, G. W., Coleman, A. W., Zhang, H. ve Atwood, J. L., 1990, Thiocalix [4] arenes. I. Synthesis and structure of ethylthiocalix [4] arene methyl ether and the related structure of bromocalix [4] arene methyl ether, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 9 (3), 195-206.

Jose, P. ve Menon, S., 2007, Lower-rim substituted calixarenes and their applications, *Bioinorganic chemistry and applications*, 2007.

Kappe, T., 1994, The early history of calixarene chemistry, In: Calixarenes 50th Anniversary: Commemorative Issue, Eds: Springer, p. 3-15.

Kim, J. S. ve Quang, D. T., 2007, Calixarene-derived fluorescent probes, *Chemical Reviews*, 107 (9), 3780-3799.

Lakowicz, J., 2006, Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science, *New York*, 158-204.

Li, L., Du, L.-t., Sun, J. ve Yan, C.-g., 2013, Synthesis, crystal structure of bis-terpyridinyl-calix [4] arene derivatives and fluorescent sensor for Zn 2+, *Chemical Research in Chinese Universities*, 29 (5), 874-878.

Liu, Z., Qi, Y., Guo, C., Zhao, Y., Yang, X., Pei, M. ve Zhang, G., 2014, Novel fluorescent sensors based on benzimidazo [2, 1-a] benz [de] isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu 2+, *RSC Advances*, 4 (100), 56863-56869.

Luxami, V., Verma, M., Rani, R., Paul, K. ve Kumar, S., 2012, FRET-based ratiometric detection of Hg 2+ and biothiols using naphthalimide–rhodamine dyads, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 10 (40), 8076-8081.

McKervey, M., Schwing-Weill, M. ve Arnaud-Neu, F., 1996, Comprehensive Supramolecular Chemistry, *JW Gokel Ed*, 1, 537-603.

Morzherin, Y., Rudkevich, D. M., Verboom, W. ve Reinhoudt, D. N., 1993, Chlorosulfonylated calix [4] arenes: precursors for neutral anion receptors with a selectivity for hydrogen sulfate, *The Journal of Organic Chemistry*, 58 (26), 7602-7605.

Nagasaki, T., Tajiri, Y. ve Shinkai, S., 1993, New water-soluble calixarenes modified with amino acids at the upper rim, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 112 (6), 407-411.

Öztürk, H., 2011, Kaliksaren bileşiklerinin sentezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Pathak, R. K., Dessingou, J., Hinge, V. K., Thawari, A. G., Basu, S. K. ve Rao, C. P., 2013, Quinoline driven fluorescence turn on 1, 3-bis-calix [4] arene conjugate-based receptor to discriminate Fe3+ from Fe2+, *Analytical chemistry*, 85 (7), 3707-3714.

Rao, P., Enger, O., Graf, E., Hosseini, M. W., De Cian, A. ve Fischer, J., 2000, Mercaptocalixarenes as mercury (II) extractors: synthesis, structural analysis and extraction properties of lipophilic dimercaptocalix [4] arenes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000 (7), 1503-1508.

Rettig, W., Lapouyade, R. ve Lakowicz, J., 1994, Topics in fluorescence spectroscopy, *Probe design and chemical sensing*, 4, 109-149.

Sahin, O. ve Yilmaz, M., 2012, Synthesis and fluorescence sensing properties of a new naphthalimide derivative of calix [4] arene, *Tetrahedron letters*, 53 (18), 2319-2324.

Sahin, O. ve Akceylan, E., 2014, A phenanthrene-based calix [4] arene as a fluorescent sensor for Cu2+ and F−, *Tetrahedron*, 70 (39), 6944-6950.

Seçilmiş, H., 2004, Zirkonyumun 2-(5-Brom-2-Piridilazo-5-Dietilaminofenol) ve florür ile verdiği kompleksin ters-faz sıvı kromatografig davranışının incelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi*.

Seraj, S., Rouhani, S. ve Faridbod, F., 2018, Fructose recognition using new “Off–On” fluorescent chemical probes based on boronate-tagged 1, 8-naphthalimide, *New Journal of Chemistry*, 42 (24), 19872-19880.

Shahid, M., Chawla, H. M. ve Bhatia, P., 2016, A calix [4] arene based turn off/turn on molecular receptor for Cu2+ and CN− ions in aqueous medium, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 470-478.

Shimizu, H., Iwamoto, K., Fujimoto, K. ve Shinkai, S., 1991, Chromogenic calix [4] arene, *Chemistry Letters*, 20 (12), 2147-2150.

Shimizu, S., Suzuki, T., Shirakawa, S., Sasaki, Y. ve Hirai, C., 2002, Water-Soluble Calixarenes as New Inverse Phase-Transfer Catalysts. Their Scope in Aqueous Biphasic Alkylations and Mechanistic Implications, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344 (3-4), 370-378.

Shinkai, S., Mori, S., Tsubaki, T., Sone, T. ve Manabe, O., 1984, New water-soluble host molecules derived from calix [6] arene, *Tetrahedron letters*, 25 (46), 5315-5318.

Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T. ve Manabe, O., 1986, Hexasulfonated calix [6] arene derivatives: a new class of catalysts, surfactants, and host molecules, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (9), 2409-2416.

Shinkai, S., Araki, K., Shibata, J. ve Manabe, O., 1989, Autoaccelerative diazo coupling with calix [4] arene: unusual co-operativity of the calixarene hydroxy groups, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1), 195-196.

Shvedene, N., Nemilova, M. Y., Kovalev, V., Shokova, E., Rozov, A. ve Pletnev, I., 1995, Ion-selective electrodes based on p-1-adamantylcalix [8] arene ionophores for the determination of amino compounds, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 27 (1-3), 372-376.

Stewart, D. R. ve Gutsche, C. D., 1999, Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of p-tert-Butylcalix [9− 20] arenes1, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (17), 4136-4146.

Sutariya, P. G., Pandya, A., Lodha, A. ve Menon, S. K., 2014, A pyrenyl linked calix [4] arene fluorescence probe for recognition of ferric and phosphate ions, *RSC Advances*, 4 (66), 34922-34926.

Sutariya, P. G., Soni, H., Gandhi, S. A. ve Pandya, A., 2019, Luminescent behavior of pyrene-allied calix [4] arene for the highly pH-selective recognition and determination of Zn 2+, Hg 2+ and I− via the CHEF-PET mechanism: computational experiment and paper-based device, *New Journal of Chemistry*, 43 (25), 9855-9864.

Şahin, Ö., 2011, Floresans özellik gösteren kaliks [4] aren türevlerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Valeur, B., 2001, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, WILEY-VCH, p.

Verboom, W., Durie, A., Egberink, R. J., Asfari, Z. ve Reinhoudt, D. N., 1992, Ipso nitration of p-tert-butylcalix [4] arenes, *The Journal of Organic Chemistry*, 57 (4), 1313-1316.

Vicens, J., Harrowfield, J. ve Baklouti, L., 2007, Calixarenes in the Nanoworld, Springer, p.

Wang, W., Wen, Q., Zhang, Y., Fei, X., Li, Y., Yang, Q. ve Xu, X., 2013, Simple naphthalimide-based fluorescent sensor for highly sensitive and selective detection of Cd 2+ and Cu 2+ in aqueous solution and living cells, *Dalton Transactions*, 42 (5), 1827-1833.

Yan, X., Janout, V., Hsu, J. T. ve Regen, S. L., 2002, A polymerized calix [6] arene monolayer having gas permeation selectivity that exceeds Knudsen diffusion, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (37), 10962-10963.

Yilmaz, A., Tabakci, B., Akceylan, E. ve Yilmaz, M., 2007, Synthesis and dichromate anion extraction ability of p-tert-butylcalix [4] arene diamide derivatives with different binding sites, *Tetrahedron*, 63 (23), 5000-5005.

Zadmard, R., Akbari-Moghaddam, P. ve Darvishi, S., 2017, Calix [4] arene-based crab-like molecular sensors for highly selective detection of mercury and copper ions, *Supramolecular Chemistry*, 29 (1), 17-23.

Zhong, Z., Zhang, D., Li, D., Zheng, G. ve Tian, Z., 2016, Turn-on fluorescence sensor based on naphthalene anhydride for Hg2+, *Tetrahedron*, 72 (49), 8050-8054.

Zinke, A. ve Ziegler, E., 1944, Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 77 (3-4), 264-272.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Funda GEZGÜÇ HOLMQUIST
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : ADAPAZARI-28/07/1982
Telefon : 05059179155
Faks :
e-mail : fgezguc@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Arifiye And. Öğr. Lisesi Arifiye/Sakarya	2000
Üniversite	:	Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Buca/İzmir	2005
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya	2019
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2005-2009	Uğur Dersaneleri	Öğretmen
2009-2013	Final Dersaneleri	Öğretmen
2013-	T.C. Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

UZMANLIK ALANI: Kimya Öğretmeni

YABANCI DİLLER : İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR