



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOTİYAZOL VE NAFTİL GRUPLARI TAŞIYAN KALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE METAL İYONLARI İLE ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Osamah S. M. MAJEED

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2020

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BENZOTİYAZOL VE NAFTİL GRUPLARI TAŞIYAN KALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE METAL İYONLARI İLE ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Osamah S. M. MAJEED

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

2020, 66 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

Kaliksarenler, fonksiyonlardırılması kolay ve çok fazla olan, anyon, katyon ve nötral türlerle kompleks yapabilme (konuk-konak kompleksleşme), farklı büyüklükte molekül boşluğuna sahip olması gibi bir çok avantajı olan ve literatürde oldukça ilgi gören bileşiklerdir. Bu çalışmada da kaliks[4]aren bileşikleri, Schiff bazı ile türevlendilerek yeni supramoleküler bileşikler sentezlendi ve bazı metal iyonları ile etkileşimleri spektrofotometrik olarak incelendi.

Bu amaçla 2-aminobenzotiyofenol (**1**) ve *p*-hidroksibenzaldehit (**2**) bileşiği etkileştirilerek benzotiyazol bileşiği (**3**) elde edildi. Bu bileşik trifloroasetikasit ve hekzametilentetraamin ile etkileştirilip aldehit türevli benzotiyazol bileşiği (**4**) elde edildi. *p-ter*-bütilfenol kullanılarak *p-ter*-bütilkaliks[4]aren sentezlendikten sonra, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**5**), metilbromasetat ile K_2CO_3 varlığında kuru aseton içerisinde etkileştirilerek diester türevine (**6**) dönüştürüldü. Diester türevli kaliks[4]aren bileşiği tris(2-aminoetil)amin bileşiği ile etkileştirilerek amit türevi (**7**) elde edildi. Amit türevli kaliks[4]aren (**7**) aldehit grubu taşıyan benzotiyazol (**4**) ve 2-hidroksinaftaldehit ile etkileştirilerek **8** ve **9** numaralı bileşikler elde edildi. Sentezlenen bileşiklerinin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ^{1}H NMR) ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerin bazı metal katyonlarına karşı floresans özellikleri UV-Vis. ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak incelendi. Sonuç olarak **8** numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonu ile **9** numaralı bileşiğin ise Al^{+3} iyonu ile etkileşim gösterdiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Kaliks[4]aren, floresans, benzotiyazol, Schiff baz

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF CALIX[4]ARENE DERIVATIVES CARRYING BENZOTHIAZOLE AND NAPHTHYL GROUPS AND INVESTIGATION OF ITS INTERACTIONS WITH METAL IONS

Osamah S. M. MAJEED

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

2020, 66 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

Calixarenes are also very interesting compounds in the literature which are easy to function and have many advantages such as complexity (guest-host complexation) and having different sized molecular cavities in anion, cation and neutral environments.

In this study, calix[4]arene compounds will be synthesized with Schiff base and new supramolecular compounds were synthesized and their interaction with some metal ions was examined spectrophotometrically.

For this purpose, by reacting the 2-aminobenzothiophenol (**1**) and *p*-hydroxybenzaldehyde compound (**2**), the benzothiazole compound (**3**) was obtained. This compound was reacted with trifluoroacetic acid and hexamethylenetetraamine to give the aldehyde-derived benzothiazole (**4**). *p-tert*-butyl calix[4]arene is synthesized using *p-tert*-butyl phenol, then p-tert-butylcalix[4]arene (**5**) was converted to diester derivative (**6**) in the presence of methylbromoacetate and K_2CO_3 in dry acetone. The diester-derived calix[4]arene compound will be reacted with the tris (2-aminoethyl) amine compound to give the amide derivative (**7**). Amide-derived calix[4]arene (**7**) was reacted with aldehyde derivatives of benzothiazole (**4**) and 2-hydroxynaphthaldehyde to give compounds **8** and **9**. The structures of the synthesized compounds were elucidated by spectroscopic techniques (FTIR, ^{1}H NMR). The fluorescence properties of these compounds against some metal cations were examined using UV-Vis. and fluorescence spectroscopic techniques. As a result, it was found that compound **8** interacts with Zn^{+2} ion and compound **9** with Al^{+3} ion.

Keywords: Calix[4]arene, fluorescence, benzothiazol, Schiff base

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 altyapısını 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.

Çalışmalarımda katkılarından dolayı; Prof. Dr. Serkan ERDEMİR, Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN, Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN hocalarıma ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Ahmet ÖZDEMİR, Sema BOZKURT, Sevim TURHAN, Funda G. HOLMQUIST'e teşekkür ederim.

Bu tezi anneme, babama ve nişanlıma ithaf ediyorum.

Osamah S. M. MAJEED

KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 1
1.1.1 Kaliksarenlerin tarihçesi 2
1.1.2. Kaliksarenlerin sentezi 3
1.1.3. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi 6
1.1.4. Kaliksarenlerin konformasyonları 7
1.1.4. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması 8
1.1.5. Kaliksarenlerin kullanım alanları 13
1.2. Floresans 19
1.2.2. Moleküler sensör 21
1.2.3. Floresans sensörler 22

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **27**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **34**

3.1. Enstrümental Teknikler 34
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon 34
3.2.1.4-(2-Benzotiyazol)fenol (3) sentezi 36
3.2.2. 5-(2-Benzotiyazol)-2-hidroksibenzaldehit (4) sentezi 36
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (5) sentezi 37
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (6) sentezi 38
3.2.5. 7 numaralı bileşiğin sentezi 38
3.2.6. 8 numaralı bileşiğin sentezi 39
3.2.7. 9 numaralı bileşiğin sentezi 40

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **41**

4.2. Spektroskopik Ölçümler 50
4.2.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması 50
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması 50
4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri 50
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler 53
4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini 57

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 61

5.1. Sonuçlar 61
5.2. Öneriler 61

KAYNAKLAR 62

ÖZGEÇMİŞ 66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

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

Simgeler

δ Kimyasal kayma degeri
mL Mililitre
nm Nanometre
λ Lamda

1. GİRİŞ

Çevresel, kimyasal ve biyolojik alanlar için molekül ve iyon seçiciliği konusu literatürde çok ilgi görmektedir. Birçok ağır metal katyonları; toksite özelliklerinden dolayı çevre kirliliği oluşturmakta ve canlılarda, DNA'ya kalıcı hasar vererek hücrelerin kontrolsüz çalışmasına sebep olmaktadır. Son zamanlarda bu sorunların ortadan kaldırılmasına yönelik birçok bilim adamı yeni teknikler ve farklı prosedürler geliştirerek toksik özellikler gösteren maddelerin uzaklaştırılmasında birçok olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

Son zamanlarda ağır metal iyonlarının kalitatif ve kantitatif analizlerin olan ilgi hızlı bir şekilde artmaktadır. Canlılar üzerinde bazı ağır metaller çok toksik olduğu için bu metallerin hassas şekilde tespit edilmesi ve bertaraf edilmesi için birçok çalışma yapılmış ve kimyasal sensörler için hedef halini almıştır (Quiroga-Campano ve ark., 2014). Cıva, kurşun, kadmiyum ve krom metal iyonları, çevre kirliliği olarak rapor edilmiştir. Çünkü bu metaller eser miktarda olsa bile canlı metabolizmasında toksik özellik göstermektedir. Bu nedenle bu metalleri izlemek, tayin etmek ve gidermek çok önemlidir (Muthivhi ve ark., 2018).

Son yıllarda geçiş metali katyonlarının algılanmasında floresans ve UV-vis kemosensörlerin geliştirilmesi giderek daha çok ilgi görmektedir. Floresans tekniklerle çok düşük konsantrasyonlardaki metal iyonları algılanabilir ve görüntülenebilir, böylece bu yüksek hassasiyet ve seçicilikle gerçek zamanlı olarak izleme olanağını düşük maliyetle sağlayan yöntemler haline gelmişlerdir (Wang ve ark., 2013).

Kaliksarenler, fonksiyonlardırılması kolay ve çok fazla olan, anyon ve katyon veya nötral türlerle kompleks yapabilme (konuk-konak kompleksleşme), farklı büyüklükte molekül boşluğuna sahip olması gibi bir çok avantajı olmasında dolayı, literatürde çok ilgi görmüş ve birçok amaç için kullanılmıştır. Bu çalışmada da kaliks[4]aren bileşikleri, Schiff bazı ile türevlerine dönüştürlerek yeni supramoleküler bileşikler sentezlendi ve bazı metal iyonları ile etkileşimleri spektrofotometrik olarak incelendi.

1.1. Kaliksarenler

Kaliksarenler çok uzun yıllardır literatürde yer almaktadır. Öyleki geçen süre içinde kaliksarenler ile ilgili çalışmalar çok hızlı bir şekilde artmış ve gelişmiştir. Kaliksarenler ilk kez 1989 yılında Gutshe tarafından ilan edilmesine rağmen, kökeni

daha eskilere dayanmaktatır. Kaliksarenler kökeni fenol-formaldehit kimyasına dayanır. Fenol-formaldehitle yapılan ilk çalışmalar, 1872 yılında Alman kimyagerler Adolph ve Baeyer tarafından yapılmıştır. Sulu formaldehitle fenolün ısı ortamında etkileştirilmesiyle kristal olmayan bir reçine yapısı elde etmişlerdir. Ancak o günlerde spektroskopik yöntemler yetersiz kaldığı için uzun süre bu yapı tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu sebepten dolayı bu ürün ticari olarak kullanılamamıştır. 1905-1909 yıllarında Leo Hendrick Baekeland, fenol-formaldehit reaksiyonu ile ticari öneme sahip olan "*bakalit"* olarak bilinen plastiği elde etmiştir (Baekeland, 1908).

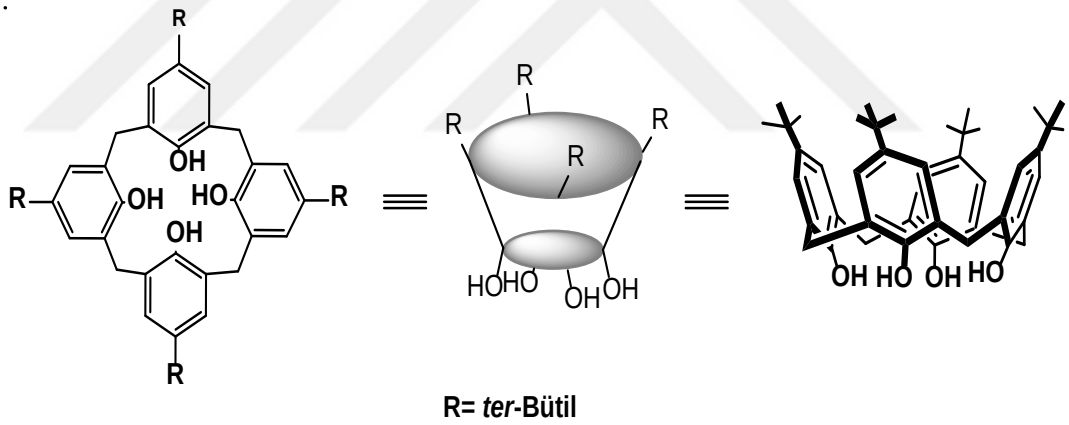
1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi

Kaliksarenler *p*-sübstitüe fenollerin formaldehit ile reaksiyonundan oluşan siklik polifenollerdir ve ilk kez 1872 yılında Von Bayer tarafından çalışılmıştır. Von Bayer formaldehitin, asit varlığında fenol ile reaksiyona girmesiyle diğer aldehitler gibi reçineler ürettiğini bildirmiştir. Analiz etmek için yeterince saf malzeme bulunamadığı için bu çalışma büyük ölçüde unutulmuştur. Ardından, 1900'lerde Belçikalı bir kimyager olan Leo Baekeland da fenol-formaldehit kimyası üzerine çalışmaya başlamıştır. Bu durum, ilk sentetik plastik olan Bakalit'in devrimsel keşfine yol açtmıştır. 1940'larda ise Zinke ve arkadaşları çapraz bağlanmış polimerlerin oluşumunu azaltmak ve doğrusal polimerler üretmek için p-sübstitüe fenollerin formaldehit ile reaksiyonunu araştırmışlardır. 1944'te Zinke ve arkadaşları, siklik kondensasyon ürünlerinin p-sübstitüe fenollerden ve formaldehitten sodyum hidroksit ile oluşturulabileceğini ve bu reaksiyondan elde edilen ürünleri siklik tetramerik yapılar olarak önermişlerdir. Bu fikir, 1940 yılında Niederl ve Vogel tarafından yapılan, aldehitlerin ve fenollerin asit katalizörlü reaksiyonlarına siklik tetramerik yapılar belirten çalışmalara dayanmaktadır. Daha sonra, Zinke ve arkadaşları, çeşitli p-sübstitüe fenollerden bir siklik tetramer sentezlemişlerdir. 1955'te Avustralyalı kimyager John Cornforth çalıştığı tüberkül bakterisinin büyümesini engelleyebilecek bileşiklerin bazılarının Zinke'nin siklik tetramerler ile ilgili olduğu görülmüştür. Cornfort'un çalışmaları Zinke'nin siklik ürünlerin bir karışımını ürettiğini ve dolayısıyla sentez yönteminin iyi olmadığını göstermiştir. Gutsche ise 1970'lerde Zinke'nin siklik tetramerlerinin biyoorganik kimya alanında ve özellikle enzim mimik olabilecekleri düşüncesi üzerine bu konuyla ilgilenmiştir. Taç eterler gibi diğer benzer maddelere kıyasla, siklik tetramerler, halka benzeri yapılardan daha çok sepete benzemelerinden

dolayı ilgi çekici olmuştur. Diğer taraftan siklodekstrinler kalikserenlerin doğal analogları olması sebebiyle ayrıntılı olarak incelenmişlerdir. Gutsche ve grubu, Cornforth'un öne sürdüğü Zinke'nin siklik tetramerleri sentezleme prosedürünün bir ürün karışımı oluşturduğunu ve reaksiyonlardan tetramerlerle birlikte hem oktamer, hemde siklik heksamer oluştuğunu bildirmişlerdir. Daha sonra reaksiyon şartlarında yapılan bazı değişiklikler ile bu farklı ürünlerin izolasyonu sağlanmıştır (Taylor, 2012).

1.1.2. Kaliksarenlerin sentezi

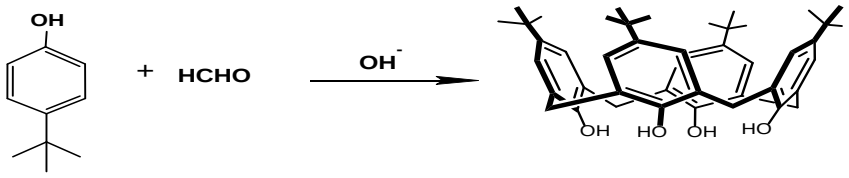
Kaliks[4]arenin (Şekil 1.1) sentezi için en bilinen prosedürlerden biri, ilk olarak Zinke tarafından tarif edilen bir yöntemde *p-ter*-bütilfenol kullanılmasıdır. Bu prosedür Cornforth tarafından değiştirilmiş ve Gutsche ve Biali tarafından daha da optimize edilmiştir. Buna göre *p-ter*-bütilkaliks[4]aren aşağıdaki prosedüre göre sentezlenmektedir.



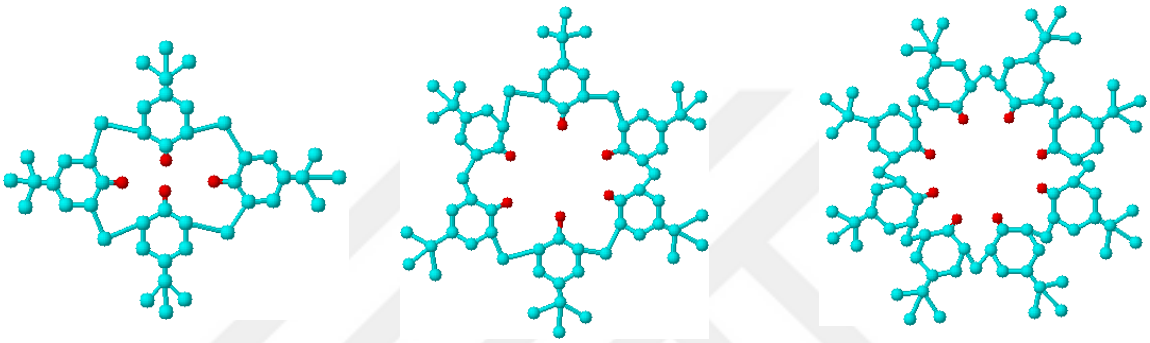
Şekil 1.1. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı çizimleri

Formaldehit ve sodyum hidroksit, *p-ter*-bütilfenole ilave edilir ve karışım, mekanik karıştırmayla hızlı bir şekilde 120°C'ye kadar ısıtılır. Yaklaşık 30 dakika sonra, karışım katı sarı-yeşil bir köpüğe dönüşür. Difenil eter eklenir, kolayca karıştırılan heterojen bir karışım oluşturmak için köpük yeterince giderilinceye kadar karıştırılır. 180°C'ye ısıtılarak, su uzaklaştırılır. Bunu, geri akıştaki difenil eterde 4 saat süreyle ısıtılır. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, kahverengi çözeltiye etil asetat eklenir ve 1 saat daha karıştırılır. Filtre edilen ürün, etilasetat ve asetik asit ile yıkanır,

ilave saflaştırmaya ihtiyaç duyulmaksızın %74 verimle *p-ter*-butilkaliks[4]aren elde edilir (Van Laeren, 2013) (Şekil 1.2, Şekil 1.3).



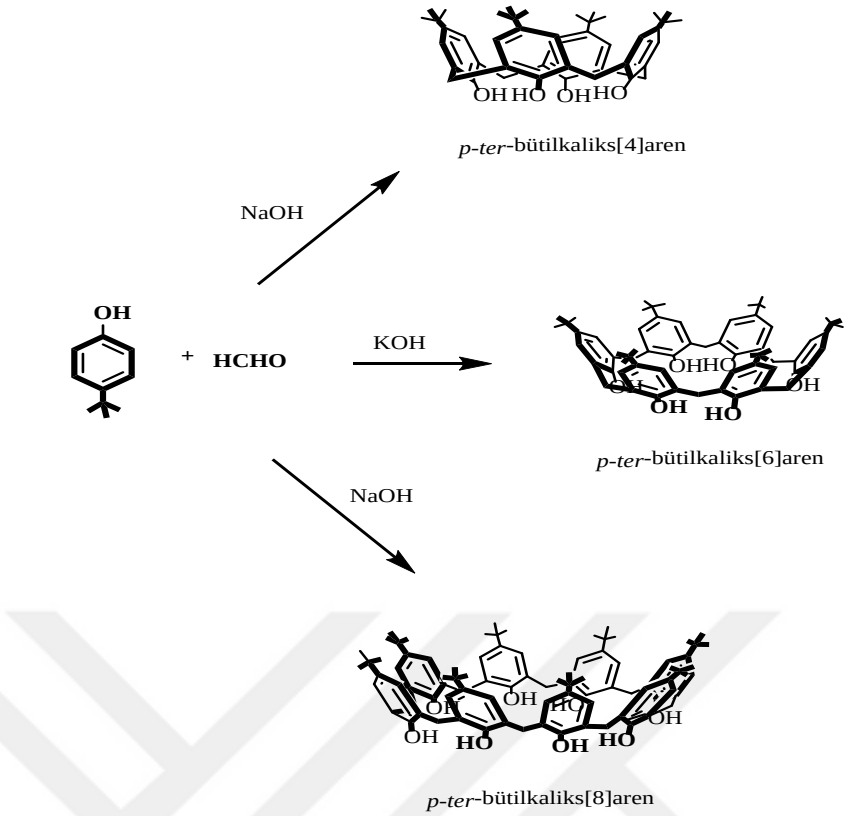
Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentez reaksiyonu



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

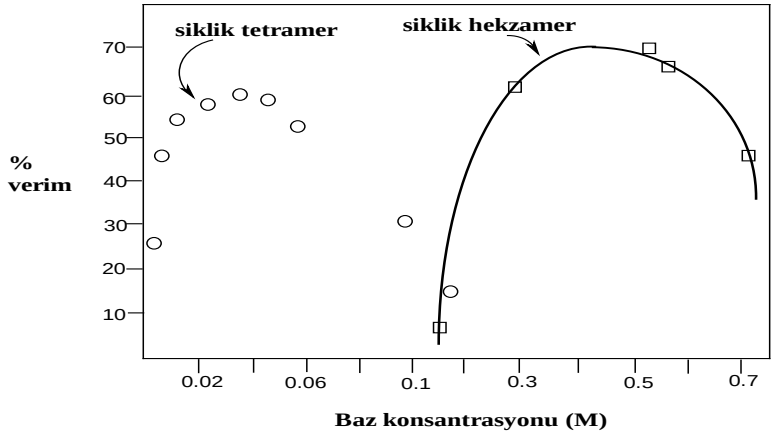
Kaliksarenlerin sentezine etki eden faktörler;

- Kaliksarenlerin oluşumunda apolar özellikte difenil eter ve ksilen gibi çözücüler uygundur.
- Hekzamer ve oktamer sentezi için daha ılıman şartlar gerekirken, tetramer eldesi için yüksek sıcaklık şartları gerekir.
- Bazın seçimi ve konsantrasyonu, sentezi istenilen kaliks[n]arenin veriminde çok önemli bir değişkendir. Kaliks[4]arenin verimi, 0.03 ile 0.04 eşdeğerde baz arasında olduğunda optimum düzeydedir. 0.03 eşdeğerden az olduğunda, verim azalır ve 0.04 eşdeğerde, kaliks[6]aren daha seçici olarak oluşturulur. Bazla ilişkili katyon, ayrıca reaksiyon üzerinde küçük ama önemli bir etkiye sahiptir. Öyle ki kaliks[4]arenin sentezi için sodyum hidroksit tercih edilir (Şekil 1.4, Şekil 1.5).
- Kaliks[4,8]aren için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar kullanılırken, kaliks[6]aren için büyük çaplı (KOH, RbOH, CsOH) katyonlar kullanılmalıdır.



Şekil 1.4. Kaliks[n]arenlerin sentezi

Halkalı tetramerin oksijen atomları arasındaki mesafe 0.8 A^o, halkalı hekzamerin 2.0-2.9 A^o ve halkalı oktamerin ise 4.5 A^o dur. Çizelge 1.1'de RbOH kullanıldığında siklik hekzamer veriminin en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Bu durum "*template etki"* ile açıklanmaktadır. Yani katyon çapının kaliks[6]arenin boşluk çapına yakın olması nedeniyle verim yüksektir.



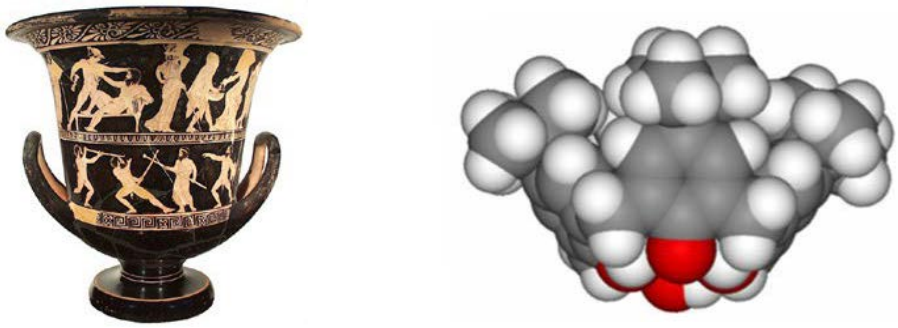
Şekil 1.5. Baz konsantrasyonunun *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin oluşumunda etkisi

Çizelge 1.1 Kullanılan bazın kaliksaren verimi üzerine etkisi

Alkali hidroksit	Katyon çapı (^{o}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

1.1.3. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi

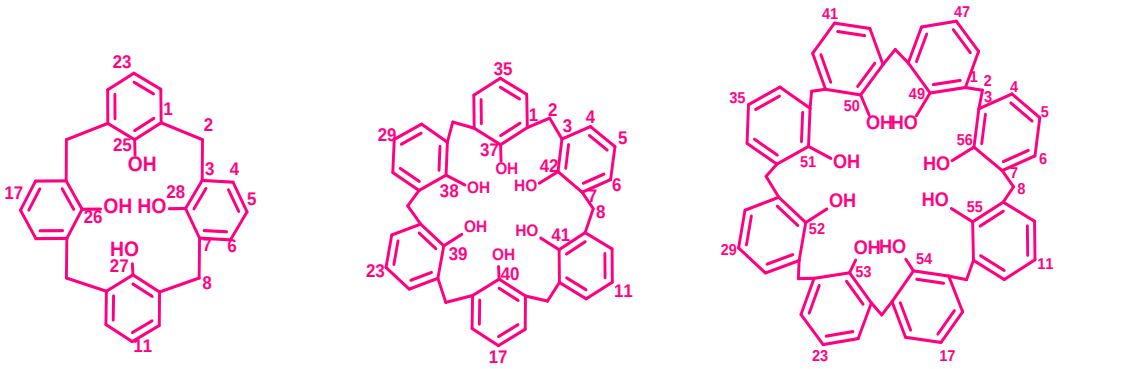
Kaliksarene yıllarca farklı isimler verilmiş, fakat dünya çapındaki araştırmacılar tarafından bu bileşik sınıfını tanımlamak için kabul gören isim "kaliksaren" olmuştur. Gutsche 1975'te, siklik tetramerlere, genel olarak benimsenmiş olan kase ve koni konformasyonu sebebiyle bir kaliks krateri adı verilen Yunan vazo şeklini andırdığı için 'kaliksaren' adını vermiştir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü

1979'da Andreetti ve arkadaşları bu konformasyonun kristalografik olarak onaylandığını doğruladılar. Yaygın olarak kabul edilen kısaltma, p-R-kaliks[n]arendir; buradaki R, fenolün OH grubuna göre para köşesinde bağlı olan gruptur ve n, fenolik birimlerin sayısıdır. Kaliks ve aren kelimelerinin arasına [n] yerlestirilir. Herhangi bir

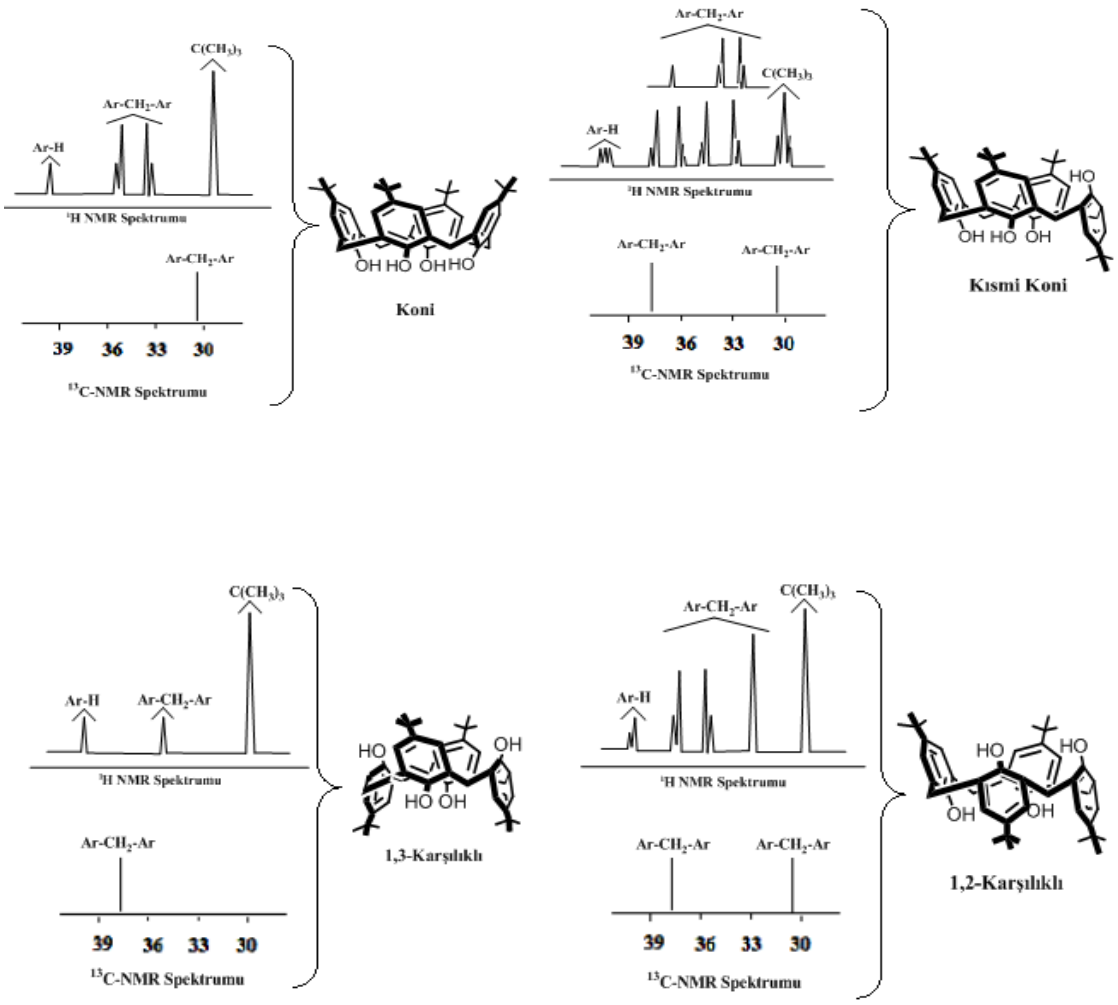
para sübstitüenti, kaliks[n]arene bir ön ek olarak ilave edilir. Örneğin siklik oktamer, *p-ter*-butilkaliks[8]aren olarak adlandırılır (Şekil 1.7)(Clark, 2007).



Şekil 1.7. Kaliks[n]arenlerin numaralandırılması

1.1.4. Kaliksarenlerin konformasyonları

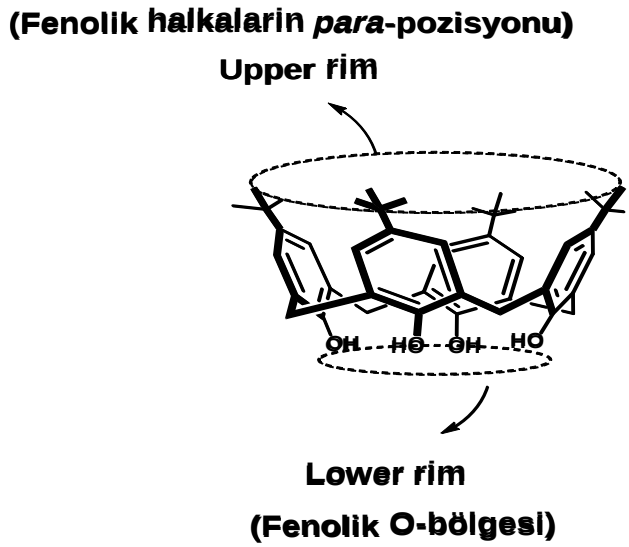
Shinkai ve diğerleri, kaliksaren adının ancak molekülün fenolik oksijen bölgesinden ve aromatik halkanın para köşesinden fonksiyonlandırılmadığı durumlarda doğru olduğunu öne sürdüler. Fonksiyonlandırıldığı zaman vazo şeklindeki konformasyonu genellikle çeşitli muhtemel konforformerler vermek üzere bozulur. Örneğin, O-alkil sübstitüentleri sadece iyi bilinen koni konformasyonunu sağlamakla kalmaz, aynı zamanda kısmi koni, 1,2-alternatif ve 1,3-altenatif formlarını oluşturur. Reaksiyon koşullarının, kaliksaren stereokimyası üzerinde önemli etkileri olduğu da öne sürülmüştür. Baz miktarı ve alkali metal katyonu (örneğin potasyum karbonat veya sezyum karbonat seçimi), kaliksaren ürününün konformasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Potasyum karbonat, sezyum karbonattan daha zayıf bir bazdır ve Cs^+ katyonu aynı zamanda koni konformerinin dengelenmesini sağlayan kaliksaren halkası ile $Cs^+ \cdots \pi$ etkileşimlerine de girebilir. Stereokimya ayrıca reaksiyon durumuna, çözücüye ve sıcaklığa da bağlıdır (Qureshi, 2009). Kaliks[4]arenin farklı konformasyonlarına ait ^1H NMR spektrumlarının bir parçası Şekil 1.8'de verilmiştir (Gutsche, 2008).



Şekil 1.8. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve ^{1}H-NMR spektrumları

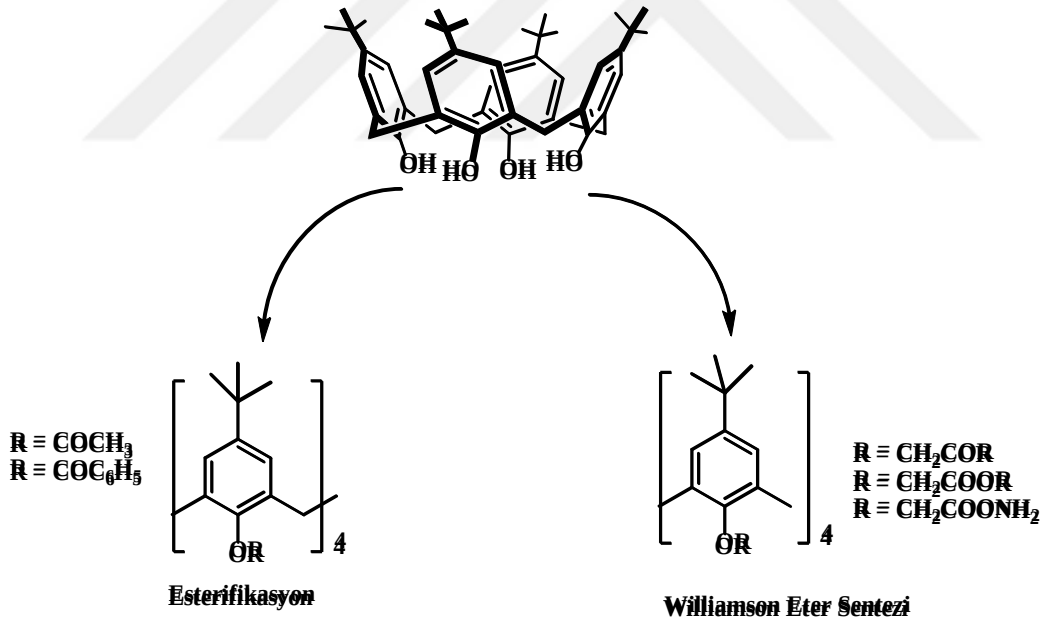
1.1.4. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenin popüler sübstratlar olmasının ana nedenlerinden biri, sentetik olarak değiştirilebilmelerinin kolaylığıdır. Fonksiyonlandırma bölgeleri Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Fenolik oksijen gruplarından esterler ve eterler gibi yeni gruplar bağlanabilir. Aromatik halkaların para pozisyonu bölgesinden, halojenasyon, nitrasyon ve sülfonasyon gibi sayısız yöntemle fonksiyonlandırılabilir. Bu çok yönlülük, araştırmacıların potansiyel uygulamalarının birçoğu için gerekli olan, kaliksaren substrat etkileşiminde çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri sağlayabildiği anlamına gelmektedir. Kaliksarenler, fenolik –OH gruplarının (lower rim) bulunduğu bölgeden ve fenolik birimlerin para pozisyonundan (upper rim) (Şekil 1.9) kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirler.



Şekil 1.9. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

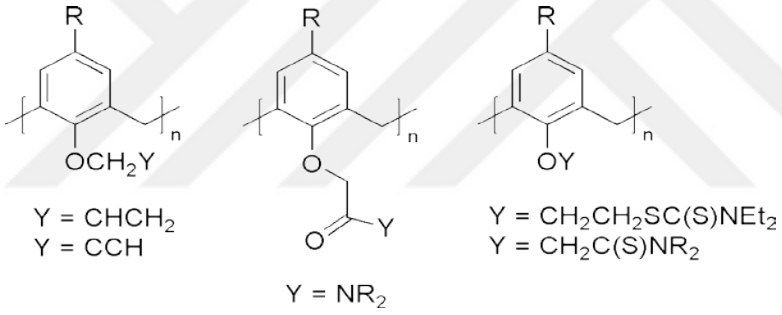
1.1.4.1. Fenolik -OH pozisyonundan fonksiyonlandırılması



Şekil 1.10. Kaliksarenlerin fenolik -OH pozisyonundan fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler fenolik –OH pozisyonundan da kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirler (Şekil 1.10). Örneğin kaliksarenin eter ve ester türevli ürünleri reaksiyon şartları iyi ayarlanırsa mono fonksiyonlu, 1,2 ve 1,3-di, tri ve tetra fonksiyonlu olmak üzere yüksek verimle elde edilirler (Şekil 1.10 ve Şekil 1.11). Kaliks[4]arenin ilginç bir özelliği, metil

ve etil gibi küçük alkil gruplarının halkadan geçebilmesi ve dolayısıyla konformasyonel olarak hareketli olmalarıdır. Hidroksil gruplarının ve çözücünün deprotonasyonu için kullanılan baz, üründeki konformerlerin dağılımı için önemlidir ve dikkatli koşullar altında dört konformerin tümü izole edilebilir. Propil ve butil gibi büyük alkil grupları koni biçimindeki boşluklardan geçemeyecek kadar hacimlidir. Standart prosedür, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren için, DMF'de NaH kullanılması veya DMF/HF karışımında, etilden daha büyük gruplar kullanıldığında koni biçimindeki ürünleri verir. Katyonun Cs^+ olarak değiştirilmesi, DMF'de Cs_2CO_3 kullanımı, daha büyük Cs^+ çapından dolayı *p*-sübstitüe kaliks[4]arenler için 1,3-alternatif konformasyona seçicilik ile sonuçlanır. Kullanılan çözücü polaritesi, koni konformasyonunun yüzdesiyle birlikte konformer dağılımı üzerinde etkiye sahiptir. Alkilleyici maddenin reaktivitesi, bazın gücü ve katyonu, p-sübstitüentin kütlesi, sıcaklık ve çözücünün tümü ürünün konformasyonel dağılımını etkileyen faktörlerdir.



Şekil 1.11. Fonksiyonlandırılmış bazı kaliksarenler

Ayrıca kaliks[4]arenin hidroksil grupları reaksiyon koşullarına bağlı olarak mono-, di- ve trieterler verecek şekilde seçici olarak fonksiyonlandırılabilir. Monoeterler, toluen içinde NaH kullanılarak doğrudan alkilasyon yoluyla hazırlanabilirler; çünkü polar olmayan çözücüler, fenoksit anyonlarını, iyon çiftlerinin oluşturulmasıyla deaktive eder ve dianyonlar, monoanyonlardan vb. oluşturmaktan daha zordur. Alternatif olarak, $Ba(OH)_2$'nin DMF'de kullanılması, fenoksit iyonlarının Ba^{+2} ile kompleksleşmesiyle monoeterleri verir. Üçüncü bir yöntem ise 3 mol Me_3SiI eşdeğeri kullanılarak mono eter sentezini içerir. 1,3-Sübstitüsyonlu dieterler, mükemmel verimlerle asetonda zayıf baz K_2CO_3 kullanılarak kolayca sentezlenebilir. Bununla birlikte, 1,2-pozisyonda dieterlerin sentezlenmesi, ilgili 1,3-dieterlerden daha zordur, ancak yine de $CHCl_3$'te $TiBr_4$ kullanılarak seçici olarak hazırlanabilirler. Son olarak,

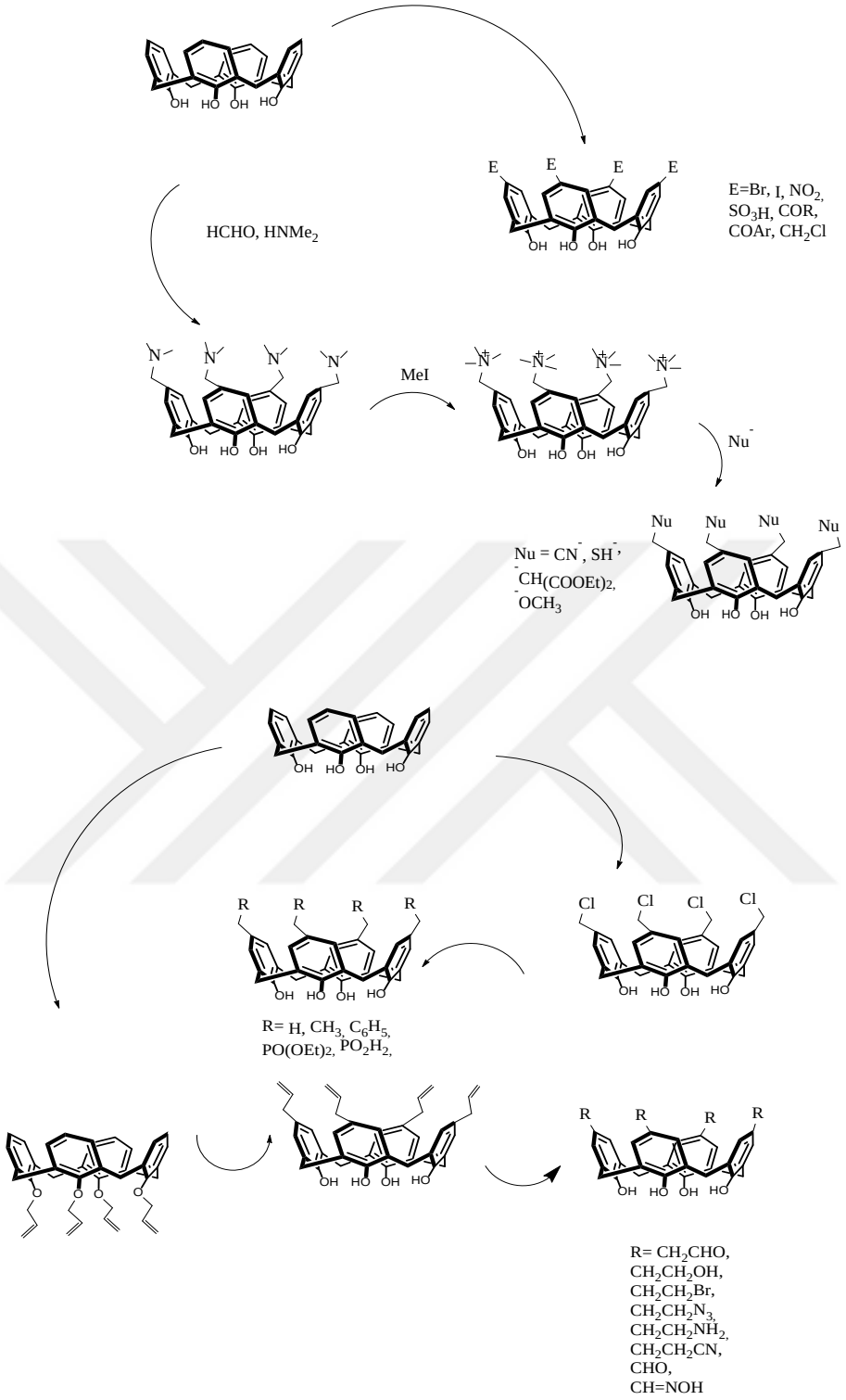
trieterler DMF içerisinde Me_2SO_4 ve $BaO.Ba(OH)_2$ kullanılarak metilasyon yoluyla orta verimde hazırlanabilir. *p-ter*-bütilkaliks[6]aren, 1,3,5-metillenmiş bir ürün verecek şekilde K_2CO_3 ve metil-p-toluensülfonat kullanılarak seçici olarak metillenebilir. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren, 1,3,5,7-benzillenmiş bir ürün verecek şekilde THF/DMF'de K_2CO_3 ve benzilbromür kullanılarak seçici olarak fonksiyonlandırılabilir (Clark, 2007)

1.1.4.2. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenol birimlerinin para köşesine bağlı olan *ter*-bütil gruplarının susuz $AlCl_3$/toluen ortamında giderilmesiyle (dealkilasyonu), *p*-pozisyonuna (upper rim) farklı fonksiyonel grupların bağlanması mümkün olur (Şekil 1.12). Ya da, O-alkilli, O-açilli kaliksaren türevlerini *ter*-bütil gruplarının spesifik olarak giderilmesiyle para pozisyonundan seçimli olarak fonksiyonlandırılabilirler (Sharma ve ark., 1997).

Ayrıca *p*-pozisyonunda (upper rim) iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunduran kaliksarenlerin sentezi için bazı metotlar geliştirilmiştir (Gutsche, 1995) (Gutsche ve Nam, 1988; Gutsche ve ark., 1990). Önerilen bir metotta, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaterneramonyum yapısının oluşturulması ve nükleofil ile *p-ter*-tetrakis(siyanometil)kaliksarenin reaksiyonudur. 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 sulfolama (Morzherin ve ark., 1993), klor metilleme (Iwamoto ve ark., 1993), açilleme (Gutsche ve Lin, 1986), formilleme (Arduino ve ark., 1991) ve aminometilleme (Alam ve ark., 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları diğer fonksiyolandırma metotlarıdır.

Bir diğer türevlendirme metodu ise *p*-Claisen çevrilmesidir. Bu metotla kaliks[4]arenin allil eterlerini, fenolik oksijenden *p*-pozisyonlarına transferinin gerçekleştiği bir metottur (Gutsche ve Bauer, 1985). *p*-Klormetilasyon metodu ise sadece belirli pozisyonlar için kontrollü kısmi substitüsyon için uygundur (Şekil 1.12).



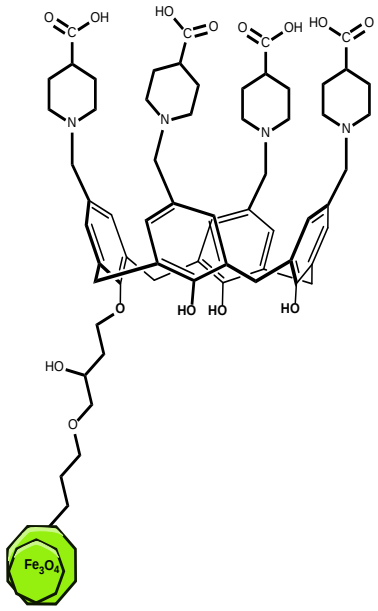
Şekil.1.12. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

1.1.5. Kaliksarenlerin kullanım alanları

Kaliksarenler; molekül veya iyon taşıyıcı olarak, enantiyomerlerin tanınmasında, kromotografide kolon dolgu maddesi olarak, katalizör olarak, sensör olarak kullanılmaktadırlar.

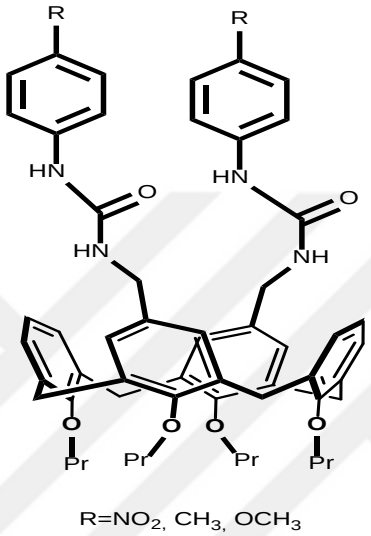
1.1.5.1. Kaliksarenlerin molekül / iyon taşıyıcı olarak kullanımı

Bhatti ve ark. kaliks[4]arenin izonipekotik asit ile Mannich reaksiyonu sonunda elde ettikleri bileşiği Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları ile etkileştirerek karboksilik asit türevli kaliks[4]aren manyetik nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Bu bileşiği FTIR ve transmisyon elektron mikroskobu ile karakterize ettikten sonra azo boyalarının (Evans Blue ve Chicago Sky Blue 6 B) giderilmesi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır. pH, konsantrasyon, sıcaklık ve zamanın etkileri gibi adsorpsiyon parametrelerini optimize etmişlerdir. Sonuçlar, 15 dakika içinde adsorpsiyon dengesinin elde edildiğini ve pH 2.5'te her iki boya için maksimum %adsorpsiyonun %95 olarak hesaplandığını göstermiştir. Manyetik olarak geri alınabilen kaliks[4]arenin, azo boyalarının sulu çözeltiden giderilmesi için iyi bir adsorban olduğu sonucuna varmışlardır (Şekil 1.13) (Bhatti ve ark., 2017).



Şekil 1.13. Azo boyalar için kullanılan kaliksaren türevi

Řezanková ve ark. koni konformasyonunda kaliks[4]arenine türevli yeni bir anyon reseptörü sentezlemişledir. Bunun için dialdoksim türevli kaliksaren bileşiğini $Zn/TiCl_4$ ile indirgedikten sonra, aril izosiyanatlarla etkileştirerek kaliks[4]aren türevini elde etmişlerdir. ^1H NMR titrasyon deneylerinden arilüre fonksiyonel grupları bulunduran bileşiğin çok güçlü anyon ($H_2PO_4^-$, AcO^-, BzO^-) reseptör özellikte olduğu sonucuna varmışlardır (Řezanková ve ark., 2017) (Şekil 1.14).

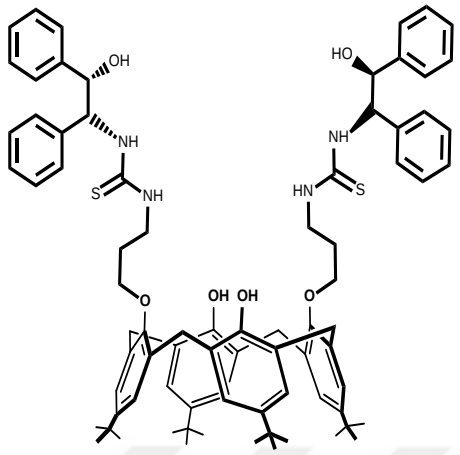


Şekil 1.14. Arilüre türevli kaliks[4]arenler

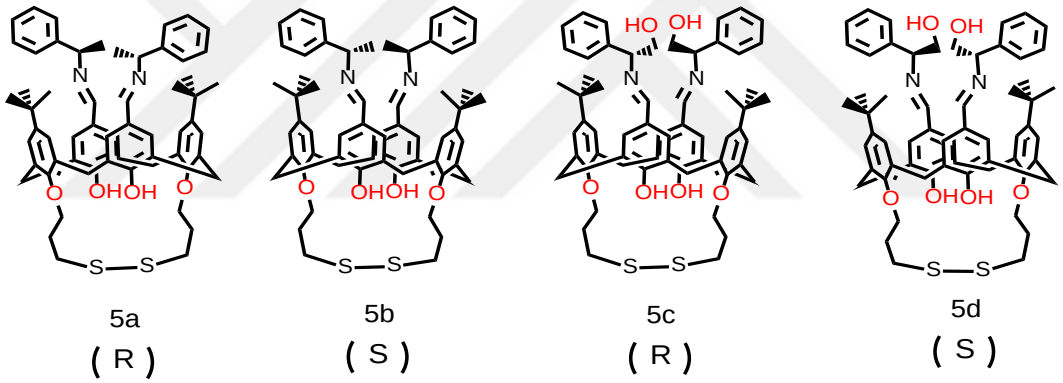
1.1.5.2. Kaliksarenlerin kiral tanınma çalışmalarında kullanımı

Amino asit ve karboksilik asit bileşiklerinin enantiyomerik tanınma çalışması önemlidir. Çünkü bu bileşikler biyolojik moleküllerin temel yapı taşlarıdır. Enantiyomerik tanıma ve bu bileşiklerin ayrılması, supramoleküler kimyanın temel konuları arasındadır. Çünkü bunlar biyolojik moleküllerin temel yapı taşlarıdır ve birçoğunun güçlü biyolojik etkinliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bozkurt ve ark. yeni kiral kaliks[4]aren tiyoüre türevlerinin sentezlemişler ve kiral reseptörlerin enantioseçimlilik özelliklerini UV-Vis spektroskopisi kullanarak incelenmişlerdir. Bütün kiral kaliks[4]aren türevleri, hidroksi izovalerik asit (HIVA), mandelik asit (MA), 2-kloromandelik asit (2-ClMA) ve N-Boc-alanin (NBocAl) enantiyomerlerine karşı kiral tanıma göstermişlerdir. Kiral bir reseptör olarak, kaliks[4]aren 2-hidroksi-1,2 difenil eter tiyoüre türevinin, 25°C'de 2-kloromandelik asit (KR / KS = 2.80'e kadar)

için iyi bir enantiyomerik ayırma kabiliyetine sahip olduğunu bildirmişlerdir (Bozkurt ve ark., 2016) (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Tiyoüre türevli kiral kaliks[4]aren bileşiği

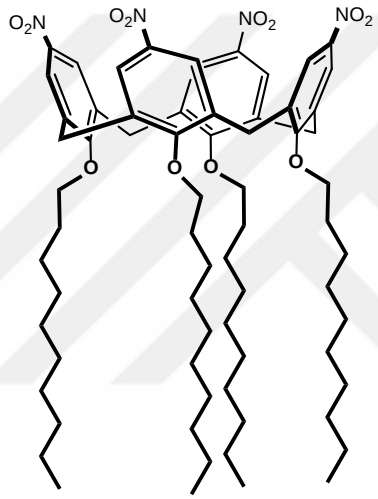


Şekil 1.16. (R)-1-feniletilamin, (S)-1-feniletilamin, (R)-2-fenilglisinol ve (S)-2-fenilglisinol grupları taşıyan yeni kiral kaliks[4]aren türevleri

Temel ve ark. (R)-1-feniletilamin, (S)-1-feniletilamin, (R)-2-fenilglisinol ve (S)-2-fenilglisinol grupları içeren yeni kiral kaliks[4]aren türevlerini sentezlemişlerdir. Bu bileşik ile alanin, fenilalanin, serin ve triptofan gibi bazı α-amino asit türevlerinin enantiyomerleri için kuvartz kristal mikrobalans (QCM) tekniğini kullanarak kiral tanıma çalışmaları yapmışlardır. Sonuç olarak, alanin enantiyomerlerinin kiral tanınmasının, (R)-2-fenilglisinol kısımlarına sahip kiral kaliks[4]aren türeviyle kaplı bir QCM sensörüyle elde edildiğini bildirmişlerdir (Şekil 1.16) (Temel ve ark., 2019).

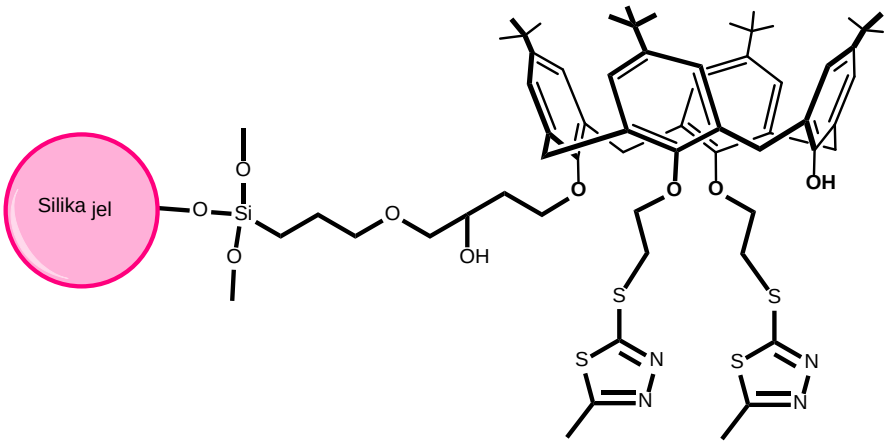
1.1.5.3. Kaliksarenlerin kolon dolgu maddesi olarak kromotografide kullanılması

Sun ve ark. *p*-nitro-tetradesiloksi-kaliks[4]arenin gaz kromatografisinde (GC) sabit bir faz olarak kullanılmasını incelemişlerdir. Alkillenmiş benzenleri ve naftalenleri, alkenleri, furanları, alkolleri, benzaldehitleri, fenolleri ve halojenli anilinleri kapsayan çok çeşitli izomer karışımları kullanarak ayırma performansı ve tutma davranışlarını araştırmışlardır. Bu bileşik hem alifatik hem de aromatik izomerler için yüksek ayırma kabiliyeti sergilemiştir. Özellikle, halojenli anilin izomerleri için ticari DB-17 kolonuna göre daha avantajlı ayırma kabiliyeti gösterdiği sonucuna varmışlardır (Sun ve ark., 2019) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. *p*-Nitro-tetradesiloksi-kaliks[4]aren bileşiği

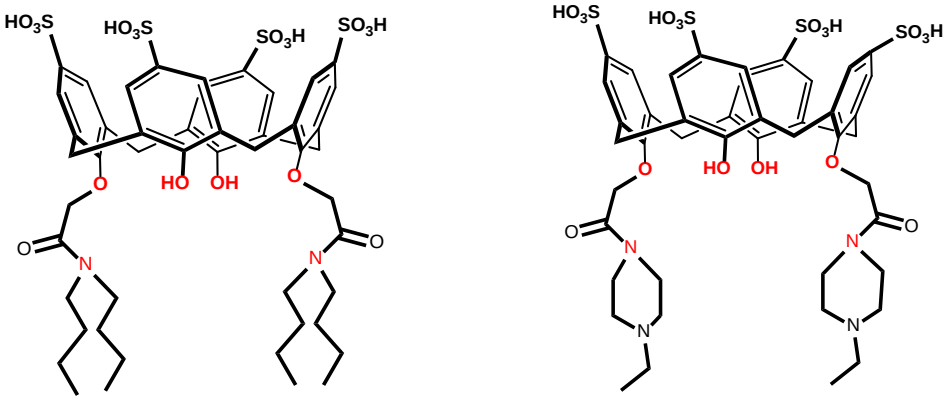
Hu ve ark. tiyadiazol fonksiyonel grupları içeren yeni bir *p-ter*-bütil kaliks[4]aren kolonu hazırlamışlar ve yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) polisiklik aromatik hidrokarbonların, fenolik bileşiklerin, aromatik aminlerin, benzoik asit ve türevlerinin ayrılması için kullanmışlardır (Hu ve ark., 2012) (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Metilditiyazol grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bileşiği içeren dolgu maddesi

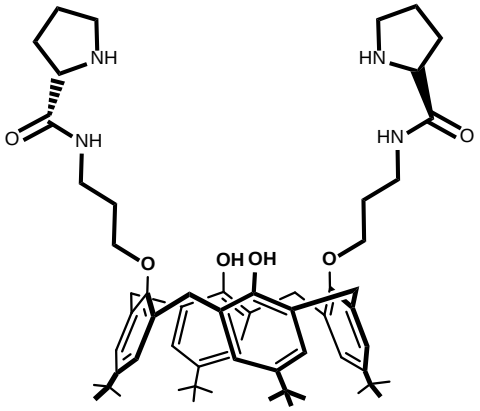
1.1.5.4. Kaliksarenlerin katalizör olarak kullanılması

Akceylan ve Yilmaz suda çözünen yeni kaliks[4]aren bazlı bir katalizör sentezlemişler ve sulu ortamlarda oda sıcaklığında aromatik ketonlar/aldehit ve aminler arasındaki Mannich reaksiyonunu katalizlemek için kullanmışlardır (Akceylan ve Yilmaz, 2016) (Şekil 1.19).

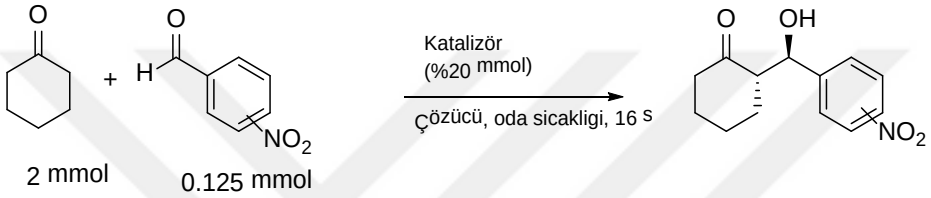


Şekil 1.19. Suda çözünen kaliks[4]aren bileşikleri

Eymur ve ark. L-prolin türevli iki yeni *p-ter*-bütilkaliks[4]aren kiral organokatalizör sentezlemişler ve bu katalizörlerin katalitiklerin etkinliğini model olarak seçilen ve siklohekzanon ve *p*-nitrobenzaldehit arasında gerçekleşen aldol reaksiyonunda incelemişlerdir. Optimum koşullar altında, yüksek verimler (%95'e kadar), enantioseçimlilik (%90'a kadar) ve orta diastereoseçimlilik (65:35'e kadar) sonuçları elde etmişlerdir (Eymur ve ark., 2014) (Şekil 1.20, Şekil 1.21).

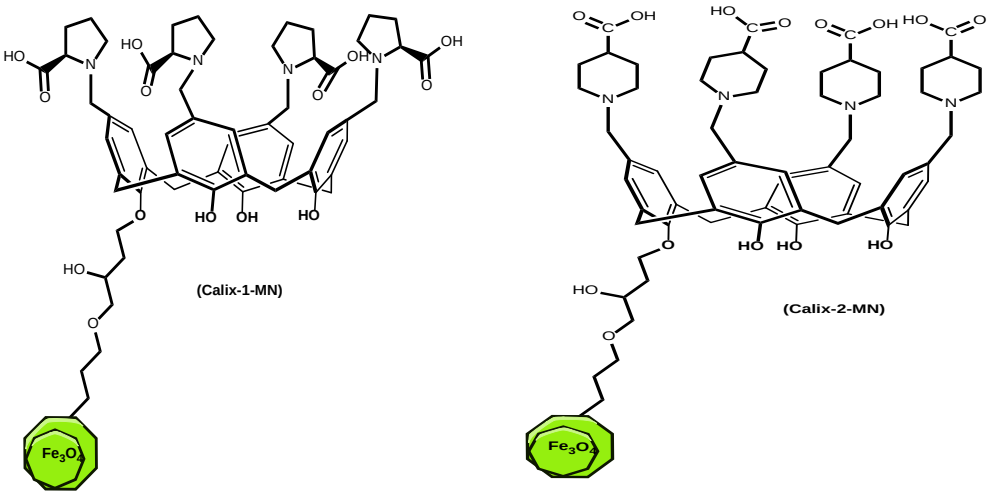


Şekil 1.20. L-pirolinamid grubunu taşıyan kiral kaliks[4]aren türevi



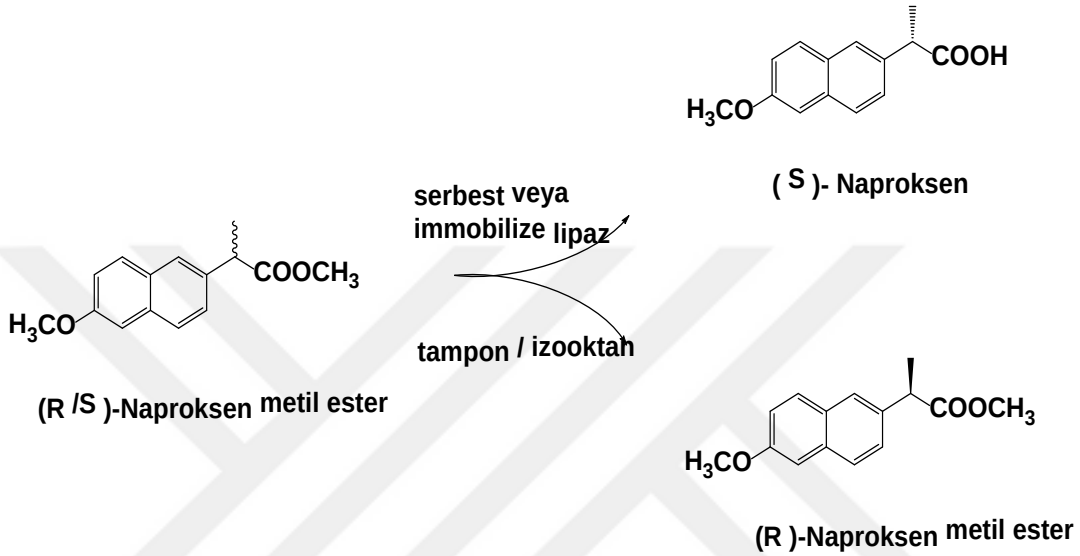
Şekil 1.21. Siklohekzanon ve değişik aldehitler arasında gerçekleşen aldol reaksiyonu

1.1.5.5. Kaliksarenlerin biyokatalizör çalışmalarında kullanılması



Şekil 1.22. Lipaz immobilizasyonunda kullanılan kaliksaren bileşikleri

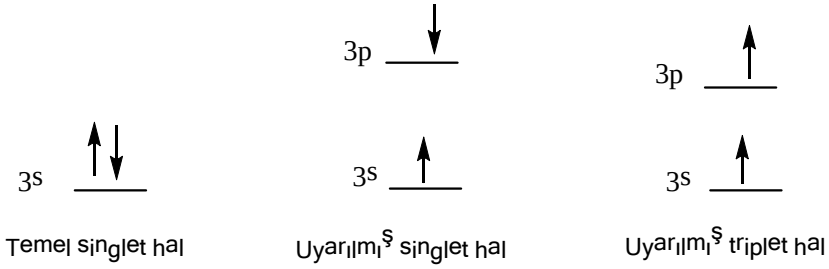
Akceylan ve ark. sol-jel kapsülleme tekniği kullanılarak kaliks[4]aren karboksilik asit manyetik nanoparçacıkları üzerinde immobilize edilmiş Candida rugosa lipazı, *p*-nitrofenilpalmitatın ve rasemik naproksen metil esterin enantioseçimli hidrolizinde kullanmışlardır (Akceylan ve ark., 2014) (Şekil 1.22). Bu immobilize lipazın naproksen metil esterinin hidroliz reaksiyonunda enantiyoseçimliliği önemli ölçüde artırdığını gözlemlemişlerdir (Şekil 1.23).



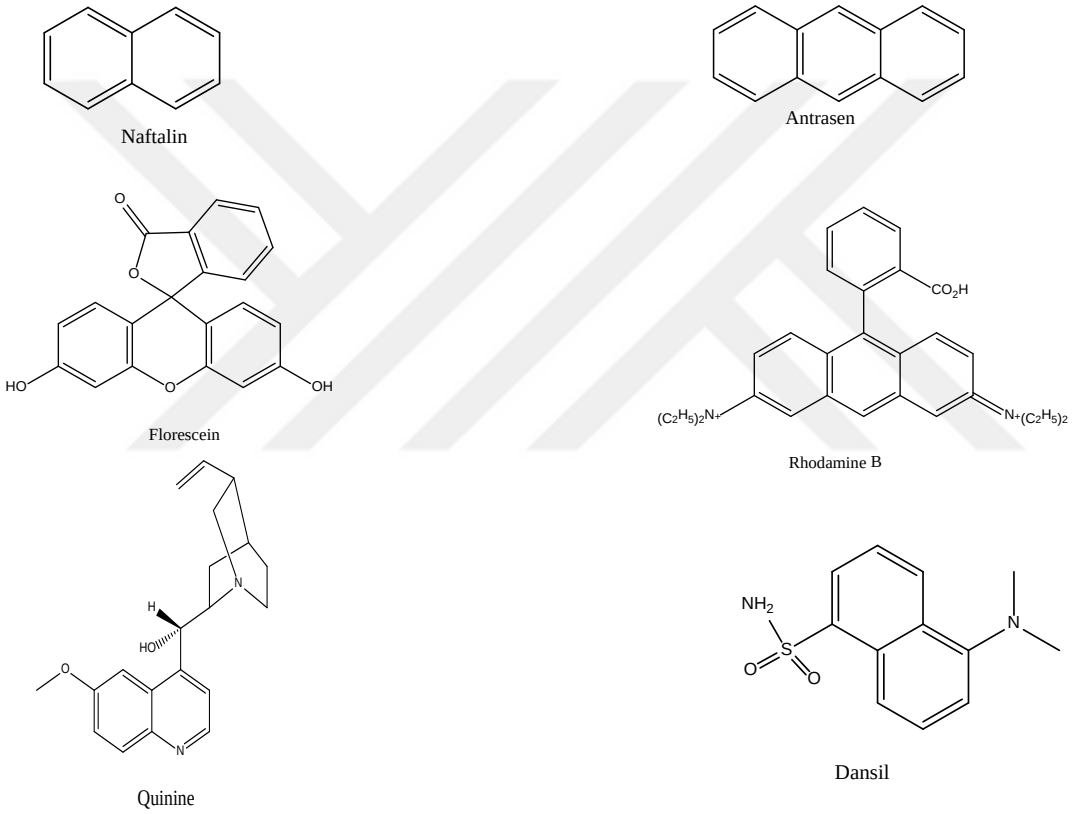
Şekil 1.23. (R/S)-Naproksen metil esterinin enantiyoseçimli hidrolizi

1.2. Floresans

Dışarıdan bir enerji verildiğinde temel haldeki elektronlar bu enerjiyi absorblayıp daha yüksek enerjili orbitallere geçiş yapabilirler. Bu duruma uyarılmış hal denir. Uyarılmış haldeki kararsız türler absorbladıkları enerjiyi farklı yollarla geri vererek kararlı hale dönerler. Bu enerji yayımı ışık şeklinde ise bu olaya lüminesans denir. Lüminesans, uyarılmış haldeki elektronun spinine bağlı olarak farklı iki mekanizmayla gerçekleşir; floresans ve fosforesans. Yüksek enerjili orbitallere geçiş yapmış elektronun spini temel seviyede bulunan elektronla ters yönde ise bu hale singlet hal denir (Şekil 1.24). Tersi durumda, ise bu hale triplet hal adı verilir.



Şekil 1.24. Bir elektronun uyarılması

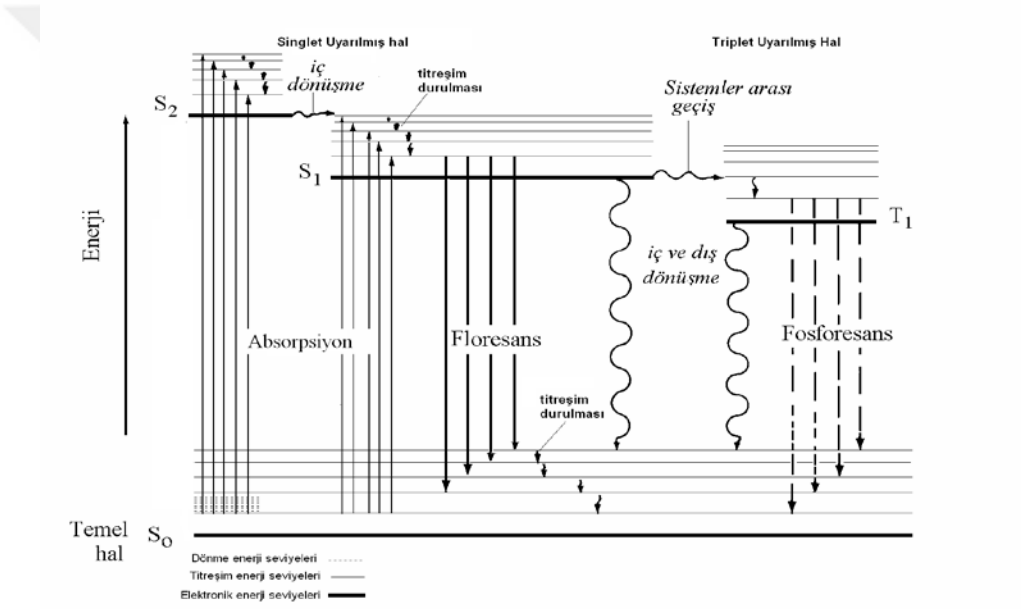


Şekil 1.25. Tipik floresan moleküllerin yapıları

Uyarılmış singlet bir sistemden, temel haldeki singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans, uyarılmış triplet bir sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa da fosforesans adı verilir. Floresans ışıması, 10^{-10}--- 10^{-6} s, fosforesans ışıması 10^{-6}--- 10^{-2} s sürer.

Floresans tipik olarak aromatik moleküllerden meydana gelir, özellikle uzatılmış konjugasyonun olduğu yerlerde, uyarma dalga boyu genellikle konjugasyon derecesiyle artar (Şekil 1.25). Aromatik organik moleküllerin aksine, atomlar genel olarak

yoğunlaştırılmış fazlarda floresans değildir. Floresans spektral verileri genel olarak, ışığa karşı floresan yoğunluğu grafiğinden oluşan emisyon spektrumları şeklinde verilir. Emisyon spektrumları geniş ölçüde değişkendir ve floroforun kimyasal yapısına ve ayrıca kullanılan çözücünün doğasına bağlıdır. Işığın emilmesi ve yayılması arasında meydana gelen işlemler genellikle Jablonski diyagramı ile gösterilmektedir (Şekil 1.26). Geçişler tipik olarak yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşir. Absorpsiyon, tipik olarak, en düşük titreşim enerjisine sahip olan moleküllerden meydana gelir. Floroforlardan kaynaklanan emisyonlar genellikle, absorpsiyonun gerçekleştiğinden daha uzun dalga boylarında meydana gelir. Bu enerji kaybı, ışık absorpsiyonunun ardından meydana gelen çeşitli dinamik işlemlerden kaynaklanmaktadır.



S_0:Singlet Temel Hal, S_1 ve S_2:Uyarılmış Singlet Hal, T_1:Uyarılmış Triblet Hal

Şekil 1.26. Jablonski diyagramı

1.2.2. Moleküler sensör

Bir florofor genellikle S_1 veya S_2'nin daha yüksek bir titreşim seviyesine uyarılır ve çoğu durumda uyarılmış fazdaki moleküller, en düşük S_1 titreşim seviyesine hızla döner. Buna iç dönüşüm adı verilir ve genellikle 10^{-12} s'de oluşur ve bunu termal olarak dengelenmiş uyarılmış durumdan floresans emisyonu izler. Aşırı titreşim enerjisi, çözücüye hızla kaybedilir. Temel durumuna geri dönüş, tipik olarak daha sonra hızlı bir

şekilde termal dengeye ulaşan, daha yüksek enerjili bir titreşimsel temel durumu seviyesinde meydana gelir. Emisyon spektrumunun tipik olarak S_0 -> S_1 geçişi absorpsiyon spektrumunun bir ayna görüntüsüdür. Bu benzerlik, elektronik uyarımın nükleer geometriyi büyük ölçüde değiştirmemesi nedeniyle oluşur, bu nedenle uyarılmış durumların titreşimsel enerji seviyelerinin aralığı, temel durum ile aynıdır. Çözücü etkisi ise, uyarılmış durumun polar çözücü molekülleri tarafından dengelenmesi nedeniyle emisyonu daha düşük enerjiye kaydırır. Çözücü polaritesi arttıkça, düşük enerjilerde veya düşük dalga boylarında emisyon olur. Genel olarak, sadece doğada kendileri polar olan floroforlar, çözücü polaritesine karşı çok daha az hassasiyet gösteren, hidrokarbonlar gibi polar olmayan moleküller ile çözücü polaritesine büyük bir duyarlılık gösterecektir. S_i durumundaki moleküller temel hale dönüş yapabilir triplet hal, T_i'den emisyon fosforesans olarak adlandırılır ve genellikle floresansa göre daha uzun dalga boylarına kaydırılır. S_i'nin T_i'ye dönüşümü, sistemler arası geçiş olarak adlandırılır. Bir molekül, hızlı bir iç dönüşüm hızının veya yavaş bir emisyon oranının bir sonucu olarak floresans olmayabilir. Floresans parametreleri, uyarılmış durumdaki floroforların ortamında meydana gelen değişiklikleri algılar ve bu etkileşimlerin tipik sonucu, çeşitli mekanizmalar tarafından ortaya çıkabilen söndürme adı verilen floresan emisyon yoğunluğundaki bir azalmadır.

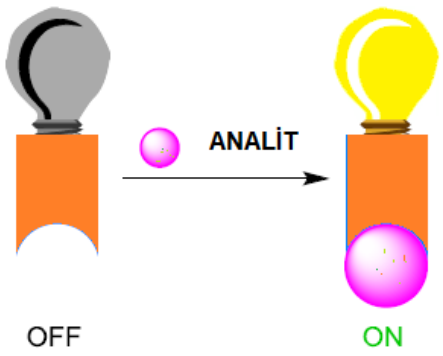
• Çarpışma sönmesi, uyarılmış hal floroforu olduğunda meydana gelir. Başka bir molekülle temas ettiğinde çözelti içinde etkisiz hale gelir (söndürücü olarak adlandırılır). Moleküller işlemde kimyasal olarak değişmez; florofor, söndürücü ile yaygın bir şekilde karşılaşılması sırasında temel durumuna geri döner.

• Statik söndürme, florofor ve söndürücü arasında floresan olmayan bir zemin durumu kompleksi oluşmasından kaynaklanmaktadır(Lynam, 2013).

1.2.3. Floresans sensörler

Bir sensör, tanımı gereği, ortamın bir durumu hakkında sinyal tespit etmek için tasarlanmış maddelerdir. Bu sensörler, genellikle optik veya elektrik biçimindeki sinyalleri anlamlandırmak için son kullanıcıya okunabilir bir çıktı sağlar. İnsanlar ve hatta diğer canlılar bile dış ve iç ortamlardaki önemli değişikliklerin tespiti için sensörler içerir. sıcaklık, ses, ışık ve özellikle alerjenler ve toksinler için çeşitli uyaranlara sensör olarak davranabilen özel hücrelere sahiptirler. Toksinlerin ve zehirlerin tespiti, endüstride biyoloji kadar önemlidir. Ultra düşük konsantrasyonlardaki

toksinlerin, örneğin makyaj gibi günlük maddelerde kurşun birikimlerinin tespiti; kalite kontrol prosedürleri sırasında basit ve okunabilir bir sinyal ile hızlı, kolay ve verimli bir ölçüm yapılmasını gerektirir. Benzer şekilde biyoteknoloji ve tıpta pek çok hastalık durumunda biyobelirteçlerin varlığını ve anormal proteinlerin ekspresyonunu hızlı bir şekilde saptama kabiliyeti, hasta için daha hızlı teşhis ve tedavi sağlar. Bu gibi durumlarda kemosensörler tercih edilen spesifik sensörlerdir. Bu sinyal genellikle kolorimetrik, floresans veya ışıldayandır ancak elektrokimyasal da olabilir.



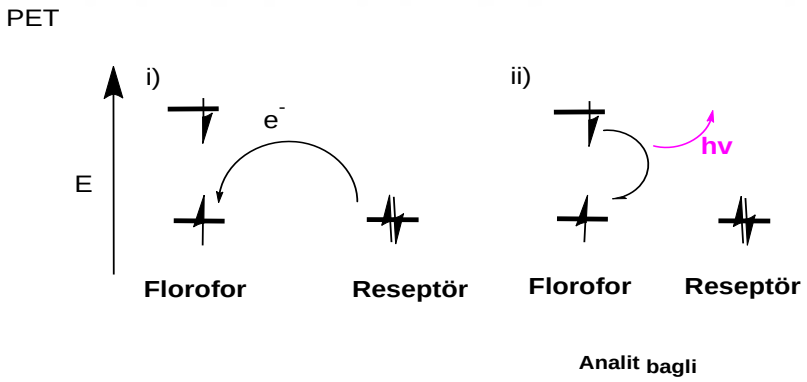
Şekil 1.27. Floresans sensörlerin genel yapısı

Genel olarak bir kemosensörün ortak hedefleri arasında, zehirler, proteinler ve hastalık için diğer biyobelirteçler bulunur. Özellikle odaklanılan konu metal katyon algılamasıdır. Gelişen kimya ve biyoinorganik kimya, bu metal katyonlarının biyolojideki rollerini ve işlevlerini belirlemeye yardımcı olmuştur. Aktif bakır ve demir, kalsiyum, potasyum ve magnezyum ile birlikte en çok çalışılan metal katyonlarıdır. Bunların tümü, hücresel ve organ düzeyinde destek ve fonksiyonda aktif rol oynamaktadır. Kullanımları yapısal veya enzimatik olabilir. Örneğin demir, oksijen taşıyıcı olarak hemoglobindeki rolü nedeniyle yaşam için esastır. Genellikle, fazlalığı nedeniyle, hücre fonksiyonlarındaki değişikliklere sebep olmaları, organizmada ciddi hastalıklara yol açabileceği anlamına gelir. Civa, kurşun ve kadmiyum gibi diğer ağır metaller biyolojik sistemlerde ciddi toksisite ve yaşlanmaya neden olabilir, bu nedenle bunların algılanması, tedaviye olan ihtiyacı belirlemek için hayati olabilir. Bu metal iyonlarını başarılı bir şekilde görüntüleyebilme hücrelerde veya organlardaki, anormal veya toksik davranışlarını gerçek zamanlı olarak inceleme yeteneği sayesinde, belirteç veya gösterge olarak kullanabilir (Pancholi, 2015). Floresans sensörlerin genel modeli (Şekil 1.27) de görülmektedir. Analit bağlanma olayı aşağıdaki mekanizmalar ile açıklanabilir (Kim ve ark., 2007).

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

Esas itibariyle, bir fotonun emisyonunda floresans, HOMO'dan LUMO'ya bir molekül içindeki bir elektronun uyarılmasını takip eder. Bu emisyonun verimli olduğu yerlerde, molekül bir florofor olarak adlandırılabilir. Çeşitli etkileşimler emisyon sürecini değiştirebilir ve bunlar floresansın analitik uygulamaları açısından oldukça önemlidir.

Serbest bir elektron çiftinın uyarılması ile, floroforun kendisinin veya bir komşu molekülünün enerjisi, HOMO ve LUMO'nunkiler arasında bulunan bir yörüngeye yerleştirildiğinde ve bir elektronunun HOMO'daki boşluğa etkin elektron transferi ile ışık absorpsiyonu oluşur. Bu tür (PET) uyarılmış durumun (Şekil 1.28) radyasyondan etkisiz hale getirilmesi için bir mekanizma oluşturur ve emisyon yoğunluğunda bir azalmaya veya floresansın "söndürülmesine" yol açar. PET'in bir sonucu olarak kaybedilen floresan, serbest elektron çifti bir bağlanma etkileşimi içine dahil etmek mümkünse geri kazanılabilir. Böylece, bir metal iyonunun protonlanması veya bağlanması, elektron çiftini daha düşük enerjili bir yörüngeye etkili bir şekilde yerleştirir ve elektron transfer işlemini önler.

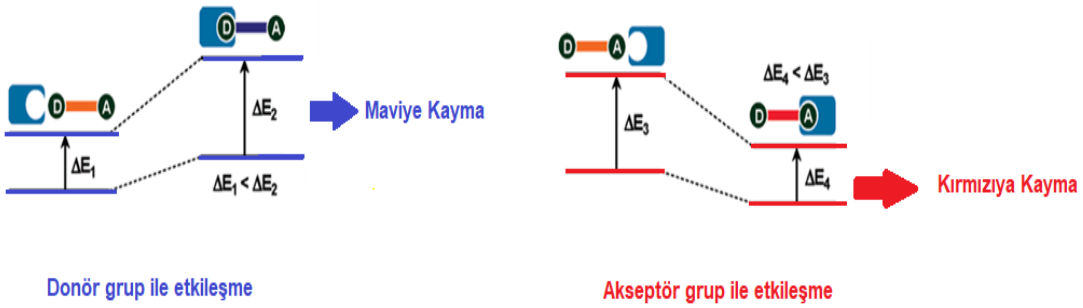


Şekil 1.28. PET prensibinin şematik olarak gösterimi

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

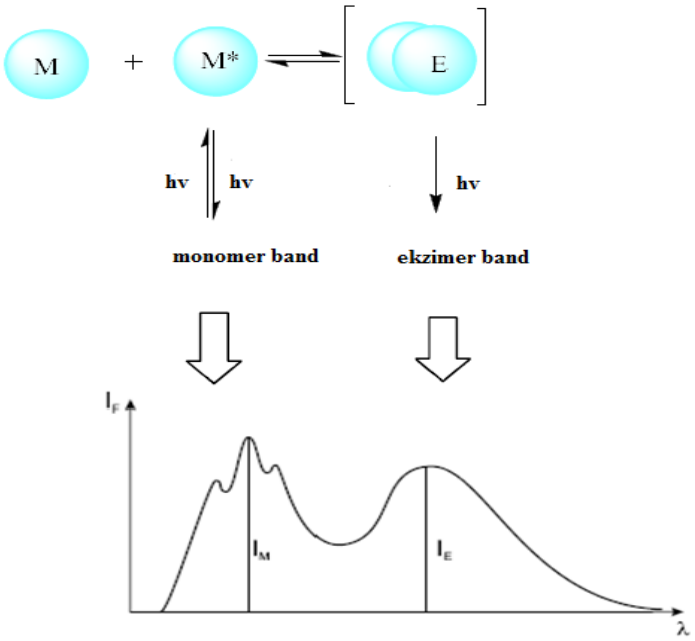
Elektronik uyarma, zorunlu olarak bir miktar yük aktarımını gerektirir, ancak hem elektron çeken hem de elektron veren sübstitüent içeren floroforlarda, bu yük aktarımı, uzun mesafelerde meydana gelebilir ve büyük dipol moment değişimleriyle bağlantılı olabilir. Bu nedenle, donör veya alıcı kısım ile yakın etkileşimli katyonların veya

anyonların, floroforun fotofiziksel özelliklerini değiştirmesi beklenebilir. 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 (Kaya, 2007), (Kim ve ark., 2007; Formica ve ark., 2012) (Şekil 1.29).



Şekil 1.29. PCT prensibinin şematik olarak gösterimi

1.2.3.3. Eksimer Oluşumu

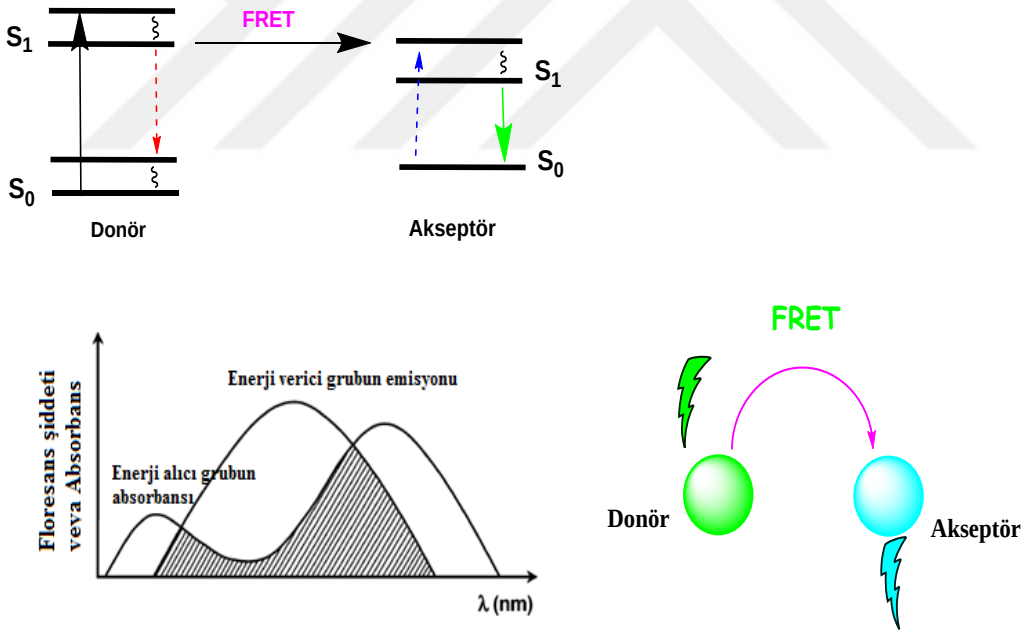


Şekil 1.30. Eksimer oluşum mekanizması

Aromatik halkaların, van der Waals temas mesafeleri içine sokan zayıf etkileşimlerde (π istifleme gibi) yer alması durumunda, bir halkanın elektronik olarak uyarılması, komşusu ile gelişmiş bir etkileşime neden olabilir, bu durum uyarılmış durumlu bir dimer veya "excimer" olarak adlandırılır. Başka bir deyişle, bir eksimer, uyarılmış bir floroforun, başka bir florofor ile temel durumunda etkileşimi ile oluşan bir komplekstir. 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).

1.2.3.4. Floresans rezonans enerji transferi (FRET)

Floresans rezonans enerji transferi (FRET) uyarılmış haldeki verici bir florofor grup ile bir alıcı florofor grup arasında mesafeye bağlı olan ışımasız bir enerji transfer mekanizmasıdır. Rezonans enerji transferi benzer titreşim davranışı gösteren gruplar ve aynı frekansa sahip olan gruplar arasında gerçekleşir.

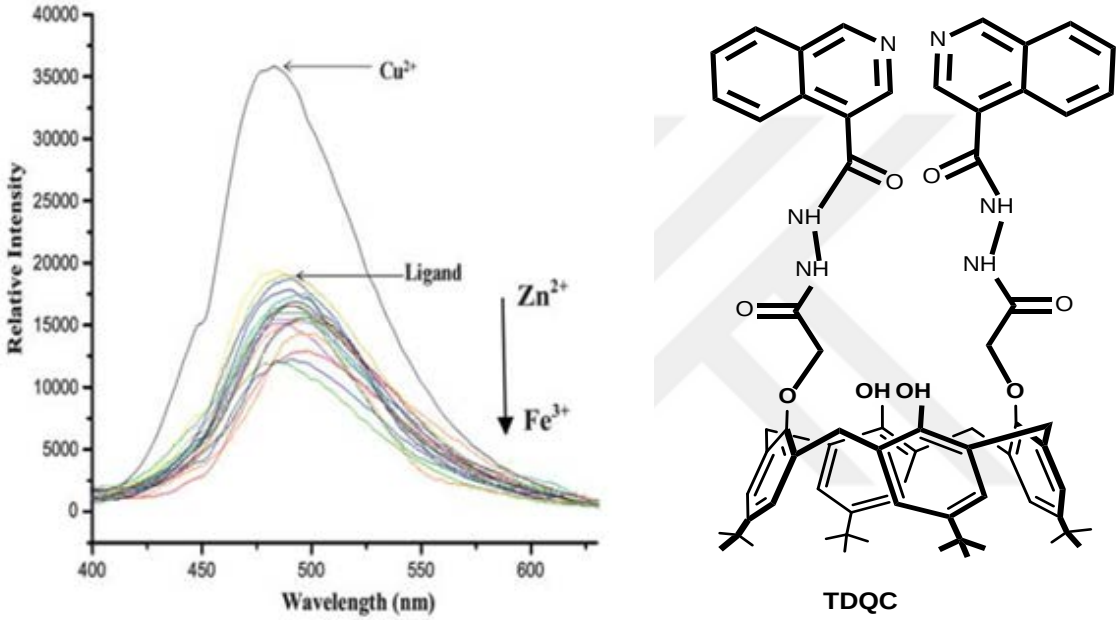


Şekil 1.31. FRET mekanizması ve spektral örtüşme

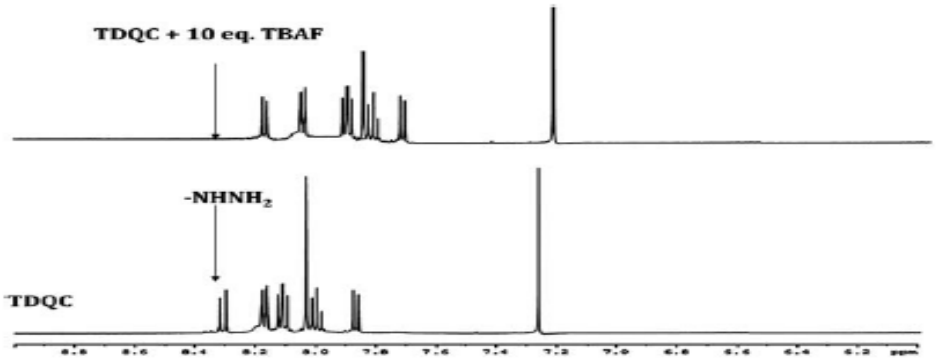
Donör florofor grup ışıkla uyarılarak enerji absorplar ve uyarılma enerjisini yakınındaki alıcı bir florofor gruba aktarır. Enerji aktarımı, donör grubun floresans şiddetinin azalması ya da düşük enerji bölgesine kayması ile anlaşılabilir (Şekil 1.31) (Özçeşmeci, 2010) (Şahin, 2011).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Sutariya ve ark. yeni bir kinolin türevli kaliks[4]aren (TDQC) sentezlemişler ve bu bileşiği Cu^{+2} ve F^- nin tespiti için kullanmışlardır. Sentezlenen reseptörün tespit limitinin Cu^{+2} için 4.16 nM ve F^- için 2.15 nM olarak belirlemişler ve F^- iyonu ile etkileşimini ^1H NMR tekniğini kullanarak incelemişlerdir (Sutariya ve ark., 2013) (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).

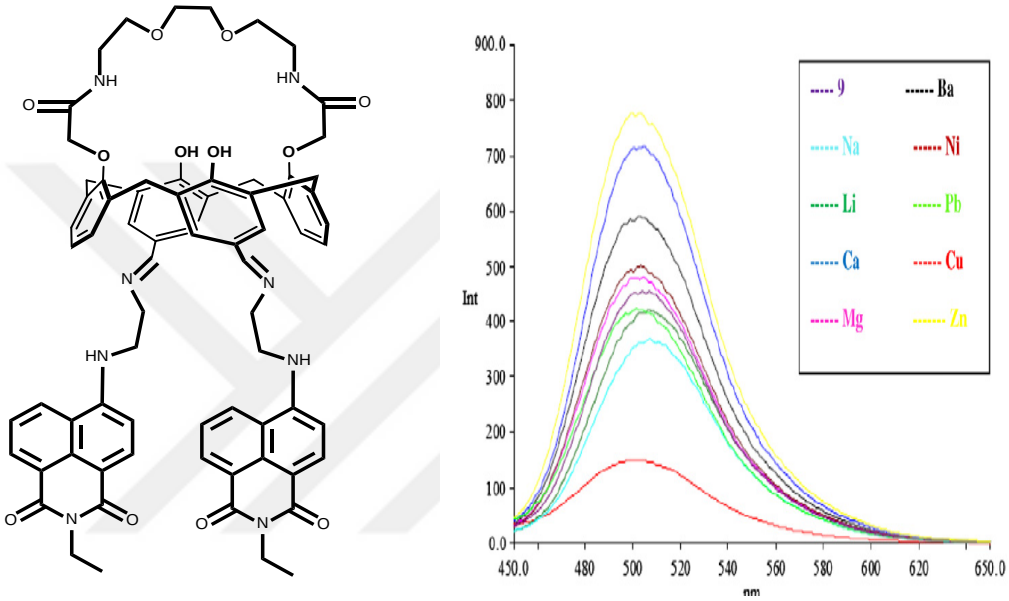


Şekil 2.1. 5,11,17,23-tetra-*ter-bütil*-26,28-dimetoksi 25,27 diamido kinolin 3-il kaliks[4]aren (TDQC) bileşiği ve değişik katyonlar varlığındaki floresans spektrumu



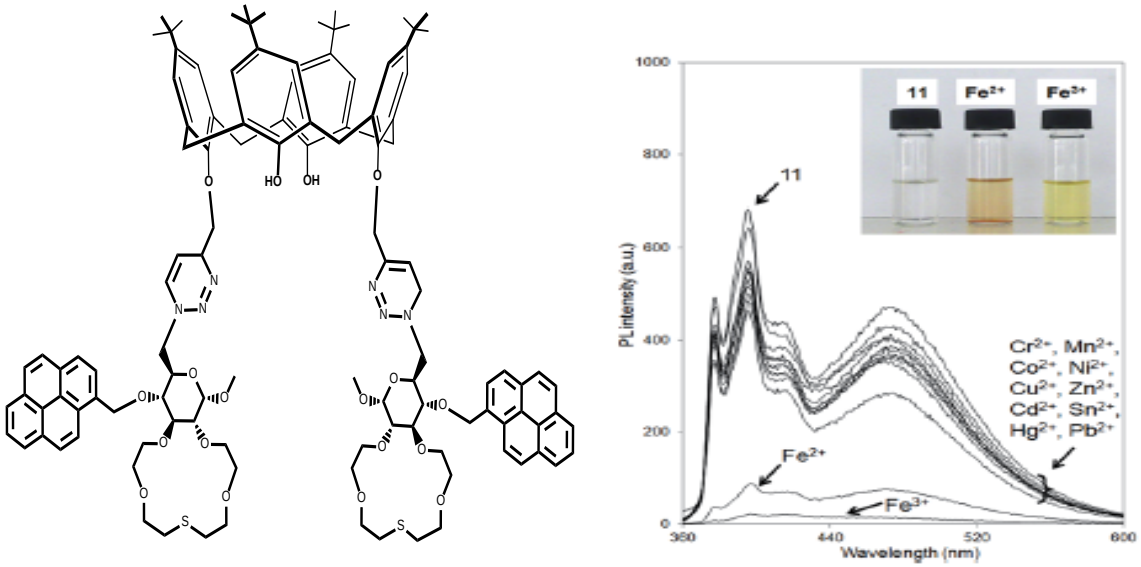
Şekil 2.2.TDQC ligandı ve 10 eşdeğer miktarda F(TBAF) ilavesiyle $CDCl_3$'te kaydedilen ^1H NMR spektrumunun bir bölümü

Sahin ve Yilmaz, kaliks[4]arenin yeni bir naftalimid türevini, seçilen metal iyonları arasında Cu^{+2} için oldukça seçici bir floresan bileşik olarak sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin, farklı metal iyonlarına (Na^{+}, Li^{+}, Mg^{+2}, Ni^{+2}, Ba^{+2}, Ca^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}) ve anyonlara (F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, $H_2P0_4^{-}$, NO_3^{-}, I^{-}, HSO_4^{-}, CH_3COO^{-}) yönelik floresan özellikleri açısından UV, NMR ve floresans spektroskopisi ile incelemişlerdir (Sahin ve Yilmaz, 2012) (Şekil 2.3).



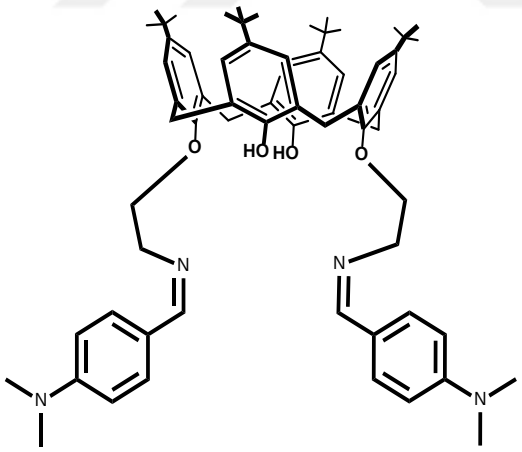
Şekil 2.3. Naftilimid türevli kaliks[4]aren bileşiği ve floresans spektrumu

Ling ve ark. piren grupları ve şeker-thiacrown-eter türevli kaliks[4]arenden türetilen yeni bir floresans kemosensör sentezlemişlerdir. Fe^{+2} veya Fe^{+3} ilavesinin ardından, hem floresans hem de absorpsiyon spektrumlarında değişiklikleri kaydetmişlerdir. Floresans şiddeti, incelenen diğer geçiş metallerine kıyasla bu iki metal iyonunun yüksek seçiciliğini gösterecek şekilde önemli ölçüde azalmıştır (Ling ve ark., 2015) (Şekil 2.4).



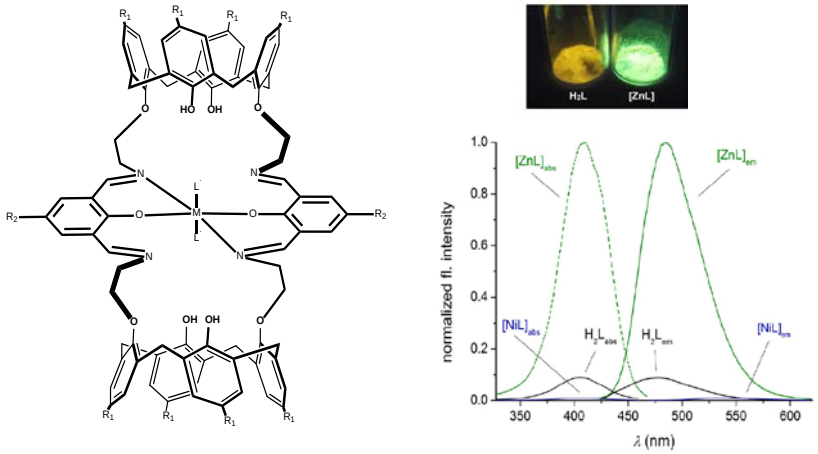
Şekil 2.4. Piren grupları taşıyan şeker-thiacrown-eter türevli kaliks[4]aren bileşiği ve floresans spektrumu

Kumar ve ark. 2-[4-(N,N-dimetilaminofenil)iminoetoksi] grubu içeren yeni bir floresans moleküler reseptörü olan kaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve Hg^{+2} iyonları varlığında floresans davranışını incelemişlerdir (Kumar ve ark., 2013) (Şekil 2.5).



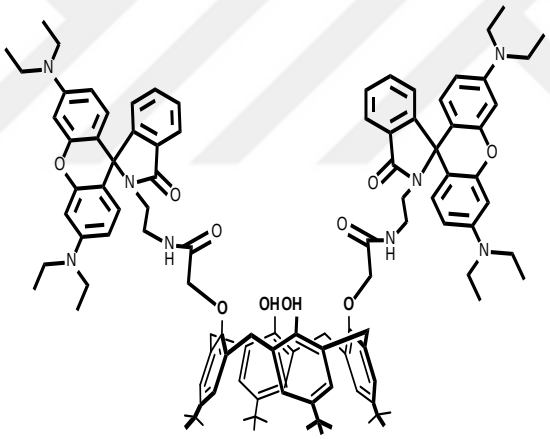
Şekil 2.5. 2-[4-(N,N-dimetilaminofenil)iminoetoksi] grubu içeren kaliks[4]aren bileşiği

Ullmann ve ark. iminometilfenol türevli kaliks[4]aren birimi içeren bir makrosiklik ligand sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin metal iyonları ile etkileşimlerini floresans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Sonuç olarak bu ligandın Zn^{+2} iyonu için çok düşük konsantrasyonlarda bile sensör özellikte olduğunu bildirmişlerdir (Ullmann ve ark., 2017) (Şekil 2.6).



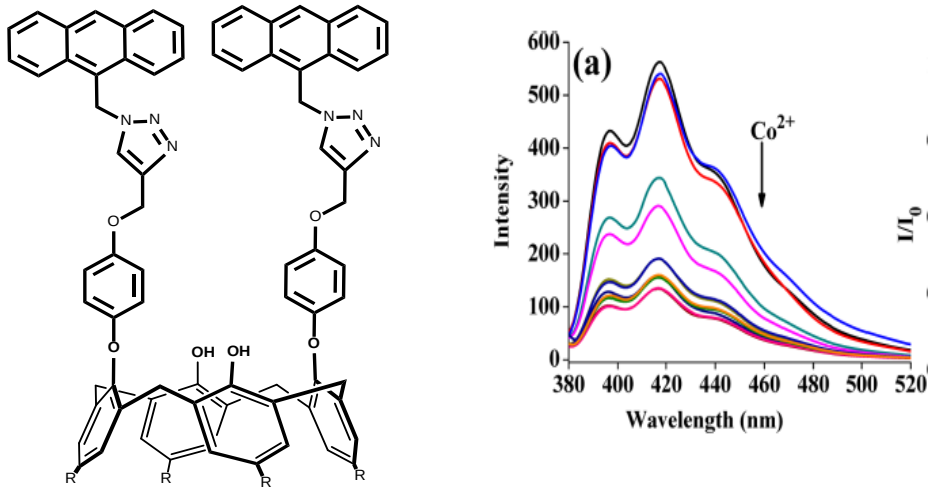
Şekil 2.6. 2-[4-(N,N-dimetilaminofenil)iminoetoksi] grubu içeren kaliks[4]aren bileşiği

Chinta ve ark. kaliks[4]arenin rodamin türevini sentezlemişler ve metal iyon tanıma özelliklerini 14 farklı metal iyonuyla emisyon ve absorpsiyon teknikleri kullanarak incelenmişlerdir. Sonuç olarak Hg^{+2} için sensör özellikte olduğunu bulmuşlardır (Chinta ve ark., 2013) (Şekil 2.7).



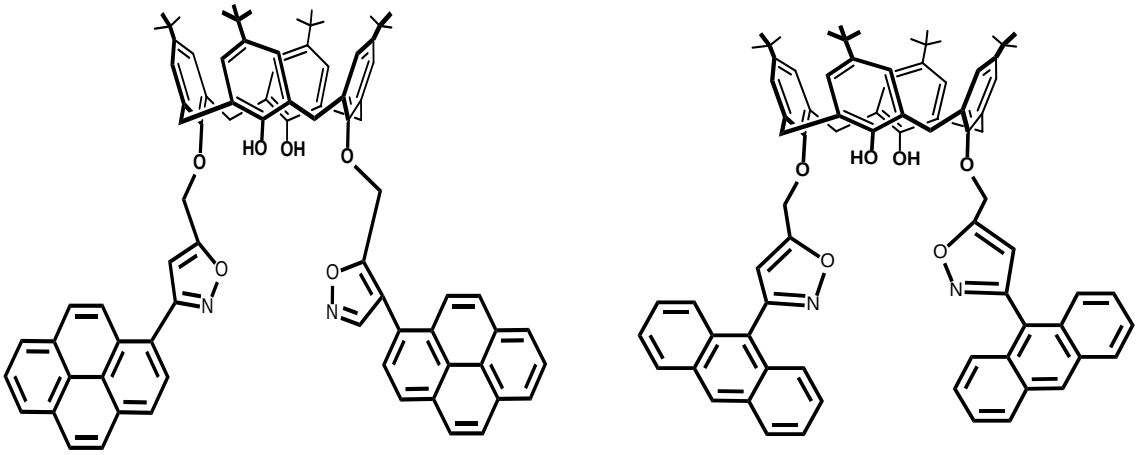
Şekil 2.7. Rodamin grubu içeren kaliks[4]aren bileşiği

Mummidivarapu ve ark. bir triazol-bağlı antrasenil-grubu taşıyan kaliks[4]aren sentezlemişler ve farklı metal iyonlarına karşı bağlanma özellikleri, etanol içindeki floresans ve absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Bileşiğin Co^{+2} iyonu ile seçici olarak etkileştiği ve 55 ppb (0.92 μM) konsantrasyona kadar bu iyonun tesbit edilebileceğini bulmuşlardır (Mummidivarapu ve ark., 2013) (Şekil 2.8).



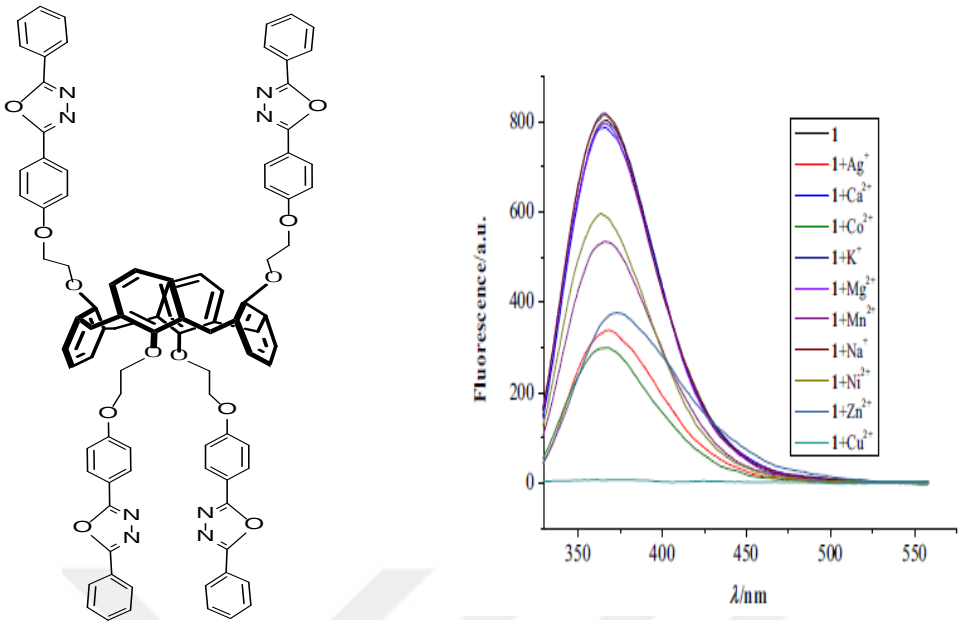
Şekil 2.8. Triazol-bağlı antrasenil-grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiği ve floresans spektrumu

Maher ve ark. piren-izoksazol-kaliks[4]aren ve antrasen-izoksazol-kaliks[4]aren bileşiklerini sentezlemişler ve bakır(II) iyonlarının tanınması için seçici ve duyarlı olduklarını bulunmuşlardır. Asetonitril içerisindeki spektroflorometrik çalışmalarda bakır(II) iyonları varlığında, bileşiklerin floresans emisyon yoğunluğunun çarpıcı bir şekilde azaldığını bulmuşlardır (Maher ve ark., 2015) (Şekil 2.9).



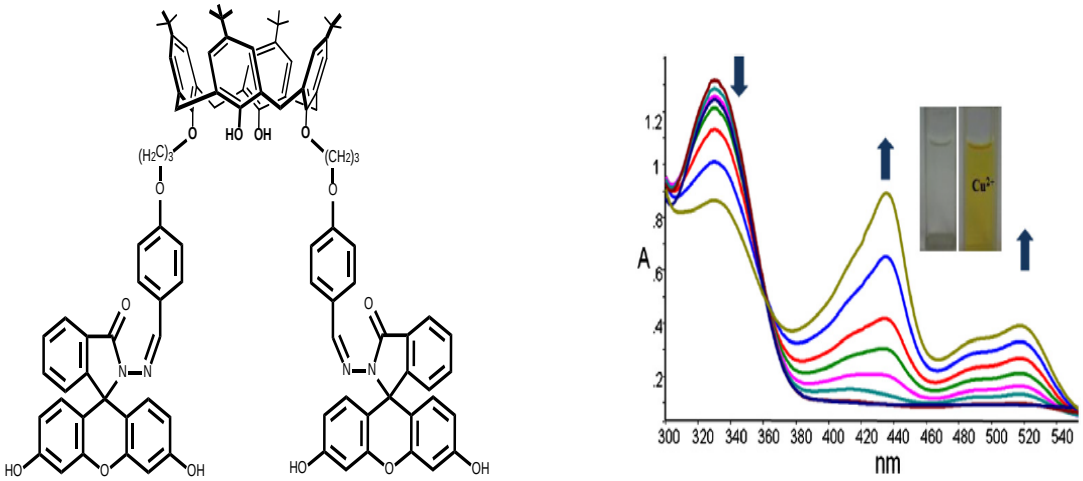
Şekil 2.9. Piren-izoksazol-kaliks[4]aren ve antrasen-izoksazol-kaliks[4]aren bileşikleri

Xie ve ark. dört 1,3,4-oksadiazol grubu taşıyan 1,3-alternatif konformasyondaki yeni bir kaliks[4]aren türevini, bir floresans kemosensörü olarak sentezlemişlerdir. Bu kemosensör, çeşitli metal iyonları arasında Cu^{+2} iyonunun oldukça seçici bir şekilde tanınmasını sağlamıştır (Xie ve ark., 2016) (Şekil 2.10).



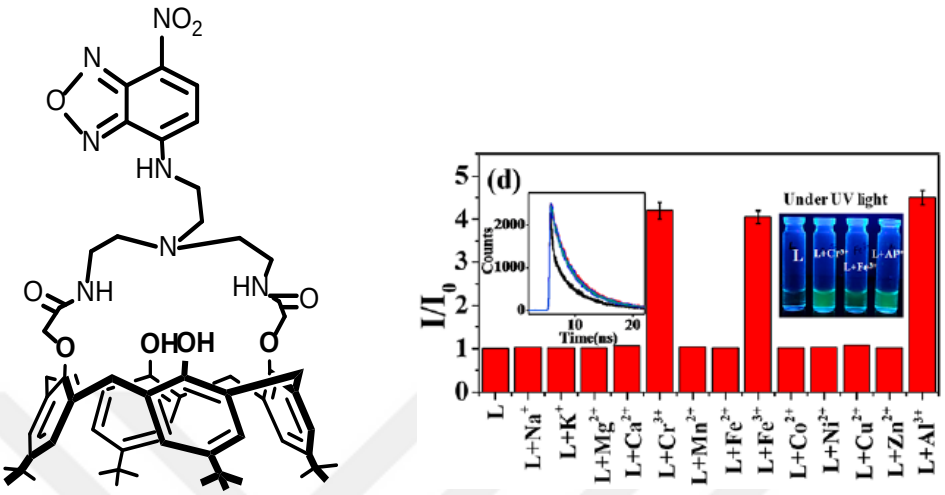
Şekil 2.10. 1,3,4-oksadiazol grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiği ve floresans spektrumu

Chawla ve ark. floressein türevli yeni kaliks[4]aren türevi sentezlemişlerdir. Diğer metal iyonlarına göre Cu^{+2} iyonuna karşı, asetonitrilde nanomolar seviyeye kadar bir tespit limiti ile floresans yoğunluğunun arttırılması yoluyla seçici olduğunu bulmuşlardır (Chawla ve ark., 2013) (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Floressein türevli yeni kaliks[4]aren türevi ve floresans spektrumu

Rao ve ark. nitrobenzoksadiazole türevli yeni bir kaliks[4]aren türevi sentezlemişlerdir. Spektroskopik çalışmalar sonucunda bu bileşiğin Al^{+3}, Cr^{+3} ve Fe^{+3} için sensör özellikte olduğu sonucuna varmışlardır (Dinda ve ark., 2019) (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Nitrobenzoksadiazol türevli kaliks[4]aren türevi ve değişik metal iyonları varlığında floresans şiddetindeki değişmeler

3. MATERYAL VE YÖNTEM

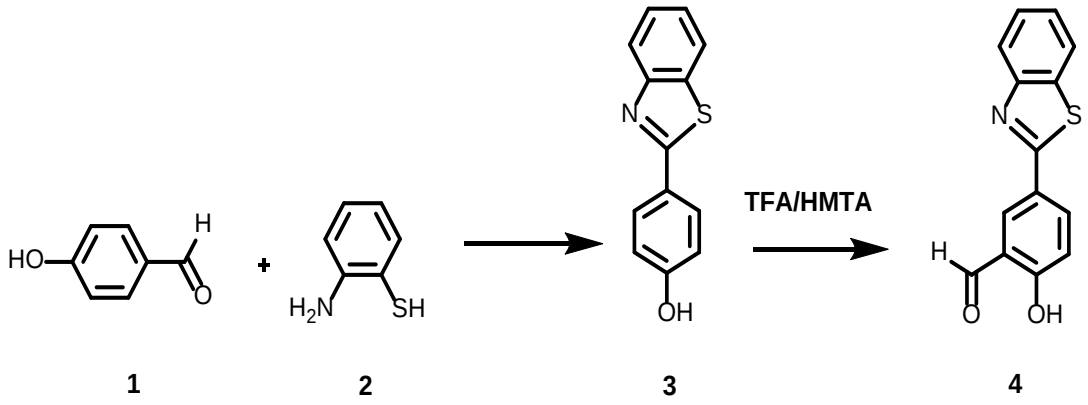
3.1. Enstrümental Teknikler

^{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.

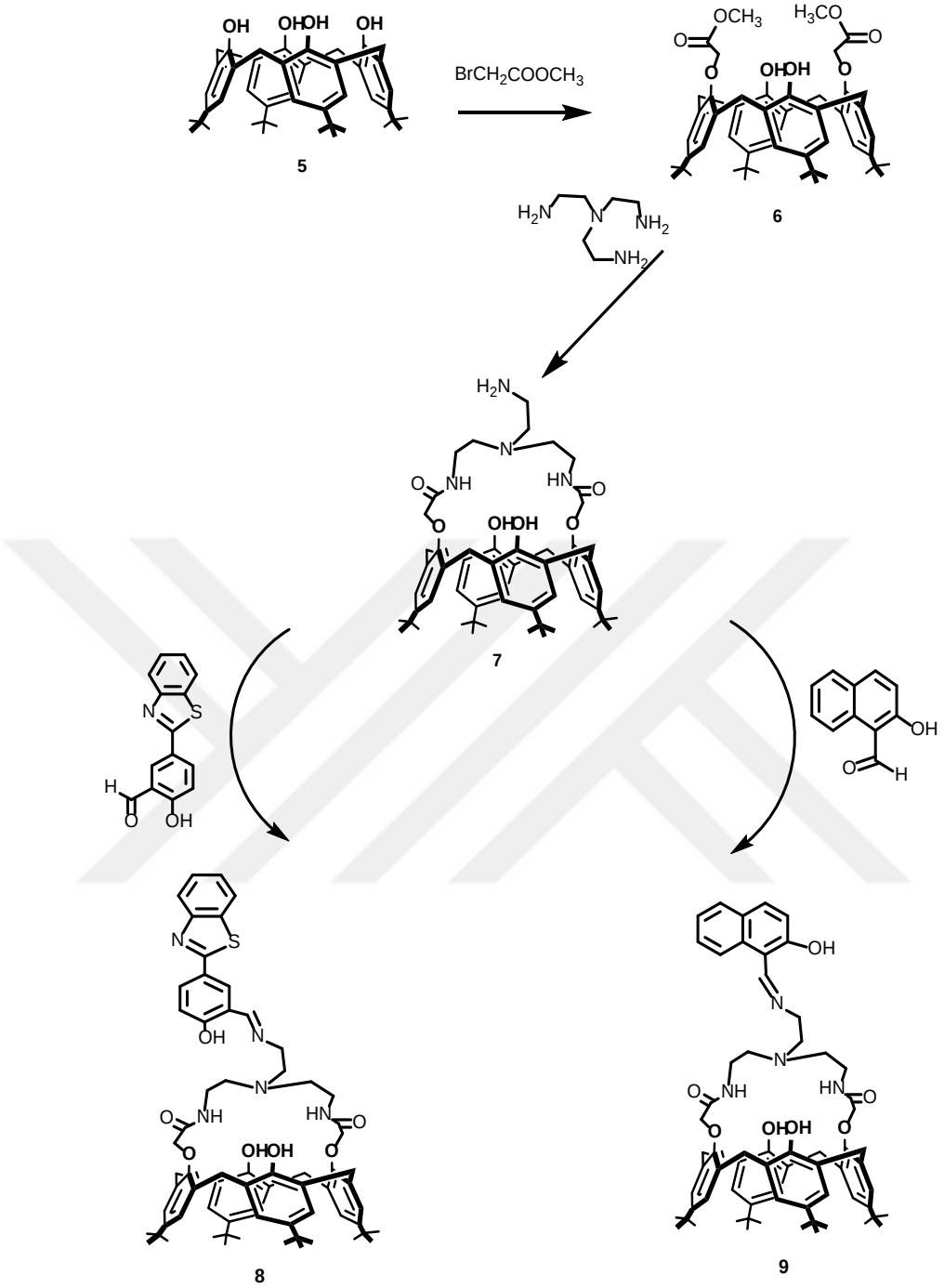
Analitik'ITK analizleri silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar ile gerçekleştirildi. Sentezlerde kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan alındı.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu tezde sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterildiği gibidir. Bu bileşikler literatürdeki metotlara göre uyarlanarak sentezlendi.

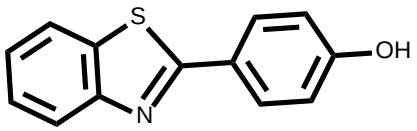


Şekil 3.1. Benzotiyazol türevlerinin sentezi



Şekil 3.2. Kaliksaren türevlerinin sentezi

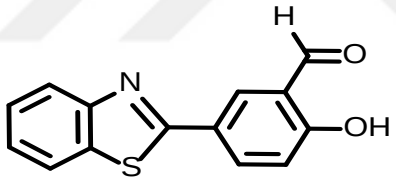
3.2.1.4-(2-Benzotiyazol)fenol (3) sentezi



3

Etanol (15 mL) içerisinde 4-hidroksibenzaldehit (0.610 g, 5 mmol) ve 2-aminotiyofenol (0.66 g, 3.26 mmol) karışımı hazırlandı. Katalitik miktarda amidosülfonik asit bu karışıma eklendi. Karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çöken katı süzüldü ve suyla yıkandı. Ham ürün etanolden yeniden kristallendirildi. Soluk sarı bir katı %91 verimle elde edildi. E.N.227–229^{o}C. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO $_{6}$)d δ 10.25 (s, 1H, OH), 8.04 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar–H), 7.96 (d, J =8.0 Hz, 1H, Ar–H), 7.92 (dd, J = 8.5, 1.6 Hz, 2H, Ar–H), 7.51–7.43 (m, 1H, Ar–H), 7.41–7.33 (m, 1H, Ar–H), 6.92 (dd, J =8.5, 1.6 Hz, 2H, Ar–H).

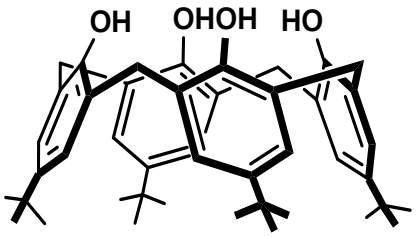
3.2.2. 5-(2-Benzotiyazol)-2-hidroksibenzaldehit (4) sentezi



4

4- (2-benzotiyazolil) fenol (**1**) (0.50 g, 2.2 mmol), heksametilentetramin (1.85 g, 13.2 mmol) ve trifloroasetik asit karışımı (20 mL), 12 saat boyunca karıştırılarak kaynatıldı. Elde edilen karışım soğutulduktan sonra, ürünü çöktürmek için karışıma su eklendi. Katı madde süzüldü, pH'ı nötr olana kadar su ile yıkandı. Ham ürün etanolden yeniden kristallendirilerek %85 verimle elde edildi. E.N. 191–193^{o}C. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO $_{6}$)d δ 11.43 (s, 1H, OH), 10.33 (s, 1H, CHO), 8.29 (s, 1H, ArH), 8.20 (d, 1H, J = 8.36 Hz, ArH), 8.09 (d, 1H, J = 8.29 Hz, ArH), 8.00 (d, 1H, J = 8.29 Hz, ArH), 7.51 (t, 1H, J = 7.23 Hz, ArH), 7.41 (t, 1H, J = 7.23 Hz, ArH), 7.17 (d, 1H, J =8.36 Hz, ArH).

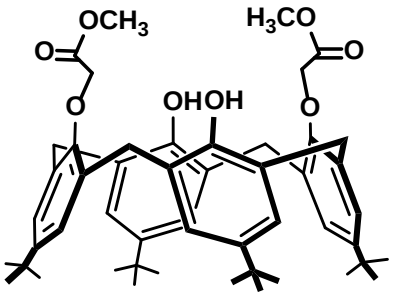
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (5) sentezi



5

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 takılıp ortamdaki su uzaklaşıp karışım berrak oluncaya kadar ısıtılır ve 1.5-2 saat kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutularak, 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).

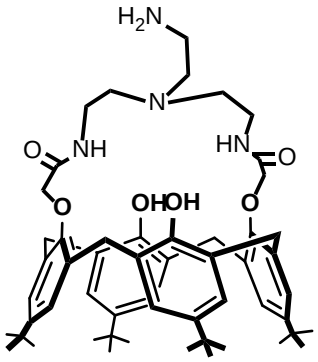
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (6) sentezi



6

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).

3.2.5. 7 numaralı bileşiğin sentezi

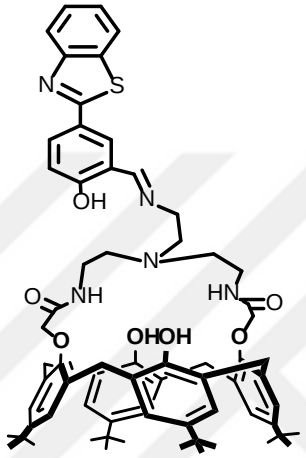


7

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, $CONHCH_2$).

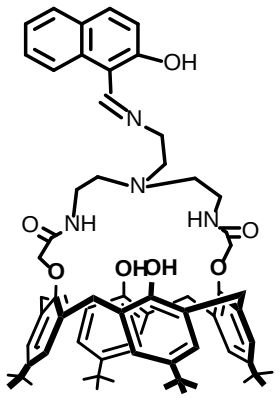
3.2.6. 8 numaralı bileşiğin sentezi



8

7 numaralı bileşik 0.3 g (0.35 mmol) ve benzotiyazolaldehit 0,096 g (0.37 mmol) 30 mL etanol ortamında 24 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra karışım süzüldü ve çözücünün evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan madde az miktarda kloroformda çözülür sonra eter içerisinde çöktürüldü, süzülüp ve kurutuldu. E.N: 237 ^{o}C. IR (cm^{-1}) 1633. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ = 1.06 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.19 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 2.60-2.73 (m, 4H, CH_2), 2.80-2.2 (bs, 2H, CH_2), 3.78-3.83 (bs, 2H, CH_2), 4.23 (d, 4H, J=13 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.46 (s, 4 H, OCH_2CO), 6.67 (s, 1H, OH), 6.72 (s, 4H, Ar-H), 6.74-6.84 (m, 2H, Ar-H), 7.10 (s, 4H, Ar-H), 7.24-7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.38-7.45 (m, 1H, ArH), 7.76-8.04 (m, 3H, ArH), 8.29-8.38 (m, 3H, CONH, CH=N),

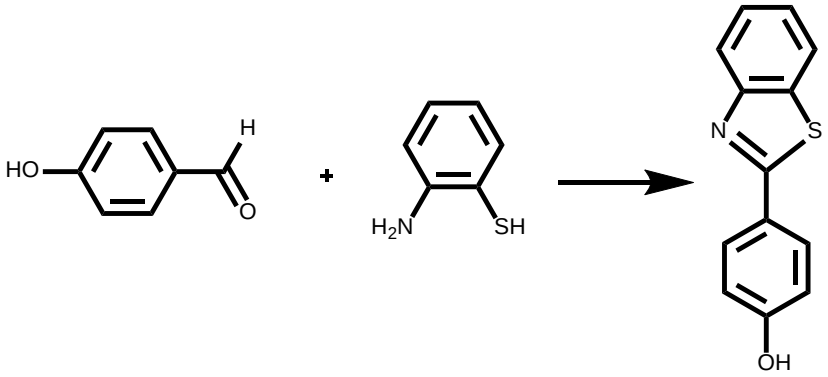
3.2.7. 9 numaralı bileşiğin sentezi



9

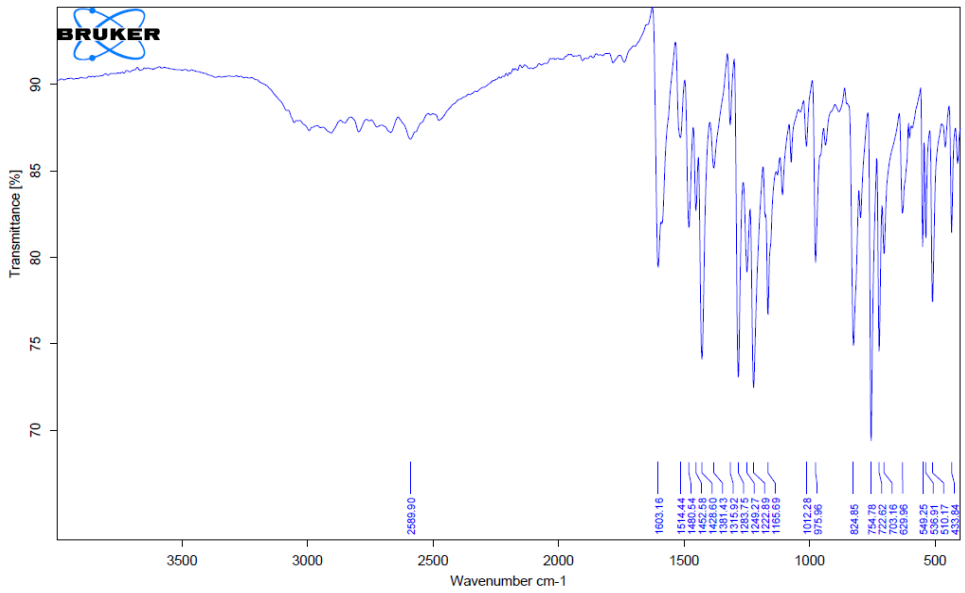
7 numaralı bileşik 0.3 g (0.35 mmol) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit 0,065 g (0.37 mmol) 30 mL etanol ortamında 24 saat karıştırılarak kaynatıldı. Süre sonunda çözücünün fazlası evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım hekzanle yıkanıp daha sonra kurutuldu. E.N: 154 ^{o}C. IR (cm^{-1}) :1664, 1630, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO): δ = 0.93 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.28 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 2.87-2.97 (bs, 6H, CH_2), 3.37 (d, 4H, J=13 Hz, $ArCH_2Ar$) 3.54-3.59 (bs, 4H, CH_2),3.69-3.77 (bs, 2H, CH_2), 4.30 (d, 4H, J=13 Hz, $ArCH_2Ar$), 4.52 (s, 4 H, OCH_2CO), 6.77 (s, 4 H, ArH), 7.09 (s, 4 H, ArH), 7.18-7.22 (m, 1H, Ar-H), 7.34-7.43 (m, 2H, Ar-H), 7.53-7.65 (m, 2H, Ar-H), 7.79 (d, 1H, J=8 Hz, Ar-H), 8.52-8.59 (brs 2H, CONH), 8.72 (s, 1H, CH=N), 14.21-14.31 (bs, 1H, OH).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

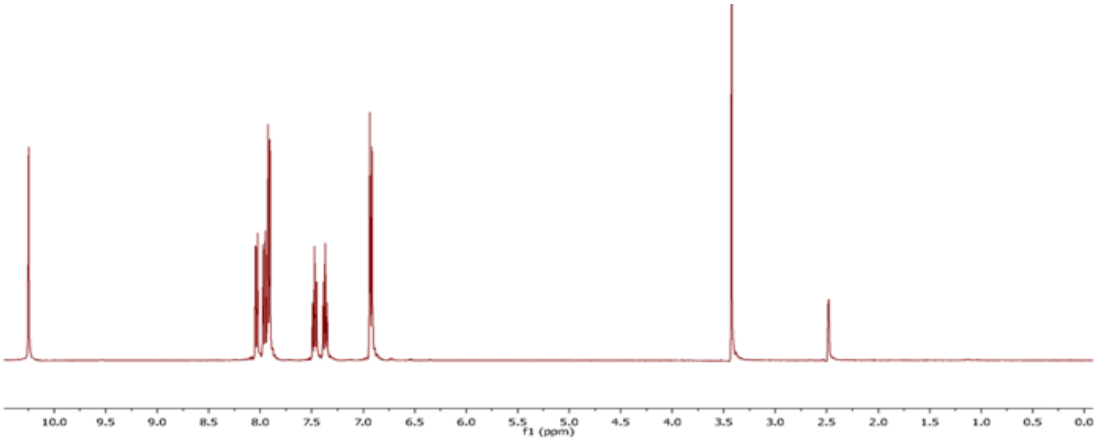


1 **2** **3**

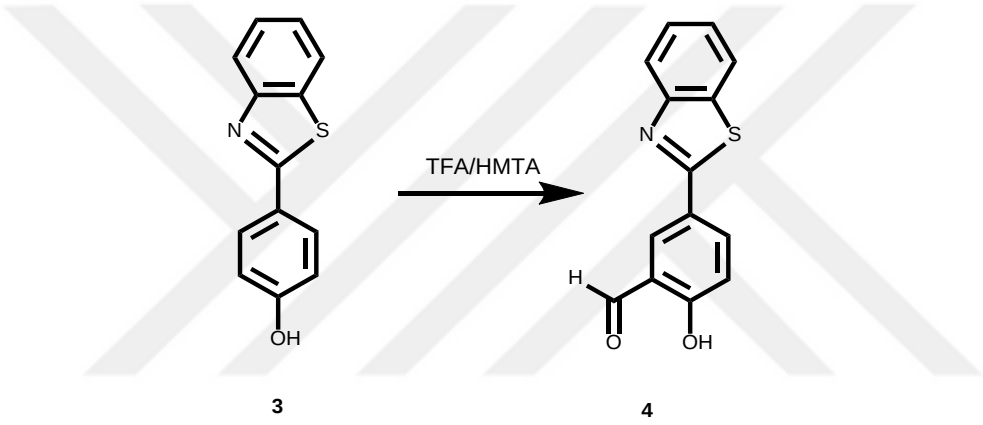
p-ter-Bütilkaliks[4]areni fenolik-O bölgesinden benzotiyazol grubu ile fonksiyonlandırmak için öncelikle *p*-hidroksi benzaldehit ile 2-aminotiyofenol etanol ortamında etkileştirilerek **3** numaralı 4-(2-benzotiyazol)fenol bileşiği elde edildi. Bileşiğin yapısı IR ve ^{1}H NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. IR spektrumunda benzaldehit bileşiğinin aldehit grubuna ait karbonil bandının gözlenmemesi ve benzotiyazol halkasında C=N grubuna ait 1601 cm^{-1} bandının gözlenmesi (Şekil 4.1) ve ayrıca ^{1}H NMR spektrumunda 6.5-8.5 ppm de gözlenen aromatik protonlara ve 10.25 ppm de gözlenen OH protonunlarına ait piklerin varlığı bileşiğin yapısını doğrulamaktadır (Şekil 4.2).



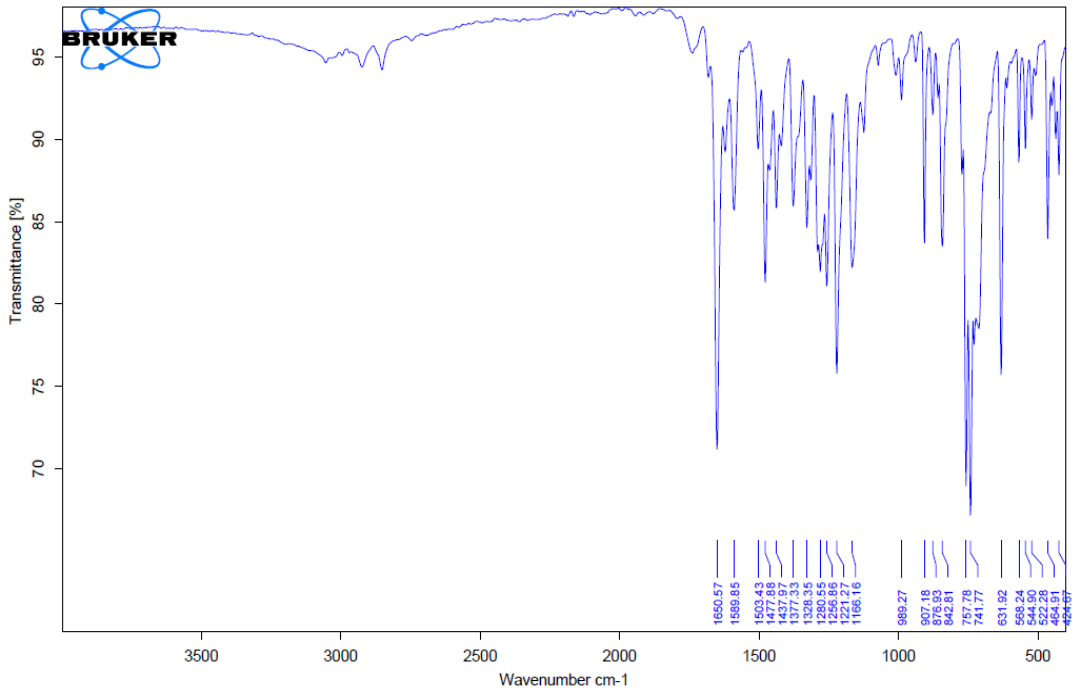
Şekil 4.1. 3 numaralı bileşiğin IR spektrumu



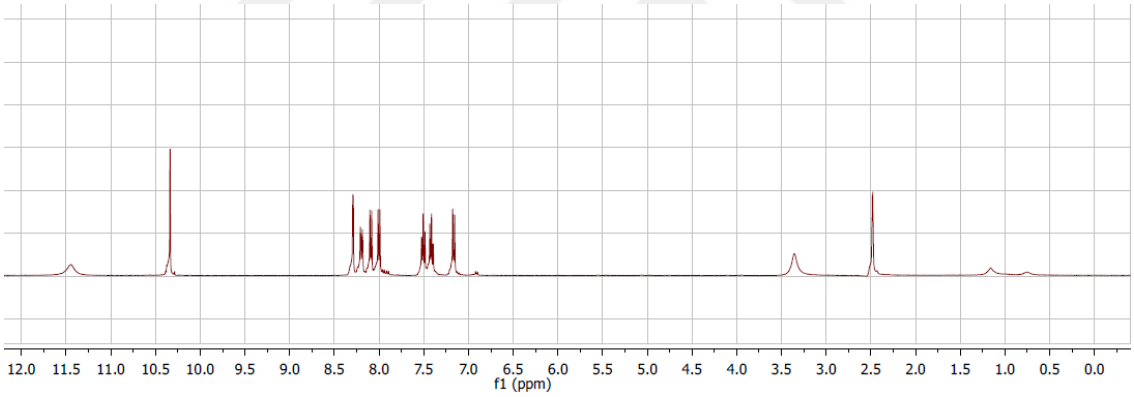
Şekil 4.2. 3 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



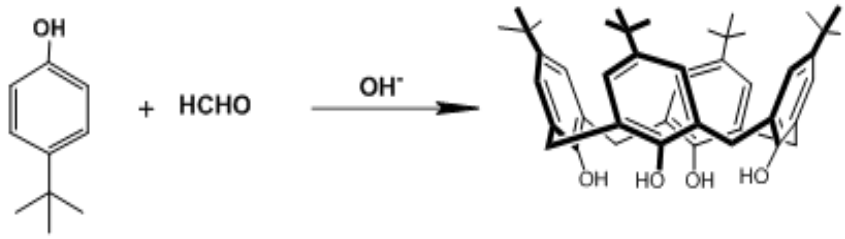
Elde edilen **3** numaralı benzotiyazol bileşiği trifloroasetikasit (TFA) içerisinde hekzametilentetraamin (HMTA) ile etkileştirilerek aldehit türevine (**4**) dönüştürüldü. Bileşiğin IR spektrumunda aldehit karboniline ait band 1650 cm^{-1}'de gözlenmektedir (Şekil 4.3). Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 11.43 ppm'de OH protonuna ve 10.33 ppm'de ise aldehit protonuna ait pikler gözlenmektedir (Malkondu ve ark., 2019) (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. 4 numaralı bileşiğin IR spektrumu

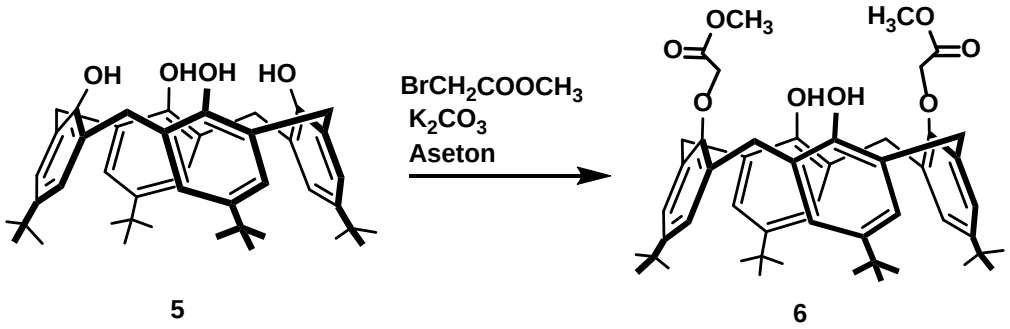


Şekil 4.4. 4 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



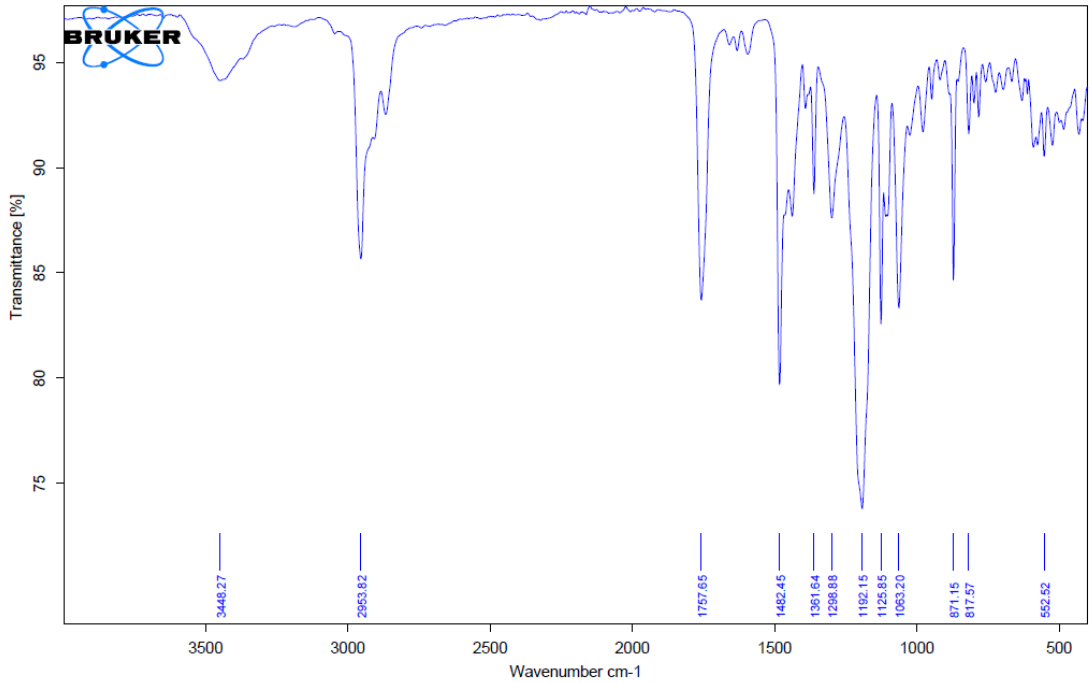
p-ter-Bütilkaliks[4]areni fenolik-O bölgesinden fonksiyonlandırarak naftilimit grubu bağlayabilmek için öncelikle *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**5**), aseton içerisinde K_2CO_3 varlığında metilbromasetat ile (Collins ve ark., 1991) etkileştirilerek %54

verimle **6** numaralı bileşik elde edildi. IR spektrumunda 1757 cm^{-1}'deki karbonil bandı ester grubunun bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.5).

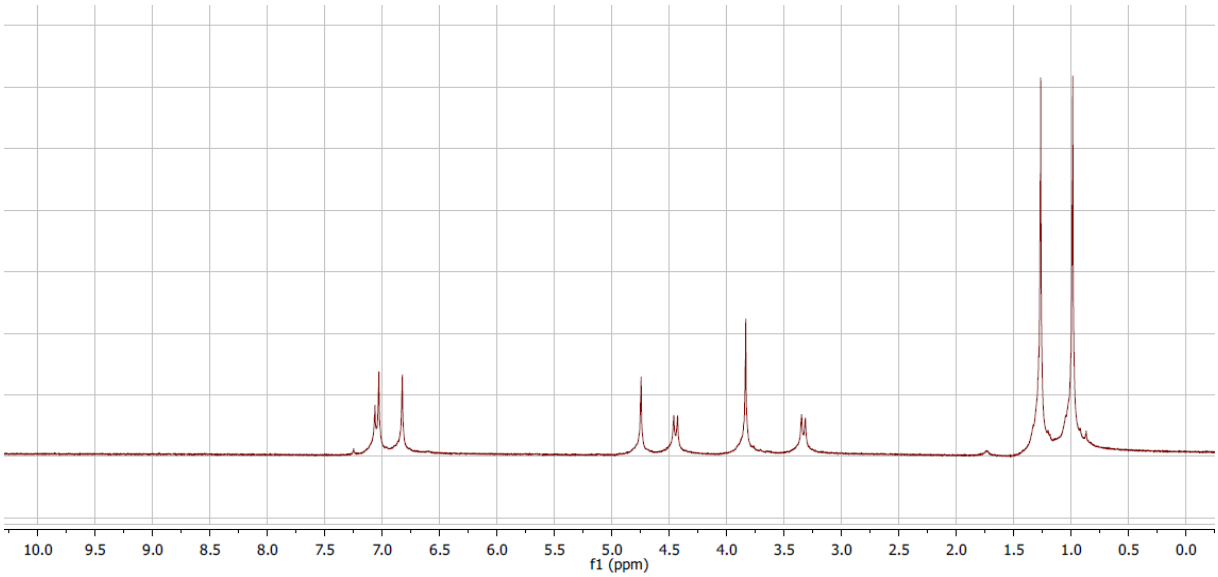


5 **6**

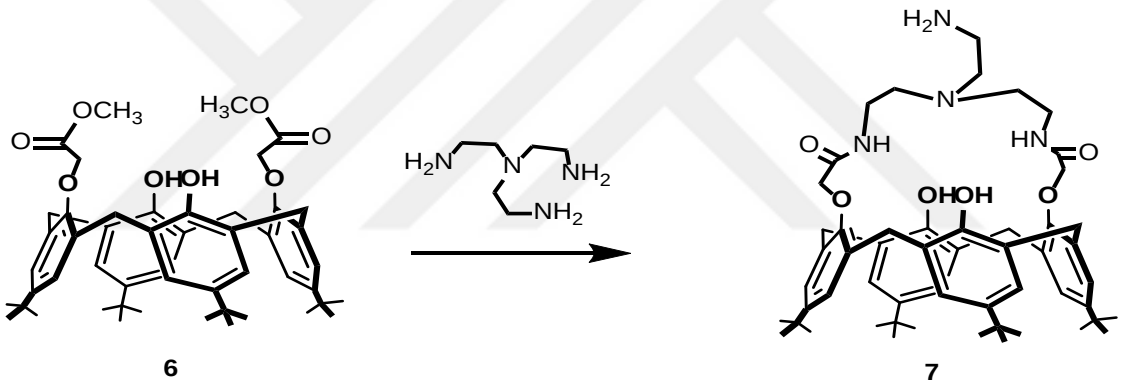
^{1}H NMR spektrumundaki 3.85 ppm de singlet pik (6H) OCH_3 gruplarını, 3.35 ve 4.48 ppm deki Ar-$\underline{CH_2}$-Ar protonlarına ait pikler ise bileşiğin koni konformasyonunda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.5. 6 numaralı bileşiğin IR spektrumu

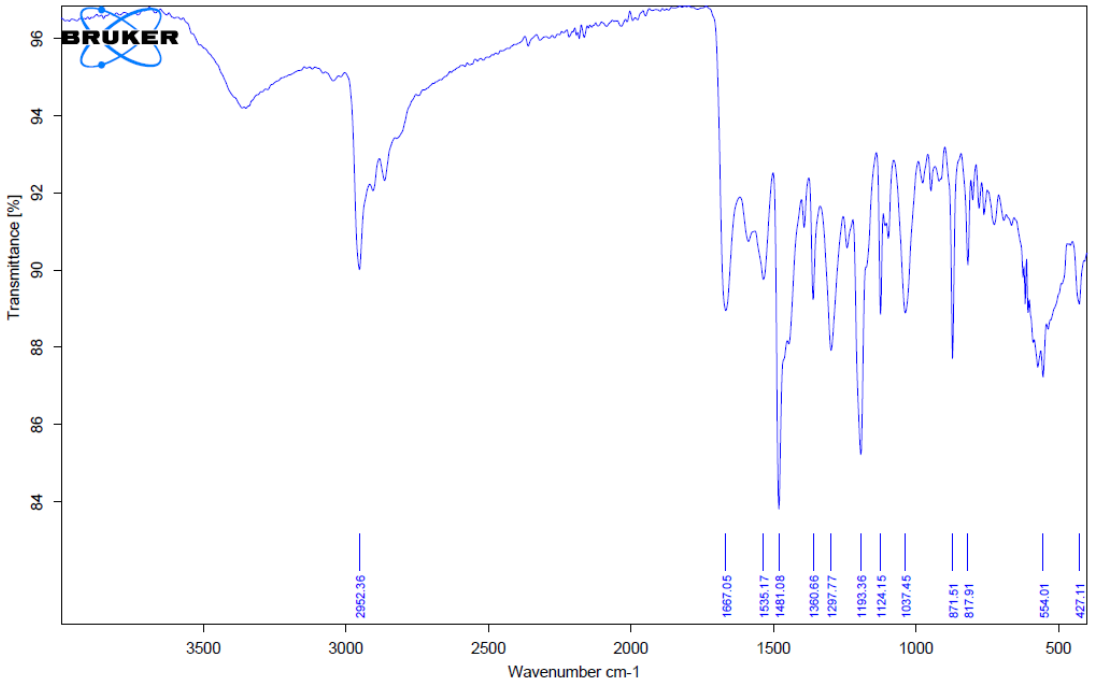


Şekil 4.6. 6 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu

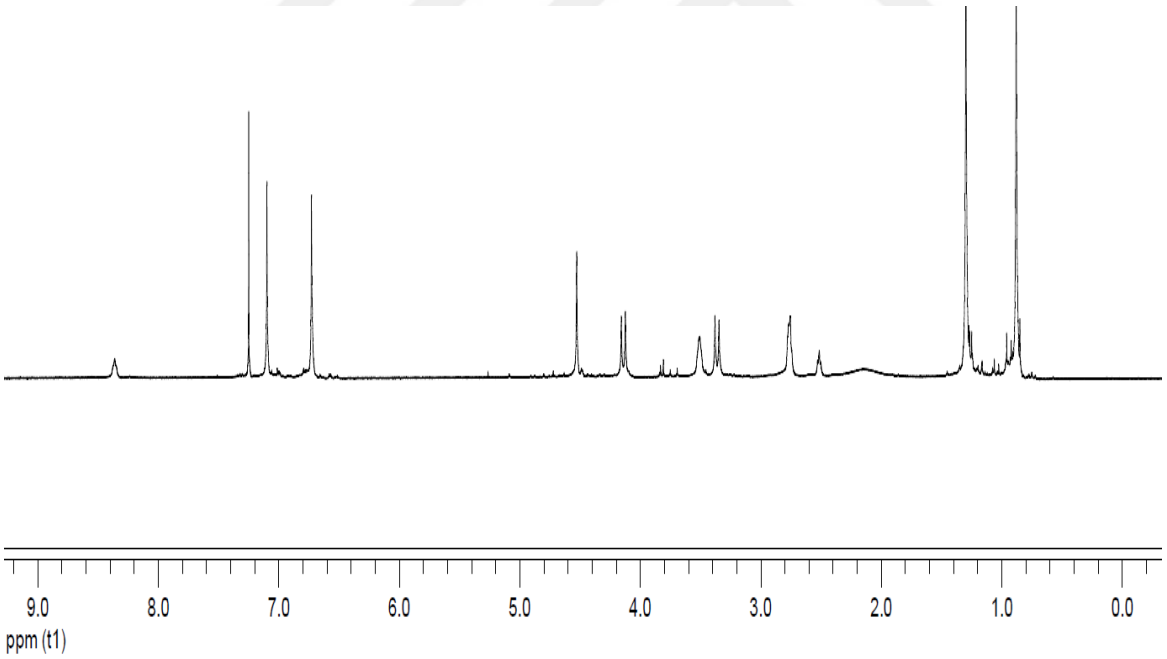


6 **7**

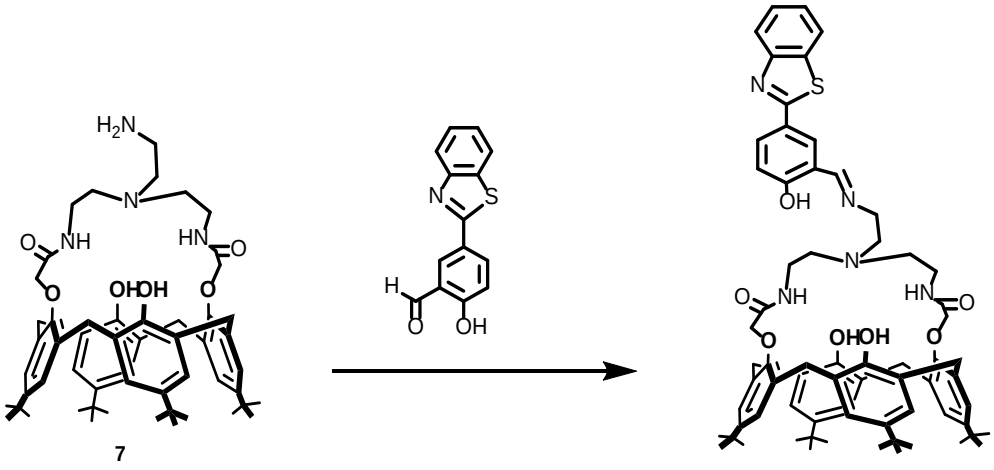
Kaliks[4]aren diester türevi (**6**) diklormetan:metanol çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında tris(2-aminoetil)amin ile etkileştirilerek **7** numaralı bileşik sentezlendi. Bileşiğin karakterizasyonu IR spektrumunda ester bandının (1757 cm^{-1}) kaybolup amit bandının (1667 cm^{-1}) oluşması (Şekil 4.7) 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 doğrulandı (Şekil 4.8).



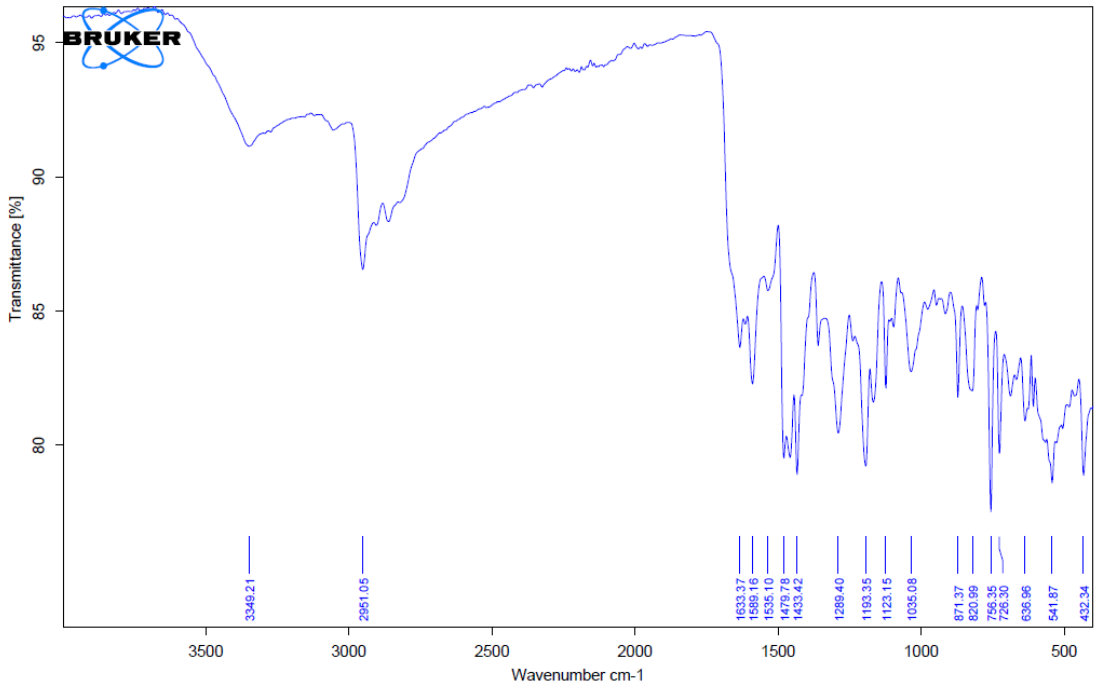
Şekil 4.7. 7 numaralı bileşiğin IR spektrumu



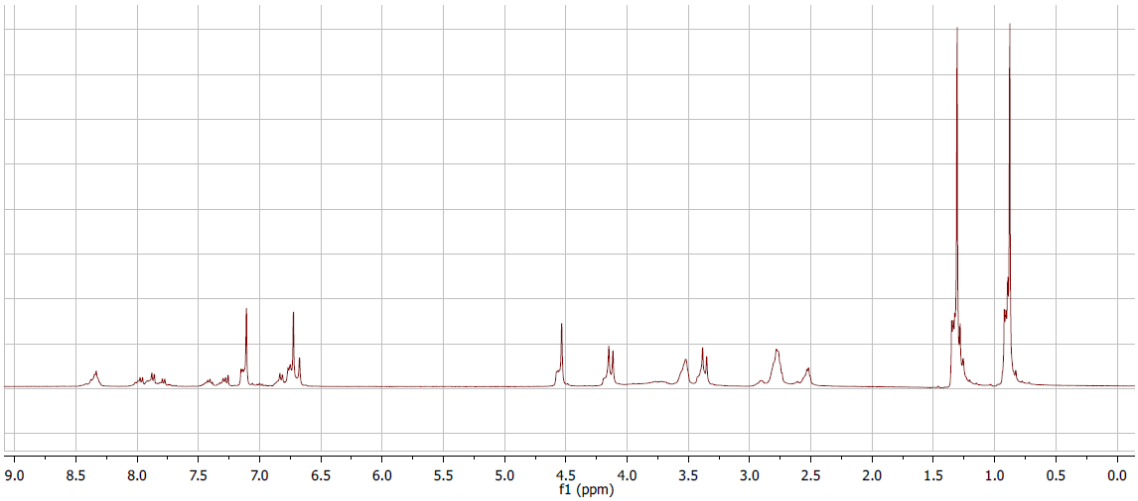
Şekil 4.8. 7 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



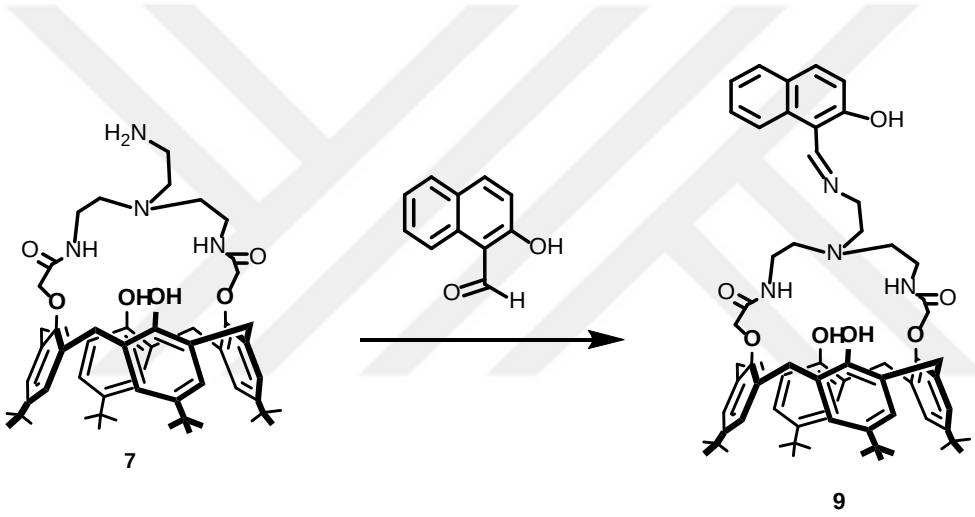
7 numaralı kaliks[4]aren diamit türevi etanol içerisinde 5-(2-Benzotiyazol)-2-hidroksibenzaldehit ile etkileştirilerek **8** numaralı Schiff baz türevi sentezlendi. Bileşiğin yapısı IR spektrumunda (Şekil 4.9) 1633 cm^{-1} civarındaki amit ve imin gruplarına ait bandın varlığı ve bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda **3** numaralı bileşiğe ait 11.43 ppm de aldehit protonuna ait pikin kaybolması ve **7** numaralı bileşiğe ait 2.00-2.20 ppm deki NH_2 protonlarına ait sinyalin kaybolması ve 8.63 ppm de gözlenen imin (CH=H) protonuna ait pikin oluşması ile doğrulandı (Şekil 4.10).



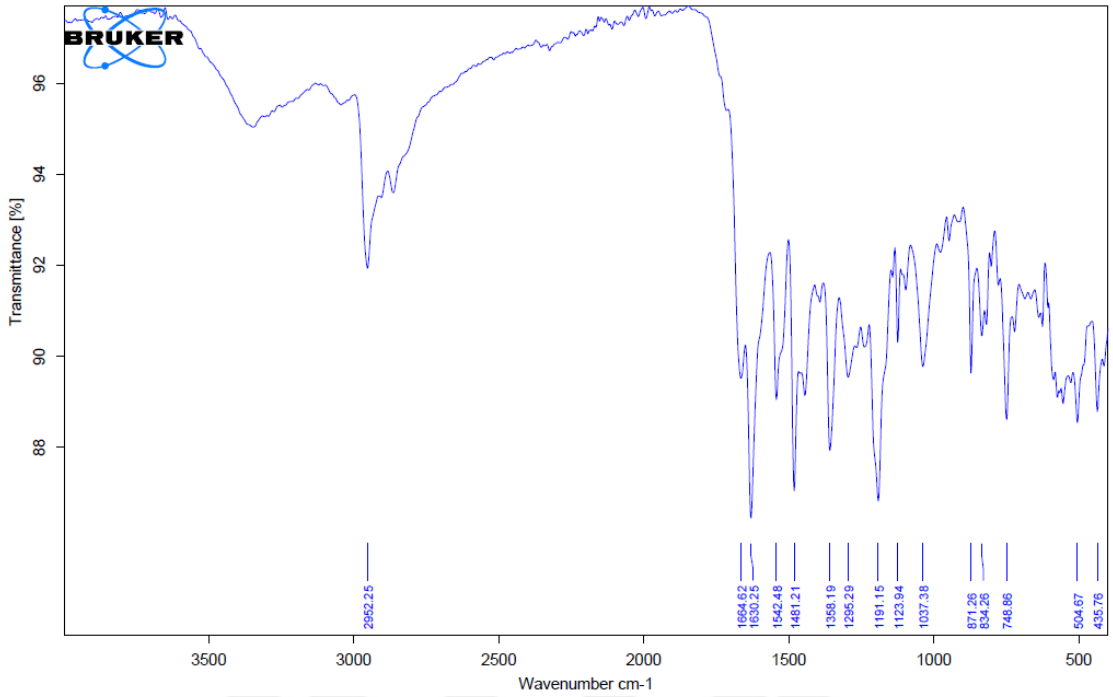
Şekil 4.9. 8 numaralı bileşiğin IR spektrumu



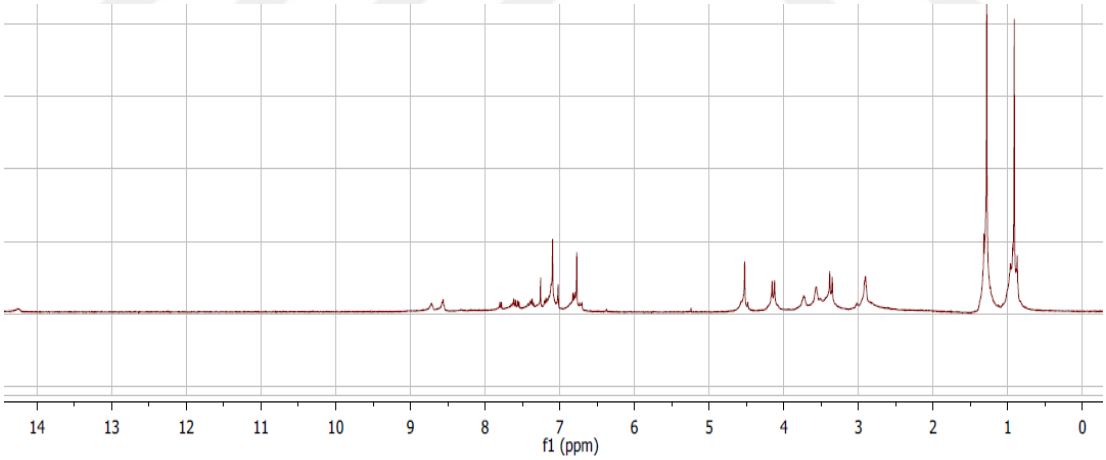
Şekil 4.10. 8 numaralı bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu



7 numaralı kaliks[4]aren diamit türevi etanol içerisinde 2-hidroksi-1-naftaldehit ile etkileştirilerek **9** numaralı bileşik sentezlendi. Bileşiğin IR spektrumunda 1664 ve 1630 cm^{-1} de amit ve imin gruplarına ait band gözlendi (Şekil 4.11). Bu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda **3** numaralı bileşiğe ait 11.43 ppm de aldehit protonuna ait pikin kaybolması, **7** numaralı bileşiğe ait 2.00-2.20 ppm deki NH_2 protonlarına ait sinyalin kaybolması, 8.72 ppm de imin protonuna ait pik oluşması ve 14.21-14.31 ppm arasında gözlenen, OH protonuna ait pik oluşması ile bileşiğin yapısı doğrulandı (Şekil 4.12).



Şekil 4.11. 9 numaralı bileşiğin IR spektrumu



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

4.2. Spektroskopik Ölçümler

4.2.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması

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

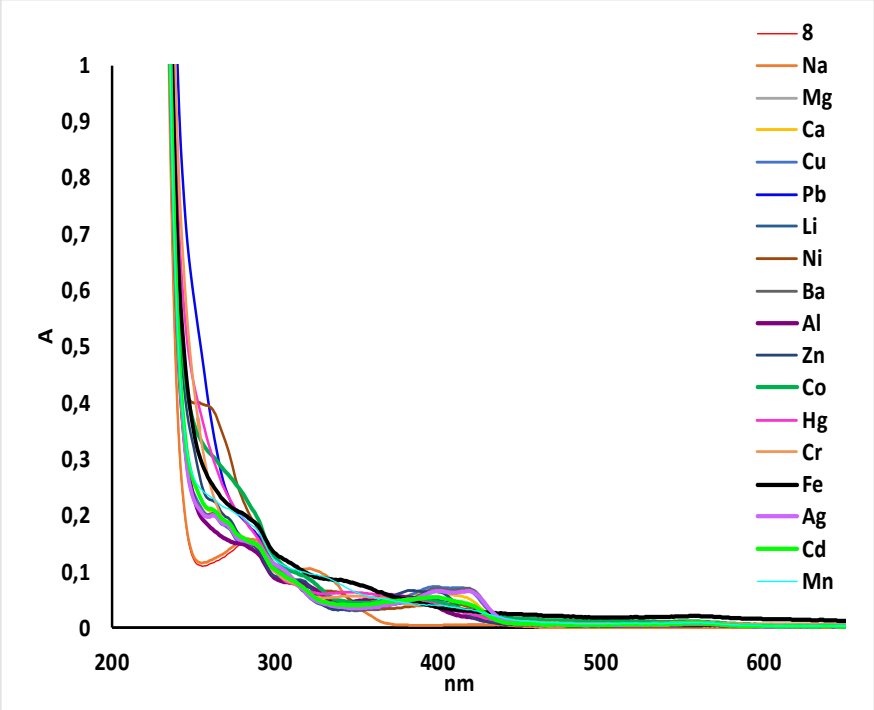
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

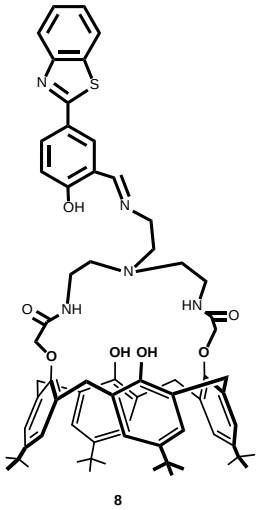
Ligandların absorpsiyon ve floresans ölçümleri için asetonitrilde $1.0x10^{-5}$ M'lık çözeltileri hazırlandı.

4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri

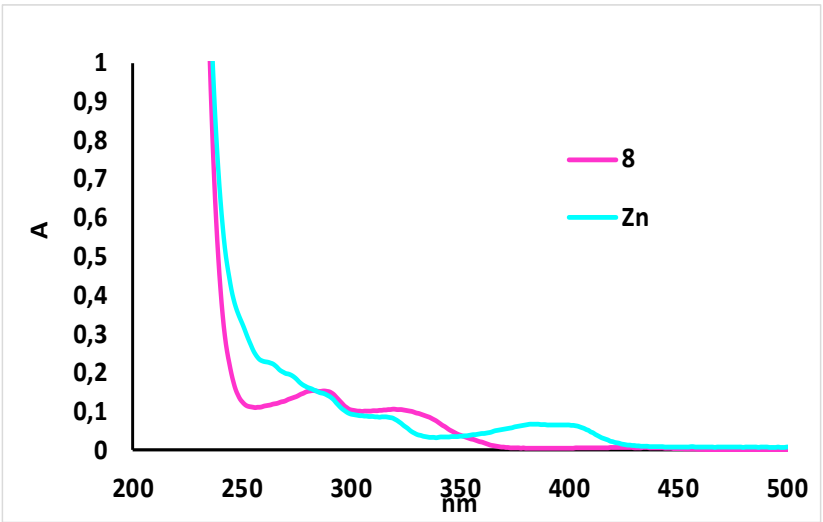
3 mL $1.0x10^{-5}$ M ligand çözeltisine $1.0x10^{-4}$ M metal (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında birkaç dakika çalkalandı ve spektrumları kaydedildi.

Sentezlenen **8** ve **9** numaralı bileşiklerin çözeltilerine metal çözeltileri ilave edildikten sonra UV-Vis. Spektrofotometrede 200-800 nm dalgaboyu aralığında taratıldı. **8** numaralı bileşiğin spektrumu incelendiğinde 290 nm ve 326 nm'de muhtemel düşük enerjili olan $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2} iyonları ile etkileştirildiği zaman Na^{+} iyonu dışında diğer iyonlarla etkileştiği ve yaklaşık 400 nm civarında absorpsiyon bantları oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.13). Zn^{+2} ile etkileştiğinde ortaya çıkan yeni spektrum Şekil 4.14'te verilmiştir.

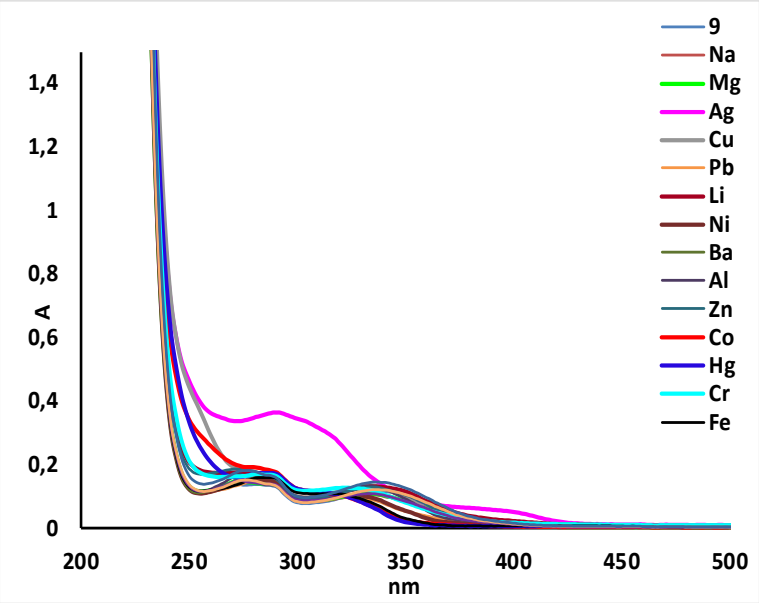


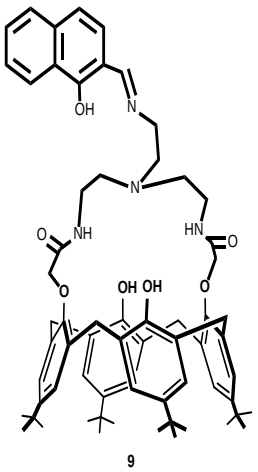


Şekil 4.13. 8 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu

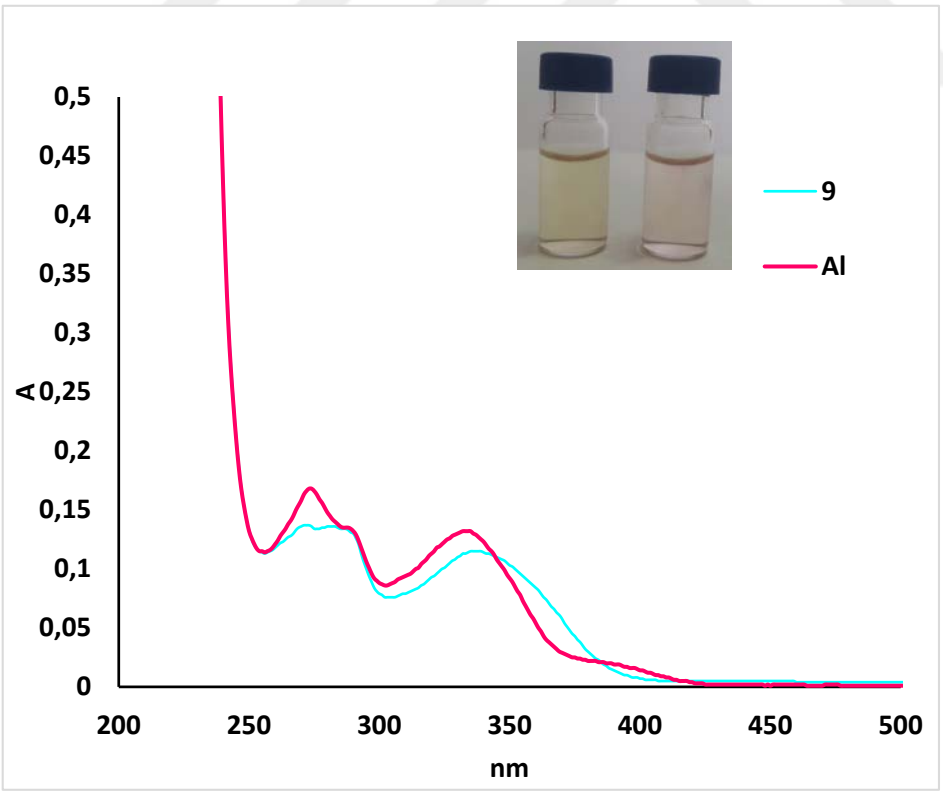


Şekil 4.14. 8 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları Zn^{+2} varlığındaki UV-Vis. Spektrumu





Şekil 4.15. 9 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) varlığındaki UV-Vis. Spektrumu

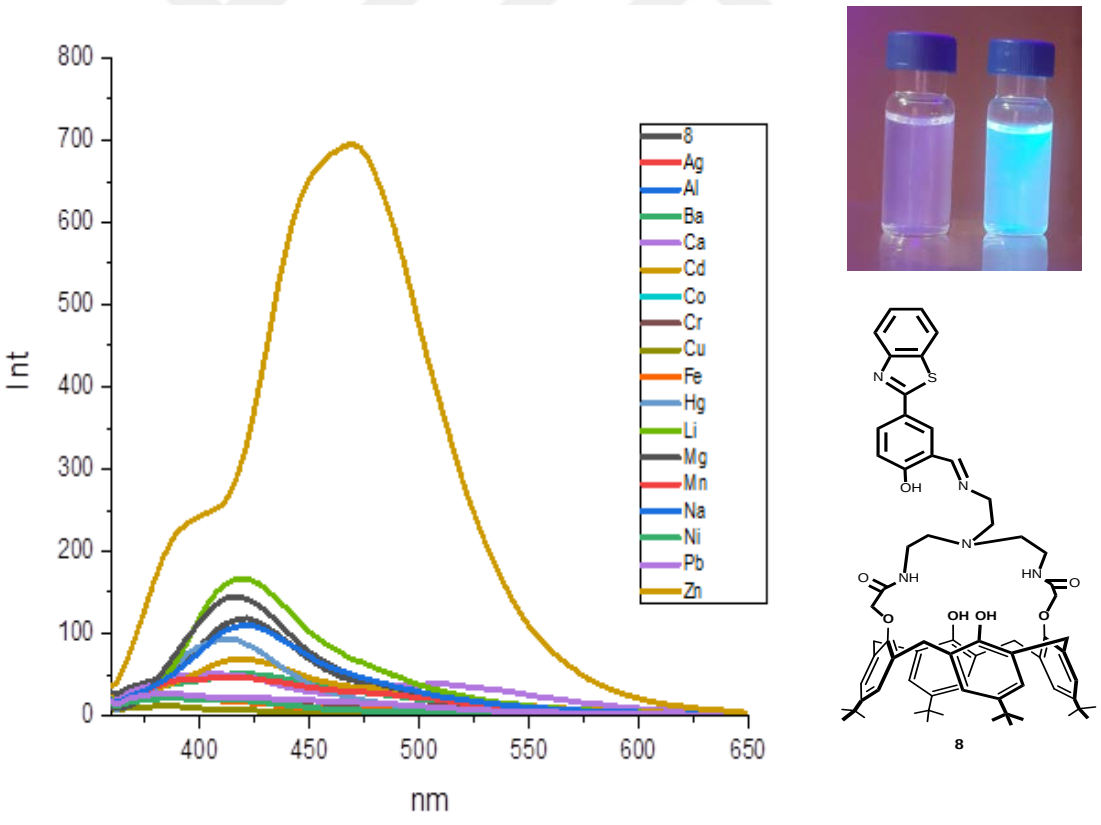


Şekil 4.16. 9 numaralı bileşiğin (1.0x10^{-5} M) değişik metal iyonları Al^{+3} varlığındaki UV-Vis. Spektrumu ve renk değişimi

9 numaralı bileşiğin spektrumu incelendiğinde 275 nm ve 350 nm'de muhtemel düşük enerjili olan π→π* ve n→π* geçişlerine ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2} iyonları ile etkileştirildiği zaman Cd^{+} iyonu dışında diğer iyonlarla etkileştiği ve absorpsiyon spektrumunun değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.15). Zn^{+2} ile etkileştiğinde ortaya çıkan yeni spektrum Şekil 4.16'te verilmiştir.

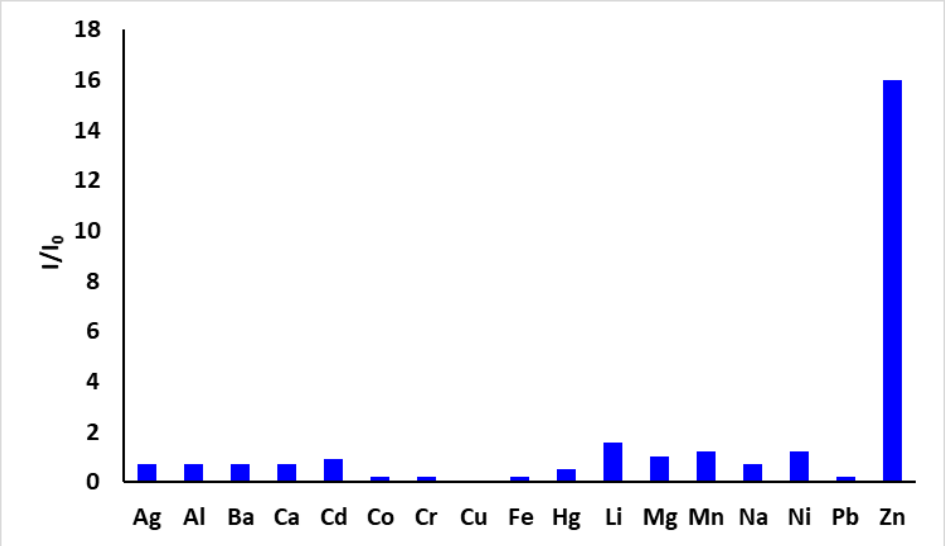
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler

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



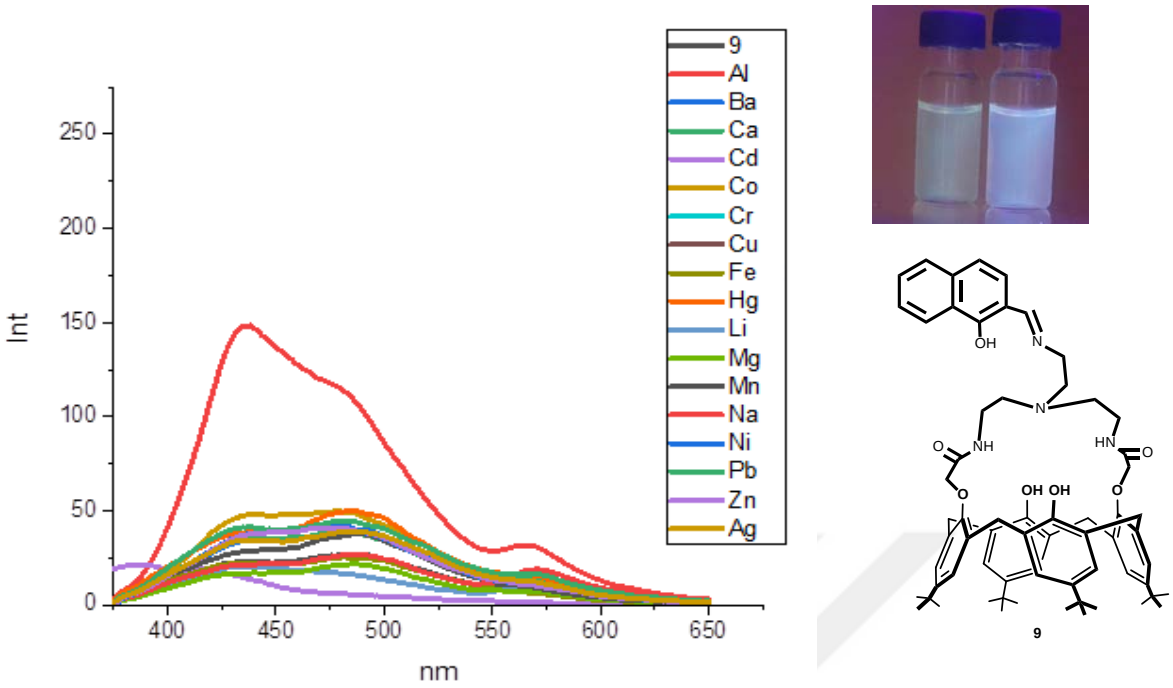
Şekil 4.17. 8 numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-5}$ M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}=350 nm) ve renk değişimi

Benzotiyazol grubu taşıyan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin (**8**) spektroflorimetrik çalışmaları sonucunda λ_{eks}= 350 nm'de uyarıldığı zaman 419 nm'de emisyon bandı verdiği gözlenmiştir. Metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında ise Zn^{+2} iyonu varlığında emisyon şiddetinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.18, Şekil 4.19).

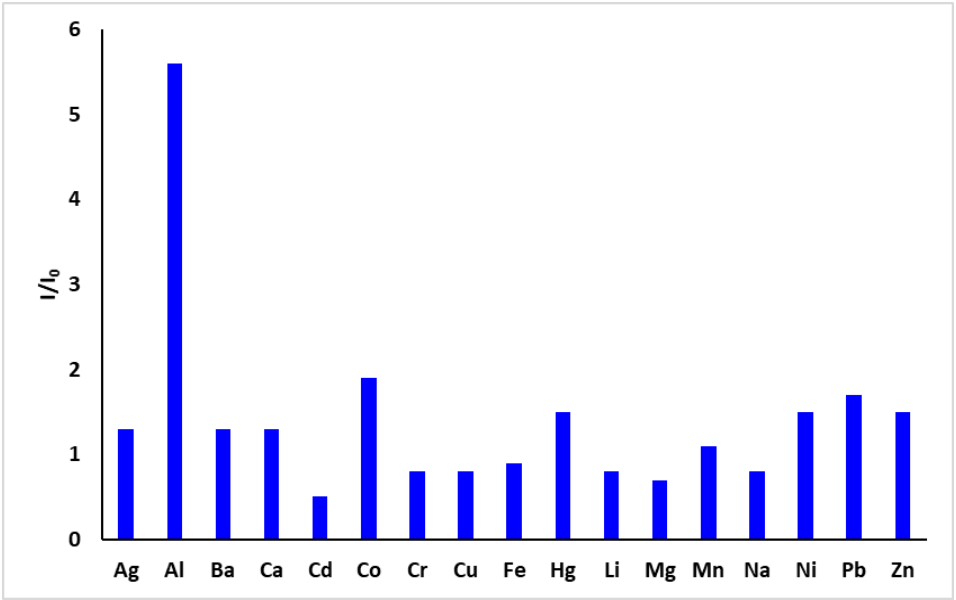


Şekil 4.19. Değişik metal iyonlarının **8** numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.

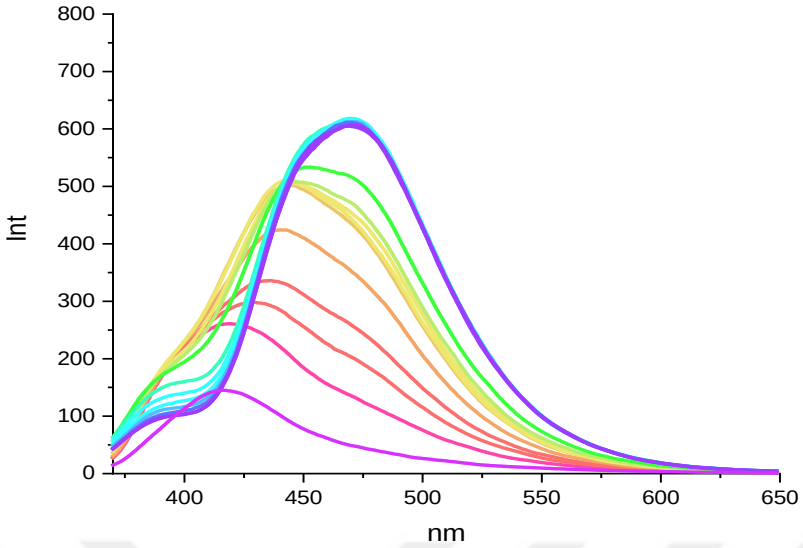
2-hidroksinaftil grubu taşıyan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin (**9**) florimetrik çalışmaları sonucunda ise λ_{eks}= 360 nm'de uyarıldığı zaman 436 nm'de emisyon bandı gözlenmemiştir. Bu bileşiğin çözeltisine metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında 436 nm'de Al^{+3} iyonu varlığında emisyon şiddetinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21).



Şekil 4.20. 9 numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-5}$ M) değişik metal iyonları (Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}) varlığındaki floresans spektrumu (λ_{eks}= 360 nm) ve renk değişimi



Şekil 4.21. Değişik metal iyonlarının **9** numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.



Şekil 4.22. Artan konsantrasyonlarda Zn^{+2} (0-10 equiv) iyonu ilavesiyle **8** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-5}$ M) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 350 nm).

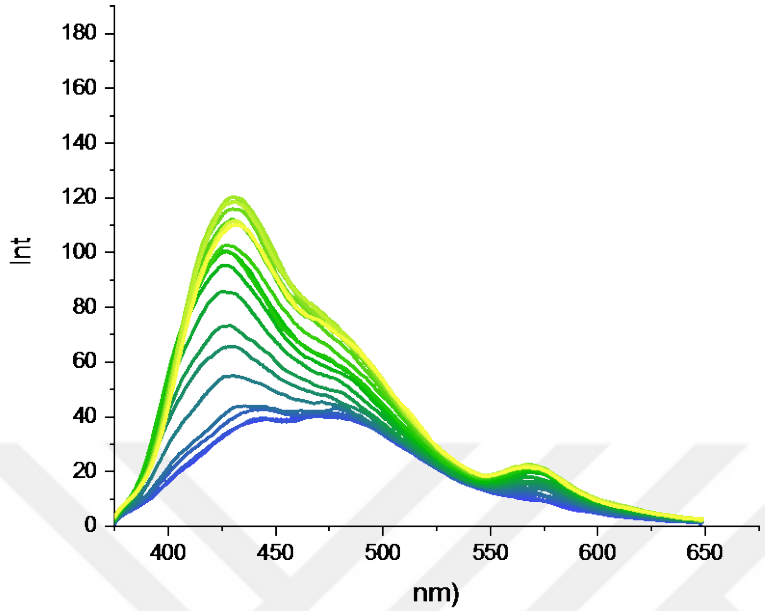
Her iki ligandın spektroskopik ölçümleri sonucunda emisyon şiddetinde en fazla değişiklik oluşturan iyon için farklı konsantrasyonlarda iyon ilave edilerek floresans spektrumları taratıldı. Buna göre **8** numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda Zn^{+2} iyonu eklenerek floresans spektrumu alındığında (Şekil 4.22) artan Zn^{+2} iyonu miktarı ile bileşik **8**'in 436 nm'deki emisyon şiddetinde orantılı olarak artış olduğu gözlenmiştir.

8 numaralı bileşik, bir florofor olarak benzotiyazol ve bağlayıcı bölge olarak görev yapan azot atomlarından oluşan bir gruptan oluşmaktadır. Bu bileşik, azot atomlarından benzotiyazol ünitesine foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) nedeniyle serbest formunda 419 nm'de kayda değer bir floresans emisyonuna sahip değildir. Zn^{+2} iyonu ile kompleks oluşumuyla floroforun PET etkinliği engellenmiş ve böylece 419 nm'de floresans şiddeti artarak 475 nm'ye kaymıştır (Anand ve ark., 2018).

9 numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda Al^{+3} iyonu eklenerek floresans spektrumu alındığında (Şekil 4.23) artan Al^{+3} iyonu miktarı ile **9** numaralı bileşiğin 431 nm'deki emisyon şiddetinde orantılı olarak artış olduğu gözlenmiştir.

Aynı şekilde **9** numaralı bileşik, bir florofor olarak hidroksinaftil ve bağlayıcı bölge olarak görev yapan azot atomlarından oluşan bir gruptan oluşmaktadır. Bu bileşik, azot atomlarından hidroksinaftil ünitesine foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) nedeniyle serbest formunda 431 nm'de kayda değer bir floresans emisyonuna sahip

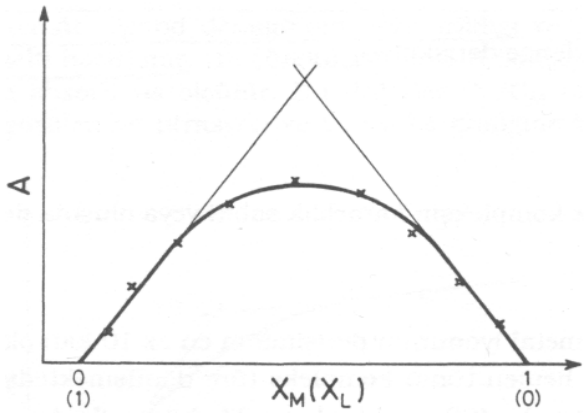
değildir. Al^{+3} iyonu ile kompleks oluşumuyla floroforun PET etkinliği engellenmiş ve böylece 431 nm'de floresans şiddeti artmıştır (Tian ve ark., 2015)



Şekil 4.23. Artan konsantrasyonlarda Al^{+3} (0-10 equiv) iyonu ilavesiyle **9** numaralı bileşiğin ($1.0x10^{-5}$ Ml) floresans spektrumundaki değişmeler (λ_{eks}= 360 nm)

4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini

Kompleks yapıların bileşimlerinin tesbit edilmesinde bazı spektrofotometrik analizler kullanılmaktadır. Komplekslerde metal-ligand oranın belirlenmesinde kullanılan metotlardan biri Sürekli Değiştirme Metodu (Job Metodu)dur. Bu metoda göre absorbanslar veya emisyonlar, metal iyonunun (katyonun) veya ligandın mol kesrine (X) karşı grafiğe geçirilir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. 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).

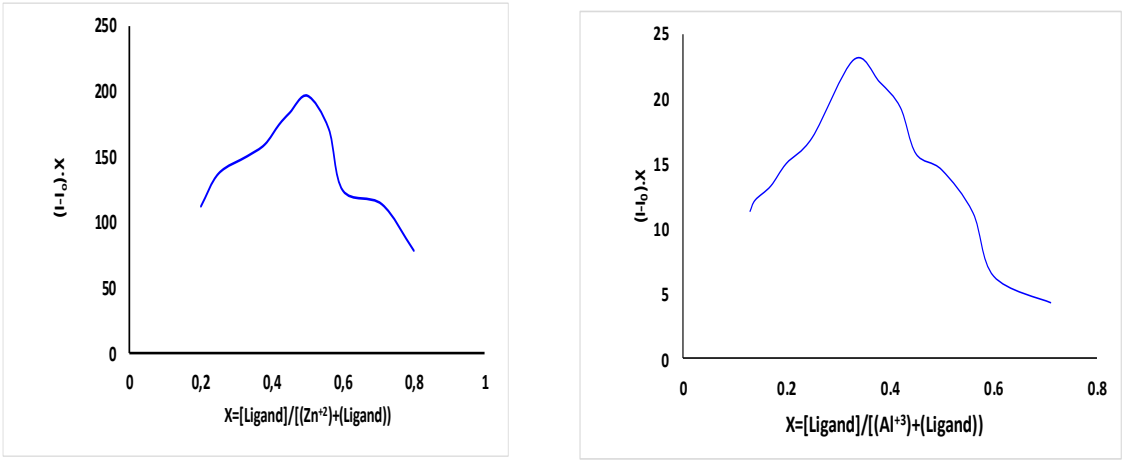
Ligand-metal iyonu arasındaki bağlanma sabiti spektroskopik veriler ile Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak belirlendi (Benesi ve Hildebrand, 1949). Benesi-Hildebrand eşitliği;

$$\mathbf{1/(I-I_o) = 1/ (Lynam) + 1/(I_{max}-I_o)}$$

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

Şekil 4.25'te **8 ve 9** numaralı bileşikler ile bu ligandların emisyon şiddetini değiştiren komplekslerin stokiyometrisini bulmak için yapılan ölçümlerden faydalanılarak çizilen grafik verilmiştir. Sonuçlara göre **8** numaralı bileşik Zn^{+2} iyonu ile ve **9** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonları ile 1:2 oranında kompleks oluşturduğu anlaşılmıştır.

(a) (b)

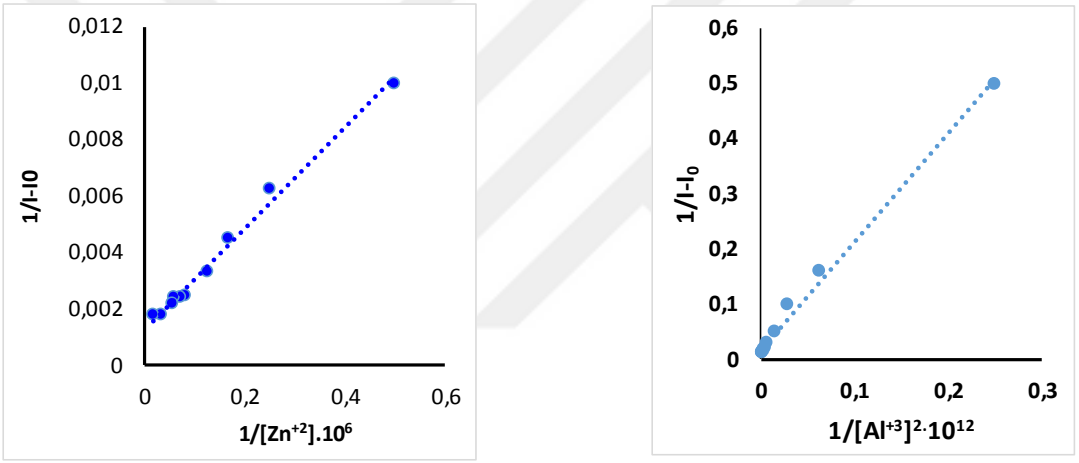


Şekil 4.25. (a) 8 numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonları varlığında, (b) **9** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonları varlığında emisyon şiddetine karşılık katyonun mol kesrinin grafiği

8 numaralı bileşiğin emisyon şiddetini en fazla değiştirdiği metal iyonu olan Zn^{+2} iyonu ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini hesaplamak için $1/I\text{-}I_0$ a karşı 1/[M] grafiği çizildi. Bu grafiği çizmek için kullanılan veriler florimetrik titrasyon ölçümlerinden elde edildi. Elde edilen grafikten (Şekil 4.26) kararlılık sabiti hesaplandı (Çizelge 4.1).

9 numaralı bileşiğin emisyon şiddetini en fazla değiştirdiği metal iyonu olan Al^{+3} iyonu ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini hesaplamak için $1/I\text{-}I_0$ a karşı 1/[M] grafiği çizildi. Bu grafiği çizmek için kullanılan veriler florimetrik titrasyon ölçümlerinden elde edildi. Elde edilen grafikten (Şekil 4.26) kararlılık sabiti hesaplandı (Çizelge 4.1).

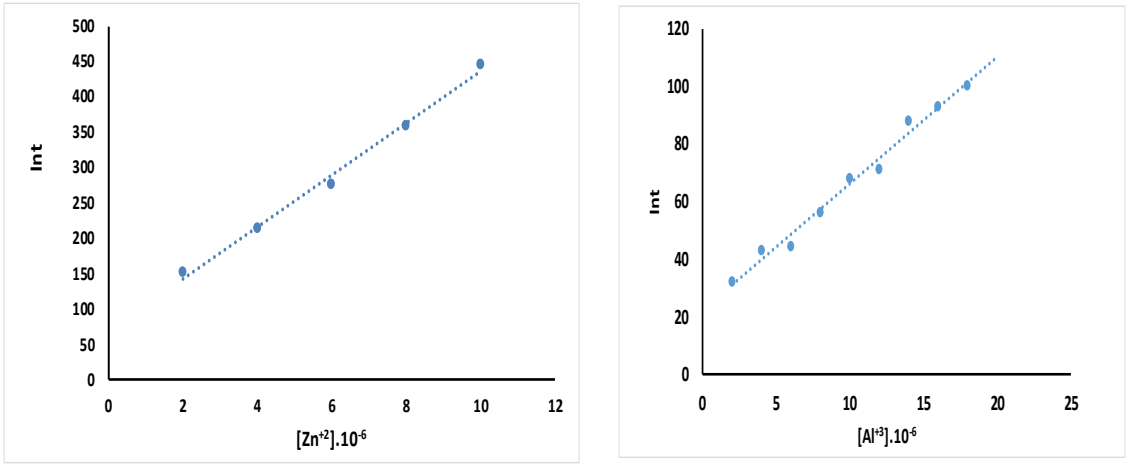
(a) (b)



Şekil 4.26. (a) **8**-Zn^{+2} kompleksine ait (b) **9**-Al^{+3} kompleksine ait Benesi-Hildebrand grafiği

Ayrıca titrasyon verileri kullanılarak **8** için Zn^{+2} iyonunun derişimi emisyon şiddetine karşı grafiğe geçirilerek, **9** için ise Al^{+3} iyonunun derişimi emisyon şiddetine karşı grafiğe geçirilerek grafiğin eğiminden, **8** numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonuna karşı, **9** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonuna karşı dedeksiyon limitleri belirlendi. Buna göre **8** numaralı bileşik için $1.57x10^{-6}$ M, **9** numaralı bileşik için $2.4x10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.

(a) (b)



Şekil 4.27. (a) **8**-Zn^{2+} kompleksine ait (b) **9**-Al^{+3} kompleksine ait

Çizelge 4.1. Kompleks Kararlılık sabiti

	İyon	**Kararlılık sabiti (log β) $(M)^{-1}$**
8	Zn^{+2}	4,81 ±0,10
9	Al^{+3}	9,93 ±0,10

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Bu tezde kaliks[4]aren bileşiği benzotiyazol ve hidroksinaftil grupları ile fonksiyonlandırılarak yeni bileşikler sentezlendi.
- Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FTIR, ^{1}H NMR teknikleri ile aydınlatıldı.
- **8** ve **9** numaralı bileşiklerin spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- Bu bileşiklerin Na^{+}, Ag^{+}, Li^{+}, Cd^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2} iyonları varlığında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- **8** numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonu ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde artış gözlenirken, **9** numaralı bileşiğin ise Al^{+3} iyonu ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde artış gözlendi.
- **8** numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonu ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisi Job metodu ile 1:1 olarak belirlendi ve **9** numaralı bileşiğin Al^{+3} iyonu ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisi 1:2 olarak Job metodu ile bulundu.
- Spektroflorimetride **8** numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonu ile **9** numaralı bileşiğn Al^{+3} iyonu ile titrasyon deneyi yapıldı.
- **8** numaralı bileşiğin Zn^{+2} iyonu ile **9** numaralı bileşiğn Al^{+3} iyonu ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri 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 ve karalılık sabiti hesaplandı. Sentezlenen bileşiklerden **8** numaralı bileşik Zn^{+2} iyonu ile **9** numaralı bileşik Al^{+3} iyonu ile etkileşim göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda **8** numaralı bileşik çeşitli ortamlarda Zn^{+2} iyonunun, **9** numaralı bileşik Al^{+3} iyonunun florimetrik olarak tayin edilmesinde kullanılabilir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar florimetrik metal sensörler alanında yapılacak olan bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

Akceylan, E., Sahin, O. ve Yilmaz, M., 2014, Improvement of catalytic activity of lipase in the presence of wide rim substituted calix [4] arene carboxylic acid-grafted magnetic nanoparticles, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79 (1-2), 113-123.

Akceylan, E. ve Yilmaz, M., 2016, Synthesis of water-soluble calixarenes catalyzed one-pot Mannich-Type reaction in aqueous media, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 36 (5), 801-816.

Alam, T., Thomas C, Noel, R. J., Coats, W. S., Gomez-Foix, A. M., Becker, T. C., Gerard, R. D. ve Newgard, C. B., 1994, Use of recombinant adenovirus for metabolic engineering of mammalian cells, In: Methods in cell biology, Eds: Elsevier, p. 161-189.

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.

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.

Arduino, M. J., Bland, L. A., McAllister, S. K., Aguero, S. M., Villarino, M. E., McNeil, M. M., Jarvis, W. R. ve Favero, M. S., 1991, Microbial growth and endotoxin production in the intravenous anesthetic propofol, *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 12 (9), 535-539.

Baekeland, L., 1908, Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd Patent, *DRP*, 23, 3803.

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

Bhatti, A. A., Oguz, M. ve Yilmaz, M., 2017, Magnetizing calixarene: azo dye removal from aqueous media by Fe3O4 nanoparticles fabricated with carboxylic-substituted calix [4] arene, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62 (9), 2819-2825.

Bozkurt, S., Turkmen, M. B. ve Soykan, C., 2016, Synthesis of new chiral calix [4] arene thiourea derivatives for enantiomeric recognition of carboxylate anions, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 84 (1-2), 35-41.

Chawla, H. M., Shukla, R. ve Pandey, S., 2013, Novel fluorescein appended calix [4] arenes for preferential recognition of Cu2+ ions, *Tetrahedron letters*, 54 (16), 2063-2066.

Chinta, J. P., Dessingou, J. ve Rao, C. P., 2013, Synthesis, characterization and ion recognition studies of lower rim 1, 3-di {rhodamine} conjugate of calix [4] arene, *Journal of Chemical Sciences*, 125 (6), 1455-1461.

Clark, T., 2007, Calixarene chemistry en route to nano-fabrication of phosphonated analogues, *Western Australia*, Doctor of Philosophy of Chemistry 127.

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.

Dinda, S. K., Upadhyay, A., Polepalli, S., Althaf Hussain, M. ve Rao, C. P., 2019, Development of Nitrobenzoxadiazole-Appended Calix [4] arene Conjugate (L) for Selective Sensing of Trivalent Cr3+, Fe3+, and Al3+ Ions in Solution and in the Solid State and Imaging MCF7 cells by {L+ Al3+}, *ACS Omega*, 4 (4), 7723-7733.

Eymur, S., Akceylan, E., Sahin, O., Uyanik, A. ve Yilmaz, M., 2014, Direct enantioselective aldol reactions catalyzed by calix [4] arene-based L-proline derivatives in the water, *Tetrahedron*, 70 (30), 4471-4477.

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.

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

Gutsche, C., 1995, Calixarenes (v. JF Stoddart) Royal Society of Chemistry: Cambridge (1989); V. Böhmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*, 34, 713.

Gutsche, C. D. ve Bauer, L. J., 1985, Calixarenes. 13. The conformational properties of calix [4] arenes, calix [6] arenes, calix [8] arenes, and oxacalixarenes, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (21), 6052-6059.

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

Gutsche, C. D. ve Nam, K. C., 1988, Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes, *Journal of the American Chemical Society*, 110 (18), 6153-6162.

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

Hu, K., Liu, J., Tang, C., Wang, C., Yu, A., Wen, F., Zhao, W., Ye, B., Wu, Y. ve Zhang, S., 2012, Preparation, characterization and application of a new 25, 27 -bis- [2- (5- methylthiadiazole) thioetho 28 -dihydroxy- para- *Journal of separation science*, 35 (2), 239-247.

Iwamoto, K., Shimizu, H., Araki, K. ve Shinkai, S., 1993, Syntheses and optical resolution of calix [4] arenes with molecular asymmetry. Systematic classification of all possible chiral isomers derivable from calix [4] arene, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (10), 3997-4006.

Kaya, B., 2007, Depresyon: Sosyo-ekonomik ve kültürel pencereden bakış, *Klinik Psikiyatri*, 10 (6), 11-20.

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.

Kumar, M., Kumar, N., Bhalla, V. ve Kaur, A., 2013, Calix [4] arene-based fluorescent receptor for selective turn-on detection of Hg2+ ions, *Supramolecular Chemistry*, 25 (1), 28-33.

Ling, I., Hashim, R. ve Sabah, K. J., 2015, Sugar thiacrown-ether appended calix [4] arene as a selective chemosensor for Fe 2+ and Fe 3+ ions, *RSC Advances*, 5 (107), 88038-88044.

Lynam, C., 2013, Fluorescent Calixarenes as Molecular, *Dublin City*, 200.

Maher, N. J., Diao, H., O'Sullivan, J., Fadda, E., Heaney, F. ve McGinley, J., 2015, Lower rim isoxazole-calix [4] arene derivatives as fluorescence sensors for copper (II) ions, *Tetrahedron*, 71 (49), 9223-9233.

Malkondu, S., Erdemir, S. ve Karakurt, S., 2019, Red and blue emitting fluorescent probe for cyanide and hypochlorite ions: Biological sensing and environmental analysis, *Dyes and Pigments*, 108019.

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.

Mummidivarapu, V. S., Hinge, V. K., Tabbasum, K., Gonnade, R. G. ve Rao, C. P., 2013, Triazole-Linked Anthracenyl-Appended Calix [4] arene Conjugate As Receptor for Co (II): Synthesis, Spectroscopy, Microscopy, and Computational Studies, *The Journal of organic chemistry*, 78 (8), 3570-3576.

Muthivhi, R., Parani, S., May, B. ve Oluwafemi, O. S., 2018, Green synthesis of gelatin-noble metal polymer nanocomposites for sensing of Hg2+ ions in aqueous media, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 13, 132-138.

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

Pancholi, J., 2015, Novel 'Click'Generated Sensors and Molecular Machines for Fluorescent Sensing of Zn2+, *Queen Mary University of London*, 279.

Quiroga-Campano, C., Gómez-Machuca, H., Jullian, C., De la Fuente, J., Pessoa-Mahana, H. ve Saitz, C., 2014, Study by fluorescence of calix [4] arenes bearing heterocycles with divalent metals: highly selective detection of Pb 2+, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79 (1-2), 161-169.

Qureshi, N.-U.-G., 2009, Calixarene and coordination complex hosts for anions, *Durham University*.

Řezanková, M., Budka, J., Mikšátko, J., Eigner, V., Císařová, I., Cuřínová, P. ve Lhoták, P., 2017, Anion receptors based on intramolecularly bridged calix [4] arenes bearing ureido functions, *Tetrahedron*, 73 (6), 742-749.

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

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*.

Sharma, S. K., Kanamathareddy, S. ve Gutsche, C. D., 1997, Upper Rim Substitution of Calixarenes: Carboxylic Acids, *Synthesis*, 1997 (11), 1268-1272.

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.

Sun, T., Shuai, X., Bin, L., Ren, K., Jiang, X., Chen, H., Hu, S. ve Cai, Z., 2019, p-Nitro-tetradecyloxy-calix [4] arene as a highly selective stationary phase for gas chromatographic separations, *New Journal of Chemistry*, 43 (43), 16960-16967.

Sutariya, P. G., Pandya, A., Lodha, A. ve Menon, S. K., 2013, Fluorescence switch on–off–on receptor constructed of quinoline allied calix [4] arene for selective recognition of Cu 2+ from blood serum and F− from industrial waste water, *Analyst*, 138 (9), 2531-2535.

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

Taylor, S. M., 2012, Calixarene Supported Transition Metal Clusters, *Engineering*, College of Science and Engineering, 143.

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.

Tian, J., Yan, X., Yang, H. ve Tian, F., 2015, A novel turn-on Schiff-base fluorescent sensor for aluminum (III) ions in living cells, *RSC Advances*, 5 (129), 107012-107019.

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.

Ullmann, S., Schnorr, R., Handke, M., Laube, C., Abel, B., Matysik, J., Findeisen, M., Rüger, R., Heine, T. ve Kersting, B., 2017, Zn2+ -Ion Sensing by Schiff Base Calix [4] arene Macrocycles, *Chemistry–A European Journal*, 23 (16), 3824-3827.

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

Van Laeren, L. J., 2013, Applications of inherently chiral calix [4] arenes, *Stellenbosch: Stellenbosch University*, Master of Science in Chemistry, 102.

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.

Xie, D.-H., Wang, X.-J., Sun, C. ve Han, J., 2016, Calix [4] arene based 1, 3, 4-oxadiazole as a fluorescent chemosensor for copper (II) ion detection, *Tetrahedron letters*, 57 (51), 5834-5836.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	**Osamah.S.M.MAJEED**
Uyruğu	**:**	IRAK
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Bağdad 1992
Telefon	**:**	05318583277
Faks	**:**	
e-mail	**:**	majeedosama92@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Al-dour Lisesi,Salahddin,Irak	2011
Üniversite	:	Tikrit Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü,Irak	2015
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Konya	2017
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI : Kimyager

YABANCI DİLLER : İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR