T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NAFTALİMİT GRUBU TAŞIYAN KALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muhammet EMECİ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAFTALİMİT GRUBU TAŞIYAN KALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muhammet EMECİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

2019, 70 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Özlem ŞAHİN
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Uygun gruplara sahip olan kaliksarenler, yüksek derecede spesifik ligandlardır ve sensör olarak artan potansiyele sahip bileşiklerdir. Fenolik halkaların oluşturduğu moleküller arası boşluklar, özellikle tamamlayıcı katyonlar, anyonlar ve nötr molekülleri barındırabilir.

Bu çalışmada naftalimid grupları taşıyan kaliks[4]aren bileşikleri sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak *p-ter*-bütil fenol kullanılarak *p-ter*-bütil kaliks[4]aren sentezlendikten sonra, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**), metilbromasetat ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde etkileştirilerek diester türevine dönüştürüldü. Diester türevli kaliks[4]aren bileşiği tris(2-aminoetil)amin bileşiği ile etkileştirilerek amit türevi elde edildi. Elde edilen bu bileşik 4-bromo-1,8-naftalikanhidrit ile etkileştirilerek **4** ve **5** numaralı bileşikler elde edildi. Sentezlenen naftalimit türevli kaliks[4]aren bileşiklerinin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ^{1}H NMR) ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerin bazı metal katyonlarına (Na^+, Li^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) ve anyonlara (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) karşı floresans özellikleri UV-Vis., NMR ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak incelendi. Yapılan bu çalışmalar ile elde edilen sonuçlar literatüre katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: floresans, kaliks[4]aren, naftalimit

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF DERIVATIVES CALIX[4]AREN BEARING NAPHTHALIMIDE AND OBSERVATION OF THEIR SPECTROSCOPIC FEATURES

Muhammet EMECİ

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

2019, 70 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Assoc. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Calixarenes with suitable groups are highly specific ligands and are compounds with increased potential as a sensor. Intramolecular cavities of calixarenes formed by the phenolic rings, can host complementary cations, anions, and neutral molecules especially.

In this study, calix[4]arene compounds bearing naphthalimide groups were synthesized. After the synthesis of *p-tert*-butyl calix[4]arene using *p-tert*-butyl phenol as the starting material, **p-tert**-butylcalix[4]arene (**1**) was converted to diester derivative in the presence of methylbromoacetate and K_2CO_3 in dry acetone. The derivative of amide was obtained by reacting the diester-derivatized of calix[4]aren with the tris (2-aminoethyl) amine compound. This compound was reacted with 4-Bromo-1,8-naphthalic anhydride to give compound **4** and **5**. Synthesized naphthalimide derivatives of calix[4]arene were identified by using spectroscopy methods (FTIR, ^{1}H NMR). Fluorescence properties of these compounds were examined towards different metal cations (Na^+, Li^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) and anions (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) by using UV-Vis., NMR and fluorescence spectroscopic techniques. The results obtained with these studies will contribute to the literature.

Keywords: calix[4]arene, 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 konumun çalışılmasında her aşamada bana destek veren, sürekli motive edip yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Özlem ŞAHİN' e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bana Lisans eğitimimde, Kimyagerlik mesleğini benimseten, araştırma ve inceleme duygu alt yapısını veren Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına ve Kimya Bölümü'nde görev yapan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığına ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı BAP 18201137 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda katkılarından dolayı; Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN, Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN hocalarıma ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Funda G. HOLMQUIST, Osamah S.M. MAJEED' e teşekkür ederim.

Ayrıca; Eti Alüminyum Genel Müdürü Sayın Mehmet ARKAN' a, Personel Müdürümüz Sayın Zekeriya YILMAZ ve Laboratuvar Md. Yrd. Sayın Meral BAYGÜL' e desteklerinden dolayı teşekkürler ederim.

Bu tezi anneme, babama ve rahmetli hocam Yrd. Doç. Dr. Mahmut Ali Deveci' ye ithaf ediyorum.

Muhammet EMECİ

KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 1
1.1.1. Kaliksarenlerin sentezi 2
1.1.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi 5
1.1.3. Kaliksarenlerin konformasyonları 6
1.1.4. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması 7
1.1.5. Kaliksarenlerin kullanım alanları 11
1.2. Floresans 19
1.2.2. Moleküler sensör 21
1.2.1. Floresans sensörler 21

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **26**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **34**

3.1. Enstrümental Teknikler 34
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 34
3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) sentezi 36
3.2.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (2) sentezi 37
3.2.3. 3 numaralı bileşiğin sentezi 37
3.2.4. 4 numaralı bileşiğin sentezi 38
3.2.5. 5 numaralı bileşiğin sentezi 39

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **40**

4.2. Spektroskopik Ölçümler 44
4.2.1. Katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması 44
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması 44
4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri 45
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler 47
4.2.5. Kompleks bilesiminin tayini 52
4.2.6. Kararlılık sabiti tayini 54

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **55**

5.1 Sonuçlar 55
5.2 Öneriler 55

KAYNAKLAR 56

ÖZGEÇMİŞ 61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

E.N. Erime noktası
DCM Diklormetan
DMF Dimetil formamid
EtAc Etilasetat
NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMSO Dimetil sülfoksit
ITK İnce tabaka kromotografisi
IR İnfrared
UV-vis Ultraviole visible
Ter tersiyer

Simgeler

δ Kimyasal kayma degeri
mL Mililitre
nm Nanometre
λ Lamda

1. GİRİŞ

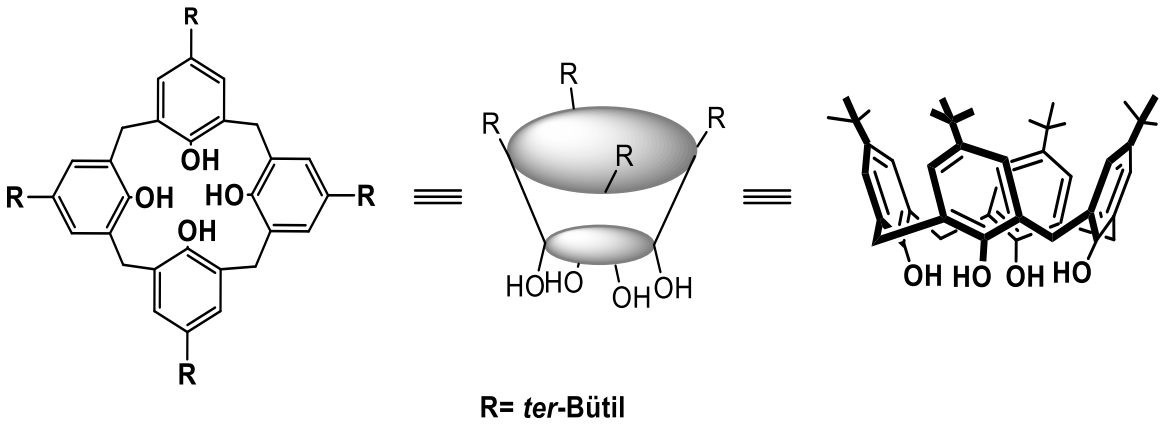
Biyolojik sistemler, çevre ve kimyasal alanlar için moleküler ve iyon tanıma konusu çok önemlidir. Birçok ağır metal iyonlarının tayini; toksik özelliklerinden dolayı çevrede oluşturdukları zararlı etkiler sebebiyle canlı metabolizmasına yaptıkları etkilerden dolayı büyük önem teşkil eder. Son yıllarda geçiş metali iyonlarını algılayan floresans kemosensörlerin geliştirilmesi dikkat çekmektedir. Floresans teknikler basitlik, yüksek hassasiyet ve kısa bir tepki süresi ile gerçek zamanlı izleme nedeniyle çok düşük konsantrasyonlarda bile metal iyonlarını algılama ve görüntüleme için güçlü araçlar haline gelmiştir (Wang ve ark., 2013). Anyonlar da günlük hayatımızda büyük rol oynamaktadır. Fizyolojik fonksiyonlarının yanı sıra çeşitli endüstriyel alanlarda çok önemlidir. Bu nedenle son yıllarda anyonlar için kolorimetrik ve lüminesans sensörlerin geliştirilmesi çok aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir (Duke ve ark., 2010).

Eşsiz fotofiziksel özelliklere sahip siklik aromatik imidler ve bunların türevleri boya endüstrisinde, yeni emülsiyon yapımında ve özellikle biyolojik açıdan ilgili katyonların algılanmasında kimyasal probların oluşumunda güçlü emici ve renkli boyalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Duke ve ark., 2010).

Kaliksarenler, katyonlar veya anyonlar ile etkileşebilen ve florojenik gruplar ile kolaylıkla fonksiyonlandırılabilmeleri bakımından yaygın bir şekilde kullanılan makrosiklik bileşiklerdir.

1.1. Kaliksarenler

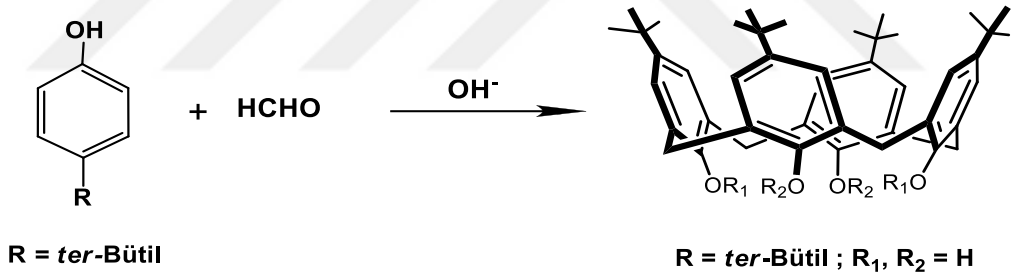
Dokuz veya daha fazla üye içeren ve en az üç heteroatom taşıyan halkalı bileşikler, makrosiklik bileşikler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tür bileşiklerle ilgili olarak (taç eter) yaptığı çalışmasıyla 1987 yılında C. J. Pedersen Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır (Gül, 2003). Makrosiklik moleküllerin ana sınıflarından birisi olan kaliksarenler; fenolün bazik ortamda formaldehit ile metilen köprüleri aracılığıyla bir dizi fenolik birimin bir araya gelmesiyle oluşan organik makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 1.1).



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

1.1.1. Kaliksarenlerin sentezi

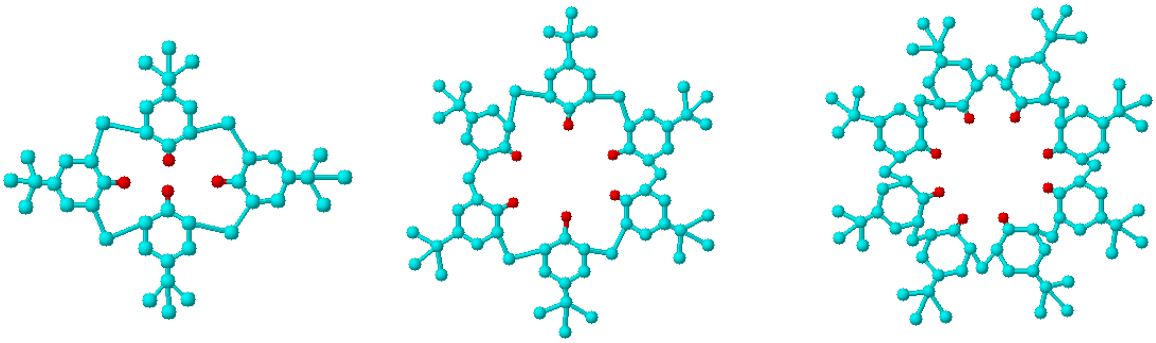
Kaliksarenler; çok miktarda sentezlenebilip, kolay modifiye edilebilirler. Halkalı yapılarından dolayı, kristal yapıda veya çözelti ortamında konak-konuk molekül etkileşimleri ile organik moleküller, metal katyonları veya anyonlar ile etkileşerek, konuk molekül tanıma, taşıma aracı olarak kullanılırlar.



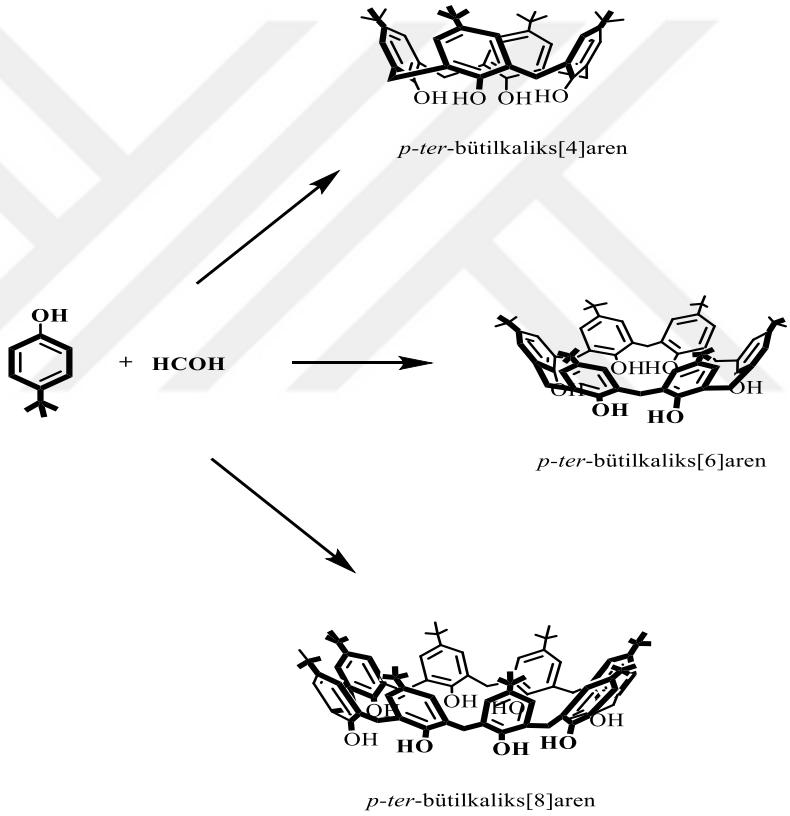
Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentez reaksiyonu

Adolf von Baeyer, fenol ile sulu formaldehit ısıtmış ve sert reçinemsi bir madde elde etmiştir, fakat yapısını tam olarak karakterize edememiştir (Baeyer, 1872). Leo Baekland tasarladığı bir prosesle fenol-formaldehitten elde ettiği reçineyi Bakalit adı altında pazarlamıştır (Baekeland, 1908). Bu ürün üzerinde çalışma yapan Alois Zinke ise zincir uzamasını kontrol edebilmek için, çeşitli p-alkil fenollerin sulu formaldehit ve sodyum hidroksit ile reaksiyona sokulmasının farklı kombinasyonlarını araştırmış ve bunları, saf, siklik tetramerik metilen fenol bileşikleri olarak nitelendirmiştir (Zinke ve Ziegler, 1944) (Şekil 1.2). Ancak bu yorumu, David Gutsche ve arkadaşları fenolik birimlerin sadece saf siklik tetramer yapıda ürün oluşturmadığı; 4, 5, 6, 7, 8 birimden oluşan farklı verimlerde saf bileşikler sentezleyerek geçersiz kılmışlardır (Gutsche ve

Iqbal, 2003) (Şekil 1.3 ve Şekil 1.4). Beş ve altı aromatik birimden oluşan halkalı bileşikleri de saf olarak fakat çok verimlerle elde etmiştir (Stewart ve Gutsche, 1993).



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



Şekil 1.4. Kaliks[n]arenlerin gösterilişi

Ayrıca 9'dan 20'ye kadar halka bulunduran kaliksarenler de sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir (Stewart ve Gutsche, 1999). Fenolik birim sayısı bakımından 3 birimden oluşan kaliksaren molekülü de olmasına rağmen kararsız yapısından ve boşluk çapının daha küçük olmasından dolayı pek ilgi görmemiştir. Ayrıca sentezlenmeleri sırasında, yüksek sıcaklıklarda fenolik birimlerin CH_2 grupları

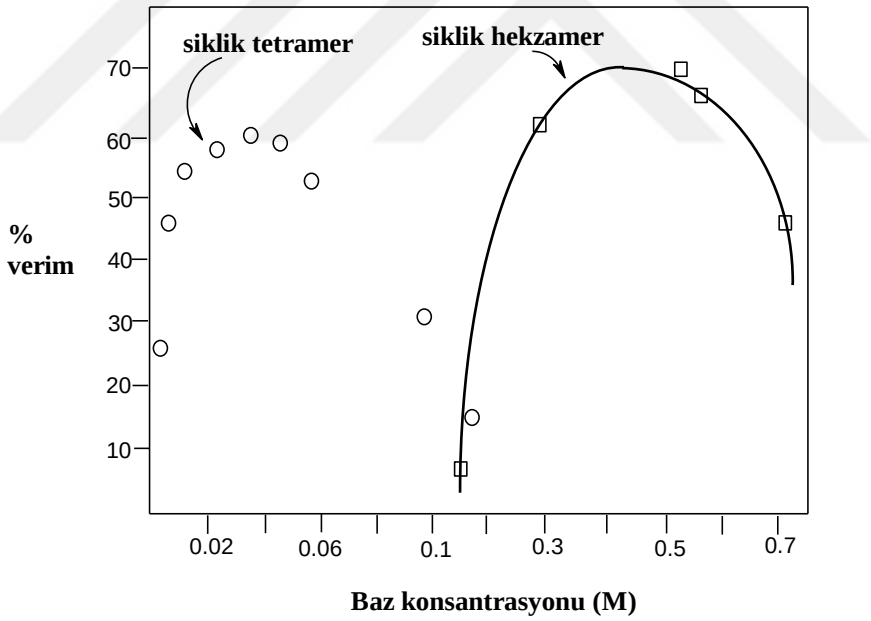
etrafında farklı konumlanmaları ürün çeşitliliğini etkilemektedir. Benzer özellikler göstermelerinin sebebi simetrik yapılarıdır (Stewart ve Gutsche, 1993).

Kaliksarenlerin sentezine etki eden faktörler;

Çözücü: Kaliksarenlerin oluşumunda difenil eter ve ksilen gibi apolar çözücüler uygundur.

Sıcaklık: Hekzamer ve oktamer sentezi için daha ılıman şartlarda yapılırken, tetramer eldesi için yüksek sıcaklık şartları uygundur.

Bazın miktarı: Kaliks[4]arenin sentezinde bazın optimum miktarının kullanılması gerekir. Baz konsantrasyonu 0,03 ile 0,04 arasında eşdeğer miktarda ise ürün miktarının maksimum olduğu görülür (Şekil 1.5). Daha fazla baz ilavesi, siklik tetramer miktarını düşürür. Baz miktarı daha da arttırılacak olursa siklik hekzamer olmaya başlar. Siklik oktamer ve tetramerin eldesi için katalitik miktarda kaliks[6]aren için ise stokiyometrik oranda baz kullanılmalıdır.



Şekil 1.5. Baz konsantrasyonunun *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda etkisi

Katyon çapı: Kaliks[4,8]aren için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar kullanılırken, kaliks[6]aren için büyük çaplı (KOH, RbOH, CsOH) katyonlar kullanılmalıdır.

Halkalı tetramerde oksijen atomları arasındaki mesafe 0.8 A^o, halkalı hekzamerde 2.0-2.9 A^o ve halkalı oktamerde ise 4.5 A^o 'dur. Çizelge 1.1'e RbOH kullanıldığında siklik hekzamer veriminin en yüksek değerde olduğu görülmektedir

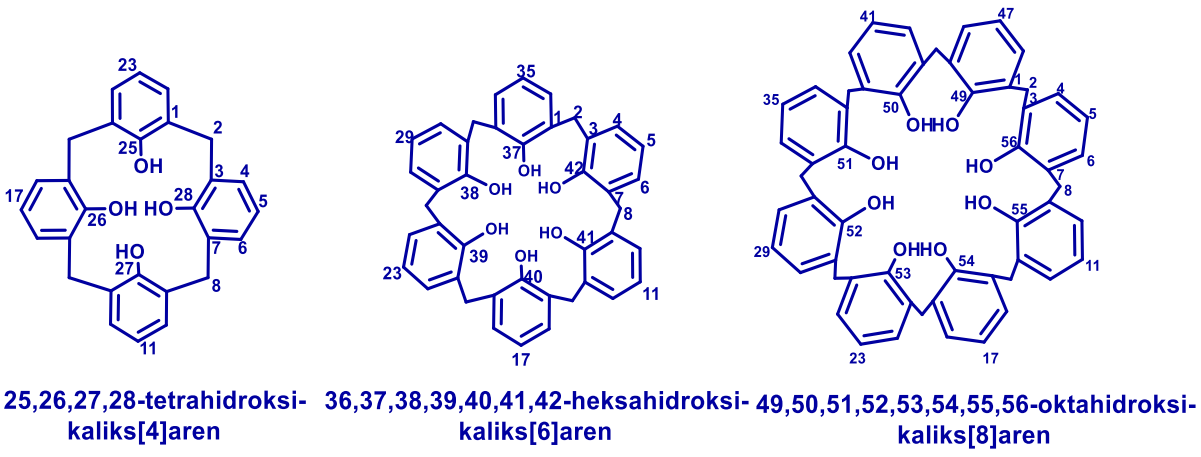
(Şekil 1.6). Bu durum kullanılan bazın katyon çapının, kaliks[6]arenin boşluk çapına yakın olması yani "*template etki"* ile açıklanmaktadır.

Çizelge 1.1 Kullanılan bazın kaliksaren verimi üzerine etkisi

Alkali hidroksit	Katyon çapı (°A)	Hekzamer (%)
Lityum Hidroksit	1.36	-
Sodyum Hidroksit	1.94	-
Potasyum Hidroksit	2.66	56
Rubidyum Hidroksit	2.94	70
Sezyum Hidroksit	3.34	40

1.1.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi

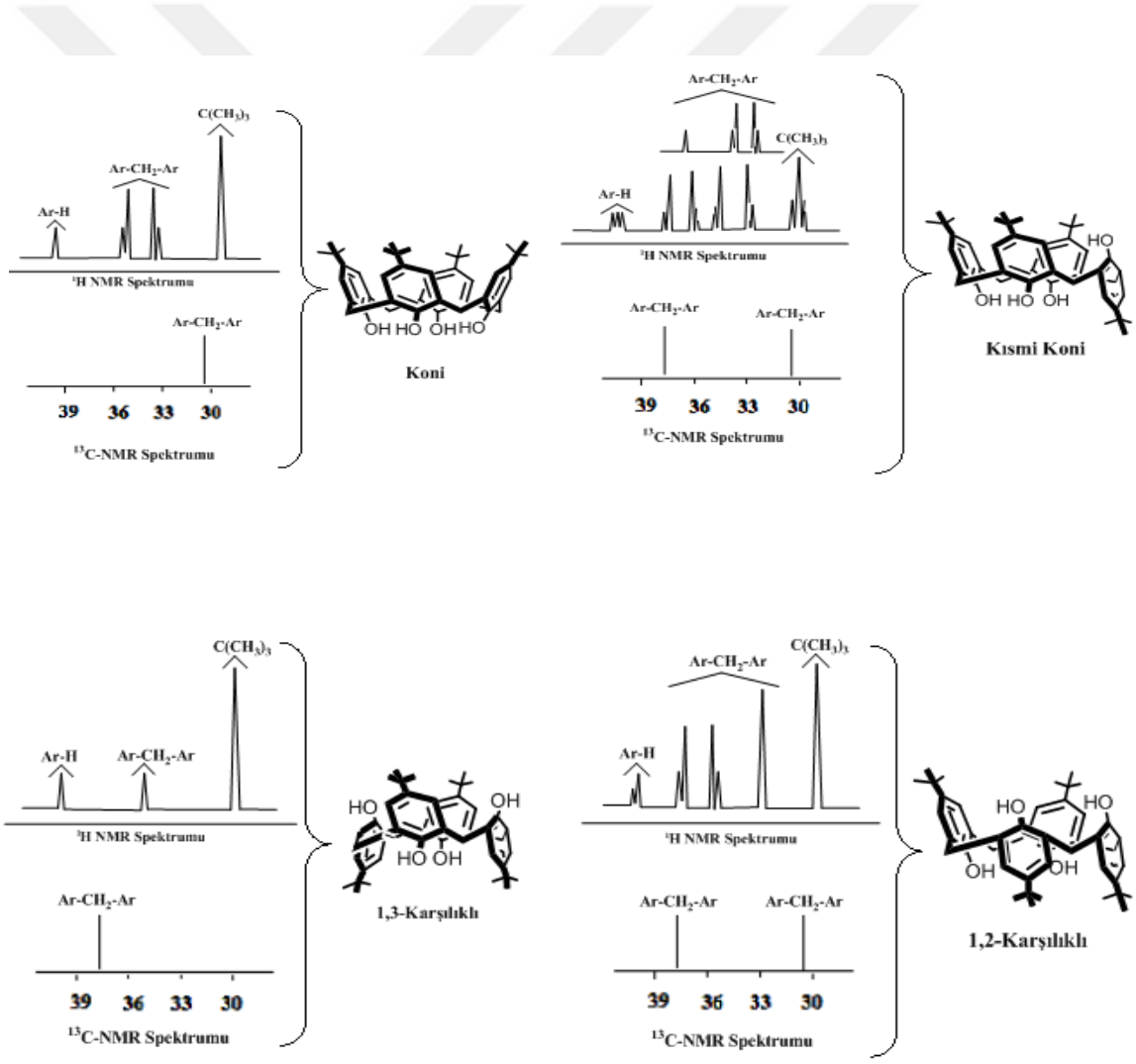
Birçok kişi tarafından çalışılmış olmasına rağmen, kaliksaren bileşiklerinin isimlerinin tanımlanması, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğinin sistemine göre oldukça zor olduğu için Gutsche, bu bileşiklerin adlandırılmasını, kurallı bir şekilde dizayn edilmiş calix krateri olarak bilinen bir tür Yunan vazo şekline olan benzerliğinden dolayı "Calix[n]arenes" olarak yapmıştır (Gutsche ve ark., 1981). Bu adlandırmada köşeli parantez içine alınmış olan "n" ifadesi aromatik birim sayısını gösterir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kaliks[n]arenlerin numaralandırılması

1.1.3. Kaliksarenlerin konformasyonları

Genel olarak molekülün kararlılığı; ortam sıcaklığına, halkanın boşluk büyüklüğüne, sterik engellere, halkaya bağ yapan uçların sayısına, fiziksel yerleşimine, iyonların elektriksel yüküne ve çözücülerin molekül içi hidrojen bağlarını bozması gibi sebeplere bağlı olarak değişir. Örneğin; aseton, asetonitril ve piridin gibi polar çözücüler böyle etki yaparak konformasyon dönüşüm hızını artmasına sebep olurlar. Benzer şekilde, toluen, brombenzen, karbontetraklorür, karbon disülfür gibi çözücüler de kaliksarenlerle kompleks yaparak konformasyon dönüşüm hızını azaltırlar (Gutsche ve ark., 1981).



Şekil 1.7. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve NMR spektrumları

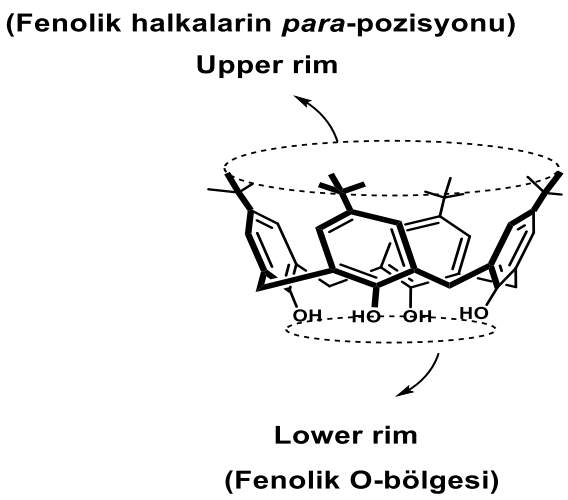
Ortam sıcaklığının kararlılığa etkisinin olduğu da, ^{1}H-NMR spektrumlarında anlaşılmaktadır. 10^{o}C'de *p-ter*-bütil kaliks[4]arenin koni konformasyonunda metilen protonları için çift dublet sinyal gözlenirken, 60^{o}C'de tek bir singlet sinyal vermektedir (Gutsche ve Bauer, 1985). Kaliksarenlerin iskeletini oluşturan aromatik *p*-alkil, fenolik hidroksil ve metilen grupları oda sıcaklığında ve çözelti içerisindeyken başka organik bileşikler ve iyonlarla bağ yapmadıkları zaman geometrik olarak hareketli bir yapıya sahiptirler.

Bu hareketlilik, molekül içi serbest enerjinin yükseltilmesiyle, hidroksil iyonları arasındaki H bağları sayesinde kristal yapı oluşturularak azaltılır. Böylelikle boşluklu vazo şeklinde kararlı bir geometriye sahip kaliksarenler oluşur (Gutsche ve ark., 1981). Böyle bir konformasyon oluşmasının tetikleyicisi çoğu zaman Na^{+} iyonuna benzer metal iyonlarının, kendi etrafındaki düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerle arasında yeni bir ürün oluşturmadan belli bir düzen içerisinde genellikle koni şeklinde kompleks bileşikler oluşturmalarıdır. Molekül içi serbest enerjinin yükseltilmesi; her bir aril halkasının aşağı yukarı yönlenmesini engellemek için molekül içi köprüler kurulmasını ya da fenolik birimler ve p-pozisyonlarının köprü CH_2 grupları etrafında dönüşünü engellemek için büyük hacimli gruplar bağlamasıyla sağlanır (Gutsche, 1989). Bu hareketler sayesinde "koni", "kısmi koni", 1,2- karşılıklı" ve "1,3- karşılıklı" olmak üzere dört farklı stereoizomer meydana gelebilir (Gutsche, 1989).

Kaliks[4]arenin farklı konformasyonlarına ait ^{1}H NMR spektrumlarının bir parçası Şekil 1.7 de verilmiştir (Gutsche, 2008).

1.1.4. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

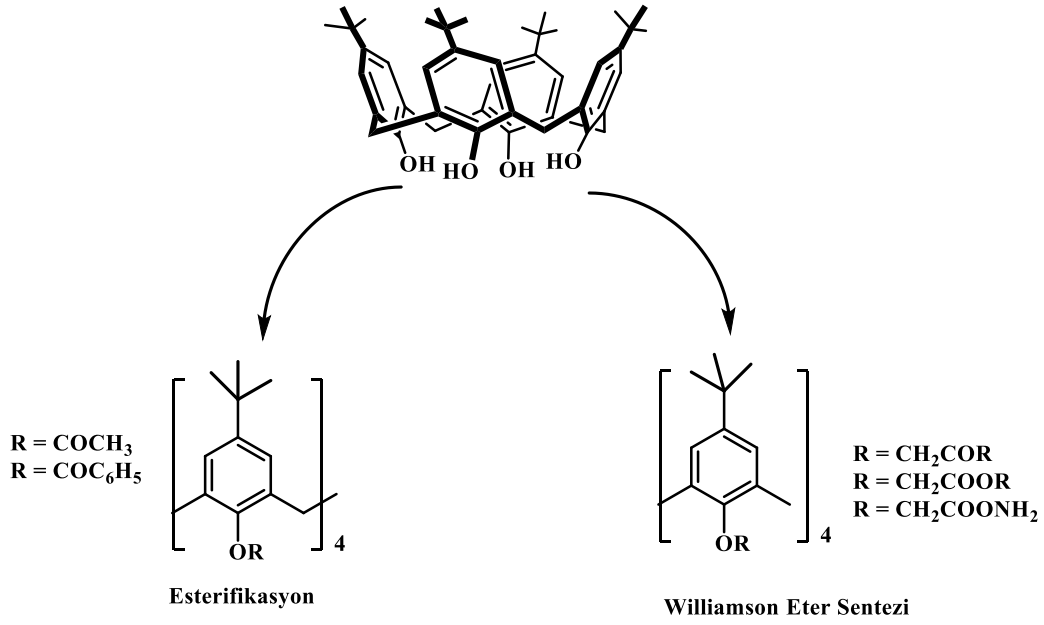
p-ter-bütilkaliks[n]arenlere bağlı gruplar olmadığı zaman vazo şeklinde hidrofobik boşluklu ve halkalı bir yapıya sahip olmalarından dolayı oda sıcaklığında hareketli bir yapıya sahiptirler ve organik çözücülerde çok az çözünürken bazik ortamlar ve suda çözünürlükleri yoktur. Çözücü içerisinde molekül içi serbest enerji yükseldiği için çözücülerle kompleks yaparlar, bu şartlar kullanım alanlarını daralttığı için istenmeyen bir durumdur. Bu sınırlılığı ortadan kaldırmak için fonksiyonlandırılmaları gerekir. Fonksiyonlandırılma işlemi; fenolik –OH gruplarıyla iyonik moleküller dış kompleks veya aromatik halkalarının para pozisyonunda nötral moleküllerle iç kompleks yaptırılarak gerçekleştirilir. Bu sayede aynı zamanda konformasyonel dönüşümde kontrol altına alınmış olur (Arnaud-Neu ve ark., 1993).



Şekil 1.8. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin, fenolik –OH gruplarının (lower rim) bulunduğu kısımdan ve aril halkalarının para pozisyonundan (upper rim) (Şekil 1.8) kolaylıkla fonksiyonlandırılabilmeleri, molekülün seçicilik ve çözünürlük özelliklerini değiştirir.

1.1.4.1. Fenolik -OH pozisyonundan fonksiyonlandırılması



Şekil 1.9. Kaliksarenlerin fenolik -OH pozisyonundan fonksiyonlandırılması

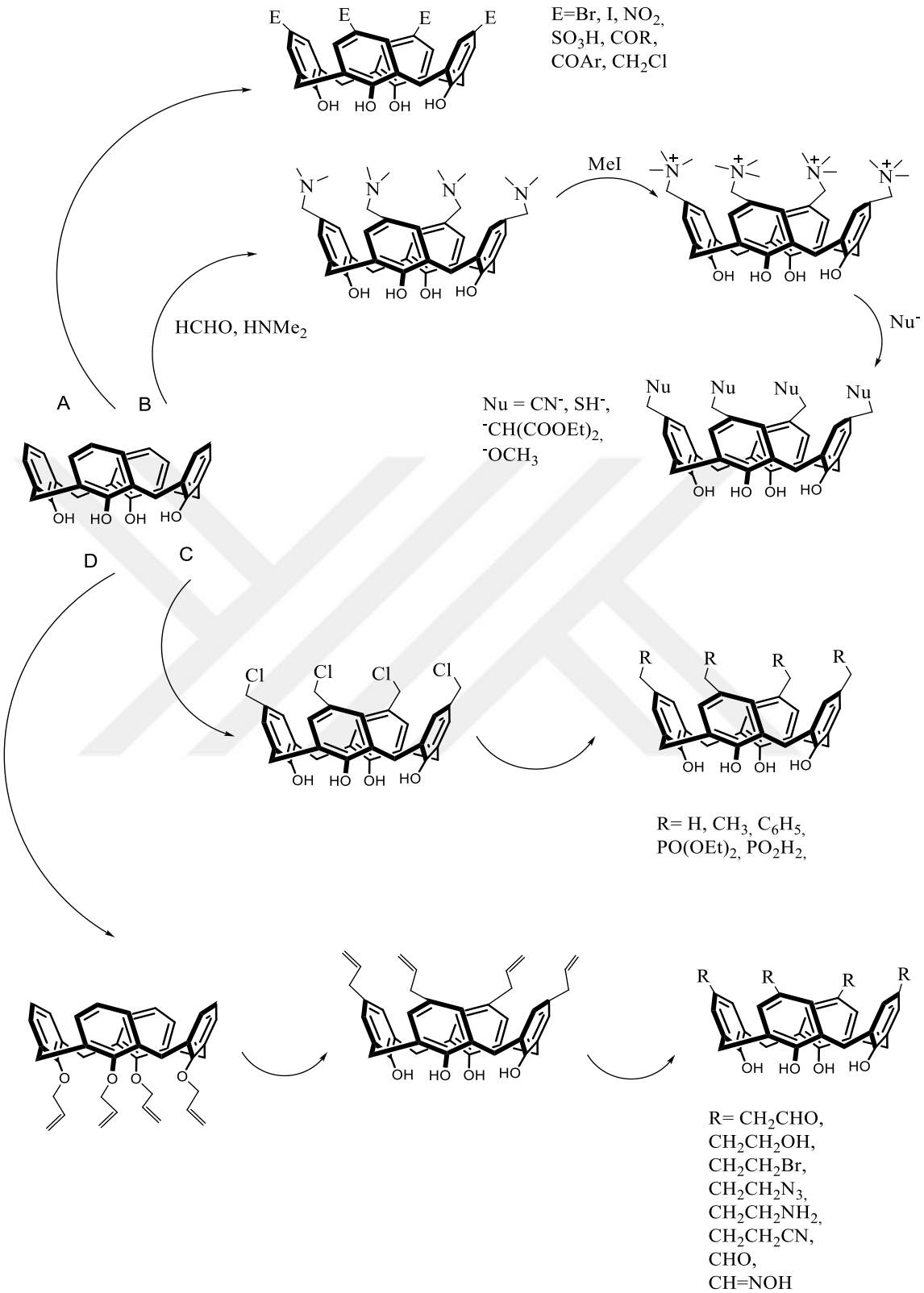
Fenolik -OH gruplarının çoğunun uygun reaksiyonlarla ester, keton, azot, kükürt, fosfor ve karboksilik asit içeren gruplarla fonksiyonlandırılması verimli bir şekilde gerçekleşmektedir (Groenen ve ark., 1991) (Şekil 1.9). Bu bölgeden fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerin uygulamaları p-pozisyonlarından fonksiyonlandırılmış kaliksarenlere göre daha fazladır. Fonksiyonlandırıldıktan sonra *p*-pozisyonlarındaki boşluğun genişlemesinden dolayı, ağır metal ve organik moleküller gibi daha büyük yapılarla kompleks oluşturması kolaylaşır.

1.1.4.2. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

Aşağıdaki tabloda *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerin uygulamaları görülmektedir. *ter*-bütil gruplarının yüksek verimle dealkilasyonu ($AlCl_3$/toluen ortamında), fenolik gruplara fonksiyonel grupların bağlanmasına zemin oluşturur. Kaliksaren sentezinde, *p-ter*-bütil fenol kullanılmasının en önemli avantajı budur (Dalbavie ve ark., 2000).

Kaliksarenler; nitrolama (Verboom ve ark., 1992), bromlama (Gutsche ve Bauer, 1985) (Hamada ve ark., 1990) iyotlama (Arduini ve ark., 1990; Timmerman ve ark., 1994), sülfolama (Gutsche ve Bauer, 1985) (Shinkai ve ark., 1986), klor sülfolama (Morzherin ve ark., 1993), klor metilleme (Almi ve ark., 1989) (Nagasaki ve ark., 1993), açilleme (Gutsche ve ark., 1986), formilleme (Arduini ve ark., 1991) ve aminometilleme (Alam ve ark., 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları ile *p*-pozisyonundan fonksiyonlandırılabilirler.

Kaliksarenler *p*-Claisen çevrilmesi ile de türevlendirilebilirler. Bu metotla kaliks[4]arenin allil eterlerini, fenolik oksijenden *p*-pozisyonlarına fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir metotdur (Gutsche, 1985) (Şekil 1.10).



Şekil.1.10 Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

1.1.5. Kaliksarenlerin kullanım alanları

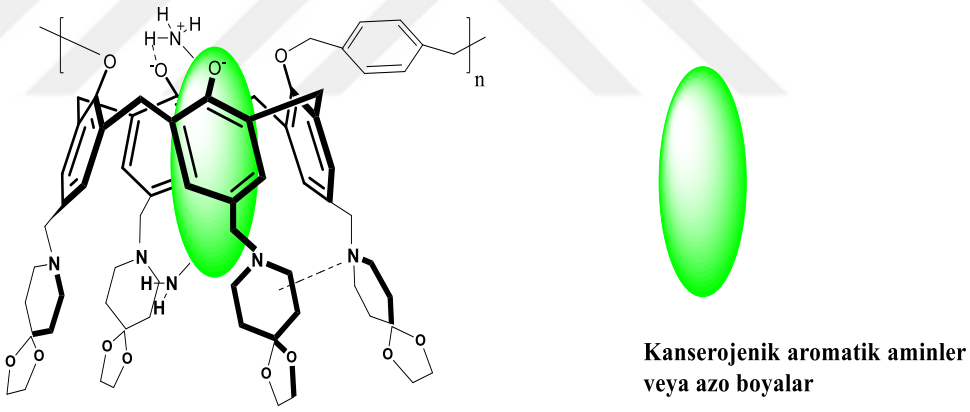
Kaliksarenlerin kullanım alanlarında beş tanesi aşağıda verilmiştir. Kaliksarenler

- Molekül veya iyon taşıyıcı olarak
- Enantiyomerlerin tanınmasında
- Kromotografide kolon dolgu maddesi olarak
- Katalizör olarak
- **Sensör olarak**

kullanılırlar

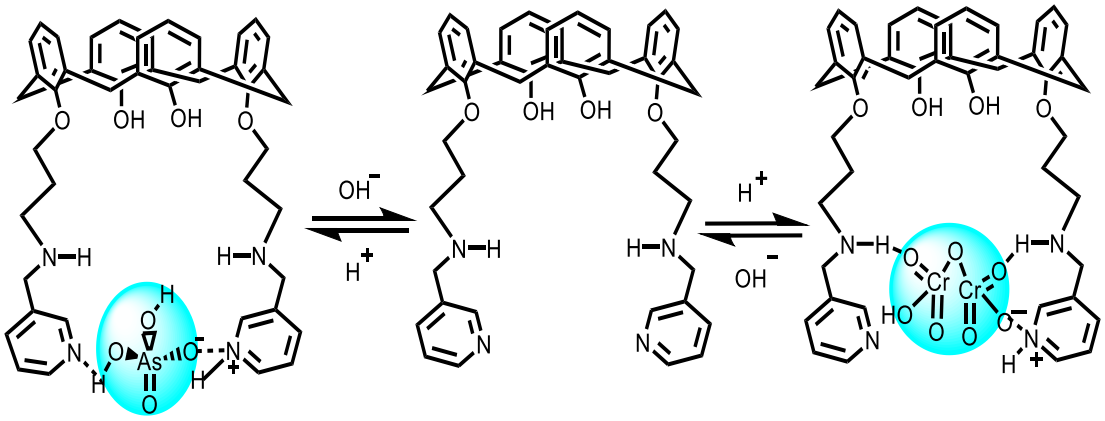
1.1.5.1. Kaliksarenlerin molekül / iyon taşıyıcı olarak kullanımı

Yılmaz grubunun yaptığı çalışmada (Akceylan ve ark., 2009), polimerik kaliksaren türevi sentezlemişler ve bu bileşiğin kanserojenik azo boyaları ve aromatik aminleri sulu ortamdan taşıma özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Kanserojenik aminler için kullanılan polimerik yapıdaki kaliksaren

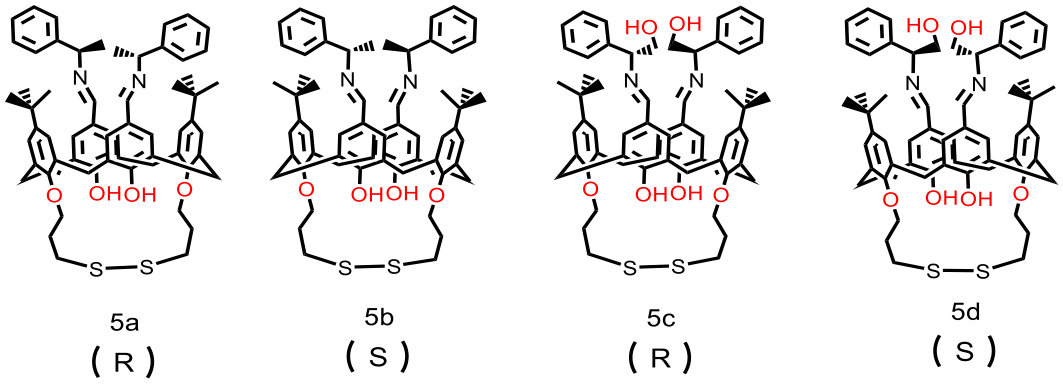
Bayrakcı ve ark. (Bayrakcı ve ark., 2009) sentezledikleri farklı piridin amin grupları içeren kaliks[4]aren bileşikleri ile hem kromat hem de arsenat molekülleri arasındaki kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Piridin türevli kaliks[4]arenlerin anyon kompleks yapıları

1.1.5.2. Kiral tanınma çalışmalarında

Enantiyomerler benzer fizikokimyasal özellikler gösterirken; yayılma, metabolizma ve boşaltım gibi biyolojik nitelikleri açısından farklılık gösterirler. Bu nedenle enantiyomerik olarak saf bileşiklerin hazırlanması, enantiyomerlerin farklı aktivite gösterebilmelerinden dolayı önemlidir. Kaliksaren molekülleri, kiral moleküllerin asimetrik moleküller ile kompleks oluşturabilmelerinden faydalanılarak enantiomerlerin ayrılmasında kullanılmaktadır.

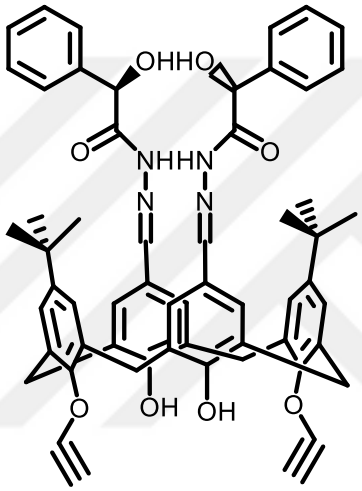


Şekil 1.13. (R)-1-feniletilamin, (S)-1-feniletilamin, (R)-2-fenilglisinol ve (S)-2-fenilglisinil grupları taşıyan yeni kiral kaliks[4]aren türevleri

Temel ve ark. (Temel ve ark., 2019) (R)-1-feniletilamin, (S)-1-feniletilamin, (R)-2-fenilglisinol ve (S)-2-fenilglisinil grupları bulunduran yeni kiral kaliks[4]aren türevlerinin sentezlemişler ve alanin, fenilalanin, serin ve triptofan gibi seçilmiş bazı α-amino asit türevlerinin enantiyomerleri için bir kuvars kristali mikrobalansı (QCM)

kullanılarak kiral tanıma çalışmaları yapmışlardır. Sonuç olarak, alanin enantiyomerlerinin gerçek zamanlı, hassas, seçici ve etkili kiral tanınmasının, (R) -2-fenilglisinol kısımlarına sahip kiral kaliks [4]aren türeviyle kaplı bir QCM sensörüyle elde edildiğini göstermişlerdir (Şekil 1.13).

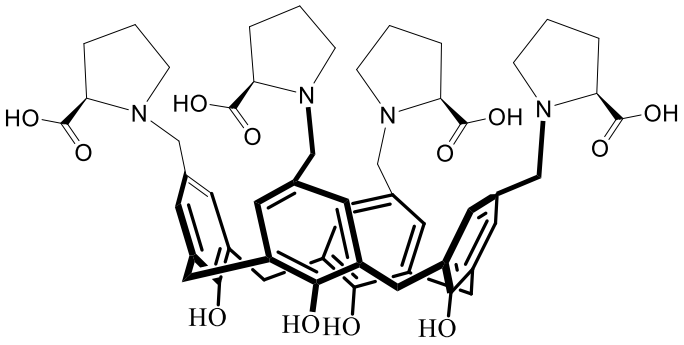
Quan ve ark. (Quan ve ark., 2018) (S)-mandelik asit grubu ile taşıyan kiral kaliks[4]aren bileşiği elde etmişler ve silika yüzeyine tutturmuşlardır. Silika yüzeye bağlı kiral kaliks[4]aren türevini konuk-konak etkileşimi ile (S)-naproksenin tanınmasında kullanmışlardır (Şekil 1.14).



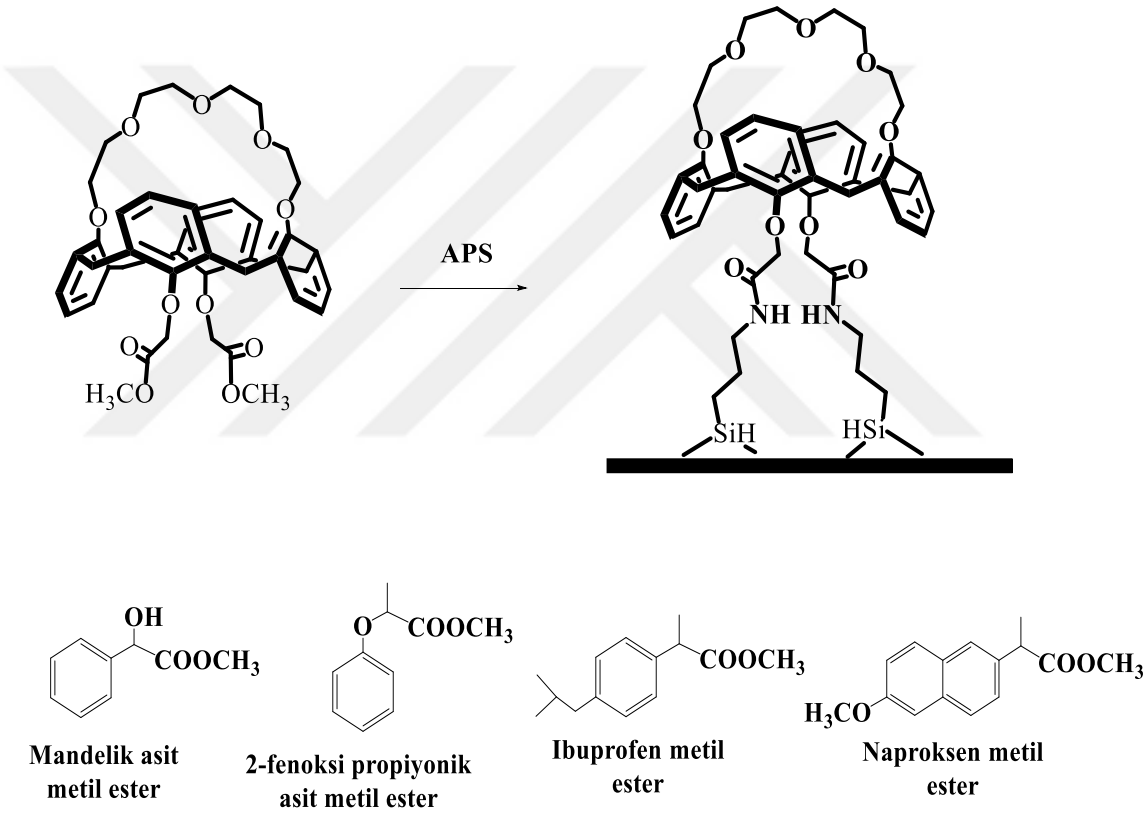
Şekil 1.14. (S)-mandelik asit grubu ile fonksiyonlandırılmış kiral kaliks[4]aren bileşiği

1.1.5.3. Kaliksarenlerin kolon dolgu maddesi olarak kromotografide kullanılması

Kaliksarenler ve türevleri, eşsiz konuk-konak tanıma özellikleri nedeniyle kromatografik çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Zhang ve ark. (Zhang ve ark., 2019) prolin grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bileşiğinden oluşan sabit faz hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları sabit fazın kromatografik performansını ve alıkonma mekanizmasının hidrofilik etkileşimler ile olduğunu doğrulamışlar ve fenoller, nükleozitler ile sülfonamidler dahil olmak üzere çeşitli bileşikler kullanılarak ticari bir kolonla karşılaştırmışlardır. Geliştirilen sabit fazın, diğer kaliksaren fazlarına göre daha iyi seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Prolin grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bileşiği

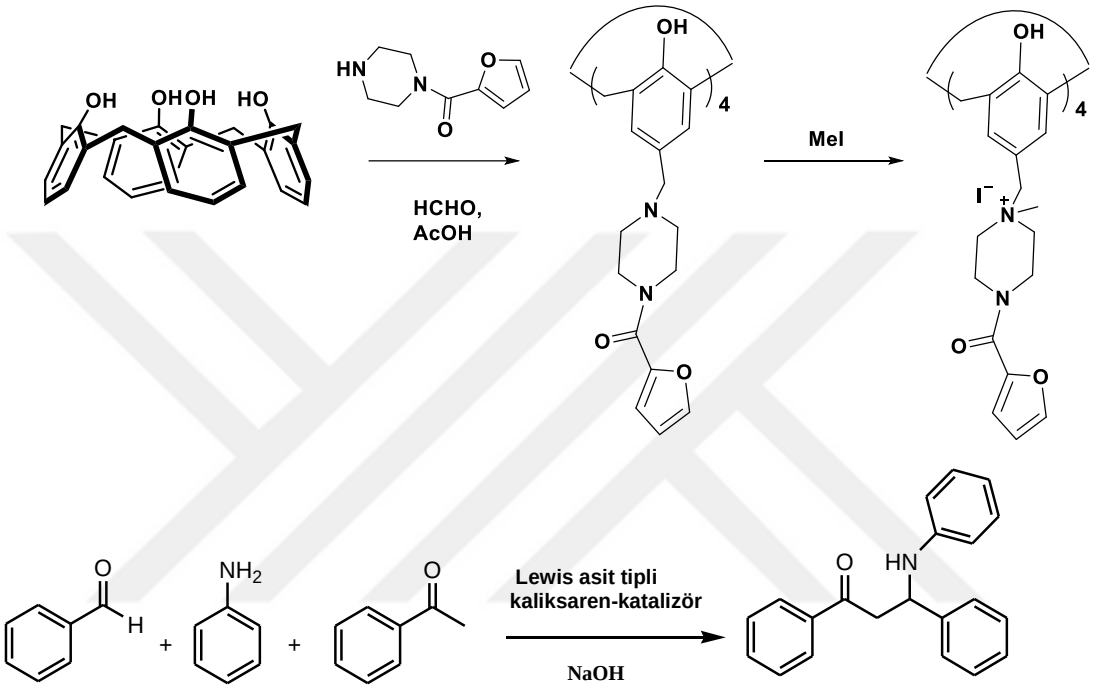


Şekil 1.16. İlaçları ayırmada kullanılan kaliks[4]crown-5 bileşiği içeren silika sabit fazı ve ilaçlar

Erdemir ve Yılmaz (Erdemir ve Yilmaz, 2011) aromatik aminleri, fenolleri ve ilaçları kromatografik bir prosedür ile ayırmak için yeni bir kaliks[4]crown-5 bağlı silika sabit faz hazırlamışlardır. Bu sabit fazın kromatografik davranışlarını incelemişler ve ODS (oktadesilsilan) ile karşılaştırmışlardır. Kaliks[4]crown-5 bağlı silika sabit faz üzerinden bazı aromatik aminler, fenoller veya ilaçların başarıyla ayrıldığını bildirmişlerdir (Şekil 1.16).

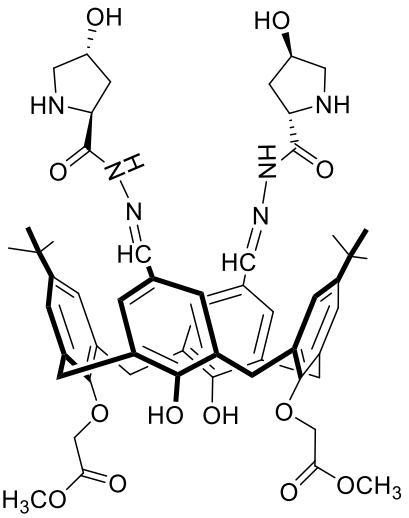
1.1.5.4. Katalizör olarak kaliksarenlerin kullanılması

Sayın ve Yılmaz (Sayin ve Yilmaz, 2014), 1-(2-furoil)piperazin ve tetra kuaterner amonyum gruplarıyla fonksiyonlu kaliks[4]aren türevlerini sentezleyip, elde ettikleri bileşiği üç bileşenli Mannich reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlar ve oda sıcaklığında % 99 verimle ürün oluşuğunu gözlemişlerdir (Şekil 1.17).



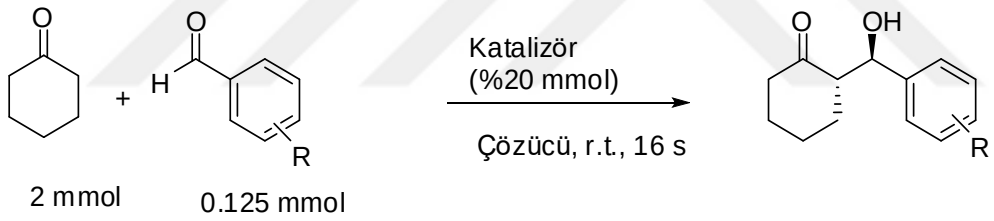
Şekil 1.17. Kaliks[4]arenin tetra kuaterner amonyum tuzlarının sentezi ve Mannich tipi tepkimelerde kullanılması

Sahin ve ark. (Sahin ve ark., 2018) L-prolinamid grubunu taşıyan kiral kaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve bu bileşiğinin katalitik etkinliğini model olarak seçilen ve siklohekzanon ve p-nitrobenzaldehit arasında gerçekleşen aldol reaksiyonunda incelemişlerdir (Şekil 1.18).



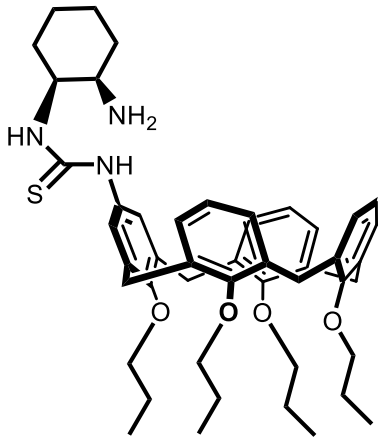
Şekil 1.18. L-prolinamid grubunu taşıyan kiral kaliks[4]aren türevi

Bu bileşiğin katalizör olarak kullanıldığı aldol reaksiyonlarında %93'e kadar enantioseçicilik ve %95'e kadar dönüşüm gözlemişlerdir (Şekil 1.19).

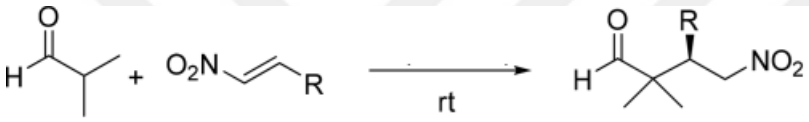


Şekil 1.19. Siklohekzanon ve değişik aldehitler arasında gerçekleşen aldol reaksiyonu

Simone ve ark. (De Simone ve ark., 2018) (R,R)-1,2-siklohekzandiamin ve tiyoüre grubu bulunduran kaliks[4]aren türevini sentezlemişler (Şekil 1.20) ve bu bileşiğin enantiyoseçici Michael reaksiyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir (Şekil 1.21). Reaksiyonlarda çözücüsüz koşullar altında yüksek enantiyoseçicilik gözlemişlerdir. Bu çalışmada; fonksiyonlandırılmış kaliks[4]arenin, substratlarla C-H….π etkileşimi ve Van der Waals etkileşimleri vasıtası ile reaksiyonların stereokimyasal sonuçlarını daha küçük boyutlarda ve çevrimlerde etkileyen bir rol oynamasının mümkün olduğu sonucuna ulaşıldığını bildirmişlerdir.



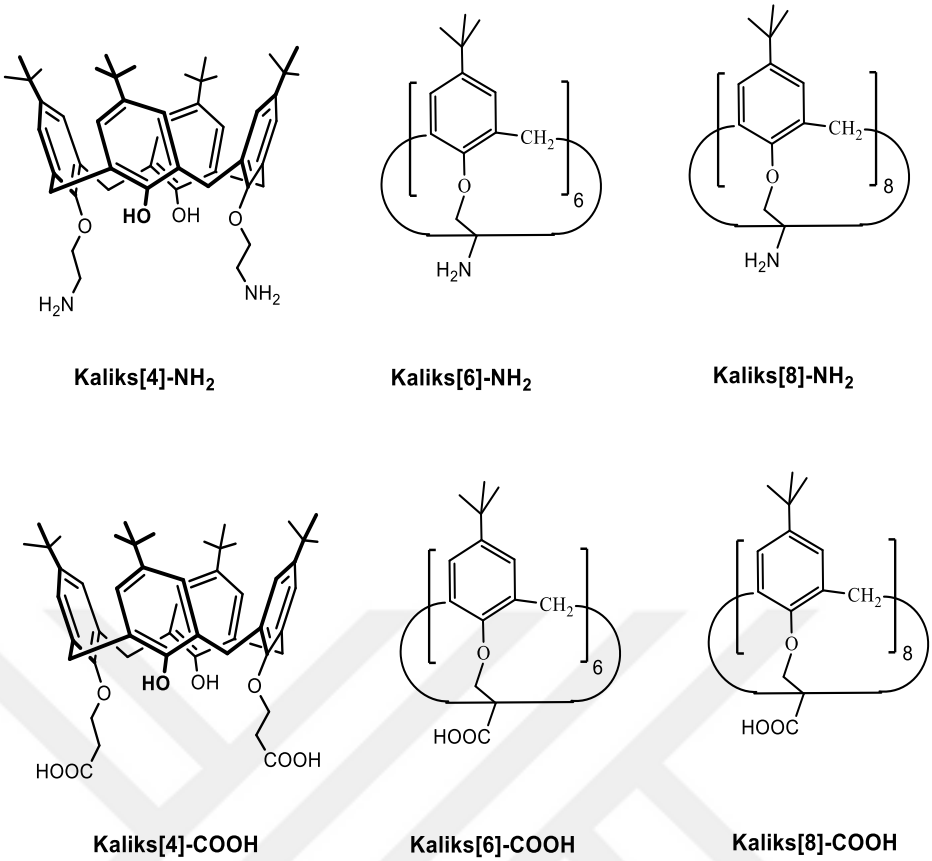
Şekil.1.20. Tiyoüre grubu taşıyan kaliks[4]aren türevi



Şekil.1.21. Isobütilaldehit ve β-Nitrostirenin Enantioselektif Michael Reaksiyonu

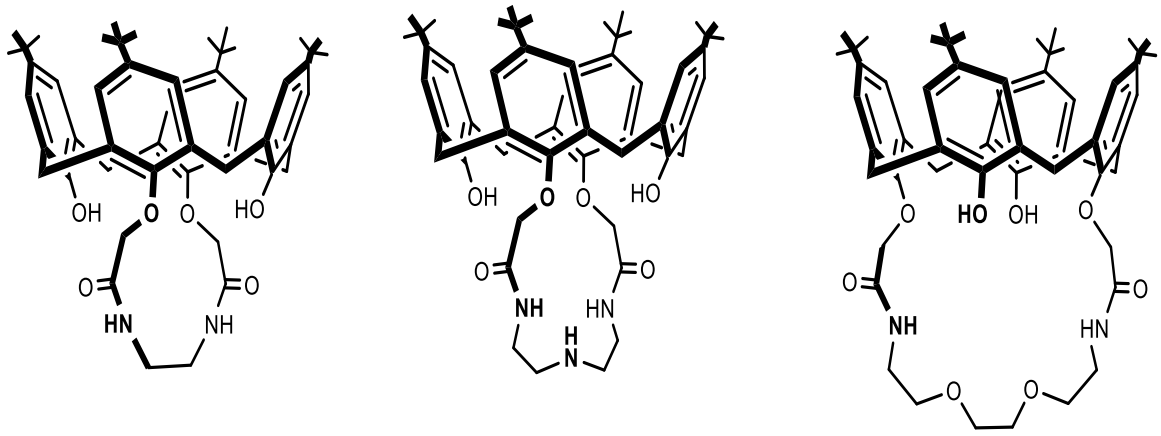
1.1.5.5. Kaliksarenlerin biyokatalizör çalışmalarında kullanılması

Şahin ve ark. (Sahin ve ark., 2009), kaliks[n] aren, kaliks[n]-NH_2 ve kaliks[n]-COOH (n=4,6,8) bileşiklerini sentezlemişler ve tetraetoksisilan ve oktiltrietoksisilan kullanarak sol-jel enkapsülasyon metodu ile bu kaliksaren türevlerini lipaz immobilizasyonunda kullanmışlardır. Enkapsüle lipazların rasemik naproksen metil esterinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak en etkili hidroliz koşullarının kaliks[4,6] -NH_2 veya kaliks[6] -COOH bazlı katkı maddeleriyle, 7.0 pH, 35 ^{o}C sıcaklık da olduğunu bulmuşlardır (Şekil 1.22).



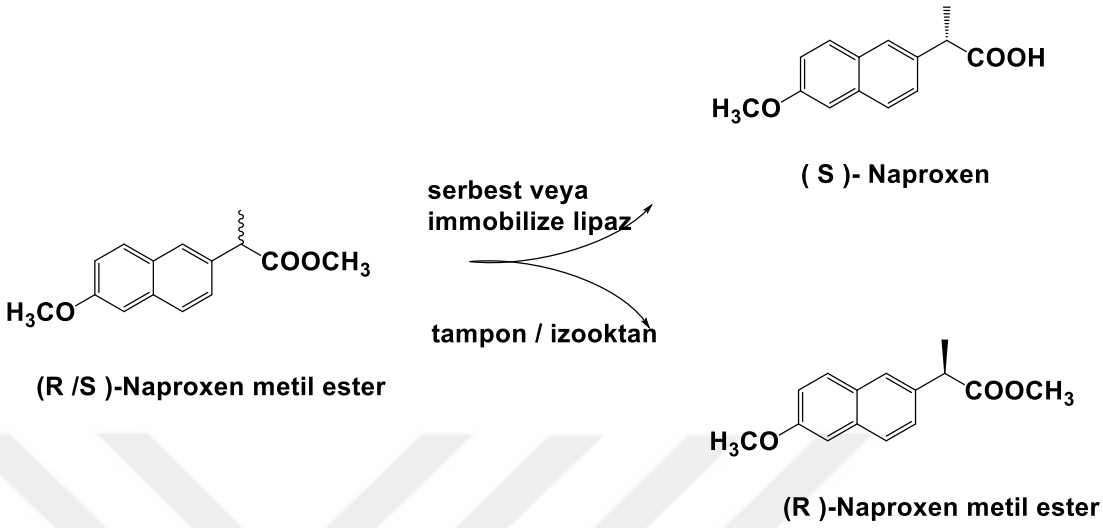
Şekil 1.22. Kaliks[n] aren, kaliks[n]-NH_2 ve kaliks[n]-COOH (n=4,6,8) bileşikleri

Uyanık ve ark. (Uyanik ve ark., 2011), bazı kaliks(aza)crown bileşikleri sentezlenerek sol-jel enkapsülasyon metodunu ile lipaz immobilizasyonunda kullanmışlar ve immobilize enziminin katalitik aktivitesini arttırmışlardır (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Lipaz immobilizasyonunda kullanılan kaliks(aza)crown bileşikleri

Bu immobilize lipazın naproksen metil esterinin hidroliz reaksiyonunda enantiyoseçimliliği önemli ölçüde artırdığını gözlemlemişlerdir (Şekil 1.24).



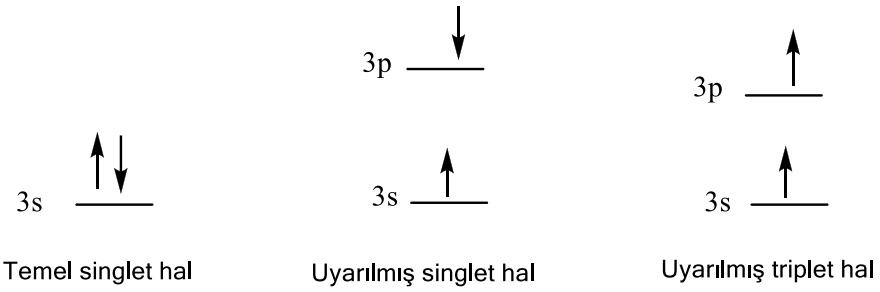
Şekil 1.24. (R/S)-Naproksen metil esterinin enantiyoseçimli hidrolizi

1.2. Floresans

Lüminesans; elektronik olarak uyarılmış maddelerden ışın yayılmasıdır. Çözelti halindeki madde üzerine görünür alan, infrared ve ultraviyole ışınları gönderilerek uyarılması ve uyarılan maddenin bir süre sonra aldığı enerjiyi geri vererek temel hale dönmesi sırasındaki davranışları incelenir, yüksek oranda doğruluk ve hassasiyetle kalitatif ve kantitatif bilgi alınabilir. Uyarılmış halin doğasına bağlı olarak lüminesans; floresans ve fosforesans olmak üzere iki kategoride incelenir ve maddenin fiziksel özelliğidir.

Floresans, fosforesans; oda sıcaklığında, çoğu molekülde, temel haldeki elektronlar en düşük orbital seviyesini işgal eder ve ışığın absorblanması üzerine, bir üst orbital enerji seviyesine yükselirler böylece atom veya molekülün titreşim enerjisi artarak uyarılmış hal oluşur. Ancak aşırı çarpışma, elektronların temel orbital seviyesine hızla geri gelmelerine sebep olur. Böylece ışık, genellikle daha yüksek bir dalga boyunda veya düşük enerjili olarak geri yayılır (Işık emisyonu).

Molekül içerisinde, gevşek bağlı elektronlarının olması nedeniyle elektronik geçişlerin düşük enerjiyle gerçekleşebilmesi özelliklerinden dolayı kromofor gruplar ışık absorblayan gruplardır. Kromofor grupta bulunan elektron,en kısa dalga boylu ışını 10^{-14} sn gibi bir sürede absorblar ve bir üst enerji seviyesine çıkar (Şekil 1.25).

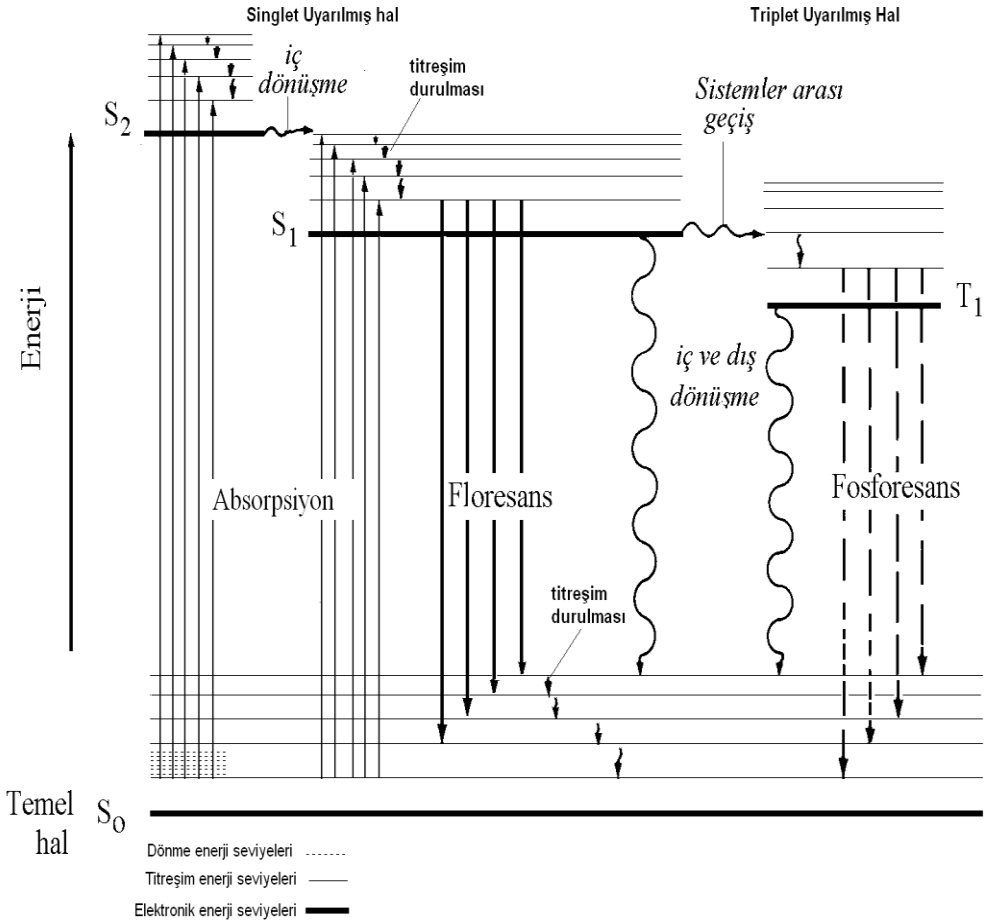


Şekil 1.25. Bir elektronun uyarılması

Uyarılmış singlet bir sistemden, temel haldeki singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir. Uyarılmış triplet bir sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa da fosforesans denir. Pauli kuralına göre, bir orbitalde iki elektrondan fazla elektron bulunamaz ve bu elektronlar zıt yönlenmiş olmak zorundadır ve bu durumda moleküllerin birçoğu manyetik alandan etkilenmezler. Ancak eşleşmemiş elektronlar içeren orbitallerin varlığında bir manyetik moment oluştuğu için elektronlar manyetik alan tarafından yönlendirilebilirler. Bütün elektron yönlenmelerinin eşleşmiş olduğu elektronik durum singlet hal olarak tanımlanır ve elektronlar manyetik alandan etkilenmezler, ancak çift oluşturan elektronlardan birisi daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarsa uyarılmış singlet hal veya uyarılmış triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde elektronlar zıt yönlü yani eşleşmiş, uyarılmış triplet hal de ise elektronlar paralel yönlü yani eşleşmemiş konumdadır. Bu şekilde farklı elektronik sistemlerin oluşması, uyarılmanın ortadan kalkmasıyla oluşan geri ışımanın şiddetini ve süresini değiştirir.

Floresans ışıması, 10^{-10}--- 10^{-6} s, fosforesans ışıması 10^{-6}--- 10^{2} s sürer. Moleküllerin büyük bir kısmı uyarılmış halden temel hale, titreşim yoluyla geçtikleri için Floresans ve fosforesans özellik gösteren molekül sayısı çok azdır. Bu nedenle, söz konusu moleküllerin yapısal ve çevresel özelliklerini ayırt edebilmek için moleküler prob görevi yapan floresan doldurucular ilave edilir.

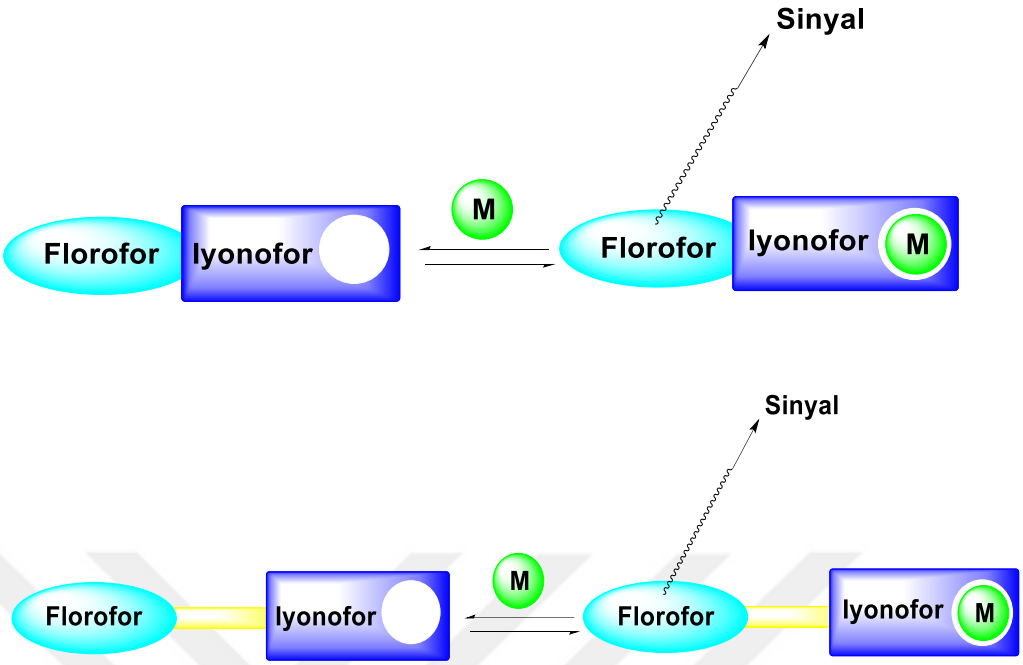
Yapısında düşük enerjili π--- π^* geçişine imkan sağlayan aromatik halka içeren moleküller şiddetli floresans özellik gösterirler fakat aromatik halka içermelerine rağmen en düşük enerjili geçişin n--- π^* olduğu furan, pirol ve pridin içeren ve fosforesans özellik gösteren bileşikler de vardır. Işığın absorblanması ve emisyonu sırasında gerçekleşen işlemler genellikle Jablonski diyagramı ile gösterilmektedir (Şekil 1.26)(Lakowicz, 1994) (Gündüz, 1988).



Şekil 1.26. Jablonski diyagramı

1.2.1. Floresans sensörler

Floresans sensörler florofor ve iyonofor bölümlerinden oluşur. Çözeltideki analitlerin tespiti için kolorimetrik ve floresans sensörlerin tasarımında kullanılan iki ana strateji vardır. Bağlanma bölgesi (iyonofor) sinyalleme parçasına (florofor) direkt olarak tutturulabilir (Bissell ve ark., 1993) (De Silva ve ark., 2009) (Callan ve ark., 2005). Böyle bir durumda sinyal iletim mekanizması, analitin sinyalleme parçasının p-sisteminin bir parçası olan bir reseptör ile etkileşimini içerir. Reseptöre doğrudan bağlı olan kromoforlar çoğunlukla azobenzen, nitrobenzen, indoanilin, antrakinon, vb. organik boyalardan oluşur (Suksai ve Tuntulani, 2003). Birçok kromofor da floresan olabilir ve bu nedenle analit etkileşimi üzerine hem emilim hem de floresan emisyon spektrumlarında ikili bandlara neden olabilir.



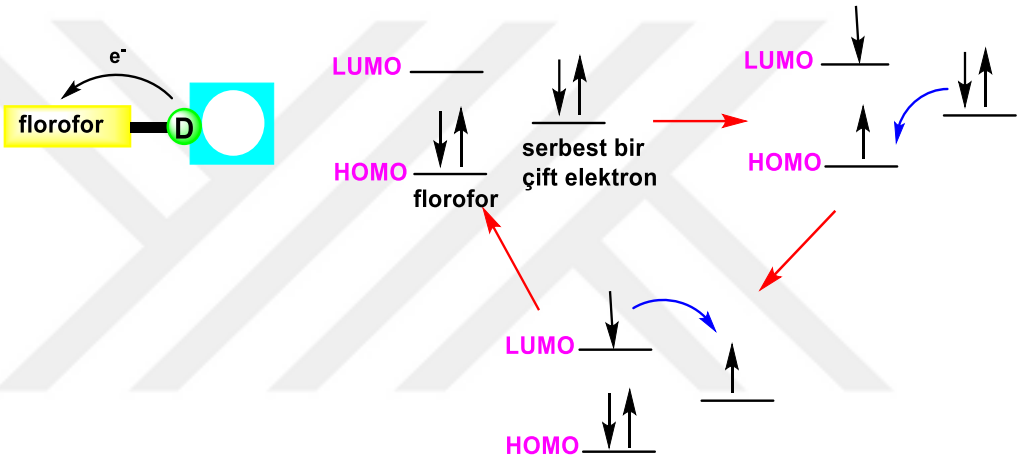
Şekil 1.27. Floresans sensörlerin genel yapısı

Alternatif olarak, reseptör ve sinyal alt-birimi, bir grup ile kovalent olarak bağlanabilir. Kovalent olarak bağlandığında, kolorimetrik sensörlerde bağlanma olayı pek çok durumda kinoksalin, oksadiazol ve porfirin gibi aromatik bileşiklerle konjügasyon yoluyla reseptörden kromofora bildirilir ve bu tasarım supramoleküler analitik kimyada yaygın şekilde kullanılmıştır (Gunnlaugsson ve ark., 2001) (Gunnlaugsson ve ark., 2004a; Gunnlaugsson ve ark., 2004b). Floresans sensörlerin genel modeli Şekil 1.27 de görülmektedir. Analit bağlanma olayı aşağıdaki mekanizmalar ile açıklanabilir (Kim, J. S ve ark., 2007).

1.2.3.1. Işına dayalı elektron transferi (Photo-induced electron transfer, PET)

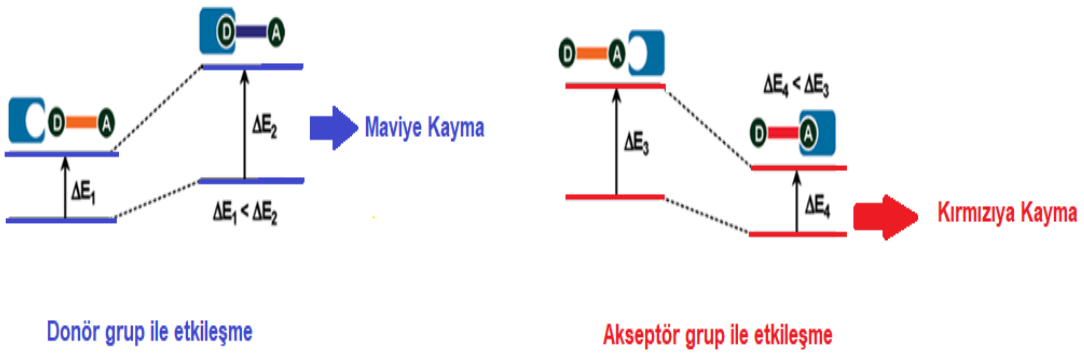
PET, floroforun uyarılmış hali ile bir elektron verebilen veya kabul edebilen başka bir tür arasında iç redoks reaksiyonu içeren bir deaktivasyon işlemidir. Bu süreci açıklayan temel bir nokta, uyarılmış durumda türlerin özelliklerinin temel durumdakilerle karşılaştırıldığında oldukça farklı olmasıdır. Özellikle, yüksek enerji içeriği nedeniyle, uyarılmış bir durum, karşılık gelen temel durumdan daha güçlü bir indirgeme ve oksidandır. Genel olarak, floresan metal sensörlerinde, PET, tek bir

koordinasyon atomu çiftinden (örneğin, N, O, S, P), uyarılmış floroforun HOMO'suna kadar gerçekleşir (Şekil 1.28). Koordineli bir metal iyonunun varlığı, PET'in önlenmesinde koordinasyona katılan yalnız çiftin enerjisini düşürür, böylece floresansın açılmasına neden olur. PET, koordinasyon grubunun yalnız çiftlerinin oksidasyon potansiyelini etkileyen çözücü polaritesine kuvvetle bağlıdır. Yüksek çözücü polaritesi elektron transferini kolaylaştırır; sonuç olarak, floresansın PET aracılı söndürme etkisi yüksek kutuplu ortamlarda daha hızlı gerçekleşir. PET tipi floresan tepkisi, metal iyonlarının kompleksleşmesi üzerine emisyon bandında spektroskopik kaymalara neden olmaz (Valeur ve Leray, 2000; Kim ve Quang, 2007; Formica ve ark., 2012).



Şekil 1.28. PET prensibinin şematik olarak gösterimi

1.2.3.2. Işına dayalı yük transferi (Photo-Induced ChargeTransfer, PCT)

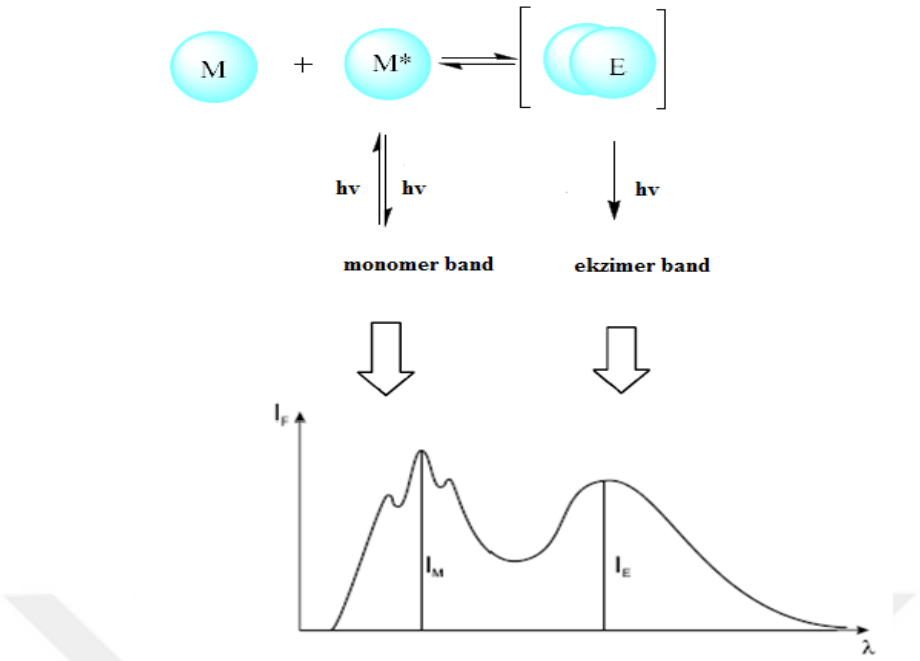


Şekil 1.29. PCT prensibinin şematik olarak gösterimi

Bu mekanizma, floresansı arttırmak için bir elektronun elektron verici ve alıcı gruplar arasındaki transferini içerir. PCT sensörlerinde tamamen konjuge π sisteminin kısmi yük transferi olur. Tüm PCT sensörleri, florofordan bir bağlayıcı grup ile ayrılmış elektron donör kısmına sahip olan PET sensörlerinin aksine, birbirine direkt bağlı bir reseptör ve florofor yapısındadırlar. Bu nedenle, PCT sensörlerinde metal iyonunun kompleksleşmesi, floroforun, metal iyonunun türüne ve kompleksin yapısına bağlı olarak floresansın turn-OFF veya turn-ON olması ve emisyon ve absorpsiyon dalga boylarında bir değişikliğe neden olan (kırmızıya kayma, maviye kayma) elektron enerji seviyelerinin değişmesine sebep olur (Kim ve ark., 2007; Formica ve ark., 2012) (Şekil 1.29).

1.2.3.3. Eksimer Oluşumu

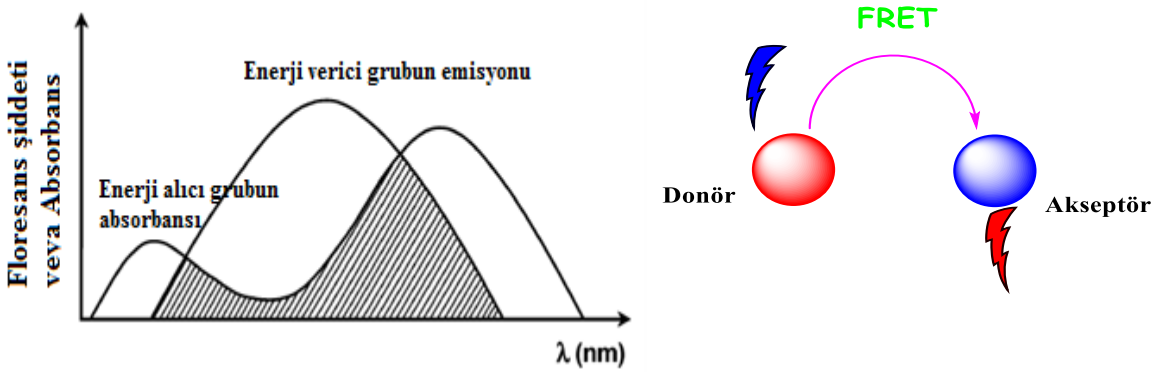
Excited-state dimer (excimer) teriminden türetilen ve "uyarılmış haldeki dimer" anlamına gelen eksimer yapılar floresans bir molekülün, derişime bağlı olarak sergilediği farklı emisyon özellikleri ile bilinmektedir (Sevinç ve Hayvalı, 2018). Eksimer uyarılmış haldeki floroforun temel haldeki başka bir florofor ile etkileşimiyle oluşan komplekstir (Kim ve ark., 2007). Bu tür spektrumlarda bir monomer bandı ve daha uzun dalga boyunda bir eksimer bandı olmak üzere iki band gözlenir (Şekil 1.30) (Valeur ve Leray, 2000).



Şekil 1.30. Eksimer oluşum mekanizması

1.2.3.4. Floresans rezonans enerji transferi (FRET)

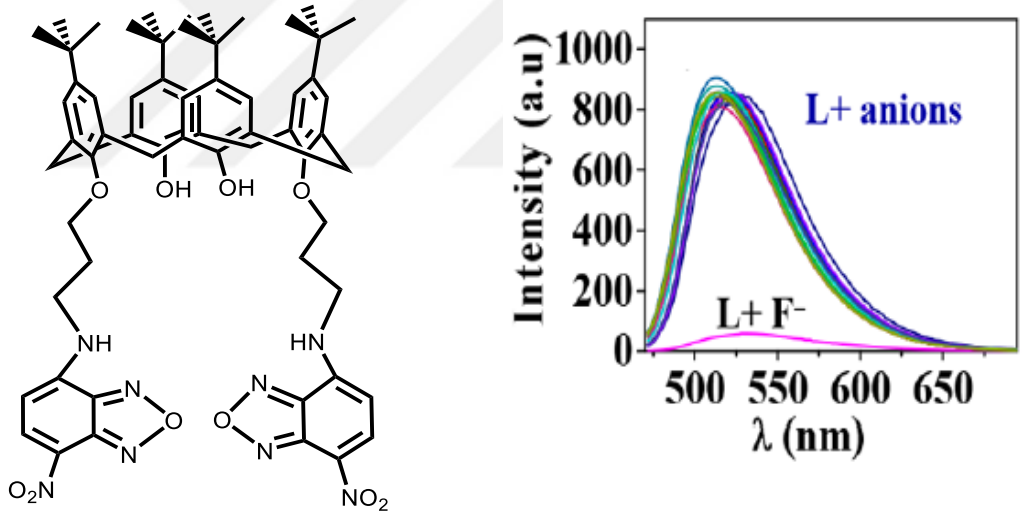
Bu mekanizma, uyarılmış haldeki verici bir florofor grup ile bir alıcı florofor grup arasında mesafeye bağlı olan ışımasız bir enerji transfer mekanizmasıdır. Rezonans enerji transferi aynı frekansa sahip olan ve benzer titreşim davranışı gösteren gruplar arasında olur. Donör florofor grup ışıkla uyarılma yoluyla enerji absorplar ve uyarılma enerjisini yakınındaki alıcı bir florofor gruba aktarır. Enerji aktarımı, donör grubun floresans şiddetinin azalması ya da düşük enerji bölgesine kayması ile anlaşılabilir. Ayrıca verici grubun floresansının uyarılmış hal ömrü azalır, alıcı grubun floresans şiddeti artar (Şekil 1.31) (Özçeşmeci, 2010) (Şahin, 2011).



Şekil 1.31. FRET mekanizması için spektral örtüşme

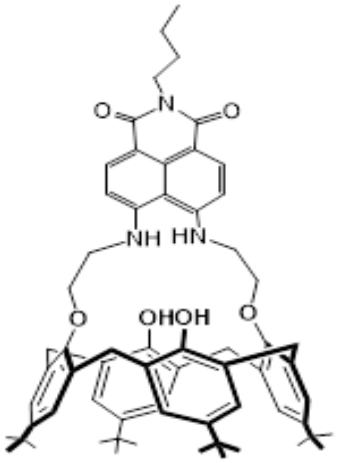
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Uttam ve ark. (Uttam ve ark., 2018) *p-ter*-bütil-kaliks[4]areni fenolik oksijen atomlarından benzo oksadiazol grubu ile fonksiyonlandırmışlar ve yapısını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.1). Bu bileşiği THF ortamında çeşitli anyonlar ile titre etmişler, 109 ppb de F^- iyonları ile 1:1 kompleks oluşturduğunu ve en düşük emisyon şiddeti gösterdiğini bildirmişlerdir. F^- iyonunun algılanması çözelti içinde Ca^{+2} ile titre edildiğinde geri dönüşümlü olduğunu göstermişlerdir. Çalışma; biyolojik hücrelerde, floresan ve konfokal mikroskopi kullanılarak da yapılmıştır. HeLa (Henrietta Lacks) hücrelerinde bu bileşik, güçlü floresans gösterirken, F^- iyonu konsantrasyonu arttıkça floresans şiddetinin azaldığı, dolayısıyla çözelti içinde olduğu kadar biyolojik hücrelerde de F^- iyonu için iyi bir algılayıcı görevi gördüğü anlaşılmıştır.



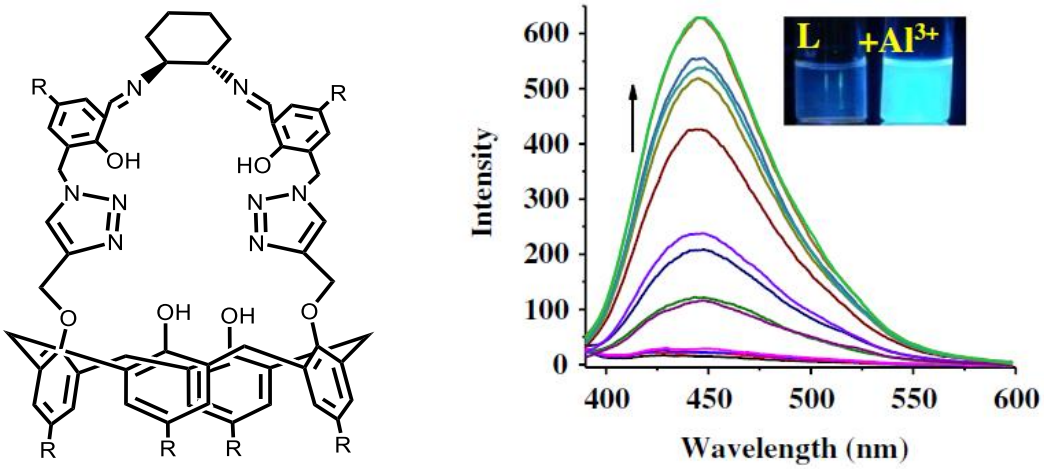
Şekil 2.1. Benzo oksadiazol grubu ile fonksiyonlandırmış *p-ter*-bütil-kaliks[4]aren

Xu ve ark. (Xu ve ark., 2007) naftalimit türevli yeni bir kaliks[4]aren türevini sentezlemişler ve bu bileşiğin seçilen bazı anyon ve metal iyonları arasından Cu^{+2} ve F^- iyonu varlığında emisyon floresans azaldığını bildirmişlerdir (Şekil 2.2).



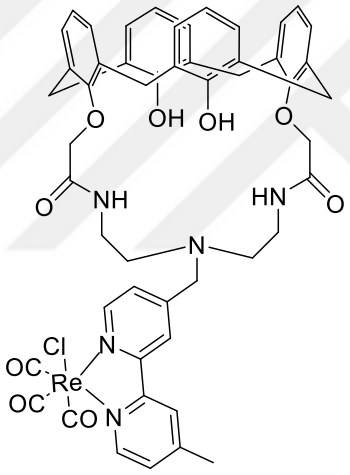
Şekil 2.2. Naftalimit grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiği

Nehra ve ark. (Nehra ve ark., 2018) kaliks[4]arenin sikloheksan-trans-l,2-diimin fonksiyonlu türevini sentezlemişler ve farklı analitik ve spektral teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir. Bu bileşiğin, Al^{+3} iyonu ile kompleksleştiğinde 445 nm' deki emisyon şiddetinde ~ 45 kat bir artış sergileyerek Al^{+3} iyonuna karşı duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Sikloheksan-trans-l,2-diimin fonksiyonlu kaliks[4]aren ve Al^{+3} arasındaki kompleksi, absorpsiyon spektroskopisi, izotermal titrasyon kalorimetresi ve ESI kütle spektrometresi ile de doğrulanmışlardır. ESI kütle spektrometresinde görülen izotopik pik deseni, oluşan 1:1 kompleks yapısında alüminyumun varlığını doğrulamıştır (Şekil 2.3).



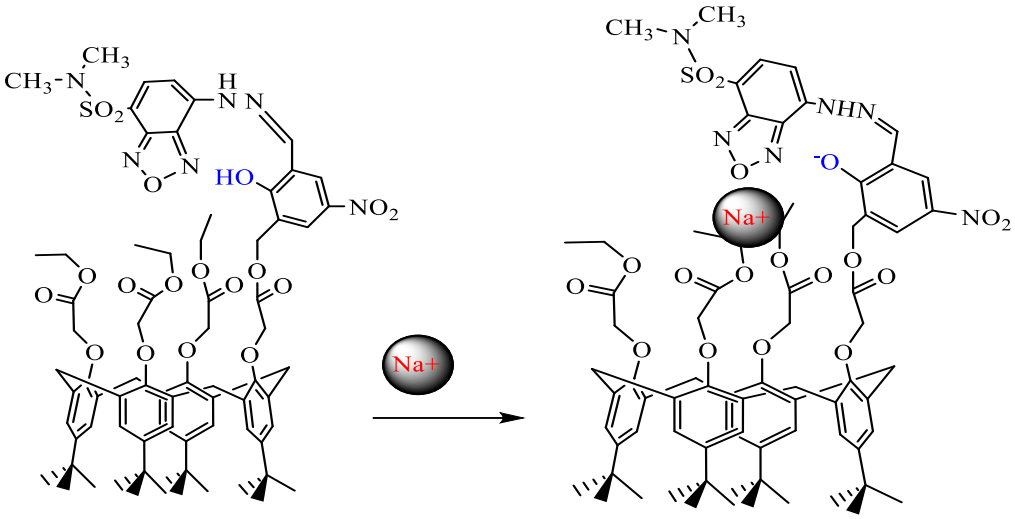
Şekil 2.3. Kaliks[4]arenin sikloheksan-trans-l,2-diimin fonksiyonlu türevi

Patra ve ark. (Patra ve ark., 2019) floresan moleküler sensörü olarak Re'-bipiridin grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren içeren bir floresan moleküler sensör sentezlenmiştir. Hg^{+2} için seçici bir floresan algılama ve Cu^{+2} iyonunun çıplak göz ile kolorimetrik tespiti özelliği ile molekülün çift sensör olarak davrandığını, ayrıca kullanılan diğer metal iyonlarıyla önemli bir etkileşim oluşturmadığını ortaya koymuşlardır. Mekanik çalışmalar, büyük ve esnek makrosiklik koordinasyon alanındaki azot ve oksijen donörleri kombinasyonunda, Hg^{+2} iyonunun azot atomları ile etkileşimi arttırarak molekülün floresans özelliklerini bozduğu ve oksijen atomu ile Cu^{2+} iyonunun etkileşimiyle, renk değişimini tetikleyerek görünür bölgede yeni bir absorpsiyon bandı oluşturduğunu bildirmişlerdir. Bu şekilde tek bir reseptörün, farklı algılama kanallarında çift mod seçicilik özelliği göstermesi kaliksarenler için nadir bir örnektir (Şekil 2.4).



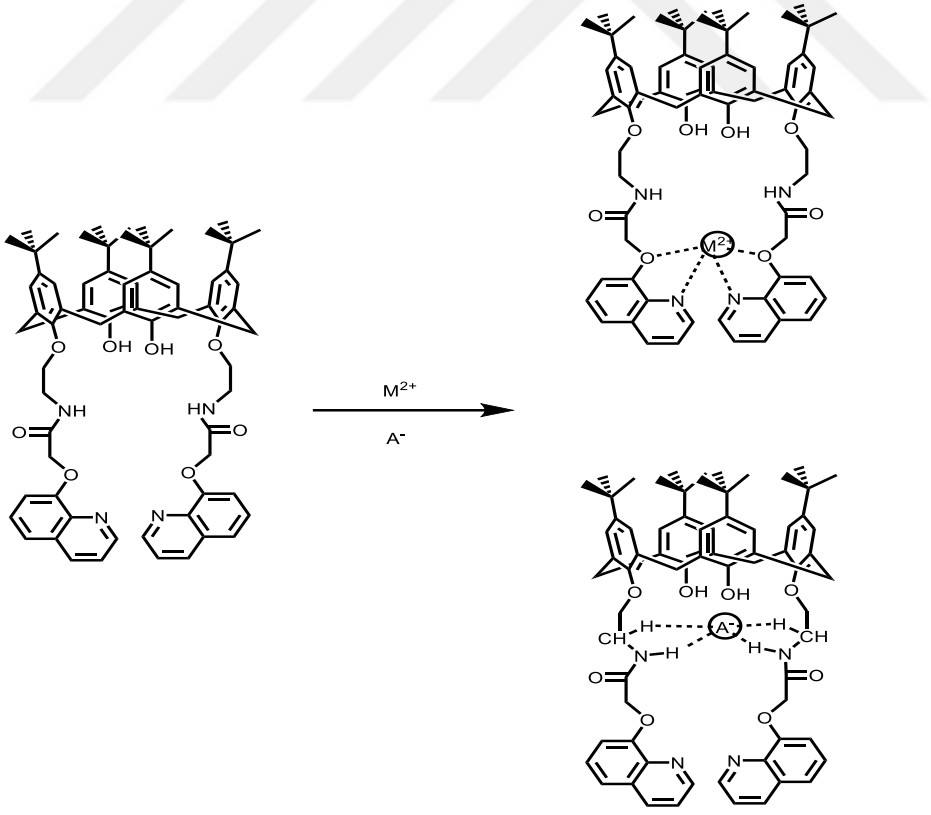
Şekil 2.4. Re'-bipiridin grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren

Nakahara ve ark. (Nakahara ve ark., 2018) floresans özellikte kaliks[4]arenin tetraester türevini sentezleyerek, akış enjeksiyon analizi ile sodyum iyonlarını yüksek hassaslıkta tayin etmişlerdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon deneylerinde, p-nitrofenol grubu taşıyan kaliks[4]aren türevinin floresans şiddetinin, yüksek oranda sulu ortamdaki Na^{+} konsantrasyonuna ve pH'a bağlı olduğunu diğer taraftan p-nitrofenol grubu dışında benzer yapıya sahip olan kaliks[4]aren türevi için aynı durumun gözlemlenmediğini bildirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, p-nitrofenol grubunda bulunan protonun ayrılmasının kesin olarak bu bileşiğin floresans şiddetini etkilediği sonucuna varmışlardır (Şekil 2.5).



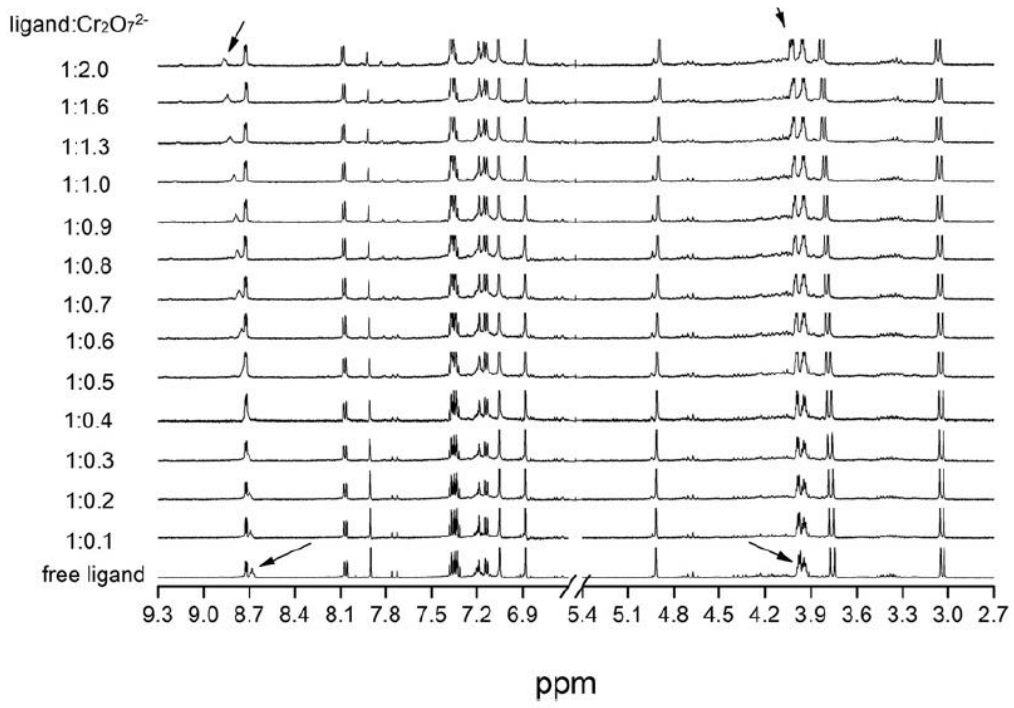
Şekil 2.5. Floresans özellikte kaliks[4]arenin tetraester türevi

Ferreira ve ark. (Ferreira ve Bagatin, 2018) zararlı anyon ve katyonları algılayan yeni bir kinolin-amit türevli kaliks[4]aren reseptörü sentezlemişlerdir (Şekil 2.6).



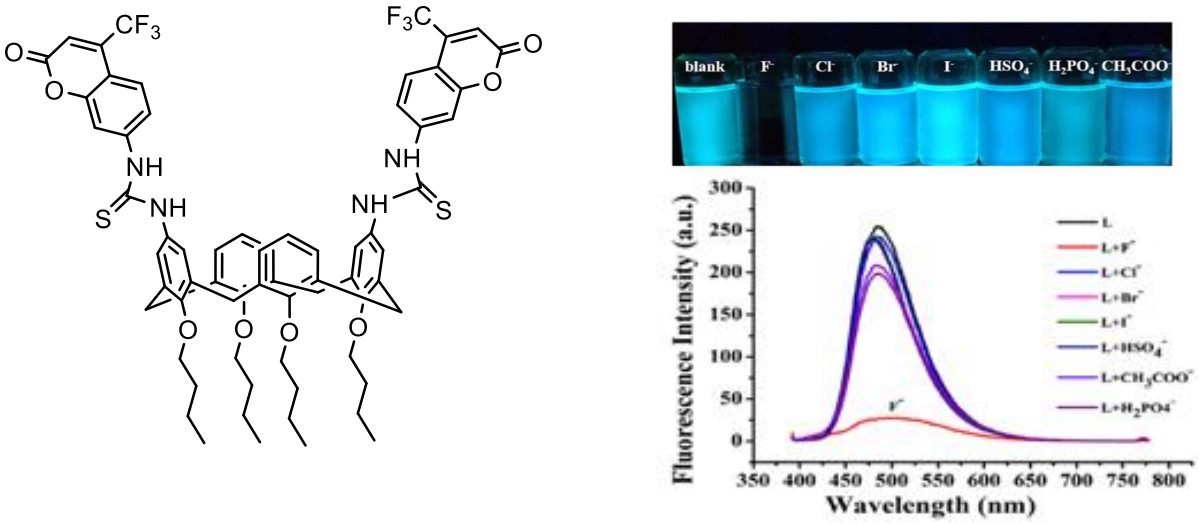
Şekil 2.6. Kinolin-amit türevli kaliks[4]aren reseptörü

Bu reseptörün çeşitli anyonlara ($Cr_2O_7^{-2}$, SCN^-, F^-,Cl^-, NO_3^-) ve metal iyonlarına (Hg^{+2},Cd^{+2}, Ag^+) karşı algılama özelliklerini, UV-vis ve floresans spektroskopileri kullanılarak incelemişlerdir. Kinolin-amit türevli kaliks[4]arenin yalnızca $Cr_2O_7^{-2}$ ve Hg^{+2} iyonları için algılama yetenekleri olduğunu tespit etmişlerdir. Bu bileşiğin anyon-bağlanma etkileşimini incelemek için ^1H NMR spektrumunu kaydetmişler ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonu ile NH ve CH gruplarının güçlü bir etkileşimi olduğunu gözlemişlerdir (Şekil 2.7).



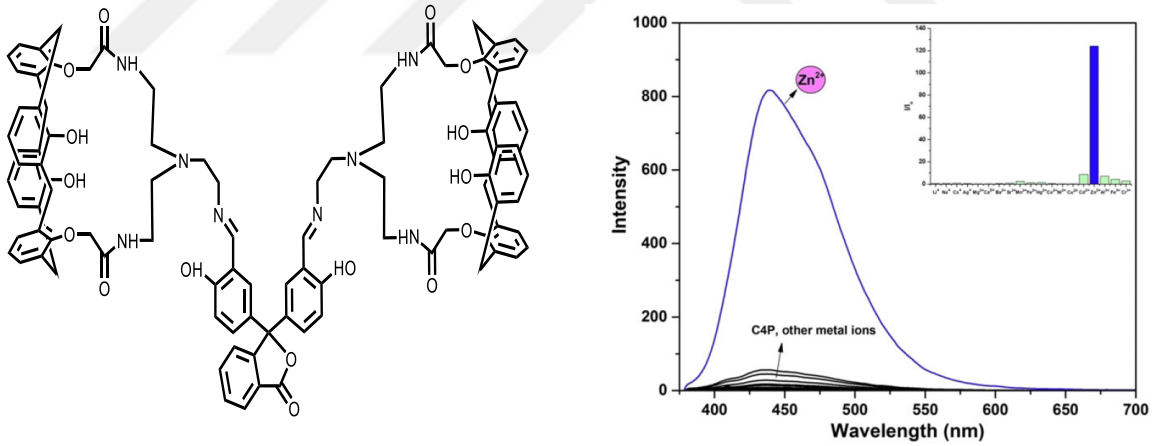
Şekil 2.7. Kinolin-amit türevli kaliks[4]aren üzerine $Cr_2O_7^{-2}$ iyonunun ilavesiyle elde edilen ^1H NMR spektrumları

Li ve ark. (Li ve ark., 2018), kumarin ve tiyoüre grubu taşıyan kaliks[4]aren sentezlemişler ve F^- iyonuna karşı yüksek hassasiyette ve seçicilikte floresans ve kolorimetrik sensör özelik gösterdiğini bildirmişlerdir. F^- ile bağlanma özelliklerini; absorpsiyon, floresans, ve ^1H NMR gibi çeşitli spektroskopik tekniklerin kombinasyonu ile belirlemişlerdir (Şekil 2.8).



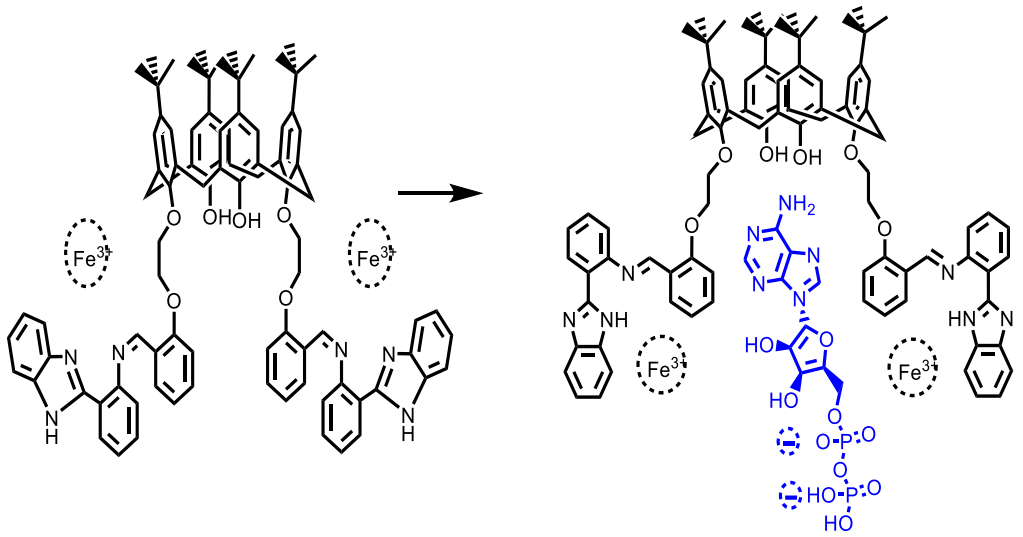
Şekil 2.8. Kumarin ve tiyoüre grubu taşıyan kaliks[4]aren

Erdemir ve ark. (Erdemir ve ark., 2019) sulu çözeltilerde çinko iyonlarını (Zn^{+2}) tespit etmek için floresans özellikte fenolftalein grubu içeren kaliks[4]aren sensörü sentezlemişlerdir. Bileşiğin, diğer metal iyonlarıyla karşılaştırıldığında Zn^{+2} iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve 440 nm'de emisyon şiddetinde kayda değer bir artış olduğu sonucuna varmışlardır (Şekil 2.9).



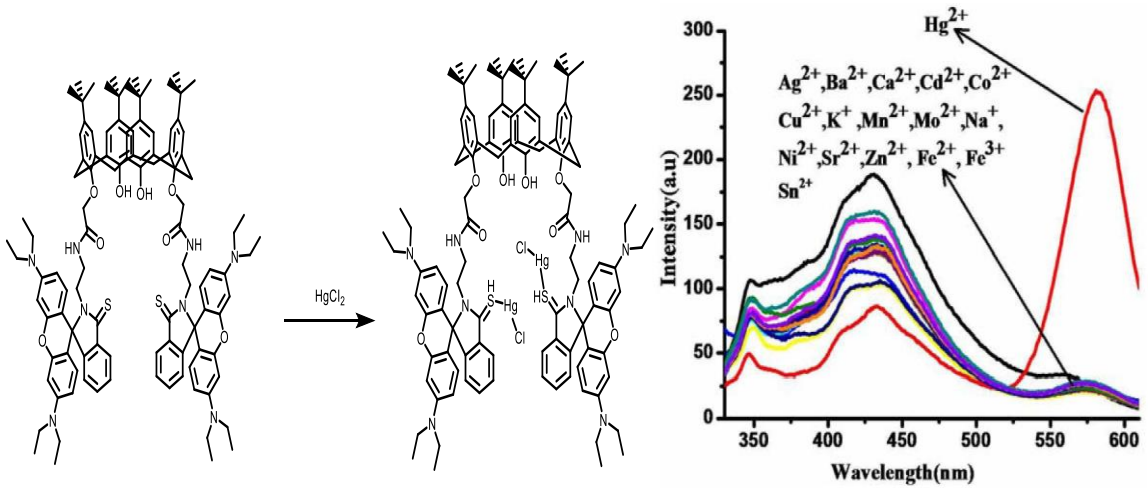
Şekil 2.9. Fenolftalein grubu içeren kaliks[4]aren

Bu çalışmada Kaur ve ark. (Kaur ve ark., 2019), 1,3- pozisyonlarda 2- (2-aminofenil) benzimidazol grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiğini sentezlenmişler ve bu bileşiğin organik nanopartiküllerinin, sulu ortamda Fe^{+3} iyonları için seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. Fe^{+3} kompleksinin, biyolojik olarak yaygın anyonlara karşı bağlanma kabiliyetini ayrıca incelenmişler ve nanomolar aralıkta yapısal olarak benzer nükleotitlerin varlığında bile maviye kayma ve floresans şiddetinin dört kat artması ile Adenosine difosfat (ADP) için seçicilik gösterdiği sonucuna varmışlardır (Şekil 2.10).



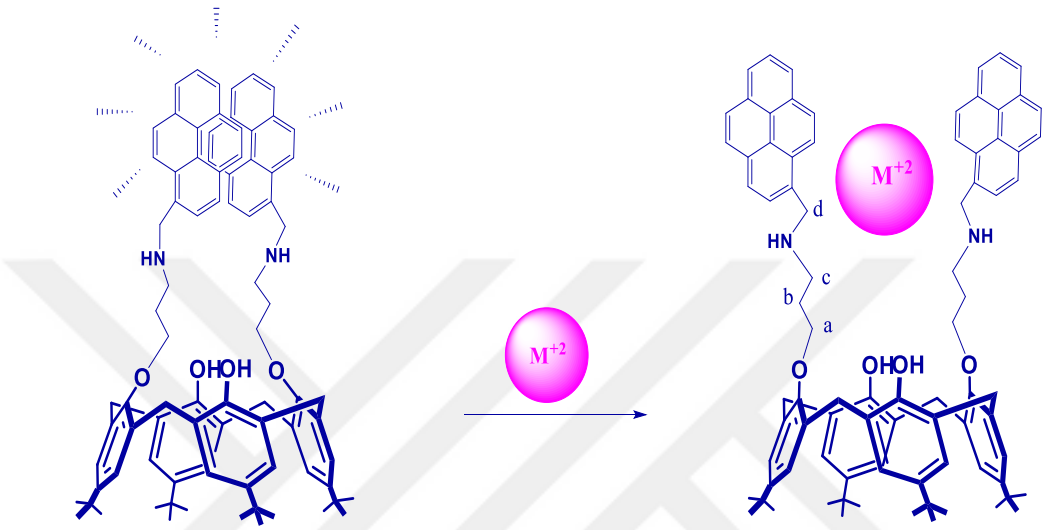
Şekil 2.10. 2- (2-aminofenil) benzimidazol grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiği

Anandababu ve ark. (Anandababu ve ark., 2018) tiyospirolaktam rodamin B ile modifiye edilmiş *p-ter*-butilkaliks[4]aren bileşiği sentezlemeişler ve nötr sulu ortamda Hg^{+2} iyonu için sensör özelliğini elektronik spektroskopik tekniklerle araştırmışlardır. Ayrıca bu bileşiğin, floresans görüntüleme tekniği kullanılarak, biyolojik sistemdeki Hg^{+2} iyonlarını tespit etmek için HeLa hücresine nüfuz etme yeteneğine de sahip olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Tiyospirolaktam rodamin B ile modifiye edilmiş *p-ter*-butilkaliks[4]aren bileşiği

Yılmaz ve Şahin (Sahin ve Yilmaz, 2011), *p-ter*-bütilkaliks[4]arenden çıkarak piren grubu taşıyan yeni floresans özellikte Schiff base türevli bir bileşik sentezlemişlerdir. Sonra bu bileşiği indirgeyerek piren grupları bulunduran amin türevini elde etmişler ve Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonları ile etkileşmesi sonucunda floresans şiddetinin düştüğünü gözlemişlerdir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Kaliks[4]aren piren amin türevi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

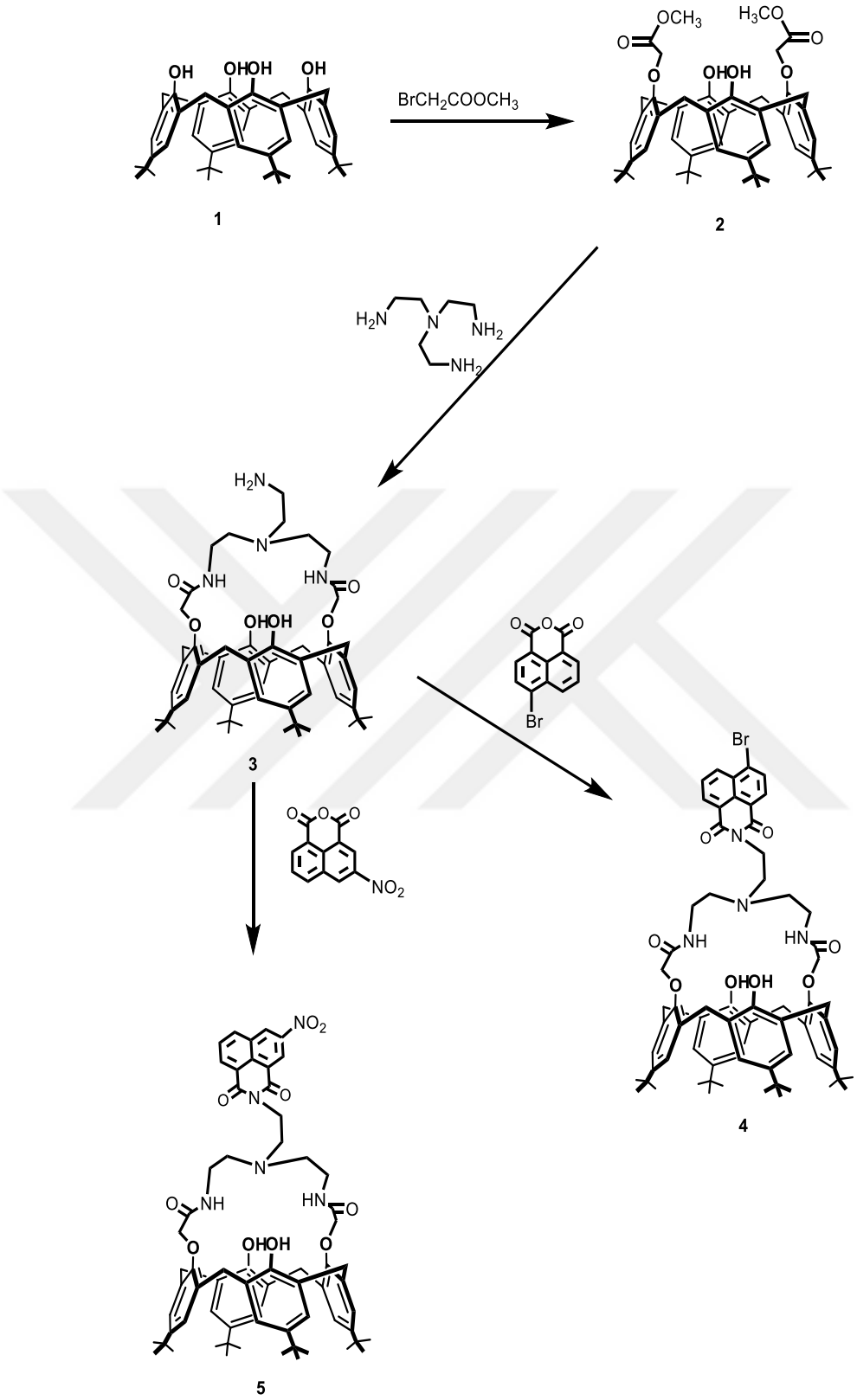
3.1. Enstrümental Teknikler

^{1}H NMR, spektrumları $CDCl_3$ veya DMSO de Varian 400 MHz spektrometre ile alındı. FTIR spektrumları Bruker Vertex ATR-FTIR spektrometresinden kaydedildi. UV/Vis spektrumları Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi ile floresans spektrumları Perkin Elmer LS 55 spektrometresi ile kaydedildi.

Analitik ITK analizleri silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar ile gerçekleştirildi. Sentezlerde kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan alındı.

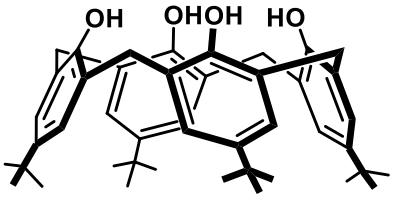
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu tezde sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları Şekil 3.1 de gösterildiği gibidir. Bu bileşikler literatürdeki metotlara göre uyarlanarak sentezlendi.



Şekil 3.1. Naftalimit türevli kaliks[4]aren bileşiklerinin sentez şeması

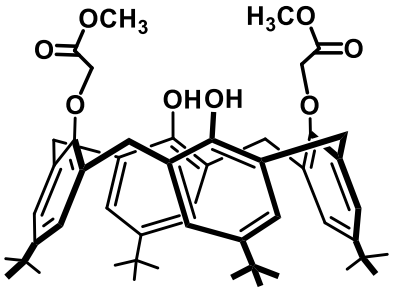
3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1) sentezi



1

1 L'lik balon içerisine, *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) alınır. 110-120 ^{o}C da ksilol cihazı takılarak azot gazı ortamında 1,5-2 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı sarı renkli katı bir kütleye dönüştüğü zaman soğutulur ve 400-500 mL difenil eter ilave edilip katı maddenin çözünmesi sağlanır. Sonra sisteme azot gazı verilerek ksilol başlığı takılarak ortamdaki su uzaklaşıp karışım berrak oluncaya kadar ısıtılır ve 1.5-2 saat kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutulur, etil asetat ilave edilerek 1 saat karıştırılır ve katı maddenin tam olarak çökmesi beklenir. Çöken madde süzülüp 100 mL etil asetat, 100 mL asetik asit ile ve son olarak saf su ile yıkanıp kurutulur. Elde edilen 33,3 g (%62) ürün toluenden kristallendirilerek 30.8 g 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 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).

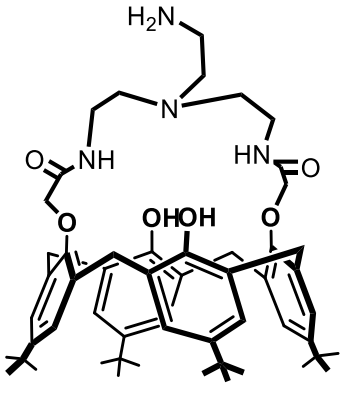
3.2.2. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (2) sentezi



2

5g (7.71 mmol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve 1.29 g (9.40 mmol) K_2CO_3, 250 mL aseton içerisinde 2 saat kaynatıldıktan sonra 1,48 mL (16.19 mmol) metil bromasetat ilave edilerek karışım 24 saat karıştırılarak kaynatıldıktan sonra karışım soğutulup süzüldü ve aseton evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen madde etanolde kristallendirildi. Verim: %65, E.N: 206-210 ^oC (Collins ve ark., 1991). IR (cm^{-1}): 3430 (OH), 1765 (C=O). ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 0,97 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1,27 (s,18H, $C(CH_3)_3$), 3,35 (d, *J*=13,1, 4H, $ArCH_2$ Ar), 3,85 (s, 6H, OCH_3), 4,48 (d, *J*=13.1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 4,75 (s, 4H, OCH_2CO), 6,81 (s, 4H, ArH), 6,97 (s, 2H, Ar-OH), 7,03 (s, 4H, ArH).

3.2.3. 3 numaralı bileşiğin sentezi

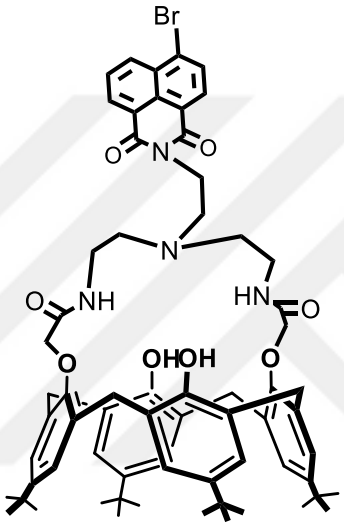


3

Kaliks[4]aren diester türevi (**2**) (2.0 g, 2.5 mmol) ve tris (2-aminoetil) amin (2.26 mL, 15.1 mmol) 50 mL metanol:diklormetan (1:1) karışımı içerisinde 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Elde

edilen madde metanol içerisinde süspanse edildi ve beyaz katı süzüldü. Verim: % 60, E.N: 142 ^{o}C. IR (cm^{-1}) : 1678 (C=O) cm^{-1}. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.06 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.16 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 2.00-2.20 (bs, 2H, NH_2), 2.54-2.58 (m, 2H, CH_2), 2.75-2.80 (m, 6 H, CH_2), 3.35 (d, *J* = 12.3Hz, 4 H, $ArCH_2Ar$), 3.45-3.55 (m, 4 H, CH_2), 4.22 (d, *J* = 12.3 Hz, 4 H, $ArCH_2Ar$), 4.45 (s, 4 H, OCH_2CO), 7.08 (s, 4 H, ArH), 7.15 (s, 4 H, ArH), 8.42 (brs 2H, $CONHCH_2$).

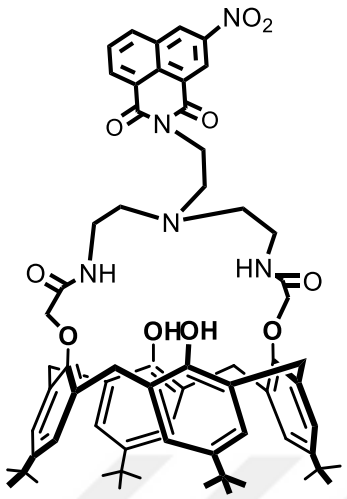
3.2.4. 4 numaralı bileşiğin sentezi



4

3 numaralı bileşik 0.3g (0.35 mmol) ve 4-bromo-1-8-naftalik anhidrit 0.1 g (0.35 mmol) 30 ml etanol ortamında 24 saat karıştırılarak kaynatıldı. Süre sonunda çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım saf su içerisinde çöktürüldü ve saf su ile yıkanıp ve kurutuldu. Verim: % 60, E.N: 253 ^{o}C. IR (cm^{-1}) :1659 (C=O) cm^{-1}. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO): δ = 0.87 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.20 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 2.84-2.93 (m, 2H, CH_2), 3.55-3.64 (m, 4 H, CH_2), 3.55-3.64 (m, 4H, CH_2), 3.33 (d, *J* = 12 Hz, 4 H, $ArCH_2Ar$), 4.15 (d, *J* = 12 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.28-4.36 (m, 2H, CH_2), 4.44 (s, 4 H, OCH_2CO), 6.66 (s, 2H, OH) 6.70 (s, 4 H, ArH), 7.02 (s, 4 H, ArH), 7.53-7.81 (m, 2H, ArH), 7.96 (d, 1H, *J* = 11 Hz, ArH), 8.33-8.40 (brs, 2H, $CO\underline{NH}CH_2$), 8.47-8.58 (m, 2H, ArH).

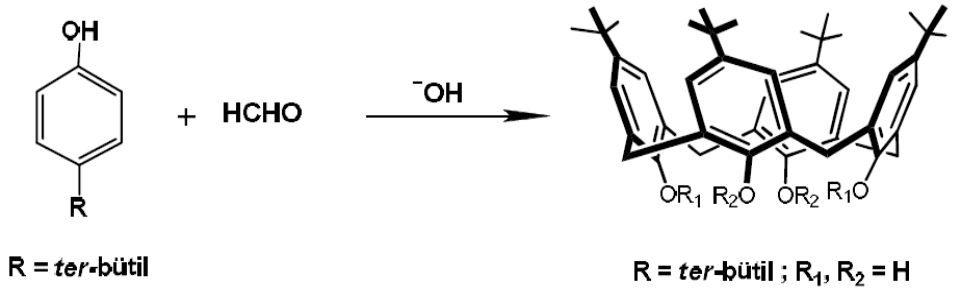
3.2.5. 5 numaralı bileşiğin sentezi



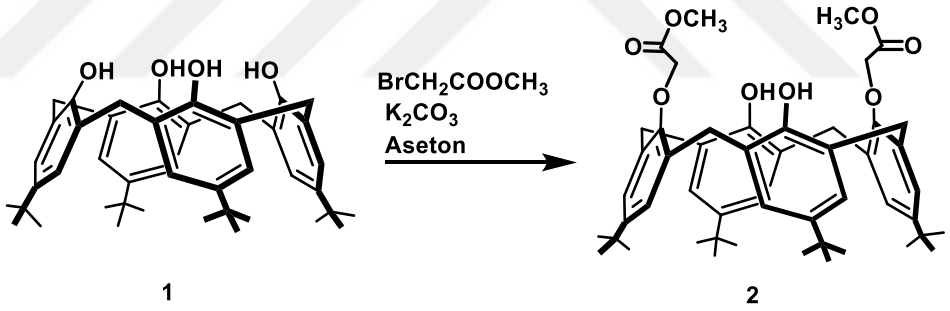
5

3 numaralı bileşik 0.3g (0.35 mmol) ve 3-nitro-1-8-naftalik anhidrit 0.09 g (0.35 mmol) 30 ml etanol ortamında 24 saat karıştırılarak kaynatıldı. Süre sonunda çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım saf su içerisinde çöktürüldü ve saf su ile yıkanıp ve kurutuldu. Verim: %60, E.N: 236 ^{o}C. IR (cm^{-1}) : 1666 (C=O) cm^{-1}. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO): δ = 1.04 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.05 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 2.78-2.95 (m, 8H, CH_2), 3.25-3.37 (bs, 4 H, $ArCH_2Ar$), 3.40-3.52 (m, 4H, CH_2), 4.23-4.29 (m, 2H, CH_2), 4.14 (d, *J* = 13 Hz, 4 H, $ArCH_2Ar$), 4.28-4.36 (m, 2 H, CH_2) 4.36 (s, 4 H, OCH_2CO), 8.17-8.25 (bs, 2H, OH) 6.97 (s, 4 H, ArH), 7.03 (s, 4 H, ArH), 7.95-8.01 (bs, 1H, ArH), 8.58-8.69 (m, 2H, ArH), 8.44-8.53 (brs, 2H, $CONHCH_2$), 8.86-8.90 (bs, 1H, ArH), 9.33 (s, 1H, ArH).

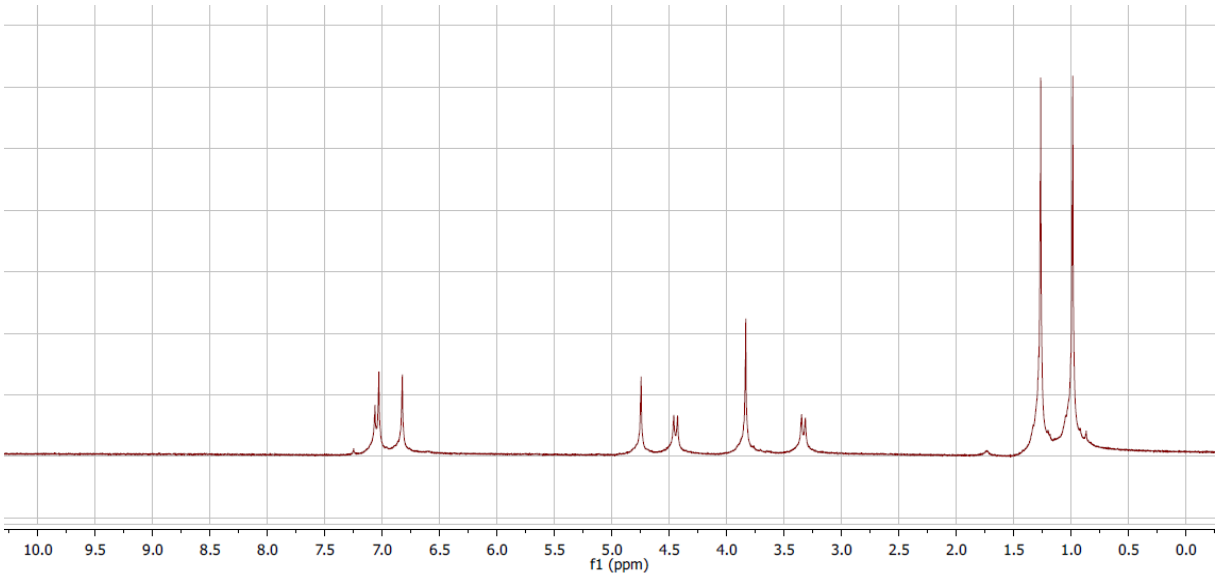
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA



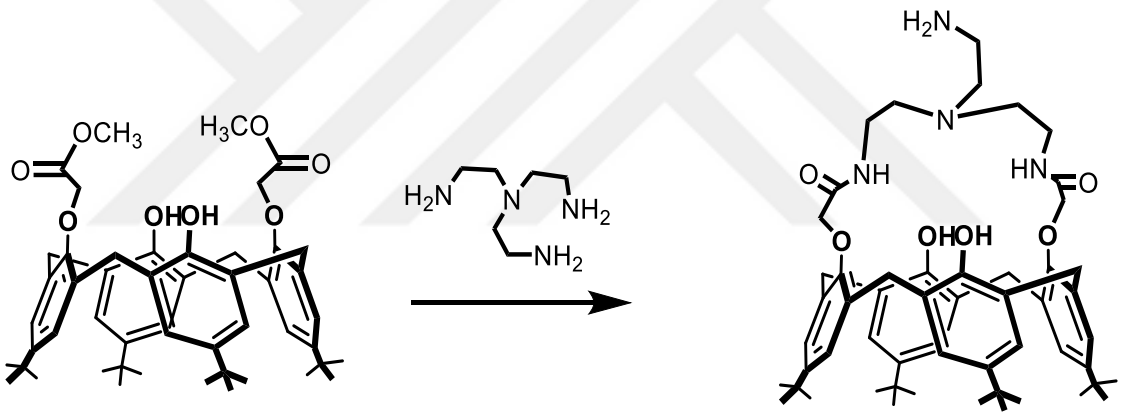
p-ter-bütilkaliks[4]areni fenolik-O bölgesinden fonksiyonlandırarak naftilimit grubu bağlayabilmek için öncelikle *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**), kuru aseton içerisinde metilbromasetat ve K_2CO_3 varlığında (Collins ve ark., 1991) etkileştirilerek % 54 verimle **2** numaralı bileşik elde edildi. IR spektrumunda 1765 cm^{-1}'deki karbonil bandı ester grubunun bağlandığını göstermektedir.



^{1}H NMR spektrumundaki 3.85 ppm de singlet pik (6H) OCH_3 gruplarını, gösterir. Bileşiğin koni konformasyonunda olduğunu 3.35 ve 4.48 ppm deki Ar-$\underline{CH_2}$-Ar protonlarına ait pikle gösterir (Şekil 4.1).

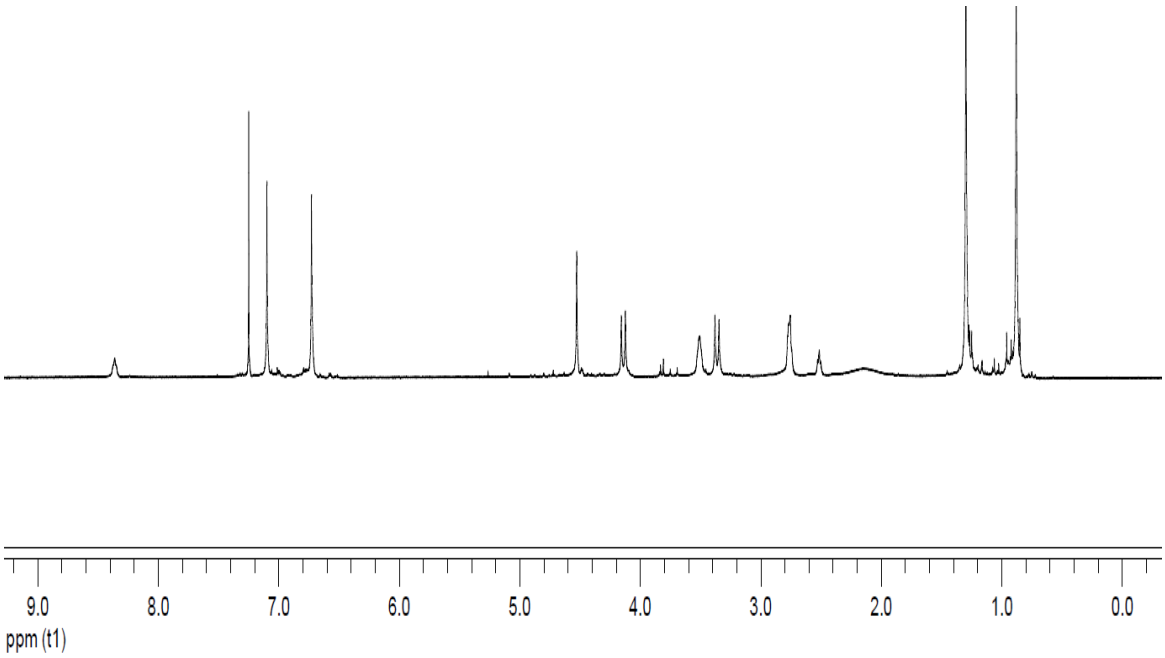


Şekil 4.1. 2 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

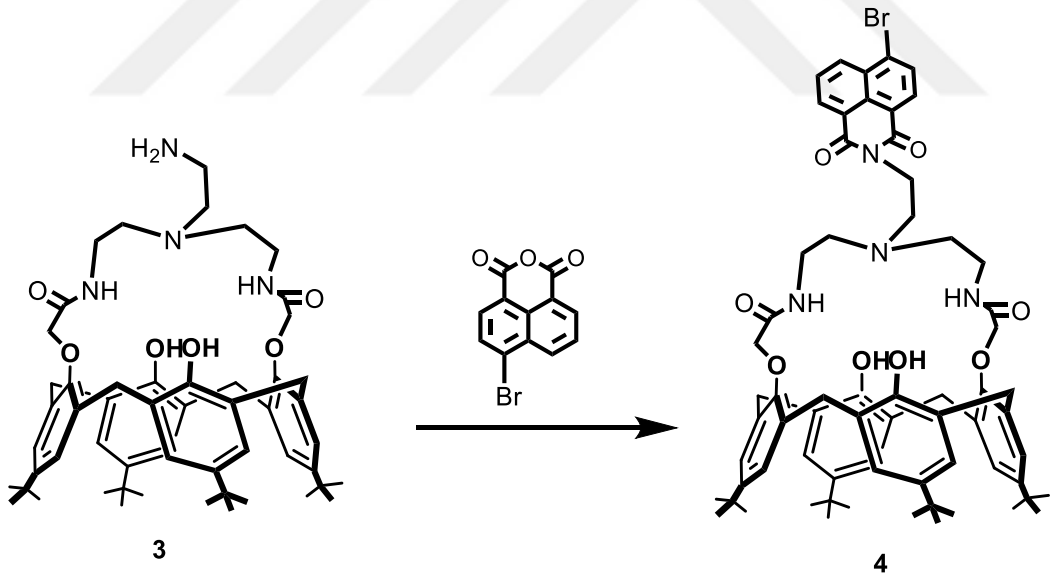


2 **3**

Kaliks[4]aren diester türevi (**2**) diklormetan/metanol karışımı içerisinde oda sıcaklığında tris(2-aminoetil)amin ile etkileştirilerek **3** numaralı bileşik sentezlendi. Bileşiğin karakerizasyonu IR spektrumunda ester bandının(1765 cm^{-1}) kaybolup amit bandının (1678 cm^{-1}) oluşması ile ve ^{1}H NMR spektrumunda yaklaşık 8.5 ppm de amit protonlarına ait 2 protonluk bir triplet pik oluşumu ve 2.5-4.5 ppm arasında CH_2 protonlarına ait 4 adet pik oluşumu ile doğrulanmıştır (Şekil 4.2).

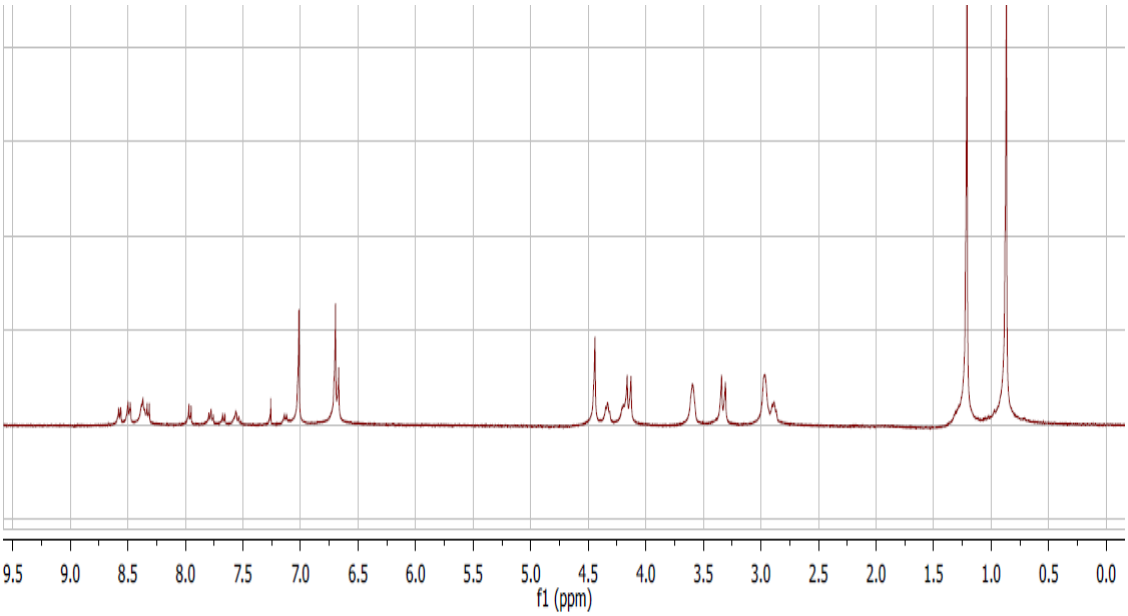


Şekil 4.2. 3 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

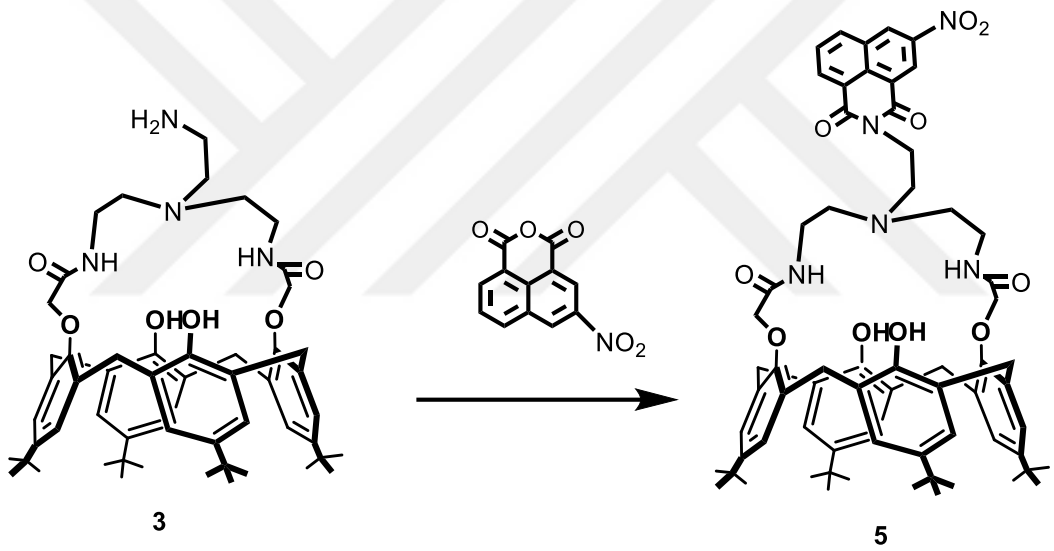


3 **4**

3 numaralı kaliks[4]aren diamit türevi etanol içerisinde 4-bromo-1,8-naftalik anhidrit ile etkileştirilerek **4** sentezlendi. Bu bileşiğin yapısı ^{1}H NMR spektrumunda aromatik bölgede 5 protonluk pik oluşumu ve 2.00-2.20 ppm deki NH_2 protonlarına ait sinyalin kaybolması ile doğrulandı. Ayrıca $NH_2\underline{CH_2}$ protonlarına ait pikin yaklaşık 4.3 ppm e kayması -NH_2 grubunun naftalik anhidrit bileşiğine bağlandığını doğrular (Şekil 4.3).

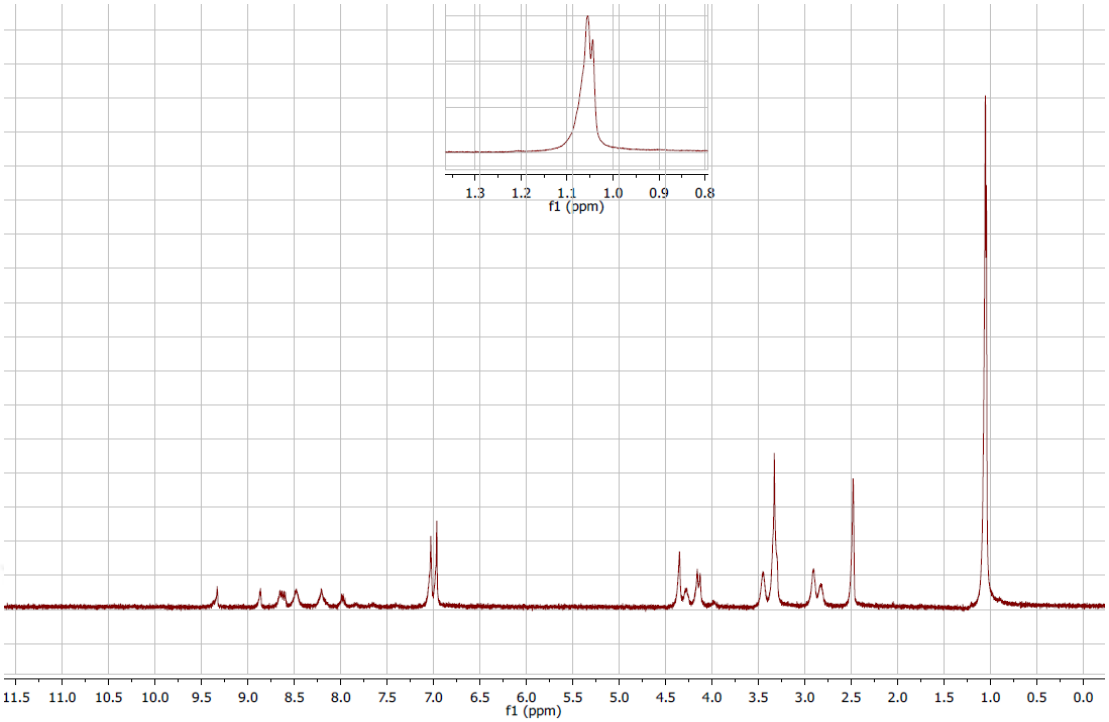


Şekil 4.3. 4 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



3 **5**

3 numaralı kaliks[4]aren diamit türevi etanol içerisinde 3-nitro-1,8-naftalik anhidrit ile etkileştirilerek **5** numaralı bileşik sentezlendi. ^{1}H NMR spektrumunda aromatik bölgede 5 protonluk pik oluşumu ve 2.00-2.20 ppm deki NH_2 protonlarına ait sinyalin kaybolması ile doğrulandı. Yine $NH_2\underline{CH_2}$ protonlarına ait pikin yaklaşık 4.3 ppm e kayması -NH_2 grubunun naftalik anhidrit bileşiğine bağlandığını doğrular (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. 5 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

4.2. Spektroskopik Ölçümler

4.2.1. Katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması

Sentezlenen **4** ve **5** numaralı bileşiklerin metal iyonları ve anyonlar ile etkileşimi spektroskopik metotlarla incelendi. Absorpsiyon çalışmaları için etilalkolde 1.10^{-4} M metal perklorat çözeltileri ve 1.10^{-4} M anyon (tetrabütilamonyum tuzları) çözeltileri kullanıldı. Floresans çalışmalarında kullanılmak için ise 1.10^{-4} M metal çözeltileri ve 1.10^{-4} M anyon (tetrabütilamonyum tuzları) çözeltileri hazırlandı. Ayrıca floresans ölçümlerinden elde edilen veriler ile kompleksin kararlılık sabiti ve stokiyometrisi hesaplandı.

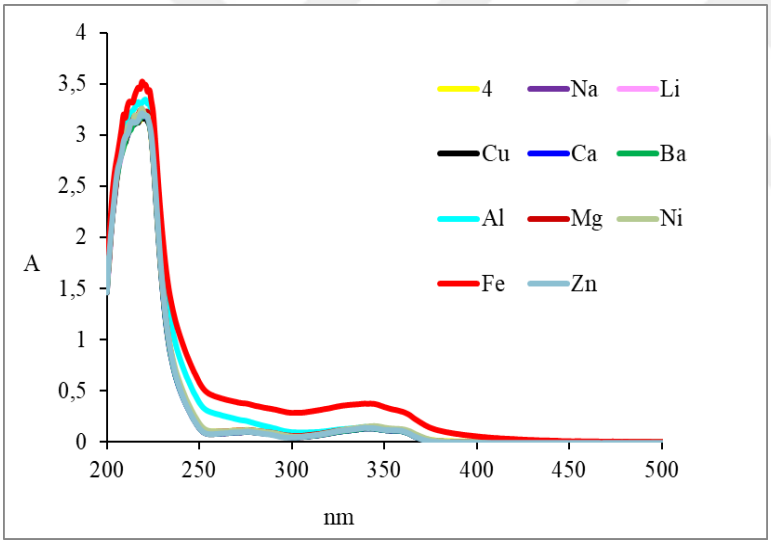
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

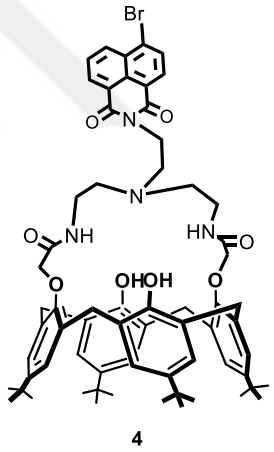
Ligandların absorpsiyon ve floresans ölçümleri için etilalkolde 1.10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlandı.

4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri

3 mL 1.10^{-5} M ligand çözeltisine 1.10^{-4} M metal (Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) veya anyonların (F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-},CN^{-}, $H_2PO_4^{-}$,PO_4^{-3}, NO_3^{-}, HSO_4^{-}, CH_3COO^{-}, SO_4^{-2}) çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında birkaç dakika çalkalandı ve spektrumları kaydedildi.

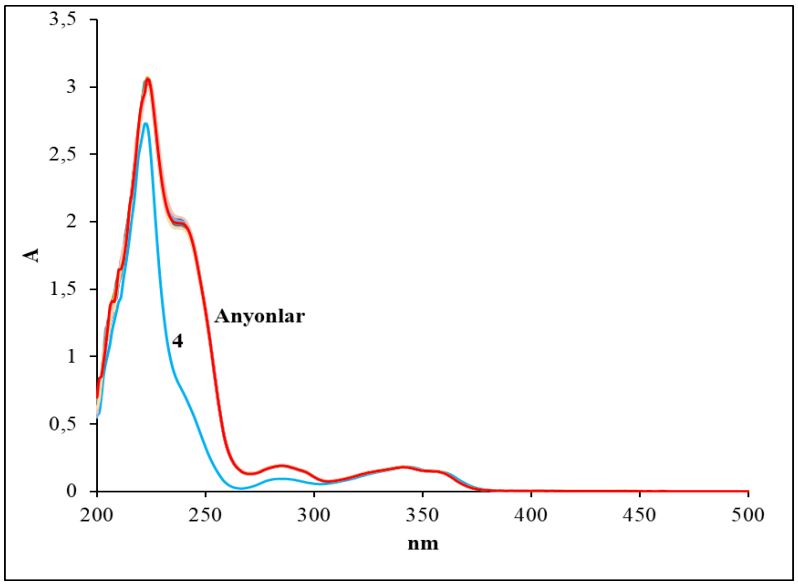
Sentezlenen **4** ve **5** numaralı bileşiklerin çözeltilerine metal çözeltileri ilave edildikten sonra UV-Vis. Spektrofotometrede 200-800 nm dalgaboyu aralığında taratıldı (Şekil 4.4). Ligandların spektrumları incelendiğinde 220 nm, 280 nm ve 350 nm de bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3} iyonları ile etkileştirildiği zaman Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları varlığında bu dalga boylarında değişiklik gözlendi (Şekil 4.5, Şekil 4.7).

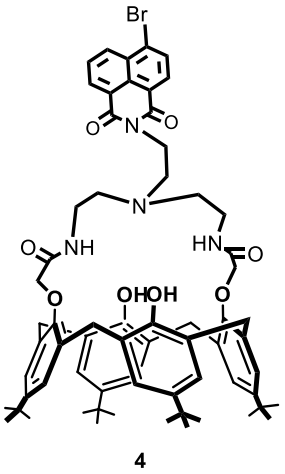




4

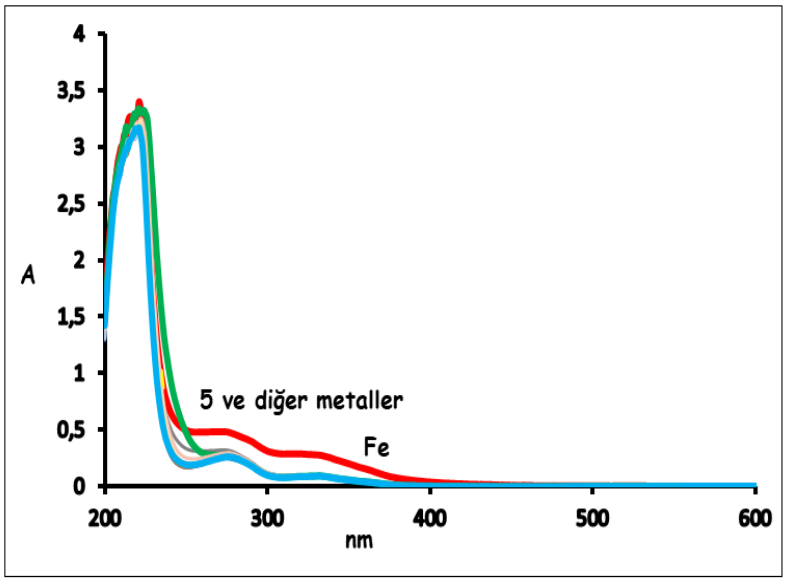
Şekil 4.5. 4 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu

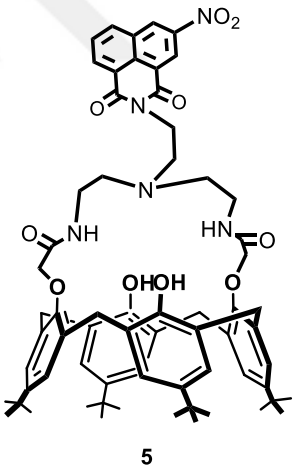




4

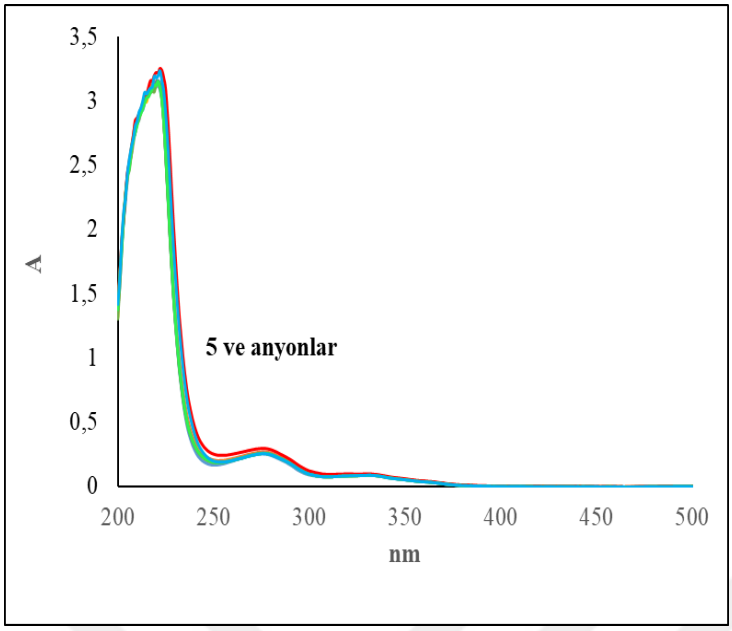
Şekil 4.6. 4 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik anyonlar (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu

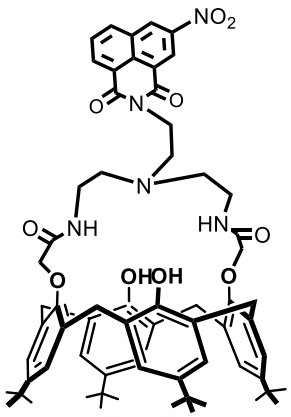




5

Şekil 4.7. 5 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^+, Li^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu





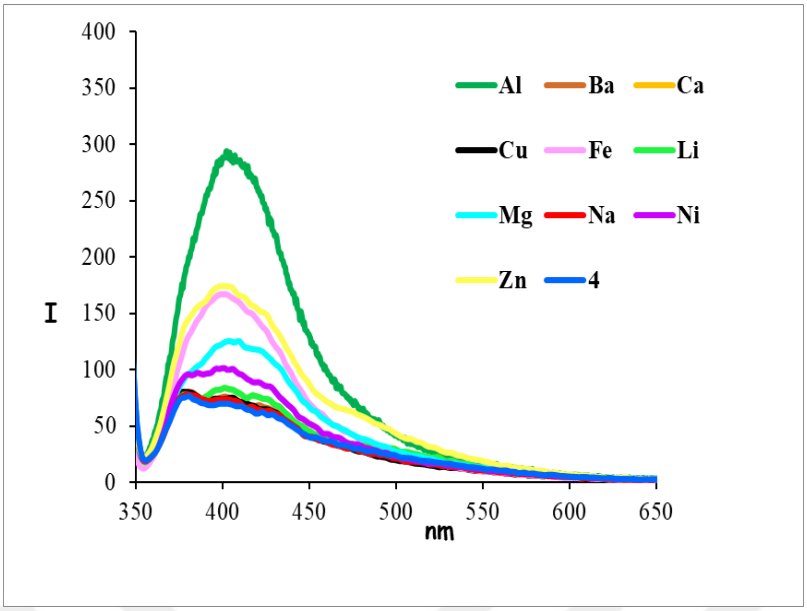
5

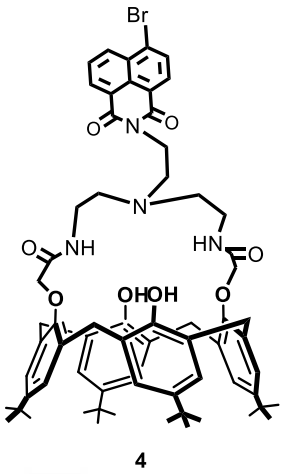
Şekil 4.8. **5** numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik anyonlar (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu

4 ve **5** numaralı bileşiklerin çözeltilerine anyon çözeltileri ilave edildikten sonra UV-Vis. spektrofotometrede spektrumları taratıldı (Şekil 4.6-Şekil 4.8). Ligandların spektrumları incelendiğinde 230 nm, 280 nm ve 350 nm de bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir. F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^- iyonları ile etkileştirildiği zaman **4** numaralı bileşiğin spektrumunda 250 nm de tüm anyonlar için absorpsiyonda artış gözlendi, **5** numaralı bileşik için ise bu dalga boylarında dikkate değer bir değişiklik gözlenmedi (Şekil 4.6- Şekil 4.8).

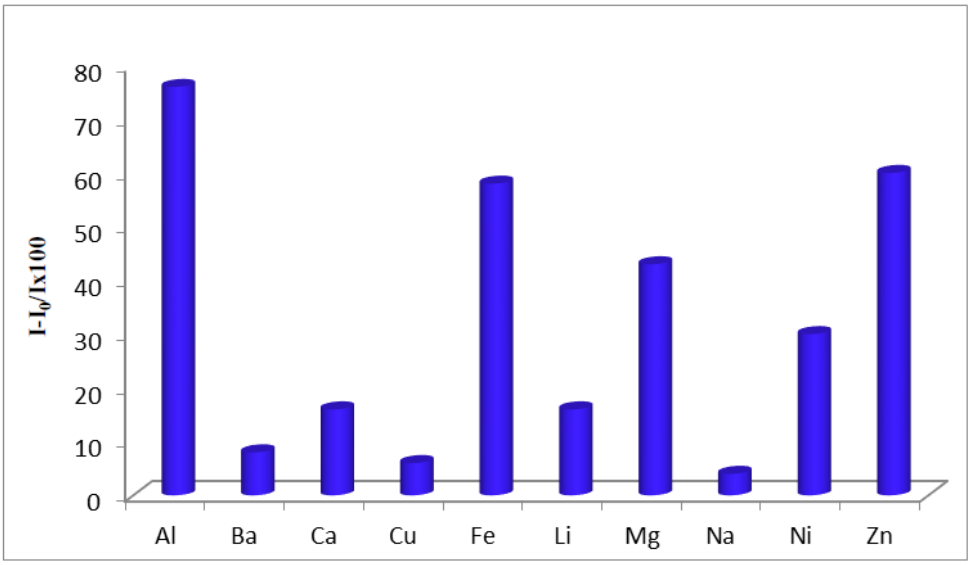
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler

3 mL 1.10^{-5} M ligand çözeltisine 1.10^{-4} M metal iyolarının (Na^+, Li^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) veya anyonların (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında birkaç dakika çalkalandıktan sonra floresans spektrumları taratıldı.



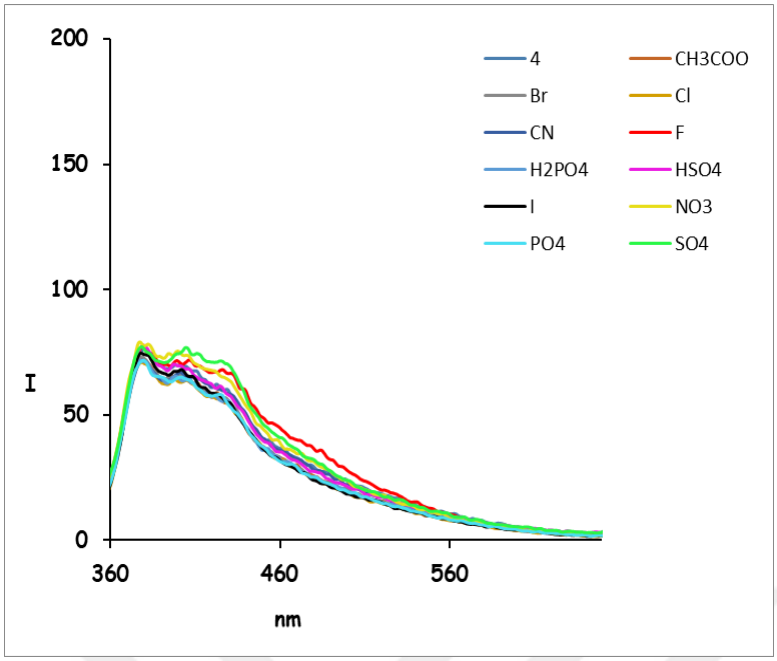


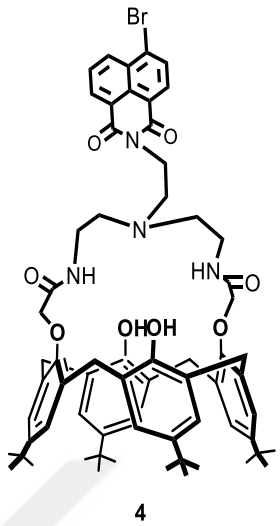
Şekil 4.9. 4 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}=340 nm)



Şekil 4.10. Değişik metal iyonlarının **4** numaralı bileşiğin 400 nm'de floresans şiddeti üzerindeki etkisi.

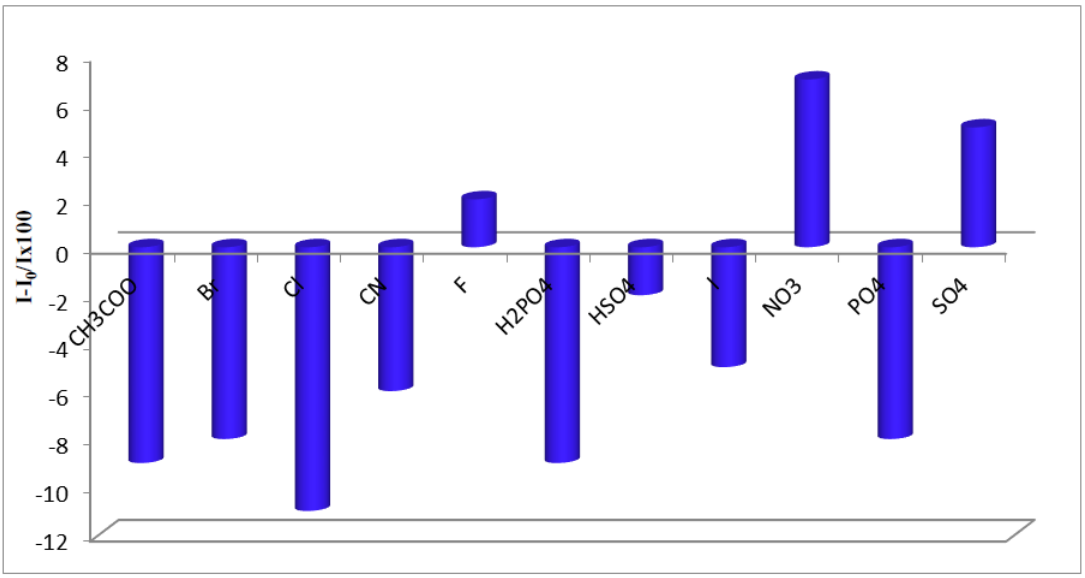
4-bromo-naftalimit grubu taşıyan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin (**4**) spektroflorimetrik çalışmaları sonucunda λ_{eks}=340 nm de uyarıldığı zaman 400 nm de emisyon bandı verdiği gözlenmiştir. Metal iyonları (Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında ise Mg^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3} iyonları varlığında emisyon şiddetinin arttığı gözlendi (Şekil 4.9). Emisyon şiddetini % 78 oranda en fazla arttıran iyon ise Al^{+3} iyonudur (Şekil 4.10). Fe^{+3} ve Zn^{+2} iyonları ise % 60 civarında arttırmıştır.





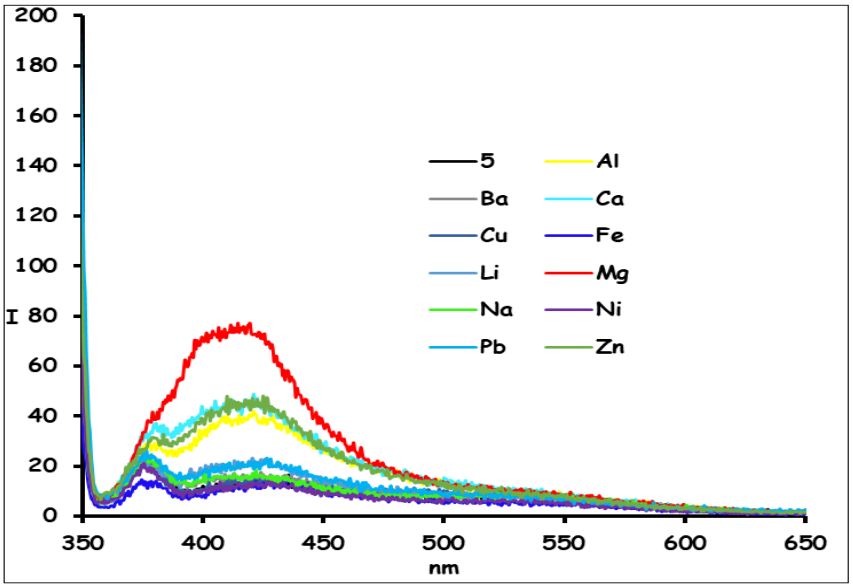
4

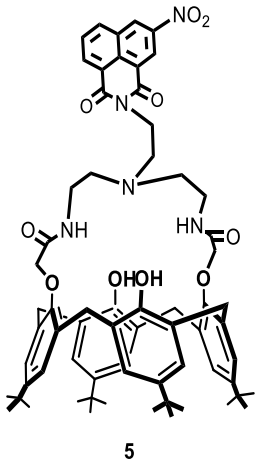
Şekil 4.11. 4 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik anyonlar (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}=340 nm)



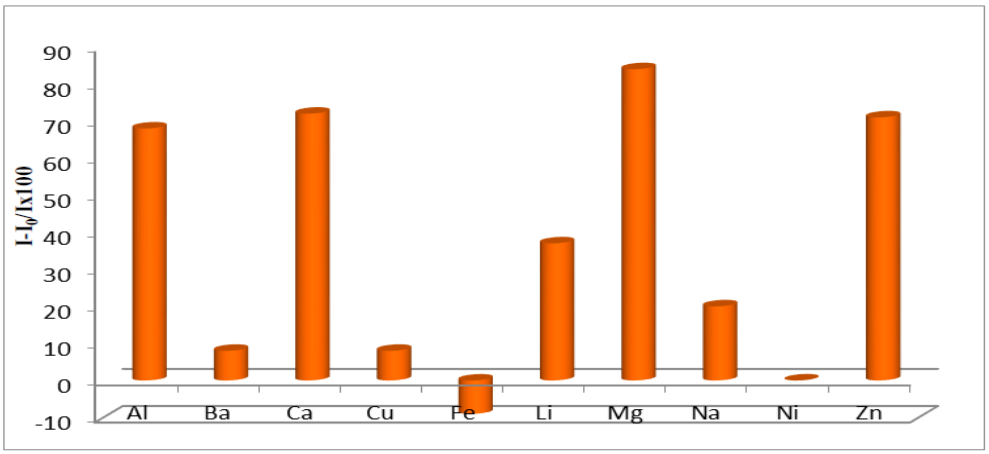
Şekil 4.12. Anyonların **4** numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.

4 numaralı bileşiğin çözeltisine anyon çözeltileri (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında (λ_{eks}=340 nm) ise emisyon şiddetinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).





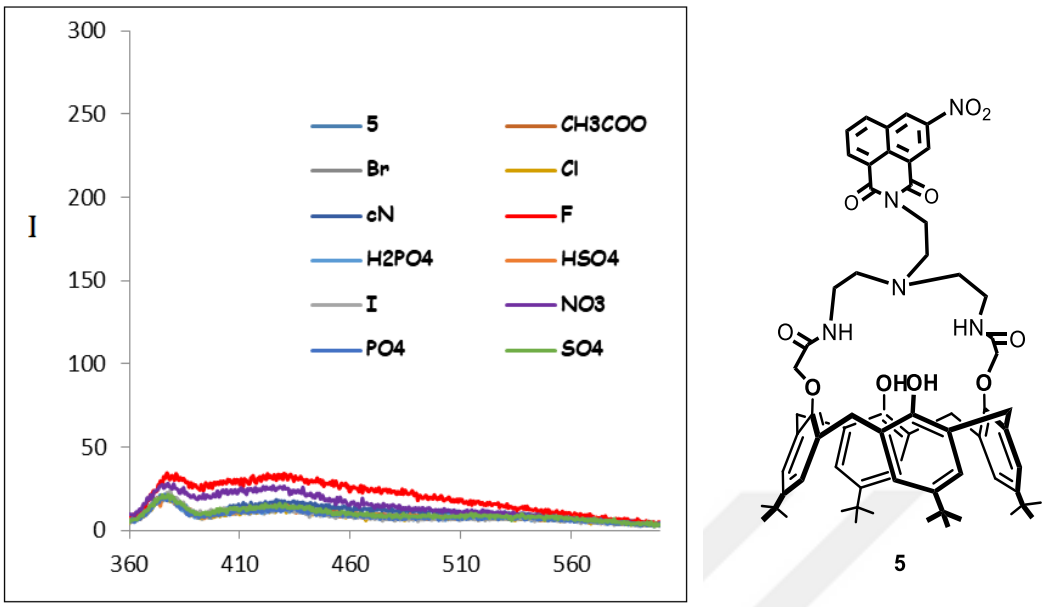
Şekil 4.13. 5 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Pb^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}=340 nm)



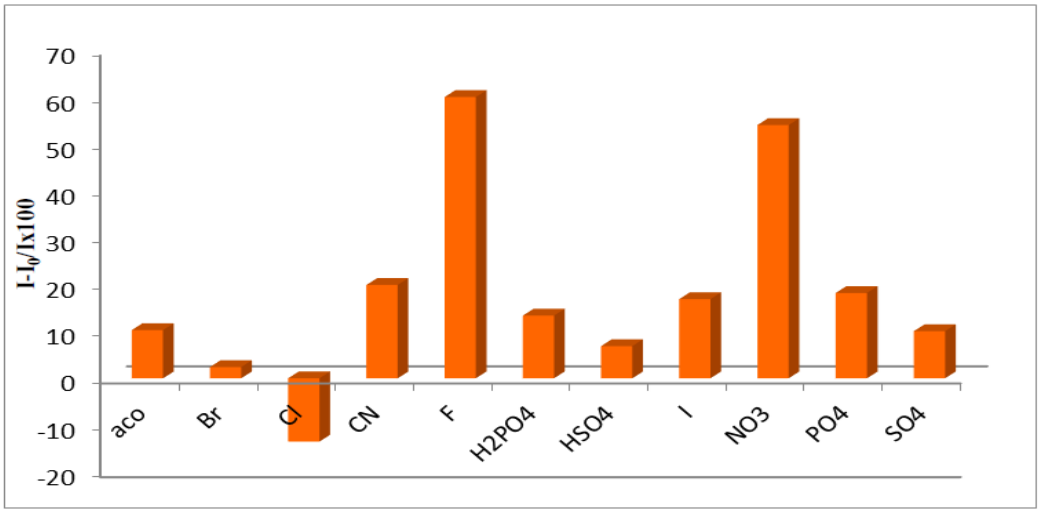
Şekil 4.14. Metal iyonlarının **5** numaralı bileşiğin 410 nm'de floresans şiddeti üzerindeki etkisi

3-nitro-naftalimit grubu taşıyan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin (**5**) florimetrik çalışmaları sonucunda ise λ_{eks}=340 nm de uyarıldığı zaman emisyon bandı gözlenmemiştir. Bu bileşiğin çözeltisine metal iyonları (Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Pb^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}) ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında 410 nm de emisyon şiddetinin çok az oranda arttığı gözlendi (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Yine **5** numaralı bileşiğin F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, $H_2PO_4^{-}$, NO_3^{-}, I^{-} ve HSO_4^{-}, CH_3COO^{-} iyonları varlığında da floresans spektrumu taratıldığında emisyon şiddetinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Bu bileşiğin **4** numaralı bileşikten farklı

özellikler göstermesinin sebebinin naftalimit halkasına bağlı nitro grubunun etkisi olduğu düşünülmektedir.

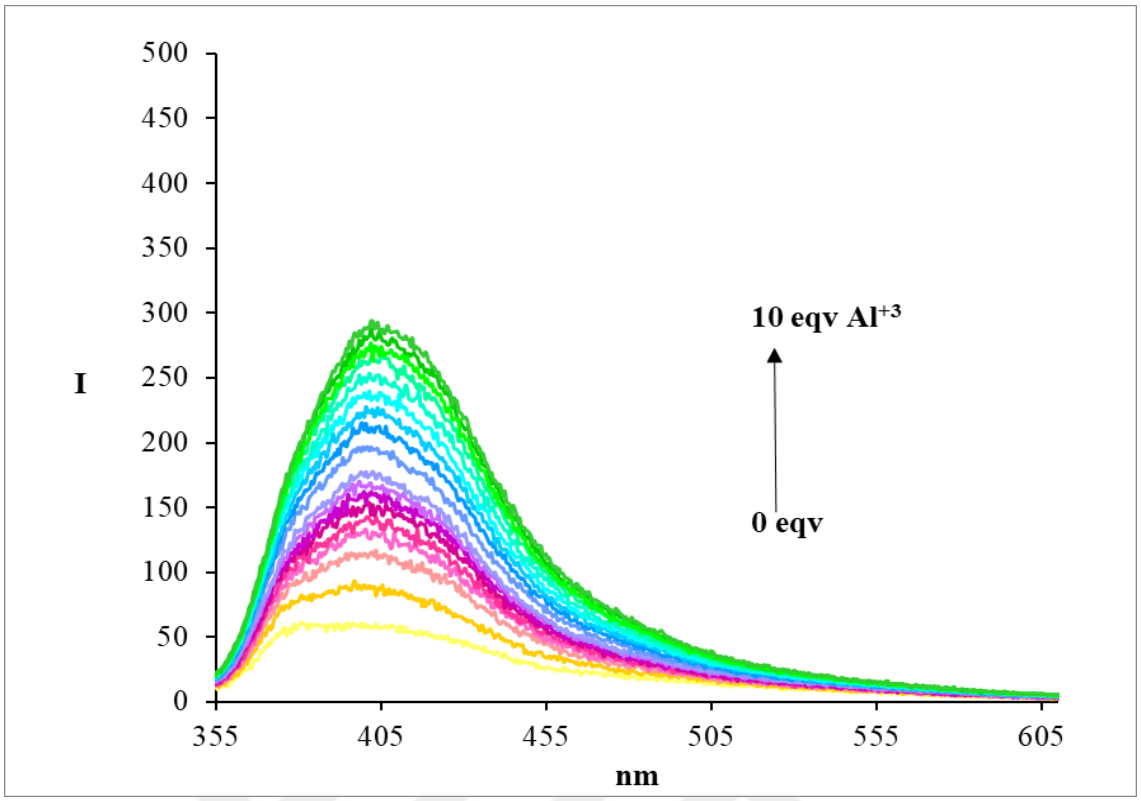


Şekil 4.15. 5 numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M) değişik anyonlar (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^- ve HSO_4^-, CH_3COO^-) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}=340 nm)



Şekil 4.16. Anyonların **5** numaralı bileşiğin 410 nm'de floresans şiddeti üzerindeki etkisi

Her iki ligandın spektroskopik ölçümleri sonucunda emisyon şiddetinde en fazla değişiklik oluşturan iyon için farklı konsantrasyonlarda iyon ilave edilerek floresans spektrumları taratıldı. Buna göre **4** numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda Al^{+3} iyonu eklenerek floresans spektrumu taratıldı (Şekil 4.17). Artan Al^{+3} iyonu miktarı ile bileşik **4**'ün 400 nm deki emisyon şiddetinde orantılı olarak artış olduğu gözlendi.



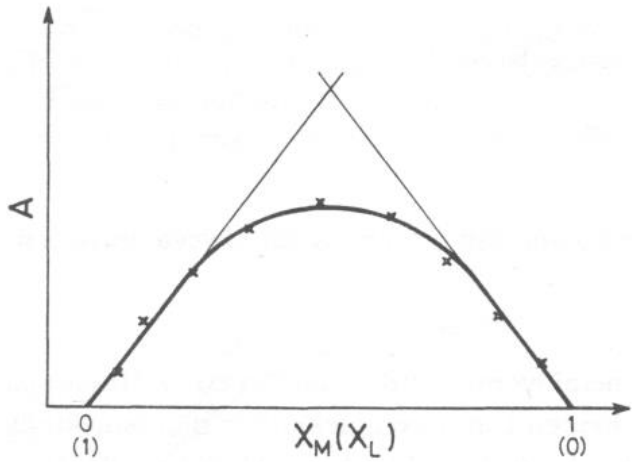
Şekil 4.17. Artan konsantrasyonlarda Al^{+3} (0-10 equiv) iyonu ilavesiyle **4** numaralı bileşiğin (1.10^{-5} M, etilalkol) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}=340 nm).

4 numaralı bileşik, bir florofor olarak naftalimitten ve bağlayıcı bölge olarak görev yapan azot atomlarından oluşan bir gruptan oluşmaktadır. Bu bileşik, azot atomlarından naftalimid ünitesine foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) nedeniyle serbest formunda 400 nm'de kayda değer bir floresans emisyonuna sahip değildir. Al^{+3} iyonu ile kompleks oluşumuyla floroforun PET etkinliği engellenmiş ve böylece 400 nm'de floresans şiddeti artmıştır (Anand ve ark., 2018).

4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini

Kompleks yapıların bileşimlerinin tesbit edilmesinde spektrofotometrik analizler kullanılır. Komplekslerde metal-ligand oranın belirlenmesinde kullanılan metotlardan biri Sürekli Değiştirme Metodu (Job Metodu)dur.

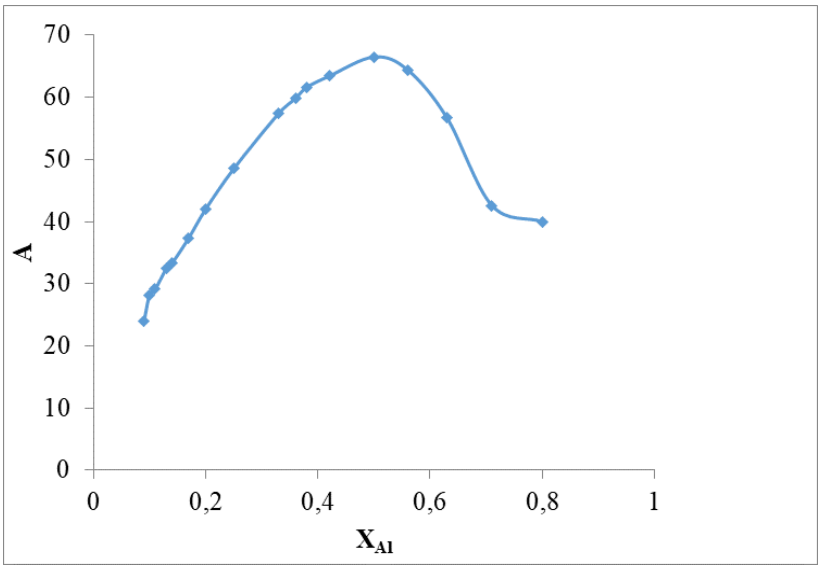
Sürekli Degistirme Metodu (Job Metodu): Absorbanslar veya emisyonlar, metal iyonunun (katyonun) veya ligandın mol kesrine (X) karşı grafiğe geçirilir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Job Metodu ile elde edilen grafik

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 4.19 da **4** numaralı bileşik ile bu ligandın emisyon şiddetini değiştiren komplekslerin stokiyometrisini bulmak için yapılan ölçümlerden faydalanarak çizilen grafik verilmiştir. Sonuçlara göre **4** numaralı bileşik Al^{+3} iyonu ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu anlaşıldı.



Şekil 4.19. 4 numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonları varlığında emisyon şiddetine karşılık katyonun mol kesrinin grafiği

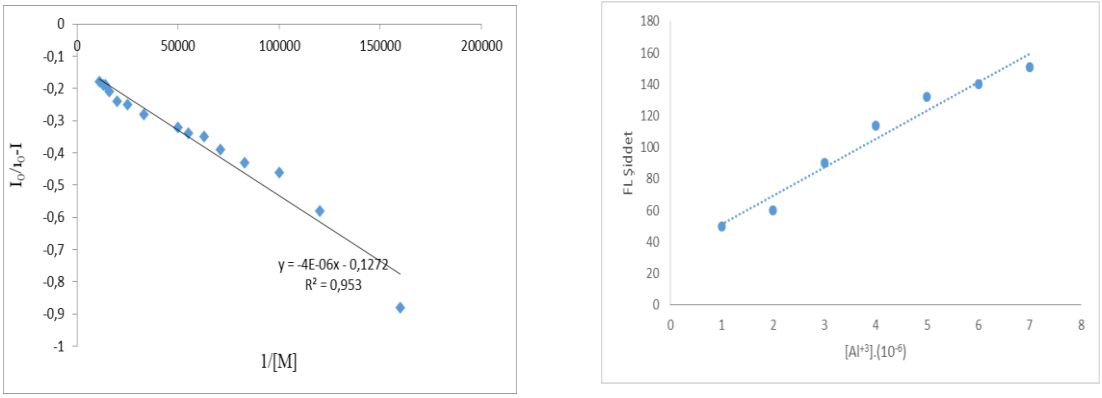
4.2.6. Kararlılık sabiti tayini

Ligand (L) ve metal (M)iyonu içeren kompleks (ML) kararlılık sabiti (K), belirlenen dalga boyundaki absorbans veya floresans şiddetindeki değişimden hesaplanabilir.

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = m[M]^{-1} + n \qquad (4.1)$$

$[M]^{-1}$'e karsı I_0/I_0-I grafiğinin denkleminde kesim noktasının eğime oranı kararlılık sabitini verir.

4 numaralı bileşiğin emisyon şiddetini en fazla değiştirdiği metal iyonu olan Al^{+3} iyonu ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini hesaplamak için I_0/I_0-I ya karşı 1/[M] grafiği çizildi. Bu grafiği çizmek için kullanılan veriler florimetrik titrasyon ölçümlerinden elde edildi. Elde edilen grafiğin (Şekil 4.20.a) kesim noktasının eğime oranlarından kararlılık sabiti hesaplandı (Çizelge 4.1). Ayrıca titrasyon verileri kullanarak Al^{+3} iyonunun derişimi 400 nm deki emisyon şiddetine karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin eğiminden **4** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonuna karşı dedeksiyon limiti belirlendi ve $26{,}5.10^{-7}$ M olarak bulundu (Şekil 4.20.b). Bu sonuçlar **4** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonu için potansiyel bir sensör olabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.20. (**a**) **4** +Al^{+3} , (**b**) (b) farklı Al^{+3} iyonu konsantrasyonuna karşı 400nm de **4** numaralı bileşiğin floresans emisyon şiddet eğrisi

Çizelge 4.1. Kompleks Kararlılık sabiti

	İyon	**Kararlılık sabiti (log β) $(M)^{-1}$**
4	Al^{+3}	4,50 ±0,10

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Bu tezde kaliks[4]aren bileşiği naftalimit grupları ile fonksiyonlandırılarak yeni bileşikler sentezlendi.
- Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FTIR, ^{1}H NMR teknikleri ile aydınlatıldı.
- **4** ve **5** numaralı bileşiklerin spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- Bu bileşiklerin Na^{+}, Li^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}, F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, $H_2PO_4^{-}$, NO_3^{-}, I^{-} ve HSO_4^{-}, CH_3COO^{-} iyonları varlığında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- **4** numaralı bileşiğin Al^{+3}, Fe^{+3} ve Zn^{+2} iyonları ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde artış gözlenirken, anyonlar ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde bir değişiklik olmadı. **5** numaralı bileşiğin metal iyonları ve anyonlar ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde önemli bir değişiklik gözlenmedi.
- **4** numaralı bileşiğin Al^{+3}iyonu ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisi Job metodu ile belirlendi ve 1:1 olarak bulundu.
- Spektroflorimetride **4** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonu ile titrasyon deneyi yapıldı.
- **4** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonu ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabiti hesaplandı.

5.2 Öneriler

- Sonuç olarak bu tezde naftalimit türevli kaliks[4]aren bileşikleri sentezlendi ve bu bileşiklerin değişik metal katyonları ve seçilen bazı anyonlar ile etkileşimleri incelendi. Kompleksin bileşimi, karalılık sabiti hesaplandı. Sentezlenen yeni **4** numaralı bileşik özellikle Al^{+3} iyonu ile iyi bir etkileşim göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda **4** numaralı bileşik çeşitli ortamlarda Al^{+3} iyonunu florimetrik olarak tayin edilmesinde kullanılabilir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar florimetrik metal sensörler alanında yapılacak olan bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

Akceylan, E., Bahadir, M. ve Yılmaz, M., 2009, Removal efficiency of a calix [4] arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3), 960-966.

Alam, I., Sharma, S. K. ve Gutsche, C. D., 1994, The Quinone Methide Route to Mono- and Tetrasubstituted Calix [4] arenes, *The Journal of Organic Chemistry*, 59 (13), 3716-3720.

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.

Anand, T., Kumar, S. A. ve Sahoo, S. K., 2018, A new Al3+ selective fluorescent turn-on sensor based on hydrazide-naphthalic anhydride conjugate and its application in live cells imaging, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 105-112.

Anandababu, A., Anandan, S. ve Ashokkumar, M., 2018, A Simple Discriminating p-tert-Butylcalix [4] arene Thiospirolactam Rhodamine B Based Colorimetric and Fluorescence Sensor for Mercury Ion and Live Cell Imaging Applications, *ChemistrySelect*, 3 (16), 4413-4420.

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.

Arnaud-Neu, F., Barrett, G., Harris, S. J., Owens, M., McKervey, M. A., Schwing-Weill, M. J. ve Schwinte, P., 1993, Cation complexation by chemically modified calixarenes. 5. Protonation constants for calixarene carboxylates and stability constants of their alkali and alkaline-earth complexes, *Inorganic Chemistry*, 32 (12), 2644-2650.

A. Baeyer. Ber., 5 (1872), p. 25. b. A. Bayer. Ber., 5 (1872), p. 280. 2. A. Michael ... 5. K. Hultzsch. Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin (1950), p. 56

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

Bayrakcı, M., Ertul, Ş. ve Yilmaz, M., 2009, Synthesis of di-substituted calix [4] arene-based receptors for extraction of chromate and arsenate anions, *Tetrahedron*, 65 (38), 7963-7968.

Bissell, R. A., de Silva, A. P., Gunaratne, H. N., Lynch, P. M., Maguire, G. E., McCoy, C. P. ve Sandanayake, K. S., 1993, Fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors, In: Photoinduced Electron Transfer V, Eds: Springer, p. 223-264.

Callan, J. F., de Silva, A. P. ve Magri, D. C., 2005, Luminescent sensors and switches in the early 21st century, *Tetrahedron*, 61 (36), 8551-8588.

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.

Dalbavie, J. O., Regnouf-de-Vains, J. B., Lamartine, R., Lecocq, S. ve Perrin, M., 2000, Complexation of Cobalt (II) at the Upper Rim of Two New Calix [4] arene/Bipyridine-Based Podands, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000 (4), 683-691.

De Silva, A. P., Moody, T. S. ve Wright, G. D., 2009, Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors as potent analytical tools, *Analyst*, 134 (12), 2385-2393.

De Simone, N. A., Meninno, S., Talotta, C., Gaeta, C., Neri, P. ve Lattanzi, A., 2018, Solvent-free enantioselective Michael reactions catalyzed by a calixarene-based primary amine thiourea, *The Journal of Organic Chemistry*, 83 (17), 10318-10325.

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.

Erdemir, S. ve Yilmaz, M., 2011, Preparation and chromatographic performance of calix [4] crown-5 macrocycle-bonded silica stationary phase, *Journal of separation science*, 34 (4), 393-401.

Erdemir, S., Malkondu, S. ve Kocyigit, O., 2019, A reversible calix [4] arene armed phenolphthalein based fluorescent probe for the detection of Zn2+ and an application in living cells, *Luminescence*, 34 (1), 106-112.

Ferreira, J. F. ve Bagatin, I. A., 2018, A Cr (VI) selective probe based on a quinoline-amide calix [4] arene, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 44-50.

Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L. ve Micheloni, M., 2012, New fluorescent chemosensors for metal ions in solution, *Coordination Chemistry Reviews*, 256 (1-2), 170-192.

Groenen, L. C., Ruel, B. H., Casnati, A., Timmerman, P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R. ve Reinhoudt, D. N., 1991, syn-1, 2-dialkylated calix [4] arenes: general intermediates in the NaH/DMF tetraalkylation of calix [4] arenes, *Tetrahedron letters*, 32 (23), 2675-2678.

Gunnlaugsson, T., Nieuwenhuyzen, M., Richard, L. ve Thoss, V., 2001, A novel optically based chemosensor for the detection of blood Na+, *Tetrahedron letters*, 42 (28), 4725-4728.

Gunnlaugsson, T., Lee, T. C. ve Parkesh, R., 2004a, Highly selective fluorescent chemosensors for cadmium in water, *Tetrahedron*, 60 (49), 11239-11249.

Gunnlaugsson, T., Leonard, J. P. ve Murray, N. S., 2004b, Highly selective colorimetric naked-eye Cu (II) detection using an azobenzene chemosensor, *Organic letters*, 6 (10), 1557-1560.

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

Gutsche, C. ve Iqbal, M., 2003, p-tert-Butylcalix [4] arene, *Organic Syntheses*, 68, 234-234.

Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H. ve Muthukrishnan, R., 1981, Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol, *Journal of the American Chemical Society*, 103 (13), 3782-3792.

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., Iqbal, M. ve Stewart, D., 1986, Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix [4] arene, *The Journal of Organic Chemistry*, 51 (5), 742-745.

Gutsche, C. D., 1989, Calixarenes H/C, Royal Society of Chemistry.

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

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

Gündüz, T., 1988, İnstrumental analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, p.

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.

Kaur, H., Singh, N., Kaur, N. ve Jang, D. O., 2019, Nano-aggregate-Fe3+ complex based on benzimidazole-modified calix [4] arene for amplified fluorescence detection of ADP in aqueous media, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 284, 193-201.

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

Kim, S. H., Kim, H. J., Yoon, J. ve Kim, J. S., 2007, Fluorescent chemosensors, In: Calixarenes in the Nanoworld, Eds: Springer, p. 311-333.

Lakowicz, J. R., 1994, Probe design and chemical sensing, Springer, p.

Li, Z.-Y., Su, H.-K., Tong, H.-X., Yin, Y., Xiao, T., Sun, X.-Q., Jiang, J. ve Wang, L., 2018, Calix [4] arene containing thiourea and coumarin functionality as highly selective fluorescent and colorimetric chemosensor for fluoride ion, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 200, 307-312.

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.

Nakahara, Y., Furuno, Y., Iwamoto, H., Yajima, S. ve Kimura, K., 2018, A tetraester derivative of fluorescent calix [4] arene bearing a proton-ionizable moiety for highly sensitive extraction-fluorometric determination of sodium ion, *Supramolecular Chemistry*, 30 (8), 697-705.

Nehra, A., Yarramala, D. S., Bandaru, S. ve Pulla Rao, C., 2018, Cyclohexyl-diimine capped lower rim 1, 3-di-derivatized calix [4] arene conjugate as sensor for Al3+ by spectroscopy, microscopy, titration calorimetry and DFT computations, *Supramolecular Chemistry*, 30 (7), 619-626.

Özçeşmeci, İ., 2010, Tetrakis (hidroksietiltia) ftalosiyanin'den Yeni Bileşiklerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Patra, S., Boricha, V. P. ve Paul, P., 2019, Dual-Mode Calixarene-Based Chemosensor: Highly Selective Fluorogenic Detection of Hg^{+2} and Chromogenic Detection of Cu2+ with a Single Ionophore, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019 (2), 199-205.

Quan, J., Nie, G., Xue, H., Luo, L., Zhang, R. ve Li, H., 2018, Macroscopic Chiral Recognition by Calix [4] arene-Based Host–Guest Interactions, *Chemistry–A European Journal*, 24 (58), 15502-15506.

Sahin, O., Erdemir, S., Uyanik, A. ve Yilmaz, M., 2009, Enantioselective hydrolysis of (R/S)-Naproxen methyl ester with sol–gel encapculated lipase in presence of calix [n] arene derivatives, *Applied Catalysis A: General*, 369 (1-2), 36-41.

Sahin, O. ve Yilmaz, M., 2011, Synthesis and fluorescence sensing properties of novel pyrene-armed calix [4] arene derivatives, *Tetrahedron*, 67 (19), 3501-3508.

Sahin, O., Eymur, S., Uyanik, A., Akceylan, E. ve Yilmaz, M., 2018, Chiral calix [4] arenes-bearing prolinamide functionality as organocatalyst for asymmetric direct aldol reactions in water, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 38 (2), 168-179.

Sayin, S. ve Yilmaz, M., 2014, The synthesis of new calix [n] arene quaternary ammonium salts and investigation of their catalytic affinities for three component Mannich-type reactions in water, *RSC Advances*, 4 (5), 2219-2225.

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*.

Sevinç, G. ve Hayvalı, M. D., 2018, Pentaarildipirin bf2 komplekslerinin sentezi ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi.

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.

Stewart, D. R. ve Gutsche, C. D., 1993, The one-step synthesis of p-tert-butylcalix [5] arene, *Organic preparations and procedures international*, 25 (1), 137-139.

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.

Suksai, C. ve Tuntulani, T., 2003, Chromogenic anion sensors, *Chemical society reviews*, 32 (4), 192-202.

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

Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B., Akpinar, M. ve Tabakci, M., 2019, Selective chiral recognition of alanine enantiomers by chiral calix [4] arene coated quartz crystal microbalance sensors, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411 (12), 2675-2685.

Timmerman, P., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., Arduini, A., Grandi, S., Sicuri, A. R., Pochini, A. ve Ungaro, R., 1994, Novel routes for the synthesis of upper rim amino and methoxycarbonyl functionalized calix [4] arenes carrying other types of functional groups, *Synthesis*, 1994 (02), 185-189.

Uttam, B., Kandi, R., Hussain, M. A. ve Rao, C. P., 2018, Fluorescent lower rim 1, 3-dibenzooxadiazole conjugate of calix [4] arene in selective sensing of fluoride in solution and in biological cells using confocal microscopy, *The Journal of Organic Chemistry*, 83 (19), 11850-11859.

Uyanik, A., Sen, N. ve Yilmaz, M., 2011, Improvement of catalytic activity of lipase from Candida rugosa via sol–gel encapsulation in the presence of calix (aza) crown, *Bioresource technology*, 102 (6), 4313-4318.

Valeur, B. ve Leray, I., 2000, Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coordination Chemistry Reviews*, 205 (1), 3-40.

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.

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.

Xu, Z., Kim, S., Kim, H. N., Han, S. J., Lee, C., Kim, J. S., Qian, X. ve Yoon, J., 2007, A naphthalimide–calixarene as a two-faced and highly selective fluorescent chemosensor for Cu2+ or F−, *Tetrahedron letters*, 48 (52), 9151-9154.

Zhang, W., Zhang, Y., Zhang, Y., Lan, C., Miao, Y., Deng, Z., Ba, X., Zhao, W. ve Zhang, S., 2019, Tetra-proline modified calix [4] arene bonded silica gel: A novel stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography, *Talanta*, 193, 56-63.

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 : Muhammet Emeci
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Seydişehir 1975
Telefon : 05544464353
Faks :
e-mail : tyrker33@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Seydişehir Lisesi,Seydişehir,Konya	1993
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü,Konya	2002
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Konya	2019
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2005-	Eti Alüminyum A.Ş Genel Müdürlüğü/İşletme	Laboratuvar Amiri

UZMANLIK ALANI : Kimyager

YABANCI DİLLER : İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR