



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BRÖNSTED ASİT KATALİZÖRÜ OLABİLECEK KALİKS[n]AREN-BAZLI SÜPERPARAMANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI REAKSİYONLARDA KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

Serkan SAYIN

DOKTORA TEZİ

Eylül-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BRÖNSTED ASİT KATALİZÖRÜ OLABİLECEK KALİKS[n]AREN-BAZLI SÜPERPARAMANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI REAKSİYONLARDA KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

Serkan SAYIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2013, 299 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Doç. Dr. Şeref ERTUL

Fenol formaldehitin uygun koşullarda etkileştirilmesi ile sentezlenen kaliksarenler, halkalı yapıda olup, fenolik-O üzerinden ve fenolik birimlerin para kısmından sınırsız olarak fonksiyonlandırılabildiğinden oldukça çok sayıda araştırma sahası bulmuştur. Kaliksarenlerin katyon, anyon ve nötral moleküllerle seçimli olarak kompleks oluşturabildiklerinden supramoleküler kimyada bu bileşiklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu yüzden kaliksarenler pek çok sahada uygulama alanı bulmuştur. Literatürde kaliksarenlerin suda çözünen türevlerinden sadece bir kaçının aromatik bileşiklerin alkilleme tepkimesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu tez çalışmasında alkilleme yapılacak yapılar ile kompleks (hidrogen bağı, elektrostatik ve konuk-konak tipi) oluşturan Brönsted/Lewis asit tipli kaliks[n]aren bileşikleri sentezlenerek su içerisindeki katalitik özellikleri araştırıldı. Bu çalışmada yer alan 51 adet bileşikten 28' i ilk kez sentezlenip literatüre kazandırıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, COSY-NMR, ^{13}C-APT ve element analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Bu tez çalışmasında ayrıca Brönsted/Lewis asit yapısındaki farklı kaliks[n]aren (n= 4, 6 ve 8) türevlerinin silika ile modifiye edilmiş Fe_3O_4-nanopartiküllere immobilizasyonu yapıldı. Sentezlenen farklı fonksiyonel gruplar bulunduran kaliksaren türevleri ile bu bileşiklerin manyetik nanopartiküllere modifiye olmuş yapıları bazı aromatik bileşiklerin alkoller ile olan alkilleme ve Mannich türü reaksiyonlardaki katalitik etkileri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Kaliks[n]aren, Fe_3O_4-nanopartikül, Mannich reaksiyonu, Brönsted/Lewis türü asit katalizörü, C-C bağ oluşumu, Yeşil kimya

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESES, CHARACTERIZATION AND APPLICATION AS CATALYST IN THE SOME REACTION OF CALIX[n]ARENE-BASED SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES AS BRÖNSTED ACID CATALYSTS

Serkan SAYIN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2013, 299 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Mehmet SEZGIN
Assoc. Prof. Dr. Hasalettin DELIGOZ
Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOCAK
Assoc. Prof. Dr. Şeref ERTUL

Calixarenes composed of a condensation reaction of phenol and formaldehyde have been promised in many research fields because they represent very useful building blocks. Moreover, they are readily functionalized limitless possibilities for chemical modification both at the lower-rim and at the upper-rim of calixarenes. Calixarenes have also attracted much attention in supramolecular chemistry as potential selective extractants for anion, cation and neutral molecules. Thus, calixarene derivatives have been widely used in many fields. In our best knowledge, there is only few studies were reported associating with application of water-soluble calixarene-based catalysts for the alkylation reaction. In this thesis, Brönsted/Lewis acid-type calix[n]arene derivatives, which comprised a complex with structures to alkylation by means of hydrogen bonding, electrostatic and host-guest interactions have been synthesized and utulized their catalitic properties in water. Besides, 28 of the 51 compounds have been synthesized for the first time. The characterization of the synthesized calixarene derivatives were performed by FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{13}C-APT and two dimensional COSY-NMR spectroscopy, and elemental analysis thecniques.

Various magnetically recoverable Brönsted/Lewis acid-type calix[n]arene (n= 4, 6 and 8) derivatives were also successfully constructed by grafting calix[n]arene derivatives onto silica-coated Fe_3O_4-nanoparticles. Different substituted water-soluble calixarene derivatives and the calixarene-immobilized magnetic nanoparticles have been employed as catalysts in Mannich type reaction, and in the coupling reaction of aromatic compounds with some alcohols in water.

Keywords: Calix[n]arene, Fe_3O_4-nanoparticles, Mannich reaction, Brönsted/Lewis acid-type catalyst, C-C bond formation, green chemistry

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa YILMAZ' ın danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne doktora tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 11201061 nolu proje olarak desteklenmiştir.

Sonunda muhteşem olan öğrencilik günlerine hoşçakal demenin vakti geldi! Bu yüzden birkaç sözcükle teşekkür etmem gereken bazı kişiler var. İlk olarak tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendirip yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ' a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Tez İzleme Komitesi' nin (TİK) üyesi hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet SEZGİN' e ve Sayın Prof. Dr. Abdülkadir SIRIT' a göstermiş oldukları ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuar imkanı sağlayan Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN' a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görev yapan hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı 11201061 nolu Proje ile finansal yönden destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' ne de teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK-2214 burs programı ve COST1104 nolu TÜBİTAK projesi çerçevesinde TÜBİTAK' dan almış olduğum burs/ödüllerden dolayı TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bana destek veren ve yardımlarını gördüğüm laboratuar çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hissettiğim aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Öğrenim hayatım boyunca ne tercih ettiysem daima beni koşulsuz destekleyen aileme sonsuz minnettarımı sunarım.

Serkan SAYIN

KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 1
1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi 1
1.1.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi 5
1.1.3. Kaliksarenlerin sentezi 6
1.1.3.1. Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi 7
1.1.3.2. Kaliksarenlerin tek basamaklı sentezi 9
1.1.4. Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması 12
1.1.5. Kaliksarenlerin spektral özellikleri 15
1.1.6. Kaliksarenlerin konformasyonları 17
1.1.7. Kaliksarenlerin dipol momentleri 19
1.1.8. Kaliksarenlerin pK_a değerleri 19
1.1.9. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması 21
1.1.9.1. Kaliksarenlerin para pozisyonundan fonksiyonlandırılması 21
1.1.9.2. Kaliksarenlerin fenolik-OH üzerinden fonksiyonlandırılması 24
1.1.10. Kaliksarenlerin kullanım alanları 28
1.1.10.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler 28
1.1.10.2. Sensör ve membran çalışmalarında kaliksarenler 33
1.1.10.3. Monolayer olarak kaliksarenler 35
1.1.10.4. Kolon dolgu maddesi olarak kaliksarenler 37
1.1.10.5. Enantiyomerlerin ayrılması ve tanınması çalışmalarında kaliksarenler 39
1.1.10.6. Molekül veya iyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması 42

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **54**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **71**

3.1. Enstrümental teknikler 71
3.2. Kimyasal sentezler 71
3.2.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(*ter*-bütil)-25,26,27,28-tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (1) 72
3.2.2. 25,26,27,28-Tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (2) 72
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (3) 73
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (4) 74

3.2.5. 5,17-Bis-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (5)....75
3.2.6. 5,17-Bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (6)....76
3.2.7. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (7)....77
3.2.8. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (8)....78
3.2.9. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (9)....79
3.2.10. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (10)....80
3.2.11. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (11)....81
3.2.12. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (12)....82
3.2.13. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (13)....83
3.2.14. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (14)....84
3.2.15. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (15)....84
3.2.16. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (16)....85
3.2.17. 25,26,27,28-Tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (17)....86
3.2.18. 25,27-Bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (18)....87
3.2.19. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (19)....87
3.2.20. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (20)....88
3.2.21. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (21)....89
3.2.22. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (22)....90
3.2.23. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (23)....91
3.2.24. 5,11,17,23,29,35-Hekzakis-(*ter*-bütil)-37,38,39,40,41,42-hekzakis(hidroksi)kaliks[6]aren (24)....92
3.2.25. 37,38,39,40,41,42-Hekzakis(hidroksi)kaliks[6]aren (25)....92
3.2.26. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (26)....93
3.2.27. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (27)....94
3.2.28. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (28)....95
3.2.29. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (29)....96
3.2.30. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (30)....97
3.2.31. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktakis-(*ter*-bütil)-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (31)....98
3.2.32. 49,50,51,52,53,54,55,56-Oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (32)....98
3.2.33. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (33)....99

3.2.34. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (34) 100
3.2.35. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (35) 101
3.2.36. Manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezi (36) 102
3.2.37. [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezi (EPPTMS-MN) (37) 102
3.2.38. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (14)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (C[4]SO_3H-MNP) (38) 103
3.2.39. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (19)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (PrC[4]SO_3H-MNP) (39) 104
3.2.40. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (16)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (CaC[4]SO_3H-MNP) (40) .. 105
3.2.41. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (26)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (C[6]SO_3H-MNP) (41) 106
3.2.42. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-kaliks[8]aren (33)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (C[8]SO_3H-MNP) (42) 107
3.2.43. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (12)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP) (43) 108
3.2.44. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (11)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (TMAC[4]Bu^t-MNP) (44) 109
3.2.45. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (4)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere imobilizasyonu (MPFuC[4]OH-MNP) (45) 110
3.3. Katalizör çalışmaları 111
3.3.1. Aromatik bileşiklerin alkillenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması 111
3.3.1.1. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (46) 111
3.3.1.2. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil]-1*H*-indol (47) 112
3.3.1.3. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil)-5-metilfuran (48) 113
3.3.1.4. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)1-metil-1*H*-indol (49) 115
3.3.1.5. 2-Metil-5-(trifenilmetan-1-il)furan (50) 116
3.3.2. Mannich tipi tepkimelerde katalizör olarak kullanılması 117
3.3.2.1. 1,3-Difenil-3-(fenilamin)-1-propanon (51) 117

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 119

4.1. Kaliks[n]aren türevlerinin sentezi 119

4.1.1. Brönsted-tipi asidik kaliks[n]aren türevlerinin sentezi 119
4.1.2. Lewis-tipi asidik kaliks[n]aren türevlerinin sentezi.....140
4.1.3. Brönsted/Lewis-tipi asidik kaliks[n]aren türevlerinin Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllere immobilizasyonu 158
4.2. Kaliks[n]arenlerin kataliz çalışmalarında kullanılması 182
4.2.1. Brönsted tipi asit karakterli kaliks[n]arenlerin bazı aromatik bileşiklerin alkillenme tepkimesinde kullanılması.....182
4.2.2. Lewis tipi asit karakterli kaliks[n]arenlerin Mannich-tip reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılması 201

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 209

KAYNAKLAR 211

EKLER 226

ÖZGEÇMİŞ.....296

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

D: Debye

Kısaltmalar

C[4]SO_3H-MNP: Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (14) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

CaC[4]SO_3H-MNP: 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (16) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

C[6]SO_3H-MNP: 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (26) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

C[8]SO_3H-MNP: 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-kaliks[8]aren (33) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

[DDPA][HSO4]: 3-(*N,N*-dimetildodesilamonyum)propansülfonik asit hidrojen sülfat

EPPTMS: [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan

EPPTMS-MN: [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

FT-IR: Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi

GC: Gaz kromatografisi

HPLC: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

ISE: İyon seçici elektrot

MPFuC[4]OH-MNP: 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (4) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

MRI: Manyetik rezonans görüntüleme

NMR: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

$P(Ph)_3C[4]Bu^t$-MNP : 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (12) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

$PrC[4]SO_3H$-MNP: 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (19) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

PTS: *p*-Toluensülfonik asit monohidrat

SDS: Sodyum dodesil sülfonat

TBAB: Tetra-bütil amonyum bromür

TEM: Geçişli elektron mikroskobu

TGA: Termogravimetrik analiz

$TMAC[4]Bu^t$-MNP: 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (11) immobilize [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller

XRD: X-ray difraksiyonu

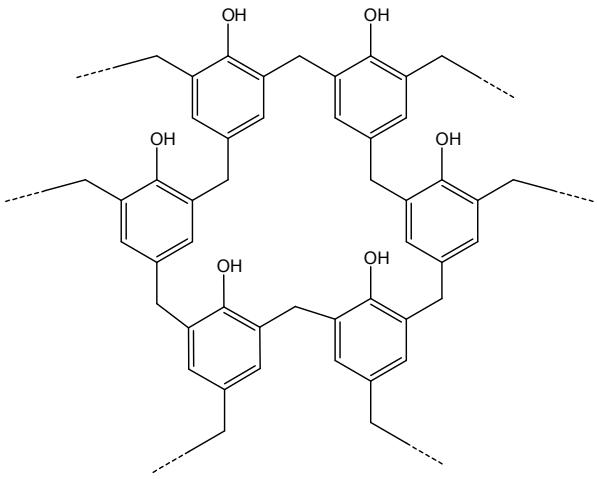
1. GİRİŞ

1.1. Kaliksarenler

Supramoleküler kimyada birinci ve ikinci kuşak bileşikleri olarak bilinen crown eterlerin ve siklodekstrinlerin kimyası son 48 yılı aşkındır bir çok alanda etkince kullanılmaktadır (Gutsche 1990). Supramoleküler kimyanın üçüncü kuşak bileşiği olarak bilinen, değişik moleküllerle kompleks yapabilen hidrofobik bir boşluk oluşturacak şekilde fenolik birimlerin hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki bir oligomer bileşik olan kaliksarenler, her geçen gün yeni bir özelliğinin keşfinin ortaya çıkması bu bileşiklere olan ilgiyi oldukça arttırmıştır. Günümüzde enzim-mimik, sensör (iyon seçici elektrok, nem, protein), membran, kromatografi (HPLC ve GC gibi), katalizör, monolayer, enantiyomerlerin ayrılması, enantiyomerlerin tanınması, katyon, anyon ve molekül taşınımı gibi geniş uygulama sahası olan kaliksarenler supramoleküler kimyanın vazgeçilmez bileşiklerindendir.

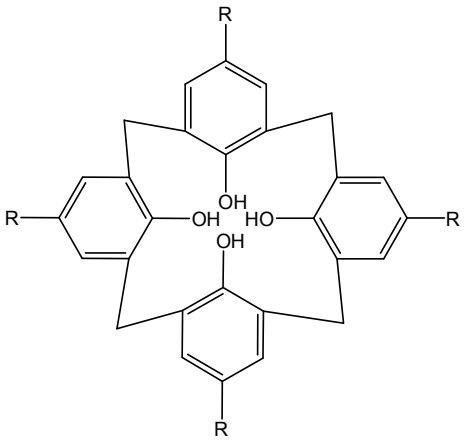
1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi

Kaliksarenler bir fenol formaldehit ürünü olduğu için fenol-formaldehit kimyasının tarihsel gelişimden bahsetmekte yarar vardır. Adolph von Baeyer 1872 yılında fenol ile formaldehiti ilk kez tepkimeye sokarak yapısı yaklaşık 70 yıldır tam olarak aydınlatılamayan oldukça sert, reçinemsi ve kristallenmeyen bir madde izole etti (Baeyer 1872, Gutsche 1989). Enstrümental analiz tekniklerin gelişmesiyle 1900 lü yılların başlarında Leo Hendrick Baekeland, Adolph von Baeyer' in kullandığı fenol-formaldehit kimyasını geliştirerek bulduğu bu reçineyi ilk fenoplast olarak isimlendirmiş ve ticari piyasada "bakalit" adıyla pazarlanmıştır (Baekeland 1908). Ticari piyasada ilgi odağı olan bakalit, fenol-formaldehit kimyasının kıvılcımlanmasında büyük bir rolü vardır.

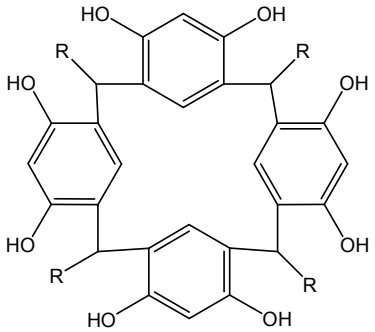


Şekil. 1.1. Fenolik reçine (Bakalit)

1940 yılında Niederl ve Vogel fenol-formaldehit kimyasına ilgi duyarak rezorsinol ile aldehitlerin asit katalizli reaksiyonundan halkalı tetramer yapıdaki bir bileşik (**I**) elde ettiğini bildirdiler (Niederl 1940). Yine aynı yılda Zinke ve Ziegler, *p*-sübstitue fenoller ile formaldehiti bazik ortamda önce 50-55 ^{o}C' de daha sonra 110-120 ^{o}C' de 2 saat etkileştirdikten sonra reaksiyon karışımını bezir yağı içerisinde 200 ^{o}C' de birkaç saat etkileştirerek erime noktası 340 ^{o}C olan bir madde (**II**) elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu bileşiğin *p*-alkil fenolle formaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan lineer tetramerin halkalaşmasıyla oluşan halkalı tetramer yapıda olduğunu öne sürmüş, ancak analitik ölçümlerin yetersiz olmasından dolayı yapısını tam olarak aydınlatılamamıştır (Zinke 1944).



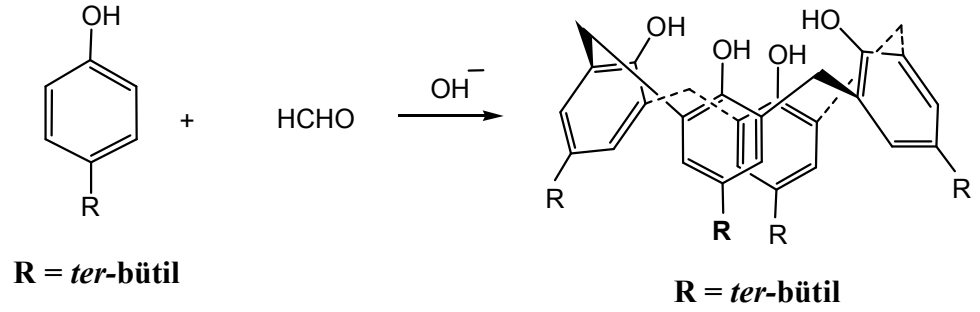
(II)



(I)

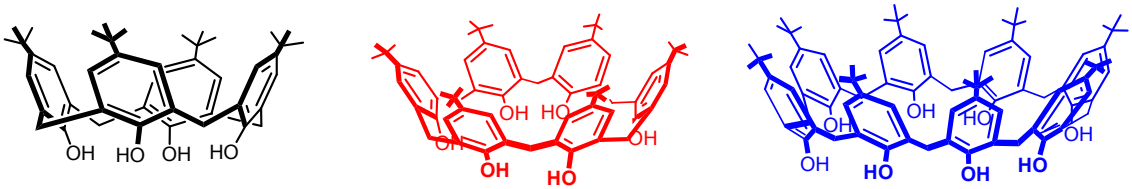
Şekil. 1.2. (I); Niederl ve Vogel ' in ileri sürdüğü halkalı tetramer yapıdaki bileşik. (II); Zinke ve Ziegler' in ileri sürdüğü halkalı tetramer yapıdaki bileşik.

1955 yılında Zinke' nin öne sürdüğü halkalı yapıdaki tetramer bileşiğine ilgi duyan Cornforth, *p-ter*-bütil fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak kimyasal formülleri aynı $(C_{11}H_{14}O)_n$ fakat erime noktaları farklı olan iki ayrı ürün izole etmiştir (Gutsche 1989). Cornforth bu bileşiklerin aynı bileşik olabileceğini ancak iki farklı konformasyonda bulunduklarından dolayı iki farklı erime noktasına sahip olduklarını bildirmiştir (Gutsche 1989).



Şekil. 1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren' in sentezi

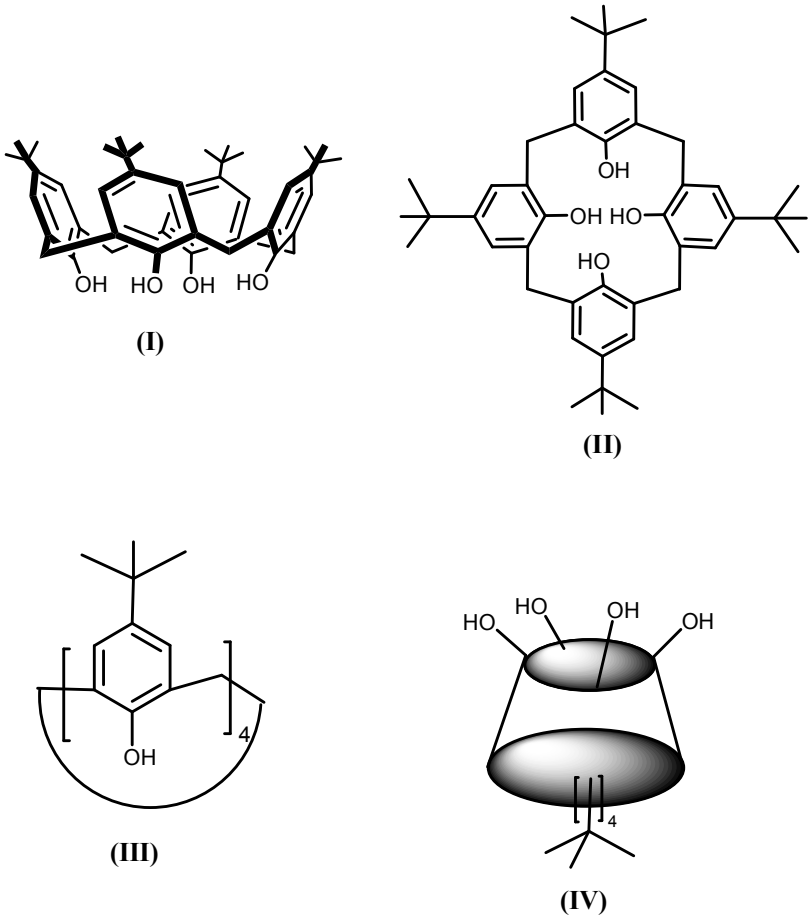
Gutsche Zinke' nin öne sürdüğü halkalı yapıdaki tetramer bileşiğin aslında 1950 li yıllarda Cornforth' unda bildirdiği gibi bir tetramer olmadığını, iki veya daha çok bileşiğin karışımı olduğunu biliyordu. Gutsche ilk iş olarak Zinke' nin bildirdiği kimyayı düzeltmek için karışım halindeki bileşikleri teker teker saflaştırarak bu bileşiklerin yapılarını element analiz, uv-vis, IR, NMR ve x-ray gibi spektroskopik teknikler kullanarak aydınlattı (Gutsche 1981, 1983). Gutsche ve Högberg (Högberg 1980) kullanılan reaktantların ve reaksiyon şartlarının bu bileşiklerin sentezinde çok önemli faktörler olduğunu söyleyerek hem asidik hemde bazik ortamda fenol ile formaldehitin reaksiyonu ile oluşan kaliksarenler için oldukça kullanışlı metotlar geliştirmişlerdir. Özellikle Gutsche, *p-ter*-bütil fenol ve formaldehiti uygun bir bazın eşliğinde reaksiyona sokarak halkalı tetramer, hekzamer ve oktamer sentezi için metodlar geliştirerek saf olarak yüksek verimle bu bileşikleri sentezlemeyi başarmıştır (Gutsche 1990, 1993).



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

Şekil. 1.4. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren (halkalı tetramer), *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren (halkalı hekzamer) ve *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren (halkalı oktamer)

Günümüzde *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]aren pek çok çalışma için en çok tercih edilen supramolekül bileşikler olurken bunların dışında *p-ter*-bütilkaliks[3]aren, *p-ter*-bütilkaliks[5]aren, *p-ter*-bütilkaliks[7]aren ve 9-20 aril birimi içeren kaliksarenlerde uygulama sahası bulmuştur (Leverd 2000).



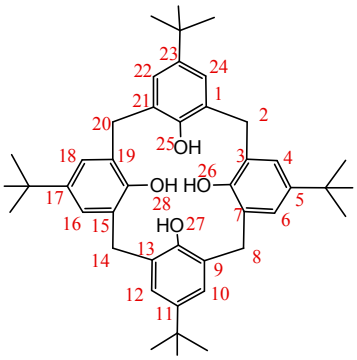
(I) **(II)** **(III)** **(IV)**

Şekil. 1.5. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin 4 farklı gösterilişi

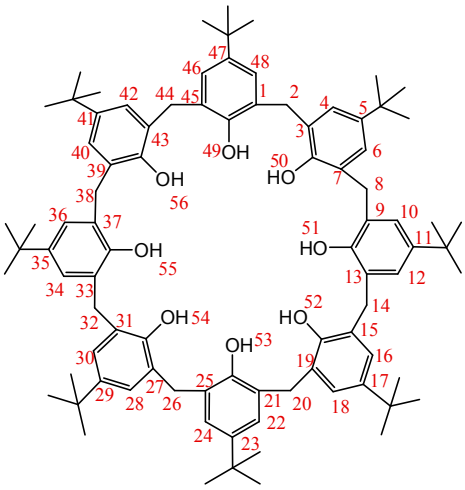
1.1.2. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi

Sistematik adlandırmaya göre halkalı tetramer "Pentasiklo-[19.3.1.^{3,7}1.^{9,13}1.^{15,19}]-oktakosa-1-(25),3,5,7(28),9,11,13(27),-15,17,19(26),21,23-dodesan 25,26,27,28-tetrol" olarak adlandırılmaktadır (Gutsche 1989, Sayin 2008). "Midwest Regional Meeting of the American Chemical Society" kongresinde Gutsche kaliksarenlerin sistematik olarak adlandırılmalarında daha basit bir yol izlenmesi gerektiğini önermiştir (Gutsche 1975). Bu önerisi üzerine Gutsche, halkalı oligomer ürününü, fenolik halkaların hidroksil gruplarının *orto*-pozisyonundan karbon atomlarıyla birbirlerine kenetlenmesi ile oluşan taç şeklindeki bir yapıya benzetmiştir. Yunan alfabesinden esinlenen Gutsche, taç şekline benzeyen bu bileşiği "chalice (kaliks)" kelimesi ile aromatik halkayı belirten "aren" kelimesinin birleşimden oluşan kaliksaren olarak adlandırmakla işe başlamıştır (Gutsche 1978).

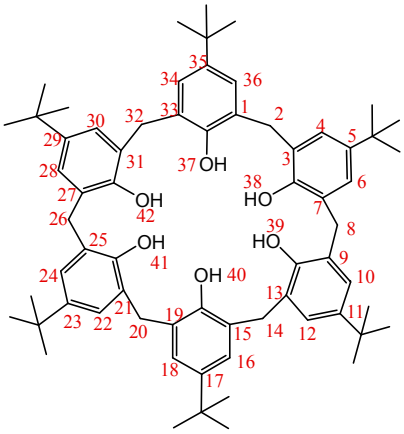
Kaliksaren (calixarene) kelimesi ilk olarak halkalı tetramerlerin molekül şeklini tanımlamak için seçilmişti. Günümüzde halkalı tetramerlerin molekül şekillerini onların bulundukları konformasyondan aldıkları bilinmektedir, yani artık kaliks kelimesi molekülün şeklinin isimlendirilmesinde kullanılmamaktadır. Halkalı oligomerlerin farklı boyutlardaki türevleri arasındaki karışıklığı önlemek için Gutsche ve ark. 'kaliks' ve 'aren' kelimeleri arasına parantez içinde sayı ile yapıdaki aromatik birimlerin sayısının belirtilmesi ve ürün hangi fenolden elde ediliyorsa ürünün adının başına *p*-sübstitüe eki getirmenin adlandırmada büyük kolaylık sağlayacağını söylemiştir (Gutsche 1990). Bu çalışmalar sonucunu, 'kaliks[n]aren' kelimesi temel alınarak, **Şekil 1.6**' da belirtildiği gibi tüm sübstitüentlerin yerleri ve onların spesifik pozisyonlarını numaralandırırak isimlendirmiş ve "Journal of Organic Chemistry" dergisinde ilk kez yayınlamıştır (Gutsche 1978). Buna göre *p-ter*-bütilfenol ve formaldehitten sentezlenen halkalı tetramer 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren olarak adlandırılır.



5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren



5,11,17,23,29,35,41,47-Okta-*ter*-bütil-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren



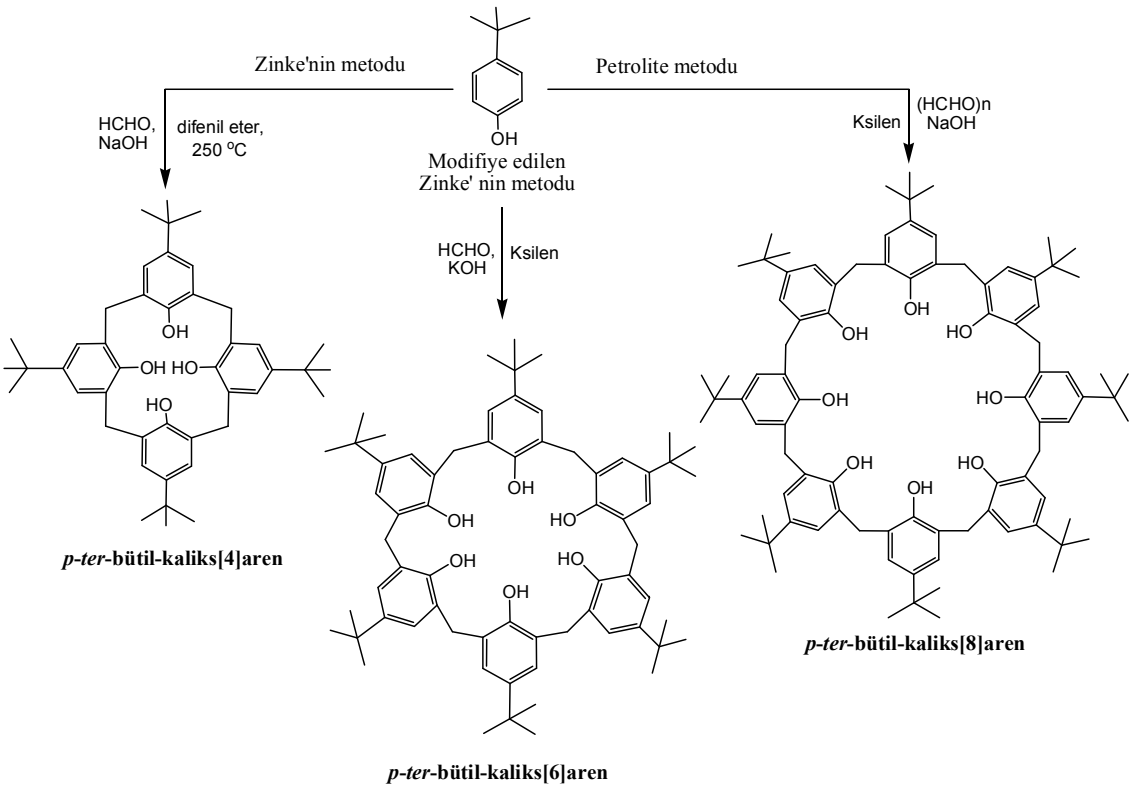
5,11,17,23,29,35-Heksa-*ter*-bütil-37,38,39,40,41,42-heksahidroksikaliks[6]aren

Şekil. 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]aren' in numaralandırılması

1.1.3. Kaliksarenlerin Sentezi

1940 lı yıllarda Zinke ilk olarak tek basamakta *p*-susbtitüe-kaliks[4]areni, bazik ortamda *p*-sübstitüe fenol ile formaldehitin kondensasyonu ile sentezlediğini bildirmişti. Ancak Gutsche' nin yaptığı araştırmalarda bu ürünün saf bir bileşik olmadığı, tetramer, hekzamer veya liner oligomer karışımı olduğunu bildirmiştir. Yüksek verimle kolay yoldan kaliksarenleri sentezlemek için Gutsche, Zinke' nin metodu üzerinde bazı değişiklikler yaptı. Örneğin baz olarak az bir miktar NaOH ile yüksek kaynama noktasına sahip difenil eteri çözücü olarak kullandığında halkalı tetramer (Gutsche 1990), baz olarak NaOH ve çözücü olarak ksileni kullanan Petrolite metoduna göre halkalı oktamer (Munch 1990), Zinke'nin metoduna ek olarak baz olarak daha fazla

miktarda KOH alınarak halkalı hekzamer (Gutsche 1990) elde etmiştir. Kolayca sentezlenen bu üç halkalı oligomerleri "major calixarenes" olarak belirtirken bunların dışında 17 tane daha kaliksaren üyesini bildirmiştir. Kaliks[5]aren (Stewart 1993, Iwamoto 1994, Dumazet 1997), ve kaliks[7]aren (Vocanson 1995)' de göreceli olarak kolayca sentezlenir fakat düşük verimle elde edilir.

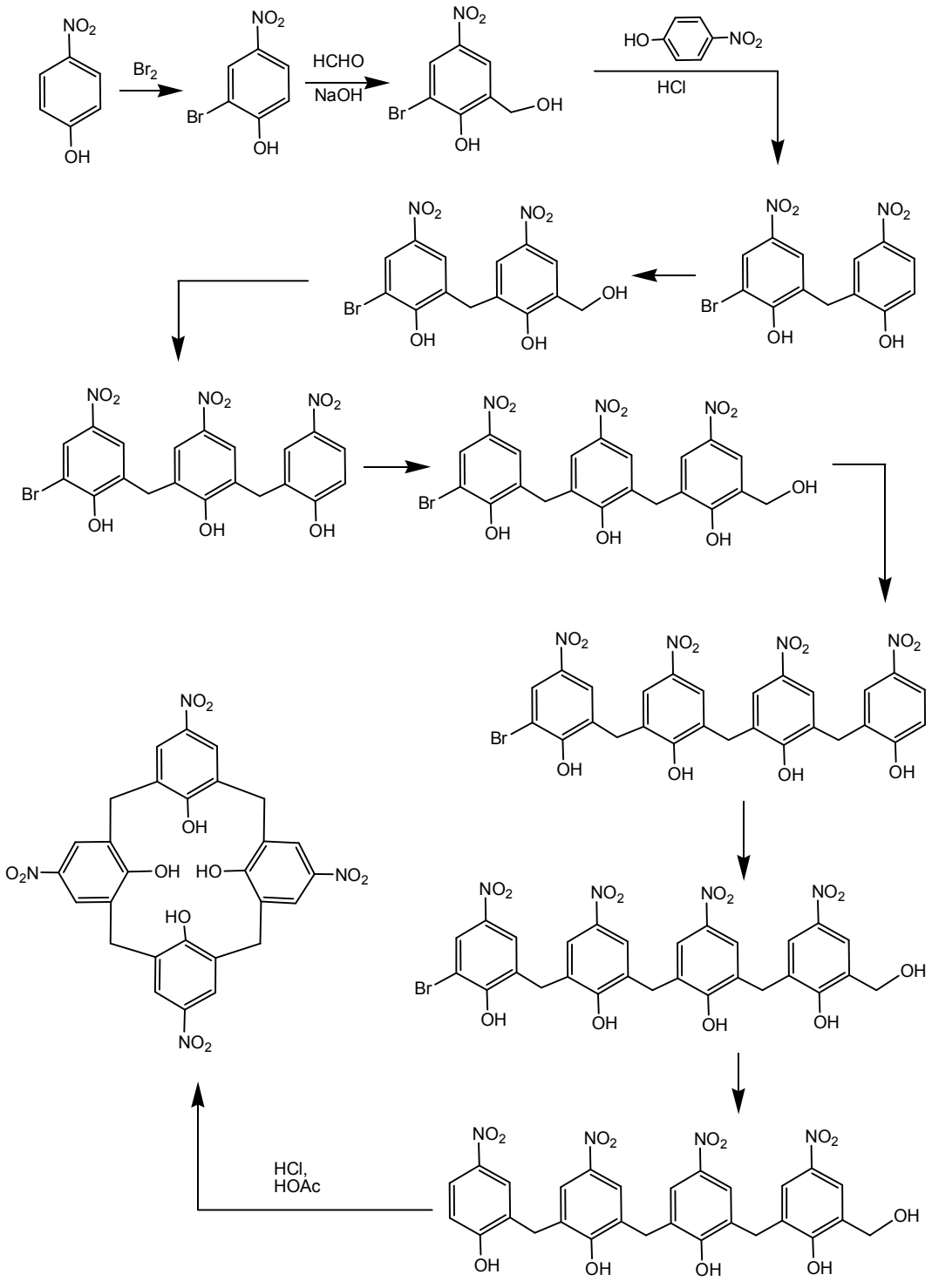


Şekil. 1.7. Kaliks[n]aren sentezinde önemli metotlar

1.1.3.1. Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi

Hayes ve Hunter 1956 yılında ilk kez kaliksarenleri *p*-nitro fenol' den çıkarak çok basamaklı bir sentez metoduna göre sentezlediler. Bu metotda *p*-nitro fenol *orto* konumlarından herhangi biri bromla korunur ve sonra hidroksimetilleme ve arilleme ile liner tetramer elde edilir. Daha sonra bu liner tetramerdeki brom ortamda uzaklaştırılır. Oluşan yapı seyreltik asit ile etkileştirilerek halkalaşma meydana gelir ve sonuçta *p*-nitrokaliks[4]aren elde edilir (Gutsche 1990). Bu metoda göre nitro ve halojen grubu bulunduran fenolik bileşiklerden kaliksarenlerin sentezi mümkündür, eğer alkil grubu

burunduran fenolik bileşikler kullanılırsa çok düşük verimle kaliksaren bileşiği elde edilir (Gutsche 1987).

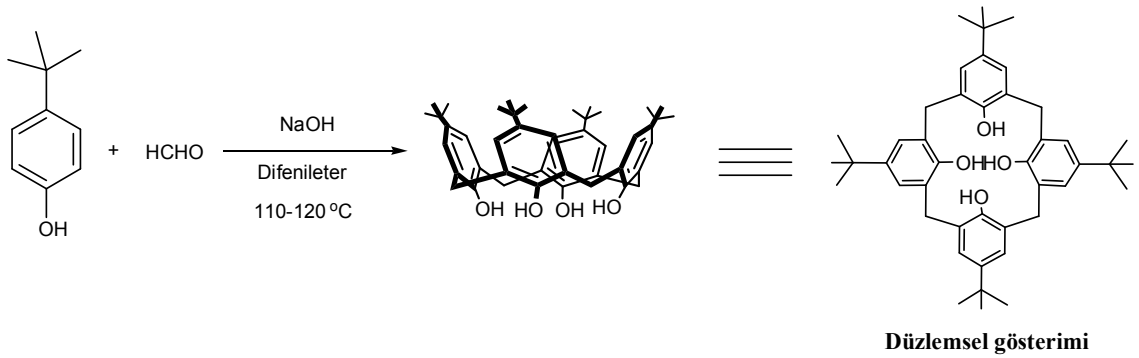


Şekil. 1.8. *p*-Nitrokaliks[4]aren' in çok basamaklı sentezi

1.1.3.2. Kaliksarenlerin Tek Basamaklı Sentezi

Zinke *p*-sübstitüe fenoller ve formaldehitin bazik ortamdaki reaksiyonu üzerine bir metot geliştirmiş, Cornforth bu çalışmada kullanılan bazın ürünler üzerine etkisini, Gutsche ve diğerleri ise bu metotla elde edilen halkalı tetramer içeren veya içermeyen ürünleri ayırmıştır (Cornforth 1955, Gutsche 1981,). Petrolite şirketindeki kimyacılar halkalı tetramer oluşturmaya çalışırken aslında halkalı oktomer sentezini gerçekleştiren bir metot buldular (Gutsche 1981, Muthukrishnan 1979). Zinke, Cornforth ve Petrolite metotları Gutsche tarafından dikkatlice incelenerek yüksek verimle halkalı hekzamer sentezi için yeni bir kullanışlı metot geliştirdi. Gutsche ayrıca *p-ter*-bütilfenol' ün uygun reaksiyon şartları altında formaldehitle olan etkileşiminden tek ürün halinde halkalı tetramer, halkalı hekzamer veya halkalı oktamer yüksek verimle sentezlenebileceğini de bildirmiştir.

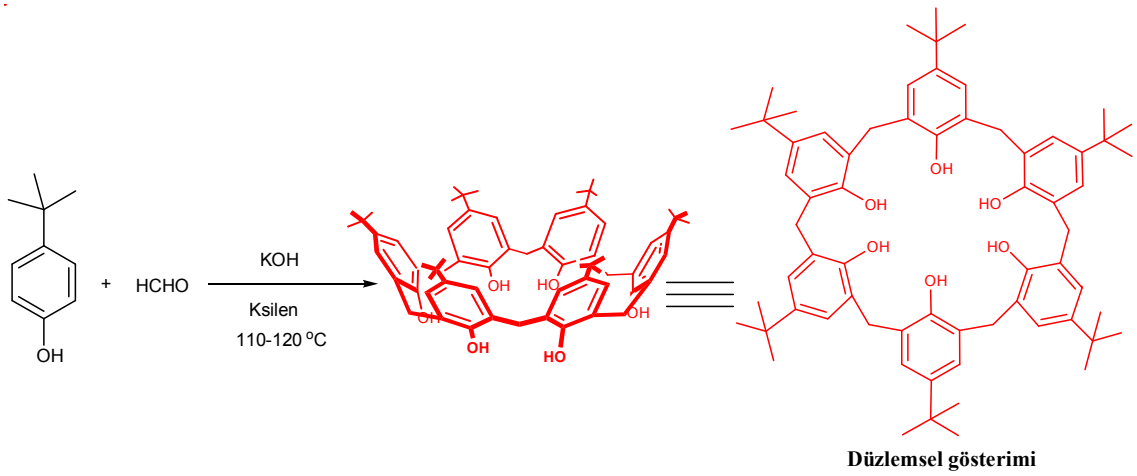
Gutsche ve ark. (1989), Zinke-Cornforth metodunu göz önünde bulundurarak yeni bir metot geliştirip yayınladılar. Özetle, *p-ter*-bütilfenol, % 37 formaldehit çözeltisi ve fenol' e bağlı olarak 0.045 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda NaOH karışımı önce 110-120 ^{o}C arasında 2 saat ısıtılır. Oluşan ürün sonra difenil eterle 2 saat geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenilir. Karışım etil asetat ile etkileştirilerek süzülür ve toluen ile tekrar kristallendirilerek 342-344 ^{o}C' de eriyen beyaz renkli *p-ter*-bütilkaliks[4]aren sentezlenir.



Şekil. 1.9. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren' in tek basamaklı sentezi

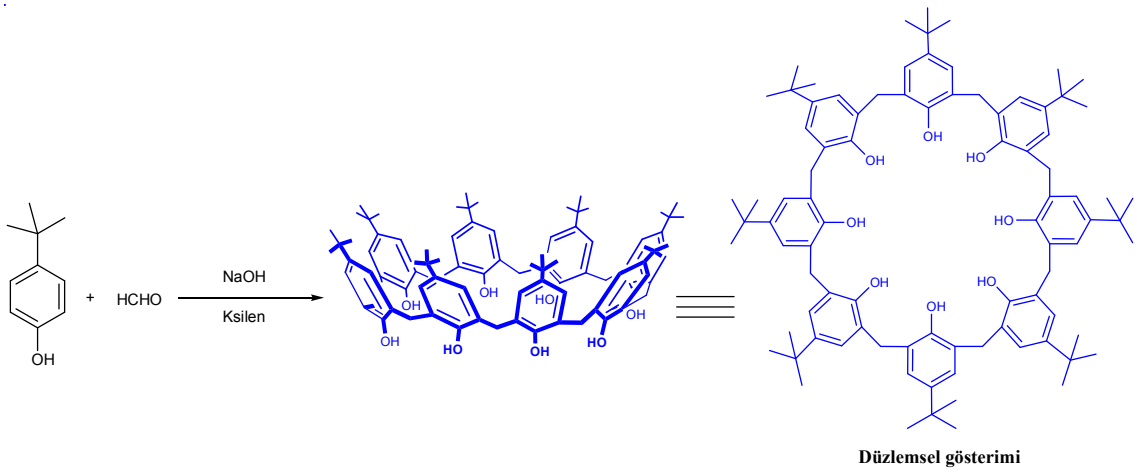
Gutsche ve ark. (1989), Petrolite metodunu göz önünde bulundurarak yeni bir yöntem geliştirip yayınladılar. Bu metod özetle, *p-ter*-bütilfenol, % 37 formaldehit çözeltisi ve fenol' e bağlı olarak 0.34 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda KOH

karışımı önce 110-120 ^{o}C arasında 2 saat ısıtılır. Oluşan ürün sonra 2 saat ksilen içinde geri soğutucu altında *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin sentezinde kullanılan metoda göre işlemler yapılarak 380-381 ^{o}C' de eriyen beyaz renkli *p-ter*-bütilkaliks[6]aren % 85 verimle sentezlenir.



Şekil. 1.10. *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren' in tek basamaklı sentezi

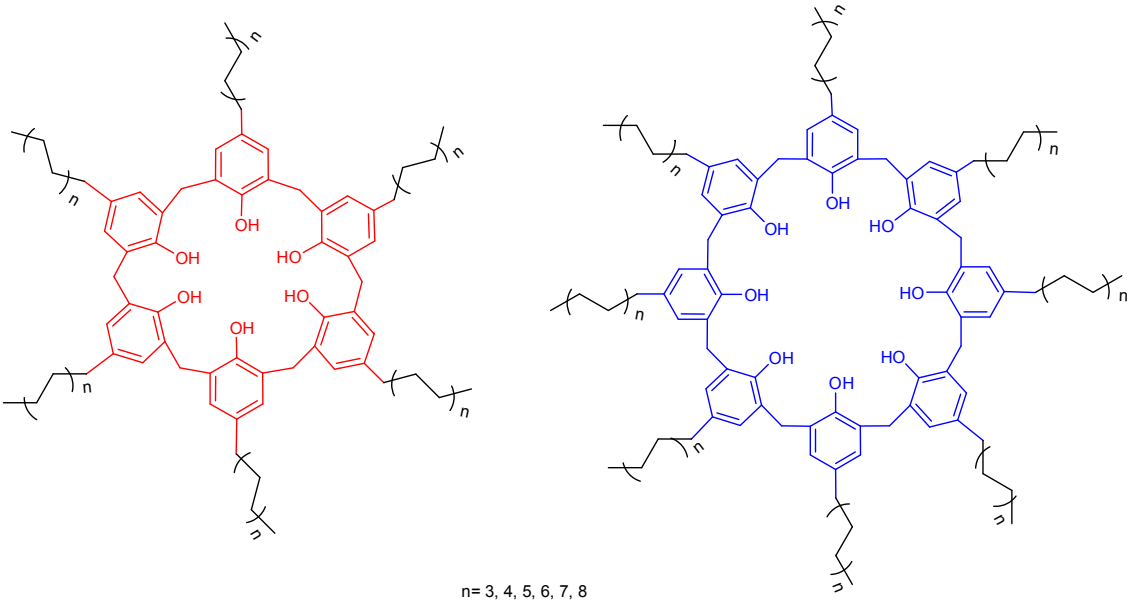
Bilinen Petrolite metoduna göre (Munch 1989), *p-ter*-bütilfenol, paraformaldehit ve fenol' e bağlı olarak 0.03 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda NaOH' in ksilen içindeki karışımı 4 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Oda sıcaklığına getirilen karışım süzülür ve kloroformla tekrar kristallendirilerek 411-412 ^{o}C' de eriyen beyaz renkli *p-ter*-bütilkaliks[8]aren % 65 verimle sentezlenir.



Şekil. 1.11. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren' in tek basamaklı sentezi

Yukarıda verilen bu üç metotla kolayca ve istenilen miktarda dört, altı veya sekiz aril briminden oluşan *p-ter*-bütilkaliksarenler sentezlenebilir. Baz olarak potasyum *ter*-bütoksit ve çözücü olarak tetralin kullanılırsa daha fazla aril halkası içeren kaliksarenlerde sentezlenebilir. Ninagawa ve Matsuda fenol-formaldehit kimyasından bir karışım elde ederek bu karışımı ayırdılar. Sonuçta bu karışımdan % 23 verimle halkalı tetramer, % 5 verimle halkalı pentamer ve % 11 verimle halkalı oktamer' i elde etmeyi başarmışlardır (Ninagawa 1982). Petrolite metodunda kullanılan çözücü dioksan yapıldığında, Nakamoto ve Ishida halkalı hekzamer, heptamer ve oktamer karışımından sadece % 6 verimle halkalı heptamer elde edebilmişlerdir (Nakamoto 1982). Nakamoto ve Ishida bu metotda kullandıkları baz miktarını fenol' e bağlı olarak 1 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda arttırdıklarında isole ettikleri halkalı heptamer % 20 verimde olduğunu gözlemlemişlerdir (Gutsche 1990). *p-ter*-Bütilkaliks[9]- ve -[10]aren' in yanı sıra *p-ter*-bütilkaliks[16]aren de Petrolite metodunda bazı değişiklikler yapılarak sentezlenebilmektedir (Gutsche 1990).

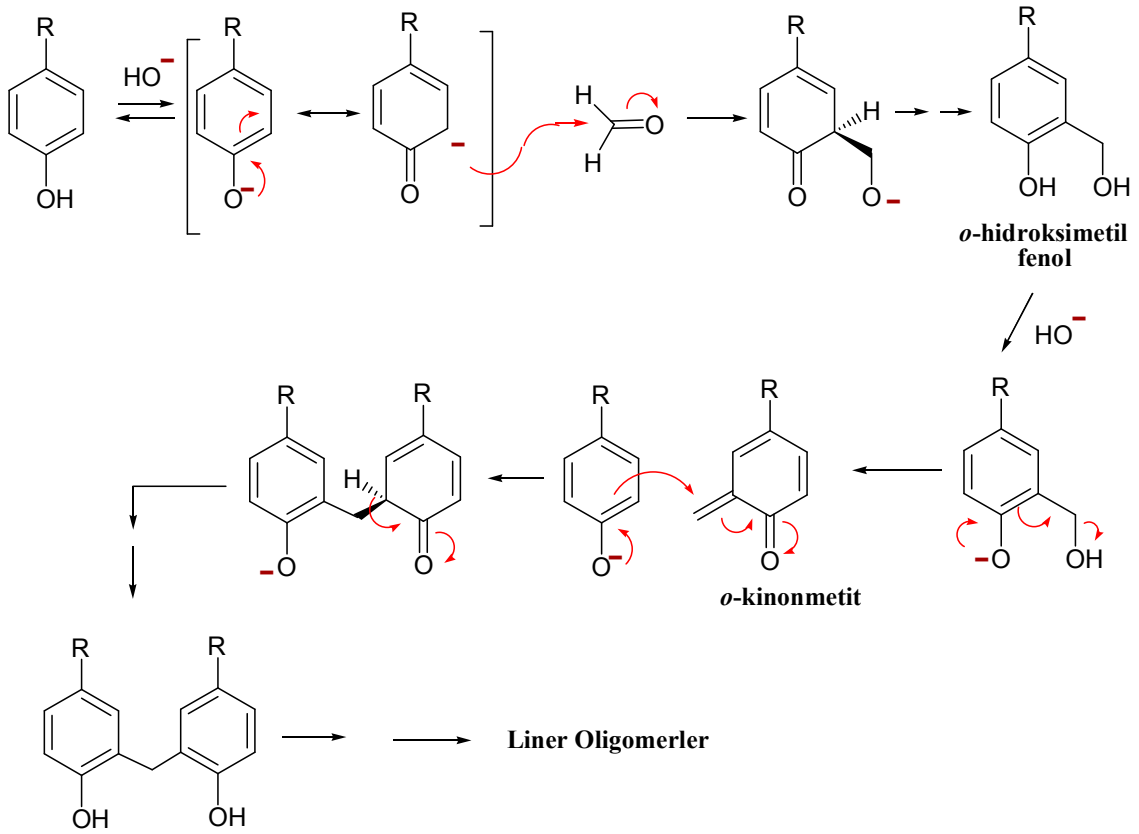
p-ter-Bütilfenol, kaliksaren sentezinde en çok tercih edilen bir reaktantır. Bu fenol türevinin dışında da pek çok fenol türevi kaliksaren sentezinde kullanılmaktadır. Örneğin, *p-ter*-pentilfenol (Izatt 1985) ve *p*-(1,1,3,3-terametilbutil) fenol' de (Cornforth 1955, Cornforth 1659) tıpkı *p-ter*-bütilfenol gibi davranarak *p*-sübstitüe-kaliks[4], kaliks[6] ve kaliks[8]arenleri sentezlenmektedir ancak verimleri *p-ter*-bütilfenol ile elde edilen kaliksarenlerden daha azdır. Vicens, *p-iso*-propilfenol kullanıldığında halkalı oktomer dönüşümünün diğer halkalı tetramer ve halkalı hekzamer' e oranla daha fazla olduğunu, fakat reaksiyonun daha zor olmasından dolayı uygulama alanının sınırlı olduğunu bildirmiştir (Vicens 1986). Asfari ve Vicens *p*-krezol metodunu kullanarak % 22 verimle yüksek erime noktasına sahip *p*-metilkaliks[7]areni sentezlemişlerdir (Asfari 1989). Bunların dışında *para* pozisyonunda uzun alkil grubu bulunduran fenol türevleride kullanılarak *p*-süsbtitüe kaliksarenler de sentezlenmektedir. Örneğin, Nakamoto ve ark. (1982), *p-n*-oktilfenol, *p-n*-nonilfenol ve *p-n*-dodesilfenolü kullanarak bunların türevleri olan kaliksarenlerin halkalı hekzamer, heptamer ve oktamerlerini izole ederken (Gutsche 1990), Asfari ve Vicens *para* pozisyonunda 10, 14, 16 ve 18 karbondan oluşan *n*-alkil grubu içeren fenolleri kullanarak bu türevlerin kaliks[6]arenlerini ve kaliks[8]arenlerini sentezlemişlerdir (Asfari 1988).



Şekil. 1.12. *para* Pozisyonunda 10, 14, 16 ve 18 karbondan oluşan *n*-alkil grubu içeren *p*-sübstitüe kaliks[6]aren ve kaliks[8]aren türevleri

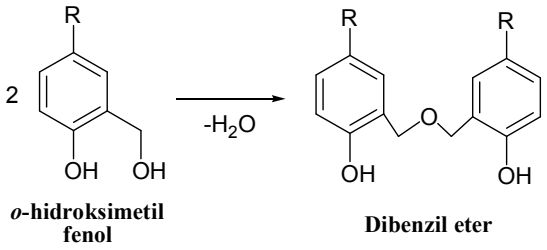
1.1.4. Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

Fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonunun mekanizması yıllardır pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. İlk basamakta ortamdaki baz fenolik hidroksi grubundan bir proton koparak bir karbon nükleofili olarak rol oynayan fenoksit iyonu oluşur. Bu fenoksit iyonu aromatik halka ile rezonansa girerek *orto* pozisyonunu elektronca daha zengin hale getirir ve bu sayade *orto* pozisyonundaki elektron çifti formaldehitin karbonil karbonu ile kolaylıkla reaksiyona girerek *o*-hidroksimetilfenol oluşur. Sonra ortamdaki fenol bazın etkisiyle **Şekil 1.13.**' de gösterildiği gibi fenoksit iyonu oluşarak rezonansa girer ve bir *o*-kinonmetit ara ürünü oluşur. Bu ara ürün ortamdaki diğer bir fenoksit iyonunun orto pozisyonundan reaksiyona girerek diaril metan oluşur.



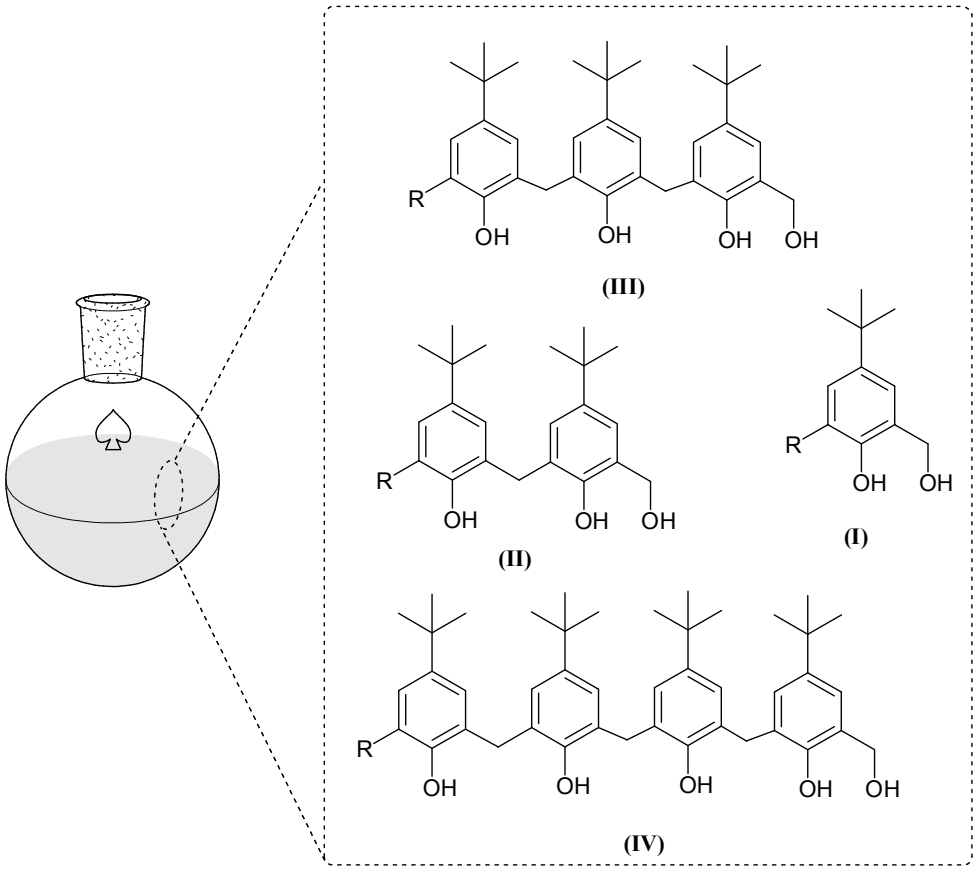
Şekil. 1.13. Liner oligomer oluşum mekanizması

Hidroksimetilfenoller, dibenzil eterlerin dehidratasyonuyla da oluşabilir.



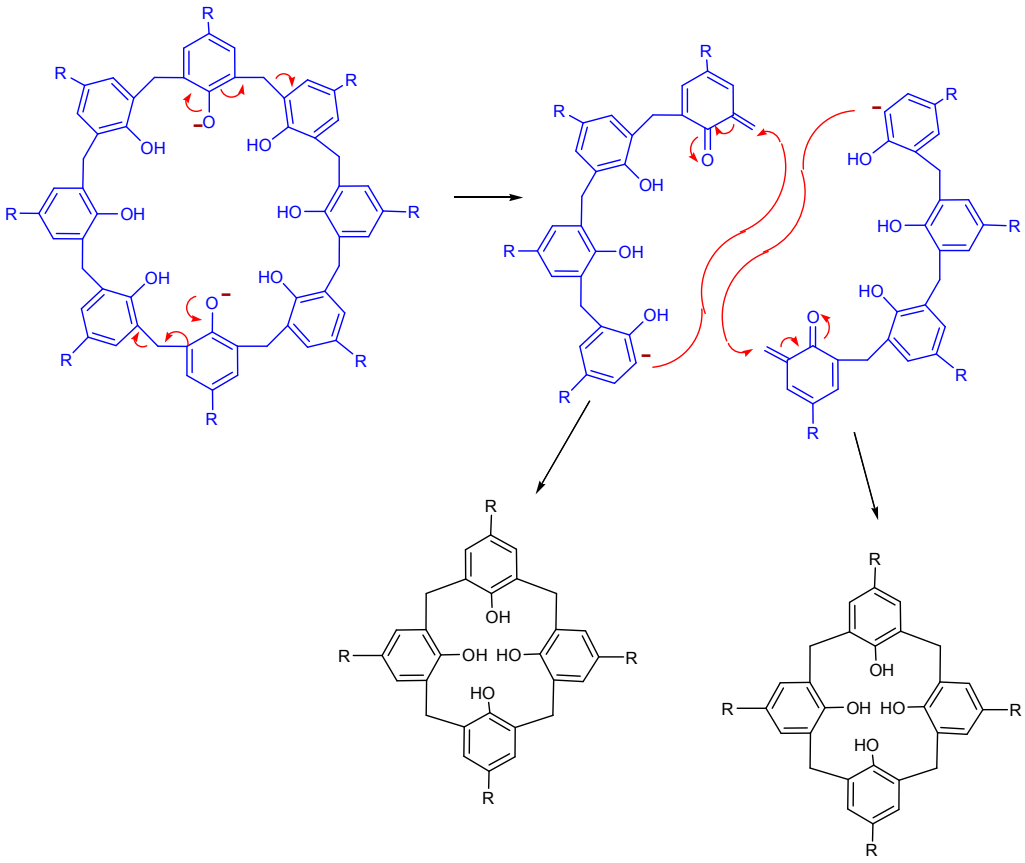
Şekil. 1.14. Dibenzil eter oluşumu

Oligomerizasyonun farklı basamaklarında difenil metan ve dibenzil eter türü bileşikleri içerdiğinden sonuçta 4 farklı bileşik içeren bir karışım oluşur (I-IV). Ara ürün olarak oluşan bu 4 farklı bileşik yüksek sıcaklık gibi özel koşullar altında benzer ürün karışımlarına dönüşerek halkalı yapıdaki kaliksarenleri oluşturur (Dhawan 1987).



Şekil. 1.15. Ara ürün karışımları

Gutsche ve Dhawan *p-ter*-bütilkalisk[6]aren veya *p-ter*-bütilkalisk[8]aren' in yaklaşık % 75' nin yüksek sıcaklıkta parçalanıp daha küçük halkalı yapıdaki *p-ter*-bütilkalisk[4]aren' e dönüştüğünü gözlemlemişlerdir (Gutsche 1986, Dhawan 1987).



Şekil. 1.16. Kaliks[8]aren' in parçalanarak kaliks[4]aren' e dönüşümü

1.1.5. Kaliksarenlerin Spektral Özellikleri

FTIR spektrumunda 3150-3300 cm^{-1} de kaliksarenler fenolik hidroksi gruplarına ait yayvan bir titreşim pikine sahiptirler. Bu karakteristik pikin yanı sıra parmak izi bölgesine (500-1500 cm^{-1}), özellikle 900-1500 cm^{-1} arasında bütün kaliksarenler benzer bir spektruma sahiptirler. 900-500 cm^{-1} arasında karakteristik farklılıklar kaliksaren türevlerinin belirlenmesinde etkince kullanılmaktadır. Örneğin, 693 cm^{-1} ve 571 cm^{-1} de halkalı pentamere ait, 762 cm^{-1} de halkalı hekzamere ait, 796 cm^{-1} de halkalı heptamere ait ve 600-500 cm^{-1} de halkalı oktamere ait karakteristik pikler sayesinde bu kaliksarenlerin farklı olduğunu anlarız.

Uv-vis spektrumunda, liner oligomerlerin yanı sıra halkalı oligomerlerde 280 ve 288 nm de ($CHCl_3$ veya dioksan içerisinde) bir çift absorpsiyon bandı vardır. Bu iki dalga boyundaki absorpsiyonların oranı bize kalikarenin halka boyutu hakkında bilgi verir. Örneğin, bu oran 1.3 ise halkalı tetramer, 0.75 ise halkalı oktamer olduğunu gösterir (Bkz. **Tablo 1.1.**) Günümüzde genellikle TLC, HPLC veya ^{1}H-NMR

ölçümleriyle reaksiyonlar takip edilmesine rağmen, UV metodu halka boyutunun bulunmasında kullanılabilir.

Tablo 1.1. Kaliks[n]arenlerin UV spektrumu (n= 4-8)

R grubu	*Halka sayısı*	*280 nm ± 1*	*288 nm ± 1*	*Çözücü*	*Kaynak*
ter-bütil	4	9,800	7,700	$CHCl_3$	(Stewart 1995)
Metil	4	10,500	8,300	Dioksan	(Lynam 2002)
Metil ve *ter*-bütil	5	14,030	14,380	Dioksan	(Lynam 2002)
ter-bütil	6	15,500	17,040	$CHCl_3$	(Stewart 1995)
Metil ve *ter*-bütil	6	16,450	17,330	Dioksan	(Kämmerer 1980)
Metil ve *ter*-bütil	7	19,800	20,900	Dioksan	(Kämmerer 1980)
ter-bütil	8	23,100	32,000	$CHCl_3$	(Stewart 1995)

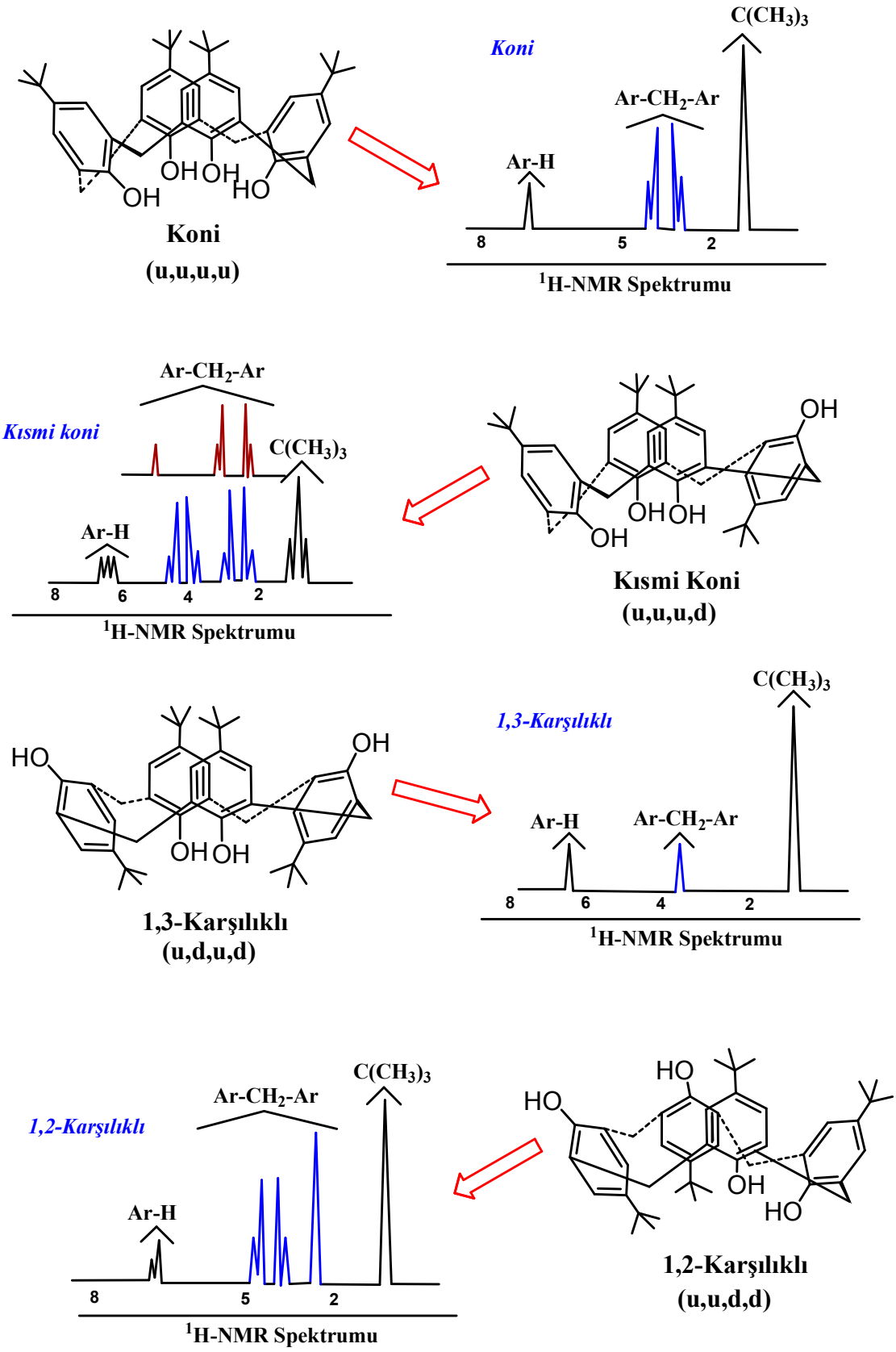
1970 li yıllarda NMR spektroskopisi kullanılarak kaliksarenlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştı. Özellikle ^{13}C-NMR ile liner ve halkalı oligomerler kolayca analaşılabilmekte. *p-ter*-Bütil siklooligomerlerin spektrumunda aromatik karbonlara ait dört rezonans, metilen karbonlardan bir tane ve *ter*-bütil karbonlarından iki tane rezonans piki görülmektedir. Simetrik olarak sübstitüe olmuş kaliksarenlerin basit bir ^{1}H-NMR spektrumları vardır. Aromatik protonlardan, *ter*-bütil protonlarından ve hidroksil protonlarından rezonanslar her biri için bir "singlet" pik verir. Buna ilaveten oda sıcaklığında iki aromatik birimi bir birine bağlayan "metilen köprüsündeki" yani CH_2 protonları bir çif dublet pikler verir. Ancak, 60 ^{o}C' de molekülün konformasyonel hareketliliğinden dolayı bu bir çift dublet pikler keskin bir singlet pike dönüşür (Kämmerer 1972). Gutsche ve ark. kaliks[8]arenlerde, kaliks[4]arenlere benzer durumlar sergilediğini bildirirken kaliks[6]arenlerin sadece oda sıcaklığında bir singlet pik verdiğini ve sıcaklığın düşmesiyle bu siglet pikin çoklu piklere dönüştüğünü bildirmişlerdir (Gutsche 1981). Kaliks[4]aren ve kaliks[8]arenler arasında bazı durumlarda ^{1}H-NMR spektrumlarında farklılıklar görülmektedir. Örneğin, 0 ^{o}C' de pridin çözeltisinde kaliks[4]aren bir çift dublet olarak kalırken, kaliks[8]aren -90 ^{o}C' den daha düşük sıcaklıklarda bile sadece bir singlet pik verir.

^{13}C-NMR spektorskopisi genellikle kaliks[4]arenlerin konformasyonları hakkında bilgi edinmede kullanılmaktadır (Jaime 1991). Şöyleki, bağlanan aril grupları "syn" konumdaysa (örneğin, her iki grubun "yukarı" veya "aşağı" olma halleri) köprüdeki metilen karbonu yaklaşık δ 31 ppm de rezonans sinyali verirken, eğer bağlanan aril grupları "anti" konumdaysa (örneğin, bir grup "yukarı" ve diğeri "aşağı"

olma halleri) köprüdeki metilen karbonu yaklaşık δ 37 ppm de rezonans sinyali verir.

1.1.6. Kaliksarenlerin Konformasyonları

Zinke' nin çalışmalarına ilgi duyan Cornforth, kaliks[4]arenlerin dört farklı konformasyonda olduğunu keşfetmiştir. Bu dört konformasyon köprüdeki CH_2 gruplarının yukarı (u) veya aşağı (d) yönlenmeleri ile ilgilidir. Gutsche kaliks[4]arenlerdeki bu konformasyonları "koni" (u,u,u,u), "kısmi koni" (u,u,u,d), "1,2-karşılıklı" (u,u,d,d) ve "1,3-karşılıklı" (u,d,u,d) olarak isimlendirmiştir (Gutsche 1983). Halkalı dizideki aril gruplarının sayısının artması aynı şekilde konformasyon sayısının artışını sağlar. Kaliks[4]arenler gibi kaliks[5]arenler sadece dört "yukarı-aşağı" (up-down) konformasyonu varken, kaliks[6]arenler sekiz, kaliks[8]arenler on altı konformasyonu vardır. Bunlara ilaveten aril halkaları dışa doğru (o) yönlenebilir ve sistemin hareketliliğinin artışına neden olur. Eterler ve esterler gibi kaliksaren türevleri, sübstitüentin özelliğine bağlı olarak "yukarı" ve "aşağı" yönde aril halkalarının yönlenmesi olur. Kaliks[4]arenlerin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumunda köprü protonlarına ait rezonans sinyallerine bakarak anlaşılır (Gustche 1989).



Şekil. 1.17. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren' in konformasyonları ve ^{1}H-NMR spektrumları

Konformasyon dönüşüm hızına bağlanan sübstitüentlerin yanı sıra çözücülerin etkisi daha baskındır. Toluen, kloroform, karbondisülfür ve brombenzen gibi organik polar çözücüler kaliksarenler ile kompleks oluşturarak konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bunun dışında pridin, aseton ve asetonitril gibi diğer polar çözücüler kaliksarenlerdeki molekül içi hidrojen bağlarını kırarak konformasyonel dönüşümü arttırır (Gutsche 1981).

1.1.7. Kaliksarenlerin Dipol momentleri

Kaliks[4]arenin dört "yukarı-aşağı" (u-d) konformasyonları arasında çok belirgin bir farklılık vardır. Bu dört konformasyonun dipol momentleri koni > kısmi koni > 1,2-karşılıklı > 1,3-karşılıklı şeklinde sıralanabilir. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dipol momenti 0.46 D dir ve sırasıyla kaliks[4]arenin, *p*-boromkaliks[4]arenin ve *p*-siyanokaliks[4]arenin koni konformasyonlarının dipol momentleri 1.46, 6.4 ve 12.6 D dir (Iwamoto 1993).

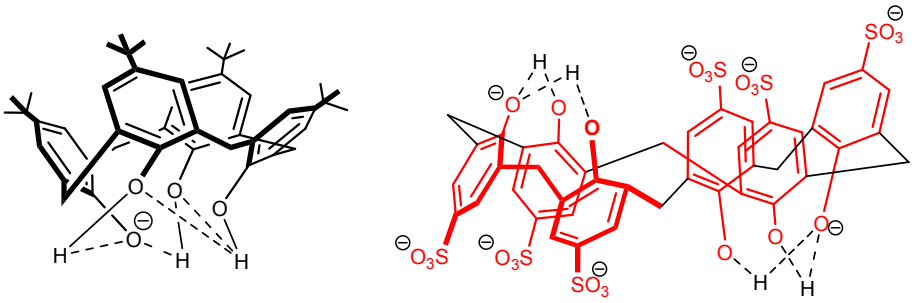
Tablo 1.2. Kaliks[4]arenlerin dipol momentleri

Alt kısım	*Üst kısım*	*Konformasyon*	*Dipol moment, D*
OH	*ter*-Bütil	koni	4.19
OPr	NO_2	Koni	13.8
OPr	NO_2	Kısmi koni	6.7
OPr	NO_2	1,3-karşılıklı	0.0
OAc	*ter*-Bütil	Kısmı koni	2.57
OAc	*ter*-Bütil	1,2-karşılıklı	2.21
OAc	*ter*-Bütil	1,3-karşılıklı	1.58
OH/OCH_3	*ter*-Bütil	Kısık koni	3.75

1.1.8. Kaliksarenlerin pK_a Değerleri

Kaliksarenler, fenollerden daha güçlü asittirler. Reinhoudt ve Shinkai hem potensiyometrik hem de spektrofotometrik metodları kullanarak *para* pozisyonunda $SO_2N(CH_2\text{-}CH_2OH)_2$ veya NO_2 grupları bulunduran kaliks[4]arenlerin su içindeki pK değerlerini incelemişlerdir (Shinkai 1991). **Tablo 1.3.**' e bakıldığında liner trimerlerin pK_1 değerleri kaliks[4]arenlerin ve monomerlerinin arasındadır. Deneysel hesaplamalar, monoanyon komşu hidroksil gruplarıyla güçlü bir hidrojen bağı yaparak **Şekil 1.18.**' de

gösterildiği gibi dördüncü OH grubu ile çatallaşan bir hidrojen bağı yaparak kararlı bir hale geçer (Grootenhuis 1990). Kaliks[4]arenlerden ikinci protonun ayrışması liner trimerlerinden daha basittir. Hesaplamalar hidrojen bağının dianyonun kararlılığında hala bir katkısı olduğunu belirtmesine rağmen elektrostatik etkileşim burada daha baskındır (Grootenhuis 1990).



Şekil. 1.18. Kaliksaren anyonlarının stabilizasyonu

Suda çözünen diğer bir kaliksaren türevi olan *p*-sülfokaliksarenlerin pK değerlerinin hesaplanması oldukça zordur. Çünkü güçlü asidik kaliksaren OH' ının yanı sıra SO_3H grupları arasındaki ayrım çok zordur. 1990 lı yıllarda yapılan ölçümlerde, pK değerleri pK_1= 3.26, pK_2= 3.34, pK_3= 12.3 ve pK_4= 13.6 olarak hesaplanmıştır (Yoshida 1992, Arena 1992). Potensiyomerik titrasyon sonuçlarına göre *p*-sulfokaliks[6]arenin yüksek bir iyonik şiddet ortamında pK değerleri pK_1= 3.45 ve pK_2= 5.02 iken düşük iyonik şiddet ortamında pK_1= 4.16, pK_2= 5.90' dır (Scharff 1991, Atwood 1992). *p*-Sülfokaliks[8]arende bu değer pK_1= 7.70 ve pK_2= 9.10 gibi daha yüksek bir değerdir (Scharff 1991). *p*-Sülfokaliksarenlerin mono analog birimi olan *p*-hidroksibenzensülfonik asitin ise pK değeri 8.68' dir.

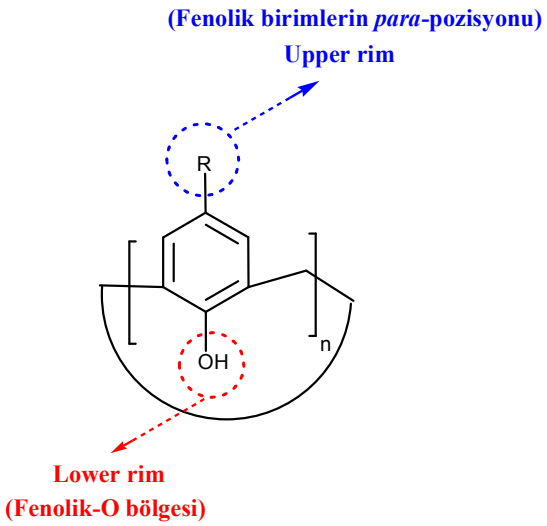
Tablo 1.3. Kaliks[4]arenlerin ve onların liner trimer ve monomer bileşiklerinin pK değerleri.

Bileşik	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
p-R-kaliks[4]aren[a]	0.8 ± 0.3	9.7 ± 0.1	12.5	> 14
Liner trimer	4.71 ± 0.05	8.27 ± 0.05	11.61 ± 0.1	
Monomer	8.25 ± 0.03			
p-R-kaliks[4]aren[b]	2.9 ± 0.3	10.9 ± 0.1	12.3 ± 0.2	> 14
Liner trimer	3.6 ± 0.1	10.6 ± 0.1	12.5	
Monomer	8.679 ± 0.03			

[a] R= $SO_2N(CH_2CH_2)_2$
[b] R= NO_2

1.1.9. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

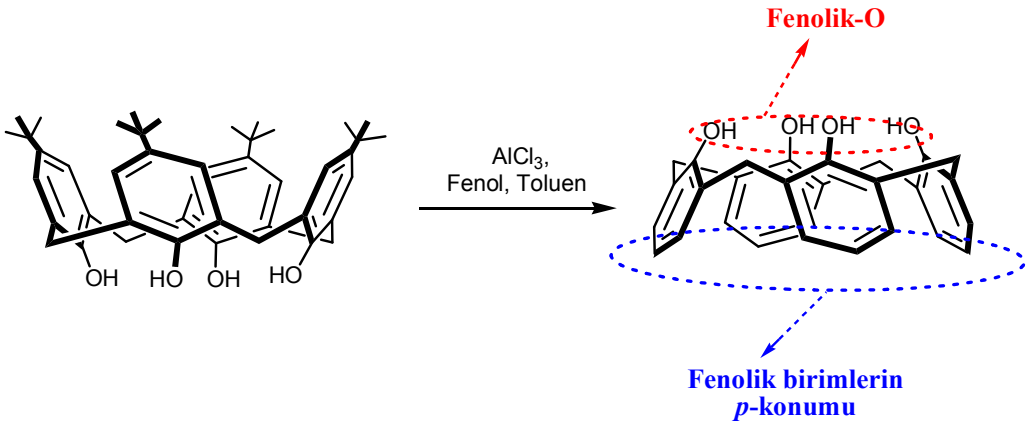
Kaliksarenler bir fenol türevi olan halkalı bileşiklerdir. Bu yüzden kaliksarenler, hemen hemen fenolik bileşiklerin verdiği tüm reaksiyonları vermektedir. Bu özellik kaliksarenlerin diğer halkalı yapıdaki taç eterlere ve siklodekstrinlere göre sentezlerde çok daha fazla tercih edilmesini sağlar. İstenilen amaç doğrultusunda kaliksarenin yapısındaki fenolik halkaların *para* pozisyonlarından (fenolik birimlerin *p*-konumu) veya fenolik oksijen (lower rim) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendilmektedirler.



Şekil. 1.19. Kaliksarenlerin fenolik-O ve fenolik birimlerin *p*-konumu kısımları

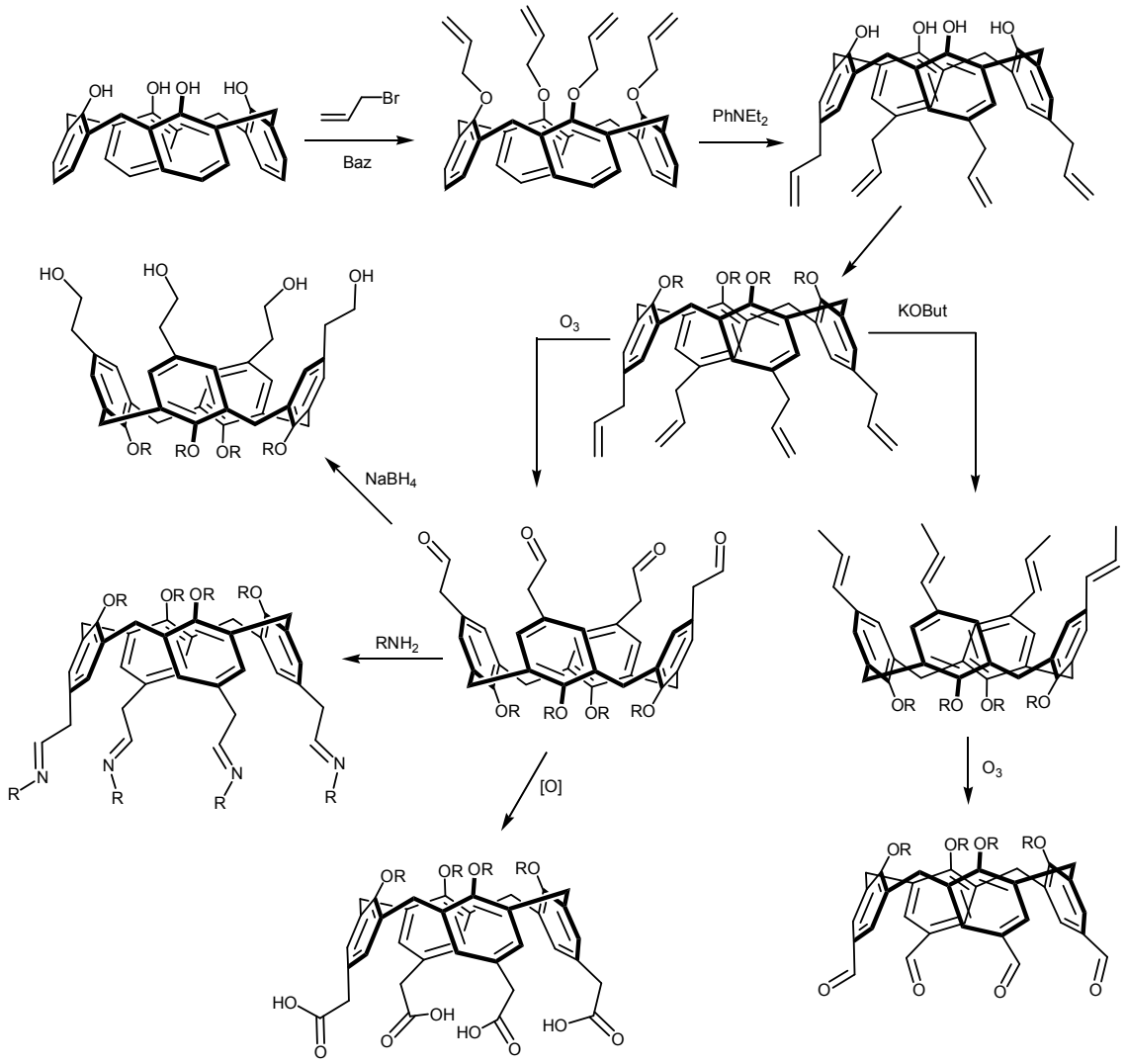
1.1.9.1. Kaliksarenlerin *para* Pozisyonundan Fonksiyonlandırılması

Gutsche, *p-ter*-bütilkaliks[n]arenleri sentezledikten sonra *para* pozisyonundaki *ter*-bütil gruplarını $AlCl_3$ ile etkileştirerek kolayca giderip (dealkilasyon) kaliks[n]arenleri sentezlemiştir (Gutsche 1990).



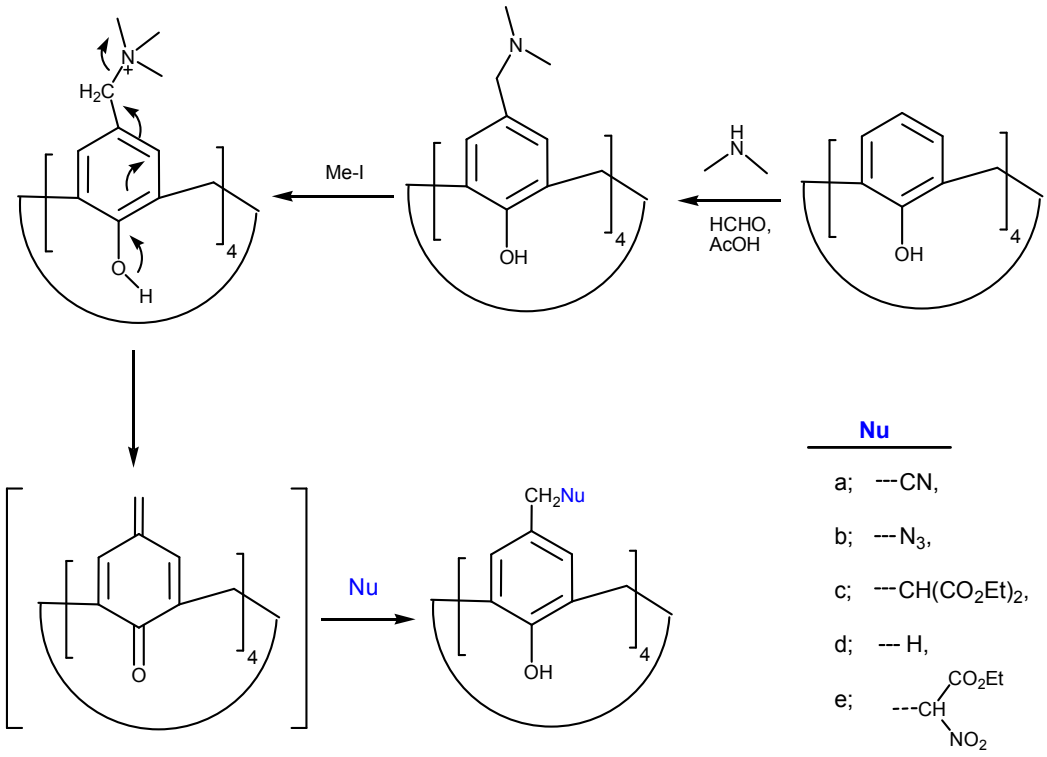
Şekil. 1.20. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu

p-ter-Bütil gruplarının dealkillemesi ile oluşan kaliksarenler kolayca *para* pozisyonundan fonksiyonlandırılabilmektedirler. İlk olarak Claisen düzenlenme tepkimelerinde kullanılarak *para* pozisyonundan kolayca türevlendirilmiştir (Gutsche 1985). Bu reaksiyonda ilk olarak fenolik birimler allil eter olacak şekilde fonksiyonladırılır ve sonra dietilanilin içinde ısıtılarak allil grupları *p*-pozisyonuna göçer. 1990 lı yıllara kadar bu reaksiyon sadece kaliks[4]aren bileşiği kullanıldığında yürüyordu. 1990 lı yıllarda Gutsche' nin çalışma arkadaşı Gibbs yeni bir metot geliştirdi. Bu metoda göre artık Claisen düzenlenme reaksiyonlarını diğer kaliksarenlerde de uygulanmaktadır (Gibbs 2000). Kaliksarenler bu metotla tüm para pozisyonlarından fonksiyonlandırılabilirler. Bunun yanı sıra kaliksarenlerin sahip oldukları simetriden dolayı bu bileşikler seçimli olarak da fonksiyonlandırılabilmektedirler.



Şekil. 1.21. Kaliks[4]arenin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden fonksiyonlandırılması

"*p*-Kinonmetit" metodu kaliksarenlerin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden fonksiyonlandırılmasında kullanılan başka bir metotdur (Gutsche 1988). Kısaca bu metotda, ilk olarak dealkile olmuş kaliksaren formaldehit ve dimetil- veya diallilamin ile etkileştirilerek kaliksaren türevli bir Mannich bazı sentezlenir. Daha sonra bu Mannich bazı metil iyodür ile etkileştirilip kuvaterner tuzuna dönüştürülebilir. Bilindiği gibi kuvaterner tuzları nüklefillerle çok kolay yerdeğiştirme tepkimesi verdiğinden bu noktada kaliksarenlerin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden değişik fonksiyonlu nüklefiller bağlanabilir (Gutsche 1988).

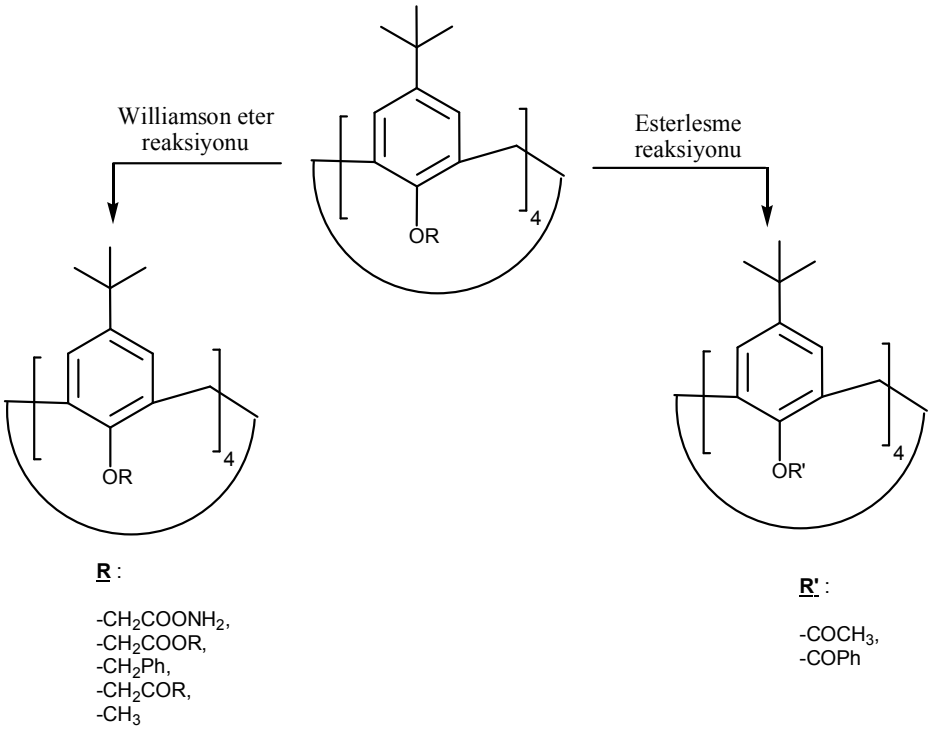


Şekil. 1.22. *p*-Kinonmetit metodu ile kaliksarenlerin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden fonksiyonlandırılması

Bunun dışında kaliksarenler *p*-pozisyonu üzerinden bromlama (Gutsche 1985, Hamada 1990), iyotlama (Arduini 1990), nitrolama (Verboom 1992), sülfolama (Gutsche 1985, Shinkai 1986), klorsülfolama (Morzherin 1993), klormetilleme (Almi 1989, Nagasaki 1993), açilleme (Gutsche 1986), diazolama (Shinkai 1989, Deligöz 2002) ve formülasyon (Arduini 1991) gibi sübstitüsyon reaksiyonları vermektedirler.

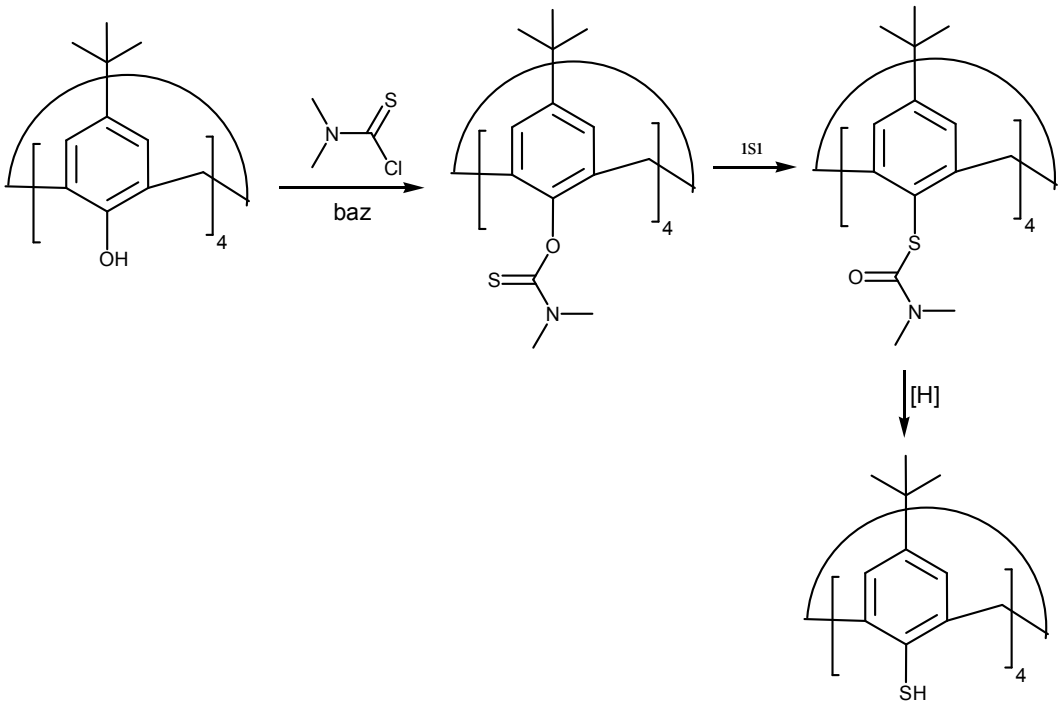
1.1.9.2. Kaliksarenlerin Fenolik-OH Üzerinden Fonksiyonlandırılması

Kalikarenlerin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden fonksiyonlandırılmasının aksine, fenolik-O üzerinde fonksiyonlandırılması oldukça kolaydır. Kaliksarenlerin fenolik-O kısımlarındaki OH grupları farklı gruplarla etkileştirilerek çeşitli eter ve ester türevleri senteztenebilmektedir.



Şekil. 1.23. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin fenolik-O üzerinden fonksiyonlandırılması

OH gruplarının tümünün farklı bir grupla yerdeğiştirme tepkimesi oldukça zor olup sadece literatürde birkaç örneği mevcuttur. Bunlardan birisi Gibbs tarafından literatüre kazandırılmıştır (Gibbs 1995). Bu reaksiyonda Gibbs, kaliks[4]areni dimetil tiyokarbamil klorür ile etkileştirerek oksijen ile kükürt atomlarının yerdeğişimini temel alan Newman-Kwart metoduyla ısı yoluyla düzenlenen dimetiltiyokarbamil ester türevi sentezlenir. Daha sonra dimetiltiyokarbamil ester türevinin ester grupları hidroliz edilerek kaliks[4]arentiyol sentezlenir (Bkz. **Şekil 1.24.**).



Şekil. 1.24. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aretiyol' un sentezi

Kaliks[4]arenler fenolik-O üzerinden seçimli olarak fonksiyonladırılma yapılarak mono, di, tri, tetra türevleri sentezlenebilmektedir (Gutsche 1986, Memon 2012, Yilmaz 2010, 2011, Böhmer 1993, Casnati 2013, Stibor 2008, 2010, Akkuş 2002). Tetrafonksiyonlu kaliks[4]aren türevi sentezlenirken aseton veya asetonitril ortamında baz olarak NaOH kullanılırsa koni konformasyon, K_2CO_3 veya Cs_2CO_3 kullanılırsa kısmi koni ve 1,3-karşılıklı konformasyonlarda türevleri elde edilir (Shinkai 1990).

Kaliksarenlerin sübstitüsyon reaksiyonları özetle;

(a, h, i): farklı eter/esterlerin oluşumu: OH → OX

(b): transbütilleme: *t*-bütil →H

(c): oksitlenerek kinon yapma

(d): ester gruplarının hidrolizi, ester/amit/nitril gruplarının indirgenmesi: OX →OY

(e): ipso-sübstitüsyon (örneğin nitrolama): *t*-bütil →R

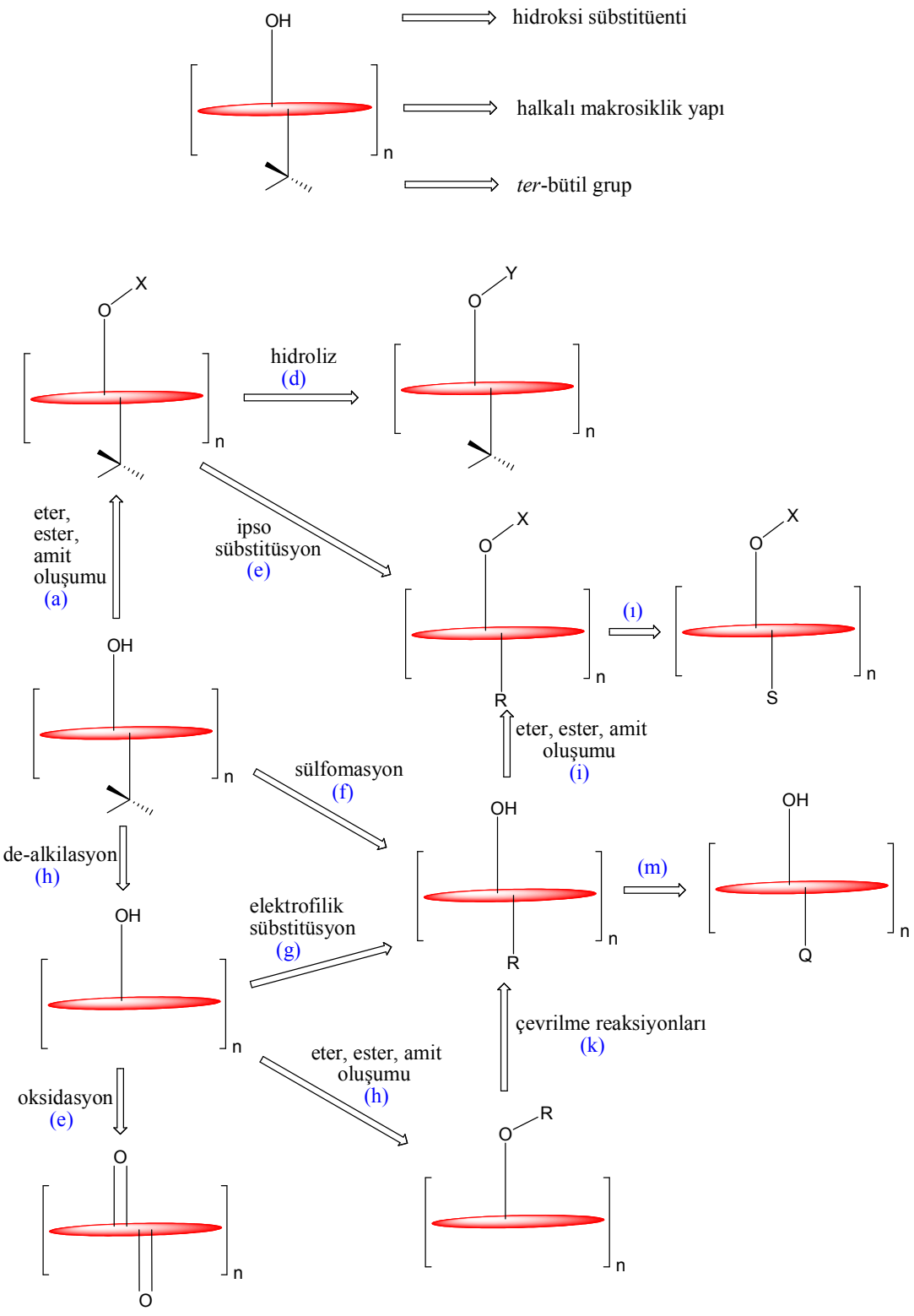
(f): sülfolama

(g): elektrofilik sübstitüsyon (halojenlenme, sülfonasyon, sülfoklorasyon, formilasyon, açilasyon, dizanyum tuzlarının bağlanması, klorometilasyon ve aminometilleme)

(k): Claisen/Fries çevrilmeleri

(l): nitro gruplarının indirgenmesi, aril-aril bağlama, haloform oksidasyonu, allil gruplarının trasnformasyonu: R →S

(m): kuvaterner amonyum gruplarının nükleofilik sübstitüsyonu: R→Q



1.1.10. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

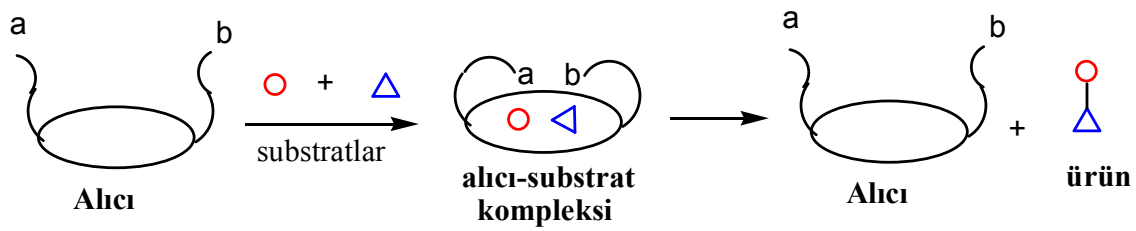
- Enzim-mimik çalışmalarında kullanılması
- Sensor (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kullanılması
- Monolayer olarak kullanılması
- Kolon dolgu maddesi olarak kromotografide kullanılması
- Enantiomerlerin ayrılması ve tanınmasında (NMR Çalışmalarında) kullanılması
- Kaliksarenlerin reseptör (Host) olarak kullanılması

Öne çıkan kullanım alanlarıyla ilgili bazı örnekler aşağıda yer almaktadır.

1.1.10.1. Enzim-mimik olarak kaliksarenler

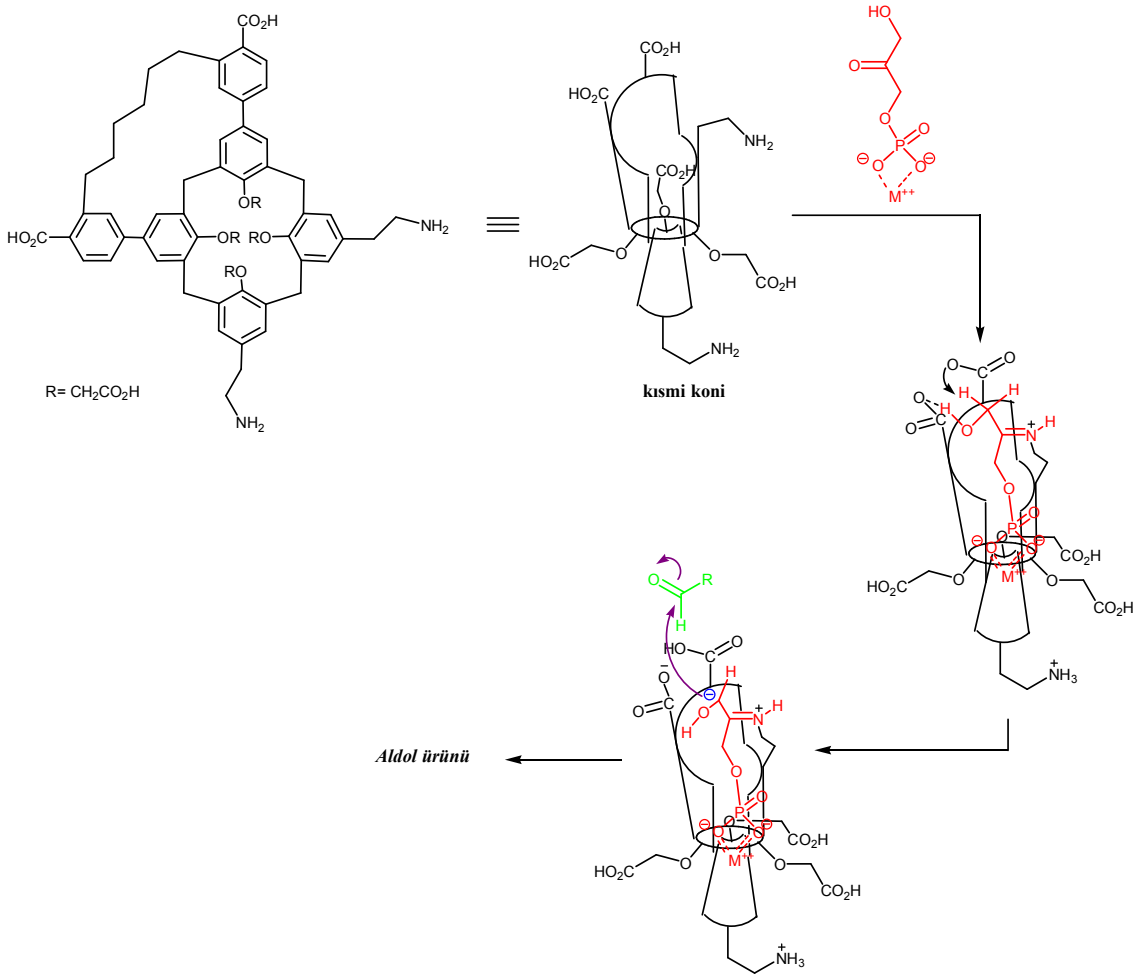
Gutsche 1970 li yıllarda kaliksarenlerin uygun bir şekilde fonksiyonlandırılarak potansiyel bir enzim-mimik veya kompleksleşme özelliği kazanabileceği düşüncesiyle kaliksaren kimyasına ilgi duymuştur. Bu fikir aslında Gutsche' nin kaliksarenlere ilgisinin başlamasından yaklaşık 20 yıl öncesinden beri siklodekstrinler kullanılarak kimyasal sistemler yoluyla enzimlerin hücre içi hareketlerinde mimik olarak kullanılabildiği biliniyordu. Siklodekstrinlerin halkalı yapısı konuk-konak (host-guest) kompleksi oluşturmalarını sağlar ve bu durumda güçlü bir katalizör olarak hareket ederler (Saenger 1980, Breslow 1980). Siklodekstrinlerin *bacillus maceran*' ların nişasta üzerindeki hareketinin sadece sınırlı sayıdaki bir dizisi içinden elde edilen ve fonksiyonlandırılması kaliksarenlere göre oldukça zor olan halkalı bileşiklerdir. Siklodekstrinlerin bunun gibi dezajavantajları yüzünden enzim-mimik çalışmasıyla ilgilenen araştırmacıların özellikle Gutsche' nin ilgisini kaliksaren kimyasına yönelmesini sağlamıştır.

Enzimin aktif bölgesinin kaliksaren bazlı sentetik bir model yapılması enzim-mimik yapısının temel fikridir.



Şekil. 1.25. Enzim-mimik modeli

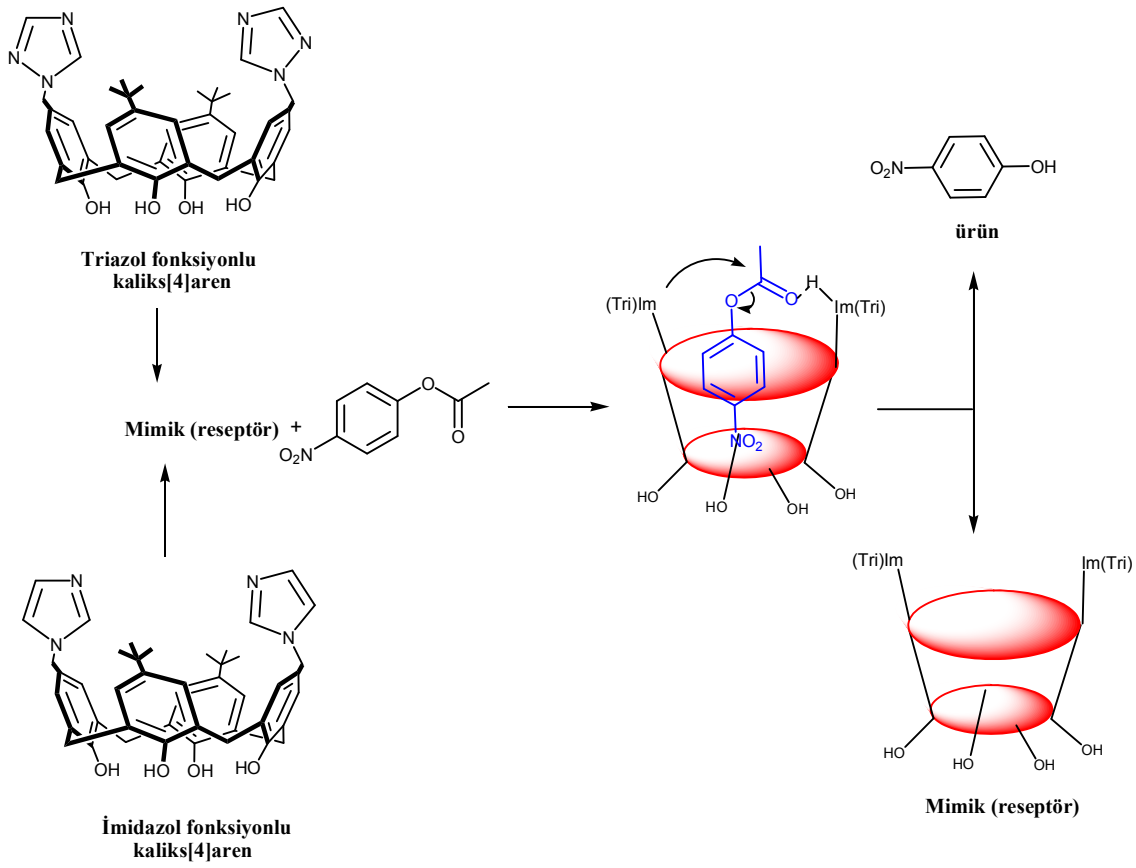
Gutsche ve ark. (1983), konfromasyonca yarı esnek yapıdaki upper fonksiyonlu bir kaliks[4]aren-amino asit bileşiğini sentezleyerek bu bileşiği bir aldolaz modeli olarak enzim-mimik çalışmalarında kullanmıştır (**Şekil 1.26.**).



Şekil. 1.26. Aldolaz modeli olarak enzim-mimik çalışmalarında kaliksaren

Tabakci ve ark. (2012), açiltransferaz mimik olabilen imidazol veya triazol gruplarıyla fonksiyonlanmış kaliks[4]arenleri sentezleyerek bunların enzimatik performanslarını araştırmıştır. İmidazol grubuyla fonksiyonlu kaliks[4]aren' in triazol

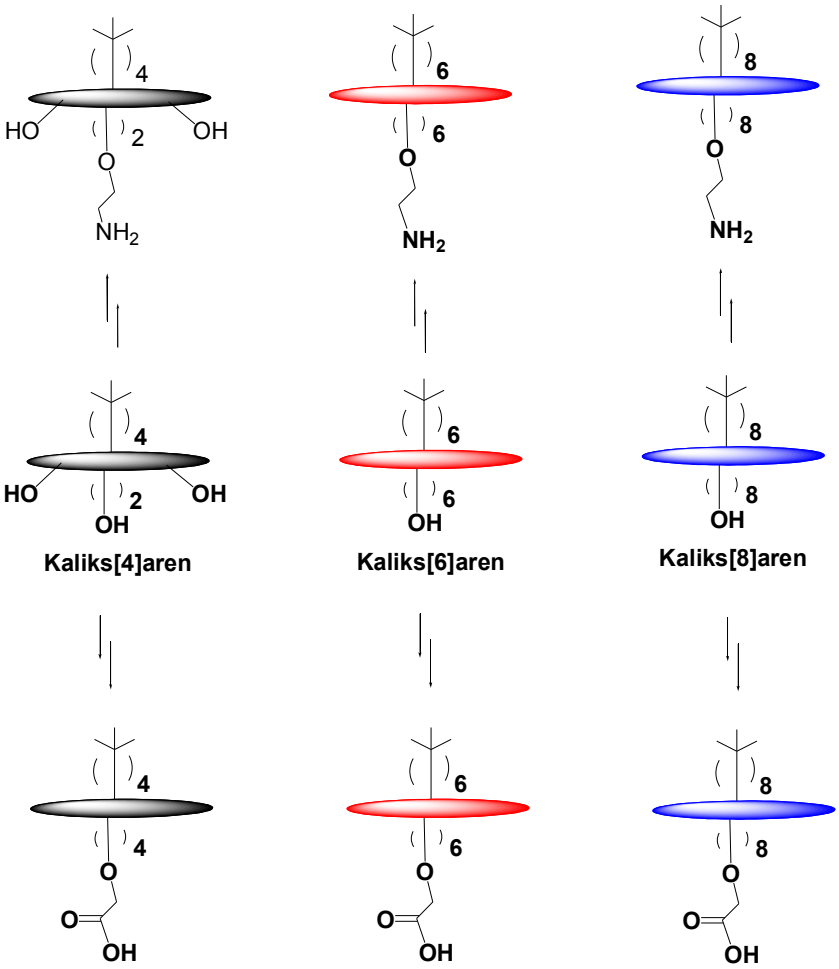
grubuyla fonksiyonlu kaliks[4]arenden daha etkin bir açiltransferaz mimik olduğu bildirilmiştir.



Şekil. 1.27. Açiltransferaz modeli olarak enzim-mimik çalışmalarında kaliksarenler

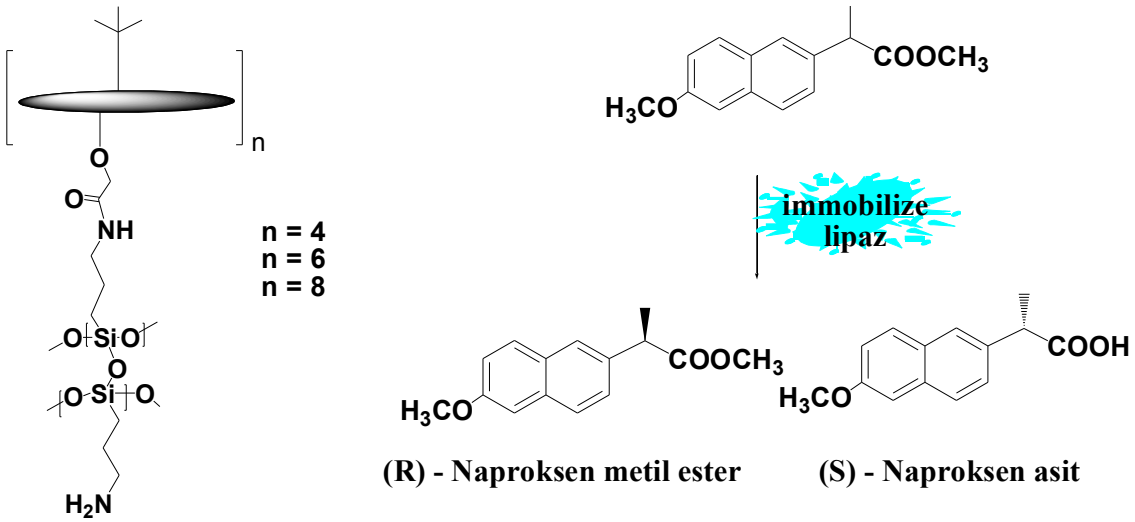
Son zamanlarda, kaliksarenler lipaz enzimine immobilize edilerek lipazın aktivitesinde, kararlılığında ve lipazın katalizli enantiyoseçimli tepkimelerindeki etkisi araştırılmıştır (Erdemir 2009, Sayin 2011, Uyanik 2011, Ozyilmaz 2013).

Yılmaz ve ark. (2009), ilk kez bazı karboksil veya amine grupları ile fonksiyonlu kaliksaren türevlerini sol-jel metoduna göre lipaz enzimine immobilize ettiler. İmmobilize olmuş bu lipaz (R,S)-Napsoksen metil esterin enantiyoseçimli hizdroliz tepkimesinde katalizör olarak kullandılar. Katalizör sonuçlarını serbest lipazdan elde edilenle kıyaslandığında enantiyoseçimliliğin ve dönüşümün yüksek olduğunu gözlediler.



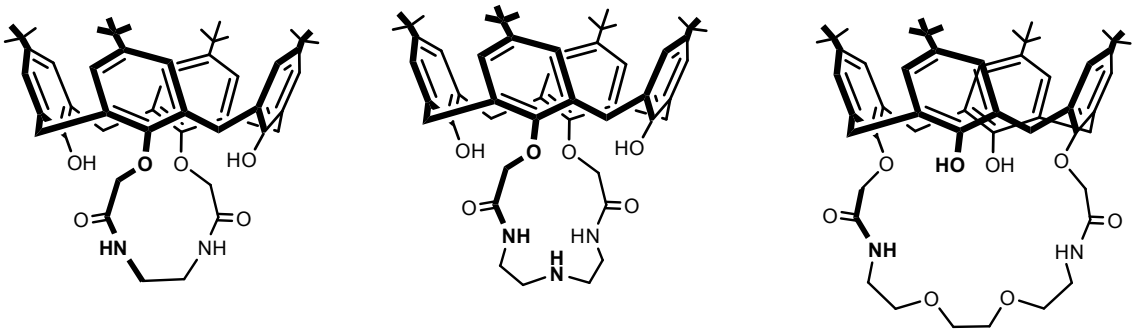
Şekil. 1.28. Sol-jel metodunda kullanılan kaliksarenler

Erdemir ve ark. (2009, 2012), kaliks[n]aren-bazlı silika polimerlerini sentezledikten sonra bu polimerlerdeki serbest -NH_2 uçlarıyla lipaz enzimine kovalent bağla immobilizasyonu yaptılar. Kaliksaren immobize olmuş lipaz daha sonra naproksen metil esterinin enantiyoseçimli tepkimesinde kullanılarak serbest lipaza göre aktivitesinin ve dönüşümünün çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunlara ilaveten, kaliksaren-immobilize lipazın serbest lipaza göre daha kararlılı olduğu ve enzimin tekrar kullanımı bu sayede arttırıldığı bildirildi.



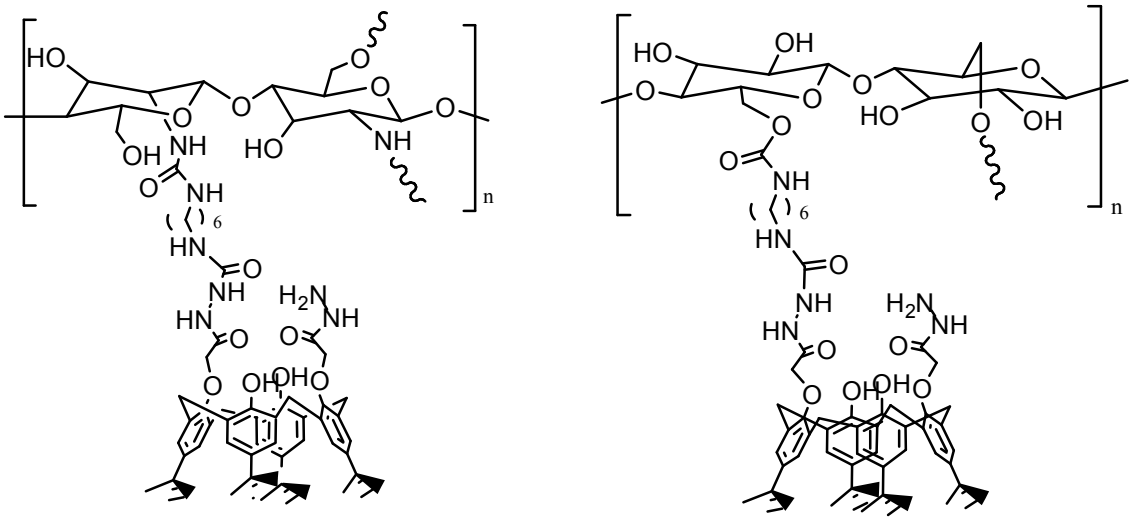
Şekil. 1.29. Kaliks[n]aren bazlı silika polimerler ve (R,S)-naproksen metil esterin enantiyoseçimli hidrolizi.

Uyanik ve ark. (2011), sol-jel enkapsülasyon metodunu kullanarak lipazın katalitik aktivitesini arttırmaya çalıştılar. Bu amaç doğrultusunda bazı kaliks(aza)crown bileşikleri sentezlenerek lipaza immobilize ettiler. Kaliks(aza)crown-immobilize lipaz naproksek metil esterinin hidrolizinde katalizör olarak kullandılar.



Şekil. 1.30. Lipaz immobilizasyonunda kullanılan kaliks(aza)crown bileşikleri

Ozyilmaz ve çalışma arkadaşı Sayin (2013), kaliks[4]aren dihidrazit türevini sentezledikten sonra ilk kez bu bileşiği kitosan ve/veya selüloz gibi biyopolimerlere bağlamışlardır (Ozyilmaz 2013). Bu kaliksaren süstitüe biyopolimerlerini sol-jel metoduna göre *Candida rugosa* lipazına enkapsüle ederek (R,S)-Naproksen metil esterinin enantiyoseçimli tepkimesindeki enzimatik aktivitesinin ve tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir.



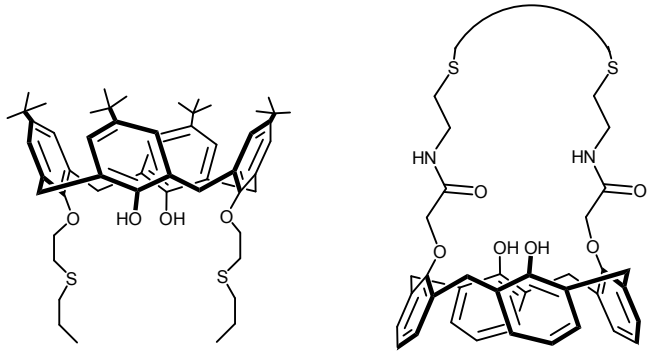
Kaliksaren sübstitüe kitosan

Kaliksaren sübstitüe selüloz

Şekil. 1.31. Lipaz immobilizasyonunda kullanılan kaliksaren-biyopolimerler

1.1.10.2. Sensör ve membran çalışmalarında kaliksarenler

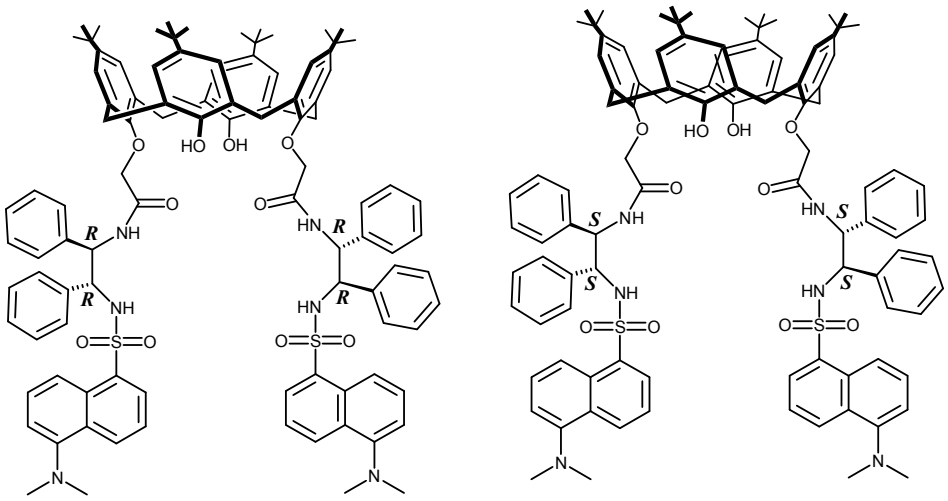
Wang ve ark. (2001), kaliks[4]aren' i fenolik-O üzerinden iki farklı fonksiyonel grupla etkileştirip bunları film haline getirmiştir. Yapılan bu filmlerin Ag^{+} ve Cu^{+2} iyonlarına karşı oldukça duyarlı olduğunu bildirmiştir.



Şekil. 1.32. Ag^{+} ve Cu^{+2} kaliksaren-sensörleri

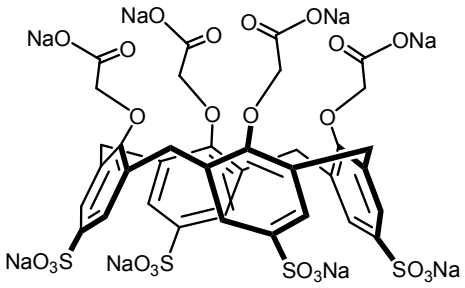
Guang-Yan ve ark. (2008), florofor gruplar taşıyan iki kiral anyon sensörü sentezleyerek bu bileşiklerin floresans özelliğinden yararlanarak kolayca kiral amino

asit anyonlarına karşı kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir. Her iki reseptöründe N-asetil-aspartat için iyi bir sensör olduğunu bildirmişlerdir.



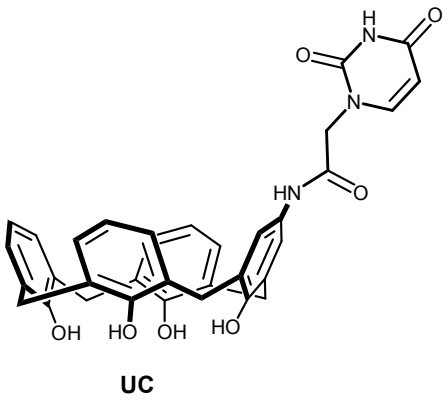
Şekil. 1.33. Ag^{+} ve Cu^{+2} iyonlarına duyarlı kaliksarenler

Okur ve ark. (2010), suda çözünen kaliks[4]aren türevinin filmini hazırlayarak nem sensörü olarak kullanmışlardır.



Şekil. 1.34. Kaliksaren-nem sensörü

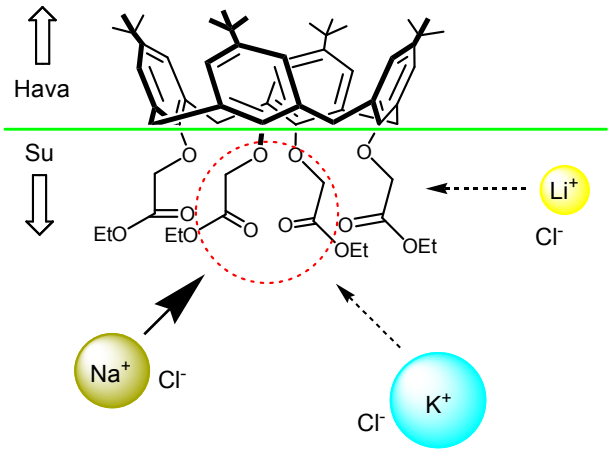
Hui-Jie ve ark. (2008), kaliks[4]areni urasil grubu ile fonksiyonlandırarak 5-(urasil-N1-asetamit)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (UC)' i sentezlediler. Sentezlenen bu kaliksaren türevinin bütün nükletid ve bazlardan sadece adenin ve adenosin nükleotidine karşı seçimli bir davranış sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil. 1.35. Kaliksaren adenin ve adenosin sensörü

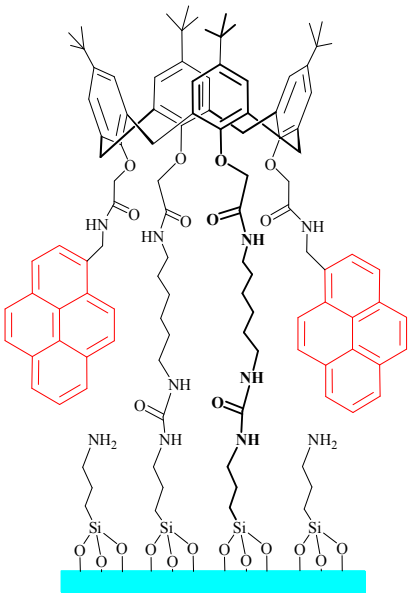
1.1.10.3. Monolayer olarak kaliksarenler

Ishikawa ve ark. (1989), kaliksarenlerin kristal yapılarından dolayı nötral suda kararlı monolyerler oluşturamadığını, ancak bu bileşiklerin ester türevlerinin kararlı monolayer yapabildiklerini bildirdi. Ayrıca bu monolayerlerin ilk kez alkali metal katyonlarına karşı davranışlarını araştırmışlardır. Bulunan sonuçlardan hazırlanan bu monolayerin hava-su arasında konumlanarak seçimli metal-iyon kompleksleşmesi yaptığı bildirilmiştir.



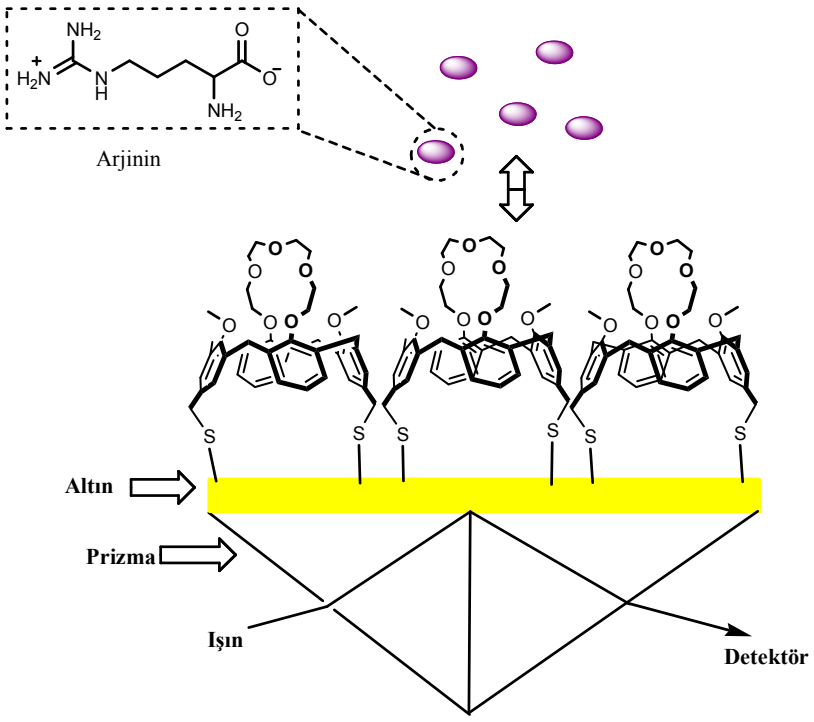
Şekil. 1.36. Su-hava arasında konumlanan kaliks[4]aren-tetra esterin Na^+ ile seçimli kompleks oluşturması

Van der Veen ve ark. (2000), kromofor gruplar taşıyan kaliks[4]areni bir cam yüzeyi üzerinde polimerleştirerek Na^+ seçimli bir florosans monolayeri hazırlamışlardır.



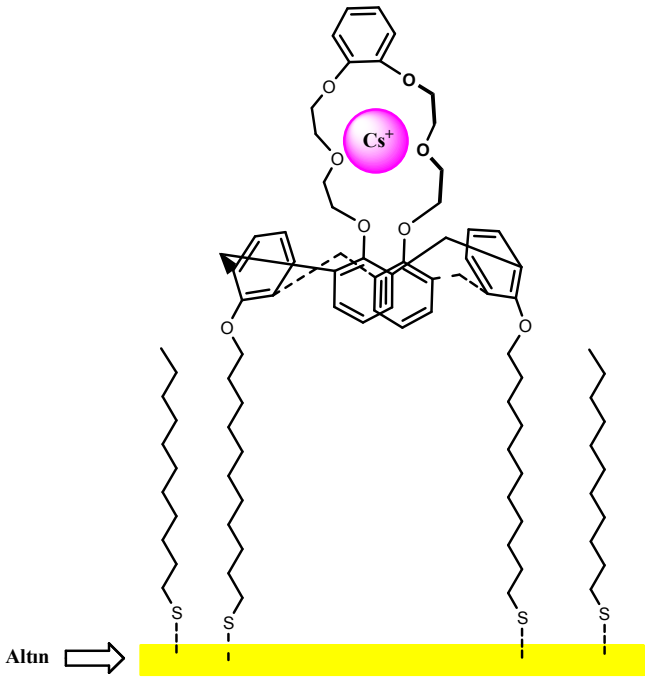
Şekil. 1.37. Na^+ seçimli kaliksaren-monolayer

Chen ve ark. (2011), tiyol grubuyla fonksiyonlu bir kaliks[4]crown eter bileşiğini sentezleyerek altın yüzeyine immobilize etmiştir. Altın yüzeyindeki bu monolayerin arjinin ile etkileşime girerek arjininin tanınmasında kullanılabileceğini bildirilmiştir.



Şekil. 1.38. Arjinin sensör çipi

Ji ve ark. (2000), 1,3-karşılıklı konformasyonundaki 25,27-bis(11-merkapto-1-undekanoksi)-26,28-kaliks[4]benzocrown-6 bileşiğini sentezleyerek altın yüzeyine immobilize ettiler. Bu altın monolayerin 10^{-12}-10^{-7} M konsantrasyondaki sezyum iyonu için seçimli olduğu bildirilmiştir.



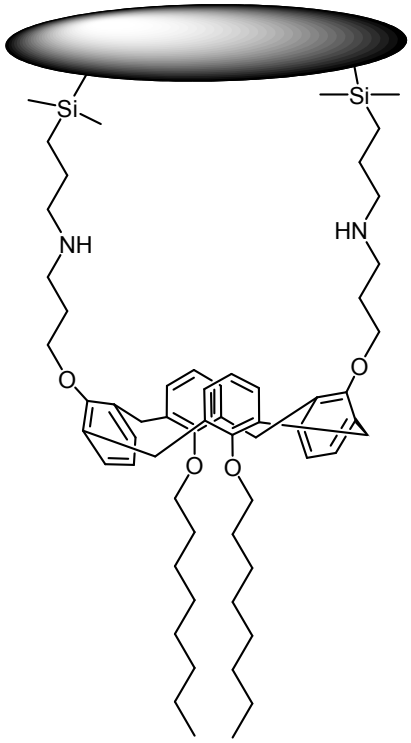
Şekil. 1.39. Sezyum iyonu için seçimli altın monolayer

1.1.10.4. Kolon dolgu maddesi olarak kaliksarenler

Kaliksarenlerin sıvı kromatografisi alanında durgun faz (kolon dolgu materyali) olarak kullanılması üzerine oldukça artan bir ilgi vardır. Genelde kaliksarenler HPLC için hareketli faza ilave edilen ve hem GC hemde HPLC için kimyasal olarak durgun fazlara bağlı maddeler olarak kullanılmaktadır. Şimdiye dek durgun faz (kolon dolgu materyali) olarak kullanılan kaliksarenler metal iyonların, aromatik izomerlerin, steroidlerin, amino asitlerin, nükleik asitlerin ve suda çözünen vitaminler gibi pek çok anorganik ve organik bileşiklerin ayrılmasında kullanılmaktadır (Arena 1996, Gebauer 1998, Li 2004, Sliwka-Kaszynska 2004, 2006, Sessler 1998, Xiao 2001).

Erdemir ve Yilmaz (2010), 1,3 karşılıklı pozisyonunda olan 25,27-dioktiloksi-26,28-bis-[3-aminopropiloksi]-kaliks[4]areni sentezledikten sonra γ-kloropropilsilikajel

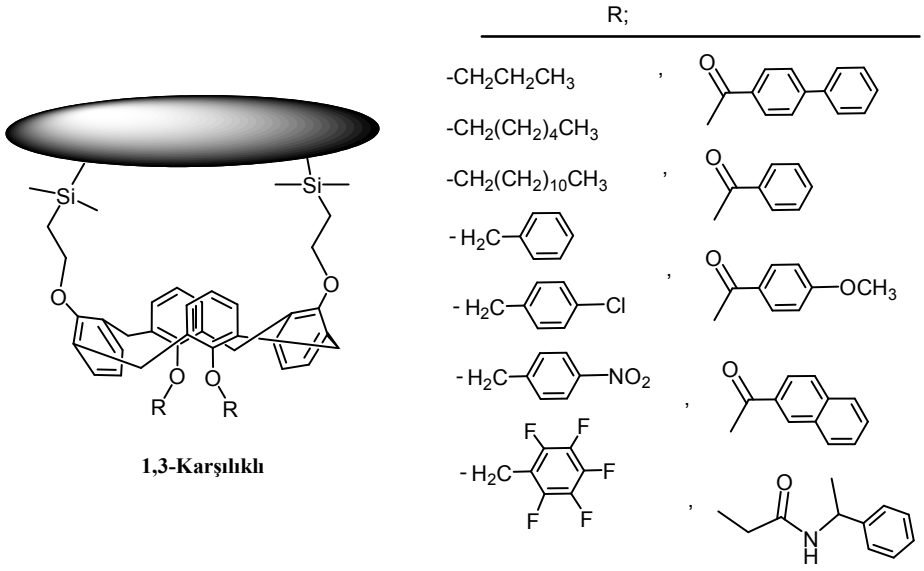
üzerine immobilize ederek kaliksaren bazlı bir kolon dolgu maddesi hazırlamıştır. Hazırlanan bu kolon bazı aromatik hidrokarbonların, fenolik bileşiklerin, aromatik aminlerin ve ilaçların ayrılma çalışmasında kullanılmıştır.



1,3-Karşılıklı

Şekil. 1.40. Kaliksaren bazlı kolon dolgu maddesi

Sliwka-Kaszynska ve ark. (2010), 1,3-karşılıklı konformasyondaki 12 adet kaliks[4]aren bazlı kolon dolgu maddesini hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu 12 adet kaliksaren kolonları ticari olarak kullanılan "Caltrex" ve "LiChrosorb C-18" kolonları ile karşılaştırılmıştır.

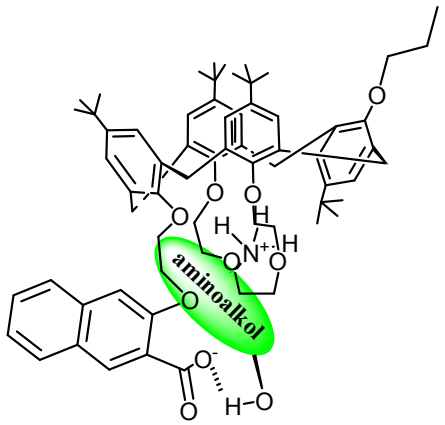


Şekil. 1.41. Kaliks[4]aren bazlı kolon dolgu maddeleri

1.1.10.5. Enantiyomerlerin ayrılması ve tanınması çalışmalarında kaliksarenler

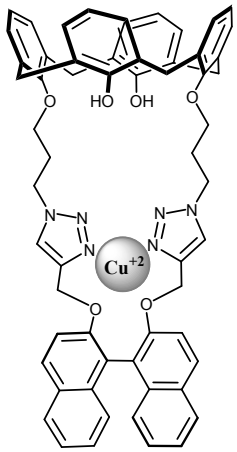
Kiral kaliksarenler yapay enantiyoseçimli reseptörler ve asimetrik katalizörler olup enantiyomerlerin ayrılması ve tanınması alanında artan bir ilgi toplamaktadır (Otsuka ve Shinkai 1996). Kaliksarenlerin hem fenolik birimlerin *p*-konumu hem de fenolik-O üzerinden limitsizce uygun kiral sübstitüentler ile fonksiyonlandırılmaları aynı zamanda konuk-konak türü kompleks yapabilme özellikleri bu bileşikleri mükemmel kılmaktadır.

Luo ve ark. (2005), hem koni hem de kısmi konformasyondaki kiral kaliks[4]crown bileşiklerini sentezleyerek bazı kiral aminoalkollerin enantiyomerlerinin tanınmasında kullanmışlardır. Bu çalışmada crown birimlerinin önemli bir yere sahip olduğu bildirilirken kısmi koni komformasyondaki kaliksaren türevinin kiral leucinol' un enantiyoseçimli tanınmasında oldukça başarılı olduğundan bahsedilmiştir.



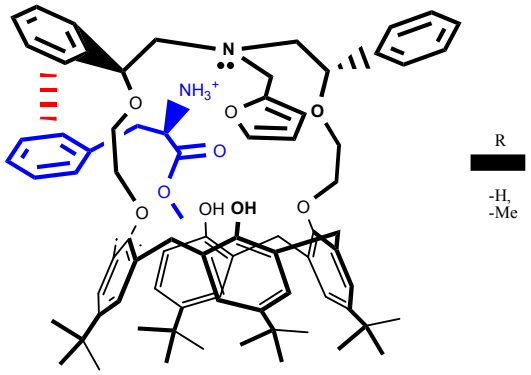
Şekil. 1.42. Kısmi koni konformasyonundaki kaliks[4]aren bileşiğinin önerilen kiral tanıma modeli

Miao ve ark. (2012), kiral bir 1,1-di-2-naftol-bazlı kaliks[4]areni sentezleyerek bu bileşiğin Cu^{+2} iyonu ile kompleksi sonucunda elde edilen ligantı mandelik asitin enantiyomerlerinin ayrılmasında kullanmışlardır.



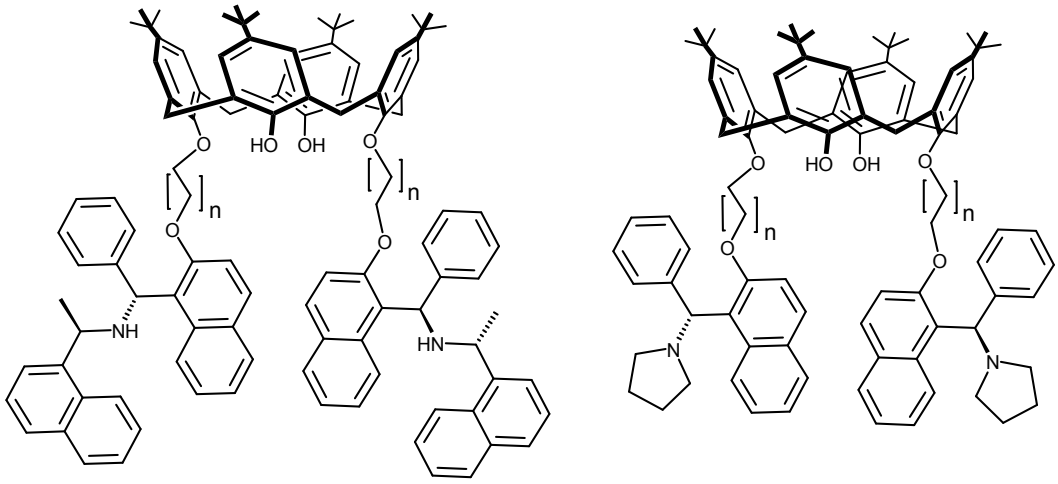
Şekil. 1.43. Mandelik asitin enantiyomerlerinin ayrılmasında kullanılan kaliks[4]aren bileşiği

Sirit ve grubu (2009), yeni kiral kaliks[4]azacrown türevlerini sentezleyerek fenilalaninin ve/veya alanin metil esterin enantiyomerlerinin ayrılmasında kullanılabileceğini bildirdiler.



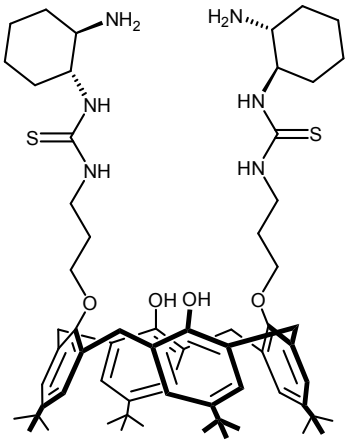
Şekil. 1.44. Kiral kaliks[4]azacrown türevlerinin kiral aminoasit metil esteri ile olan kompleksleşme

Sirit ve grubu (2011), koni konformasyona sahip kiral kaliks[4]aren türevleri sentezleyerek mandelik asit gibi çeşitli karboksilik asitlerin enantiyoseçimli tanınmasında etkince kullanılabileceğini bildirdi.



Şekil. 1.45. Karboksilik asitlerin enantiyoseçimli tanınmasında kullanılan kaliks[4]arenler

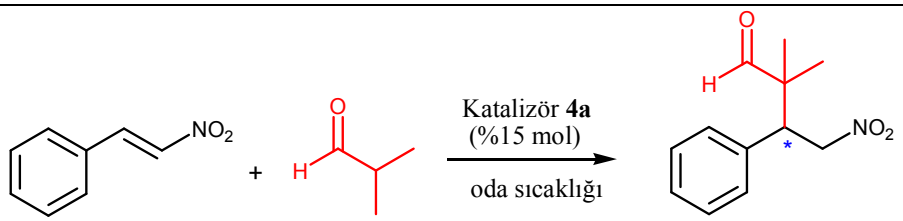
Durmaz ve Sirit (2013) ilk kez kaliks[4]aren-bazlı kiral primer amin-tiyoüre katalizörleri geliştirdi. Kaliks[4]aren-bazlı bu katalizörleri yine ilk kez nitroalkenler ile aldehitlerin Micheal katılma tepkimesinde % 99 ees gibi yüksek bir enantiyoseçimlilik sergilediğini bildirmişlerdir.



4

Şekil. 1.46. Kaliks[4]aren-bazlı kiral primer amin-tiyoüre katalizörü (**4**)

Tablo 1.1. Kaliks[4]aren-bazlı kiral primer amin-tiyoüre katalizörünün (**4**) Micheal katılma tepkimesinde kullanılması



Deney	Çözücü	Süre (saat)	Verim (%)	ee (%)[a]
1	CH_2Cl_2	30	89	90 (R)
2	$CHCl_3$	36	92	87 (R)
3	Toluen	36	85	88 (*R*)

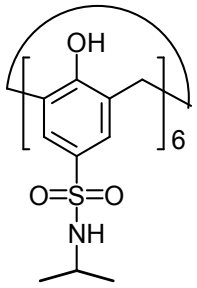
[a] Kiral HPLC analizi ile bulunan (Chiracel OD-H)

1.1.10.6. Molekül veya iyon taşıyıcı olarak kaliksarenlerin kullanılması

Kaliksarenler halkalı bir yapıya ve farklı büyüklükte sepet gibi boşluklara sahip olmalarından dolayı birçok anorganik ve organik bileşiklerle kompleks yapabilmektedirler. Ayrıca farklı sübstitüentlerle hem fenolik birimlerin *p*-konumu hemde fenolik-O üzerinden fonksiyonlanmaları bu bileşiklere bazen kompleks yapmada seçici davranmalarına neden olabilmektedir.

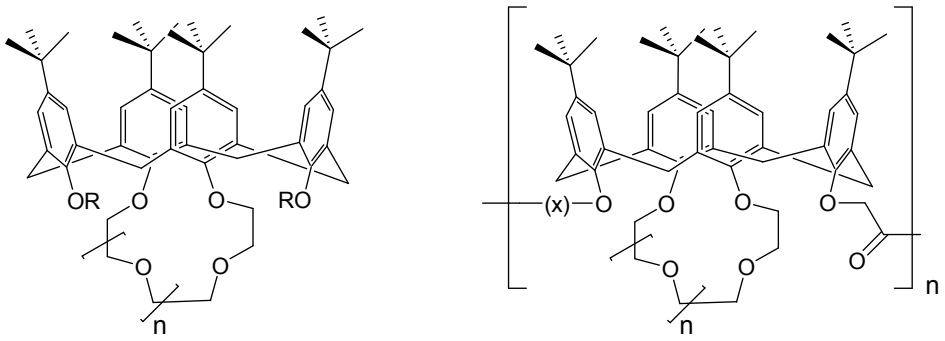
Shinkai ve ark. (1987), anorganik bileşiklerle mükemmel bir kompleksleşme yeteneği olan kaliksarenler üzerine oldukça ilgi duymuştur. Bu bağlamda deniz suyunda

bulunan UO_2^{+2} iyonunu geri kazanıp zenginleştirmek amacıyla kaliks[6]arenin bir türevini sentezlemişlerdir.



Şekil. 1.47. UO_2^{+2} İyonunu geri kazanıp zenginleştirmek amacıyla kullanılan kaliks[6]aren-polimeri

Memon ve ark. (2001), bazı kalikscrown iyonoforlarını ve bunların polimerlerini sentezleyerek metal taşıma özelliklerini incelemiştir.

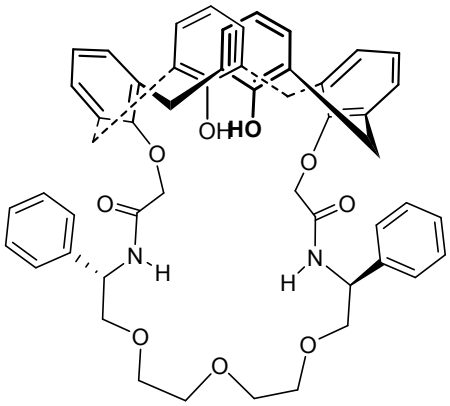


R= $CH_2CONH(CH_2)_nNH$; n:1
R= $CH_2CONH(CH_2)_nNH$; n:2

R= $CH_2CONH(CH_2)_nNH$; n:1
R= $CH_2CONH(CH_2)_nNH$; n:2

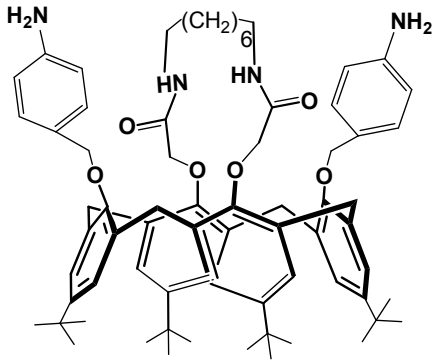
Şekil. 1.48. Kaliks[4]crown iyonoforları ve polimerleri

Sirit ve grubu (2005), kiral kaliks[4]azacrown-7' nin alkali ve bazı geçiş metal iyonlarını taşıma özelliklerini incelemiştir.



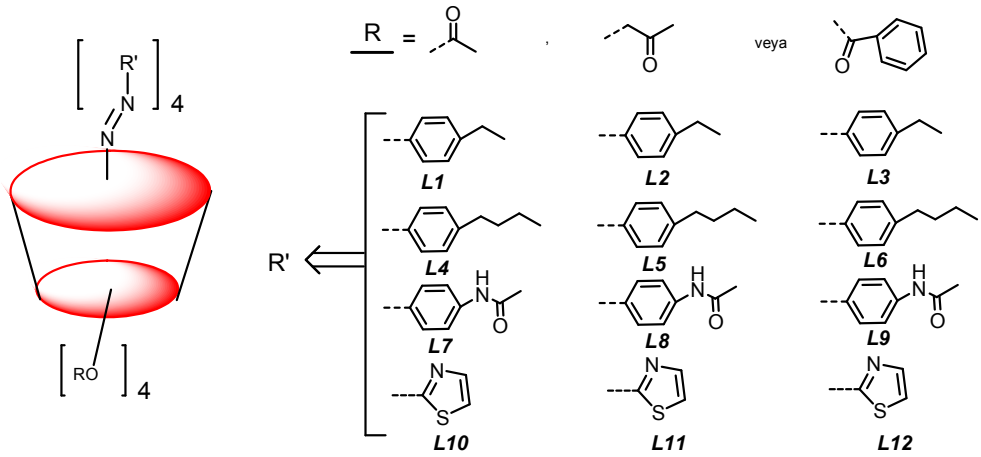
Şekil. 1.49. İyonu taşıyıcı kiral kaliks[4]aren bileşiği

Akkuş ve ark. (2009), amino grubu içeren kaliks[4]azacrown bileşiğini sentezleyerek Na^{+}, K^{+}, Cs^{+}, Cu^{+2}, Co^{+2} Cd^{+2} Ni^{+2}, Hg^{+2} ve Pb^{+2} gibi metal katyonlarına karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özelliğini araştırdı. Yapılan araştırma sonucunda bu bileşiğin kullanılan tüm metal katyonlarına karşı duyarlı olduğu bulunmuştur.



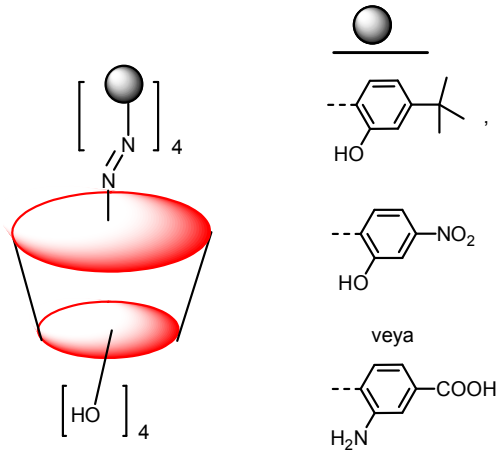
Şekil. 1.50. Amino grubu içeren kaliks[4]azacrown bileşiği

Ak ve ark. (2008), 12 adet yeni kromojenik azokaliks[4]aren bileşiklerini sentezleyerek bu bileşikleri Sr^{+2} gibi toprak alkali ve geçiş metal katyonlarına olan ilgisini araştırmıştır. Bu bileşiklerin Ag^{+} ve Hg^{+2} ye karşı seçimlilik sergilediği gözlenmiştir.



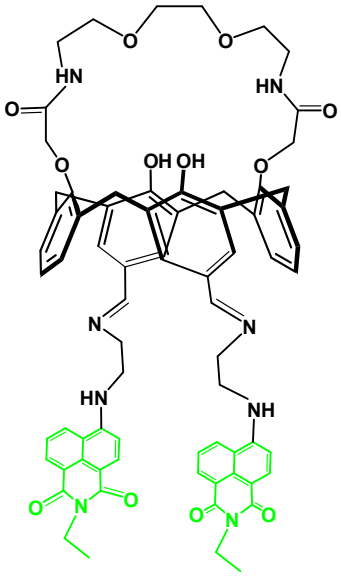
Şekil. 1.51. Ag^{+} ve Hg^{+2} ye karşı duyarlı kromojenik azokaliks[4]arene bileşikleri

Ak ve Deligöz (2007), üç yeni azokaliks[4]aren bileşiklerinin bazı geçiş metalleri arasından Ag^{+}, Hg^{+} ve Hg^{+2} ye karşı seçimli olduğunu bildirmiştir.



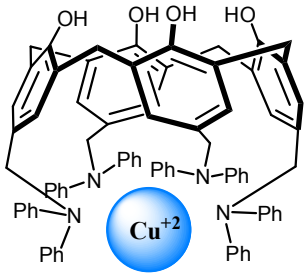
Şekil. 1.52. Ag^{+}, Hg^{+} ve Hg^{+2} ye karşı seçimli azokaliks[4]arene bileşikleri

Sahin ve Yilmaz (2012), bir naftilamit sübstitüe kaliks[4]aren bileşiğini sentezleyerek bu bileşin floresans özelliğinden yararlanarak metal iyonlarına karşı davranışını incelemiştir. Bu bileşiğin Na^{+}, Li^{+}, Mg^{+2}, Ni^{+2}, Ba^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonları arasında en çok Cu^{+2} iyonuna karşı duyarlı olduğu bildirilmiştir.



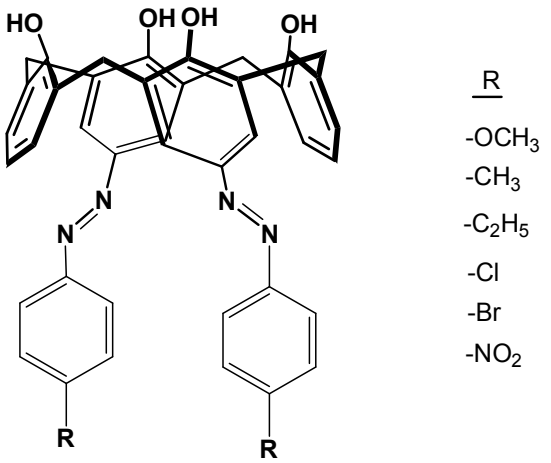
Şekil. 1.53. Cu^{+2} iyonuna karşı duyarlı naftilamit sübstitüe kaliks[4]aren bileşiği

Qazi ve ark. (2013), fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinde difenil amino grupları bulunduran kaliks[4]aren türevini sentezleyerek Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3} ve Fe^{+3} gibi çeşitli katyonlarla olan kompleksleşme eğilimlerini araştırmıştır. Sonuçta bu bileşiğin Cu^{+2} iyonu için seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir.



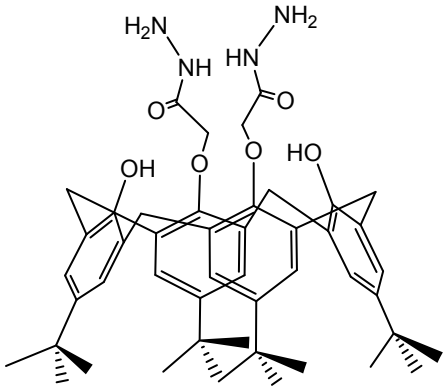
Şekil. 1.54. Cu^{+2} İyonu taşıyıcı kaliks[4]aren bileşiği

Elçin ve Deligöz (2013), yeni kromojenik azokaliks[4]aren türevinin Sr^{+2}, Ag^{+}, Hg^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2}, Cr^{+3} ve Al^{+3} metalleri arasından Ag^{+} ve Hg^{+2} iyonlarına karşı seçimli olduğunu bildirmiştir.



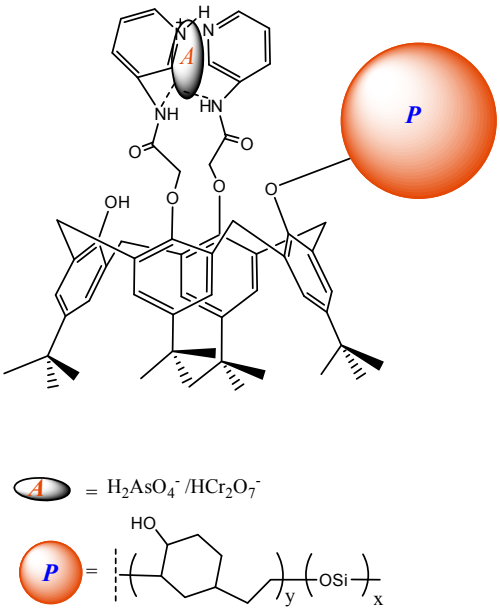
Şekil. 1.55. Kromojenik azokaliks[4]aren türevleri

Qazi ve ark. (2013), 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis(hidrazitkarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren' i sentezleyerek bu bileşiğin Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Al^{+3}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Hg^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, $Cr_2O_7^{-2}$, $CH_3CO_2^{-}$, Br^{-}, Cl^{-}, F^{-}, I^{-}, ClO_4^{-}, NO_3^{-} iyonları arasından Pb^{+2} ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonlarına karşı seçimli olduğunu bildirmiştir.



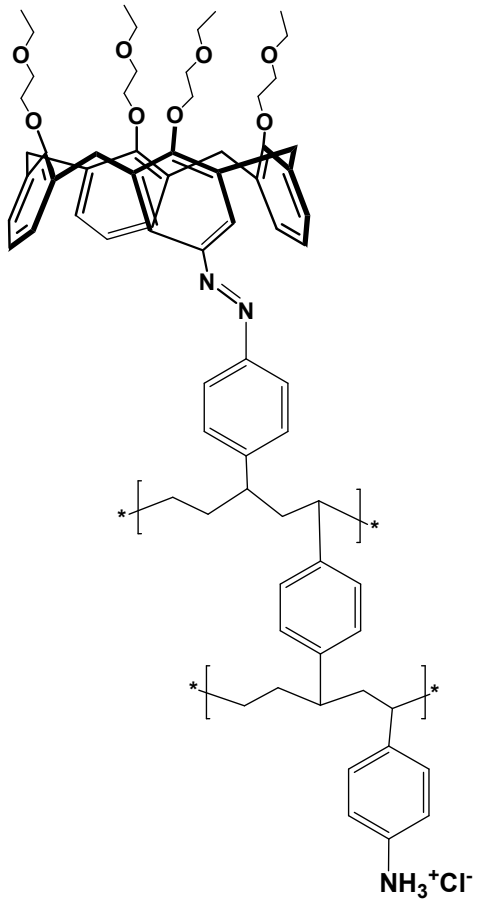
Şekil. 1.56. Pb^{+2} ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonlarına karşı seçimli kaliks[4]aren türevi

Sayin ve ark. (2010), koni konformasyonda pridil gruplarıyla fonksiyonlu kaliks[4]aren türevini sentezleyerek silika üzerine kovalent bağla immobilize etmiştir. Hazırlanan bu kaliksaren polimerinin farklı pH aralığındaki dikromat ve arsenat anyonlarıyla olan kompleksleşme özellikleri detaylıca araştırılmiştır.



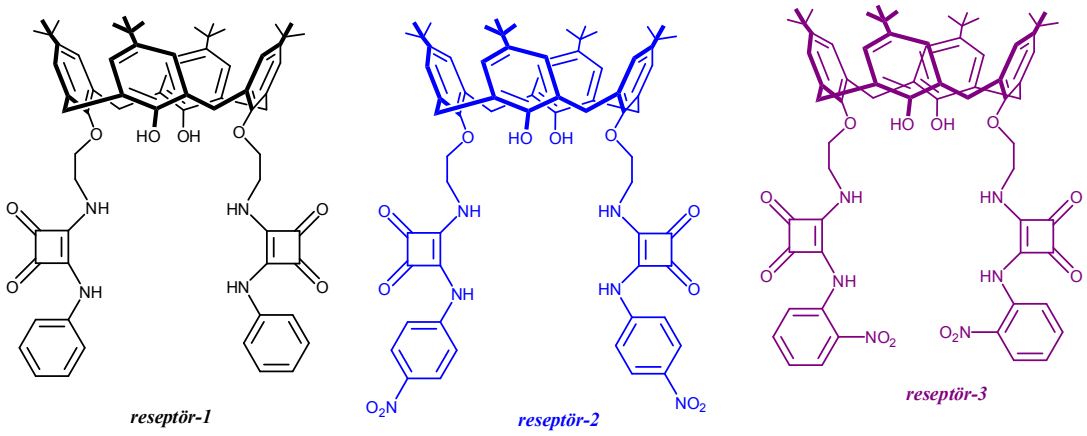
Şekil. 1.57. Kaliks[4]aren dikromat ve arsenat iyonu reseptörü

Qureshi ve Memon (2012), **DE-4** reçinesini bir kaliks[4]aren türevi ile fonksiyonlandırarak As^{+3} iyonuna olan sorpsiyon davrınışını araştırdı. Denenen farklı pH (2-14) larda sorpsiyon davranışında farklılıklar gözlenmiştir. En yüksek sorpsiyonun pH 4 de % 88 oranında gerçeşleştiğini bildirmişlerdir.



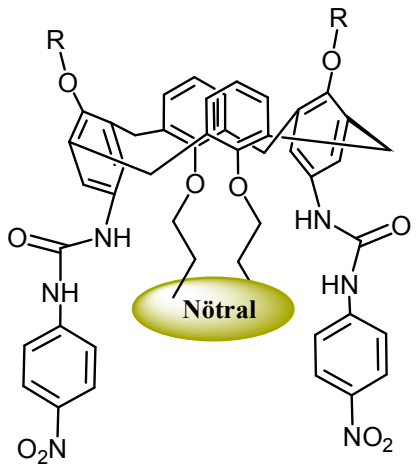
Şekil. 1.58. Kaliks[4]aren türevi sübstitüe **DE-4** reçinesi

Jin ve ark. (2013), üç farklı kaliks[4]aren anyon reseptörlerini sentezleyerek F^-, Cl^-, Br^-, I^-, AcO^-, NO_3^-, HSO_4^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları ile olan kompleksleşme incelemiştir. Sonuçta reseptör **1'** in biyolojik açıdan önemli olan $H_2PO_4^-$, F^- ve AcO^- iyonlarına karşı seçimlilik gösterdiği tespit edilmiştir (Bkz **Şekil 1.44.**).



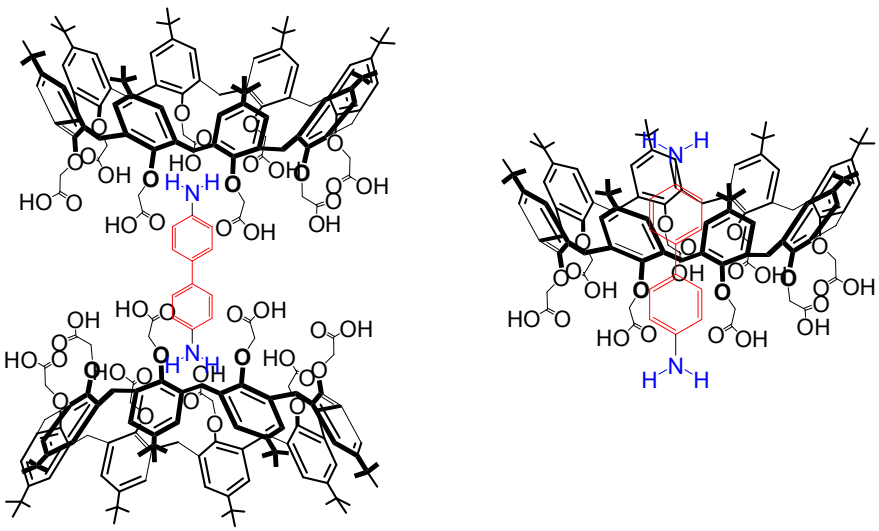
Şekil. 1.59. Kaliks[4]aren anyon reseptörleri

Cuřínová ve ark. (2010), 1,3-karşılıklı konformasyondaki bis(*N*'-p-nitrofenilüredio)kaliks[4]areni sentezleyerek sülfoksitler ve ketonlar gibi yüksüz küçük moleküller için iyi bir reseptör olduğunu bildirmiştir.



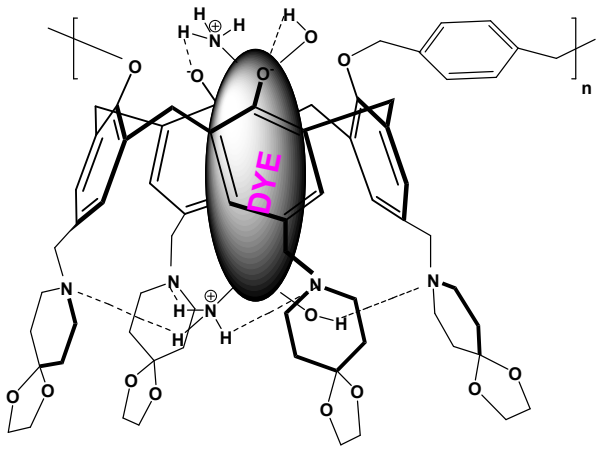
Şekil. 1.60. Yüksüz küçük molekül taşıyıcı kaliks[4]aren bileşiği

Kaliksarenler sulu çözeltideki toksik moleküllerin uzaklaştırılmasında da sıkça kullanılan taşıyıcı bileşikler olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Yilmaz ve grubu (2009) *p-ter*-bütilkaliks[n]aren (n=6,8)' in ester ve asit türevlerinin bazı kanserojen aromatik bileşikler için iyi bir taşıyıcı olduklarını bildirmiştir. Bulunan sonuçlardan *p-ter*-bütilkaliks[8]aren-oktakarboksilik asit bileşiğinin tüm pH larda tüm aromatik aminlerle güçlü bir etkileşime girdiği gözlenmiştir.



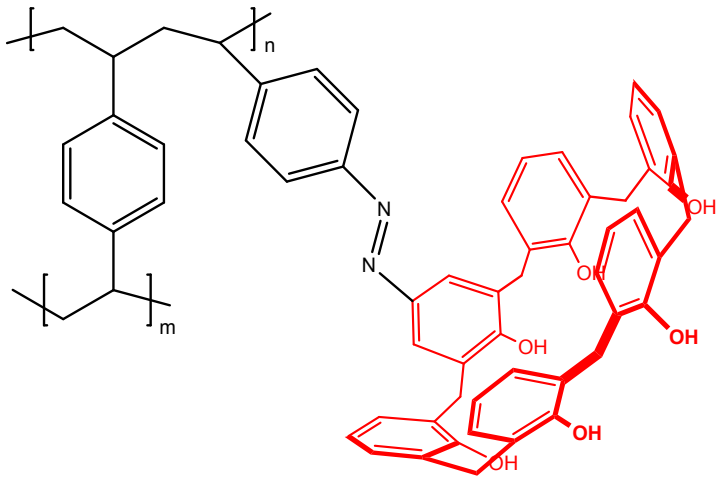
Şekil. 1.61. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren-oktakarboksilik asidin benzidin ile kompleksleşme modeli

Yine başka bir çalışmada Yilmaz ve grubu (2009), kaliks[4]areni Mannich reaksiyonuna göre 1,4-dioksa-8-azaspiro-[4,5]dekan) ile etkileştirerek bir Mannich bazı sentezledi. Daha sonra bu bileşiği dibrom ksilen ile reaksiyona sokarak kopolimerini hazırladı. Hazırlanan bu kopolimerin bazı kansorejen azo bayarmaddeler ile elektrostatik ve hidrojen bağı gibi güçlü bir etkileşime girdiği bildirilmiştir.



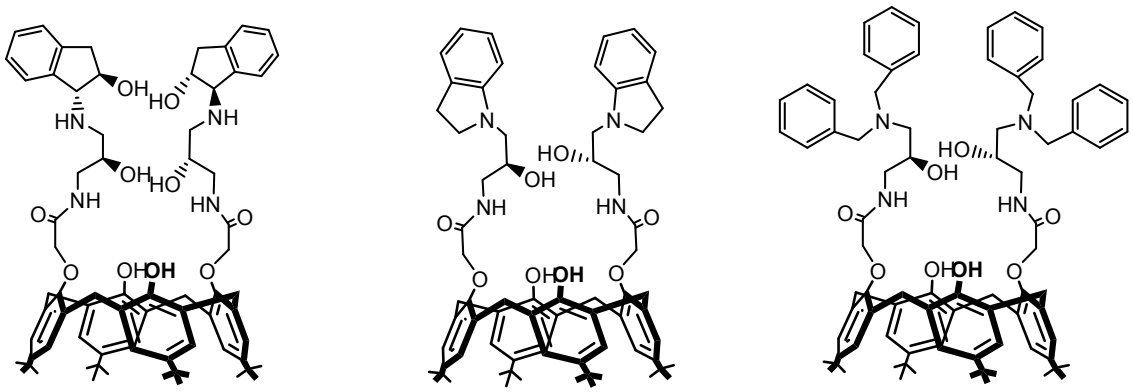
Şekil. 1.62. Kaliks[4]aren kopolimeri

Bhatti ve ark. (2013), kaliks[6]aren sübstitüe Amberlit XAD-4 reçinesinin sulu çözeltideki antrokinon bazlı reaktif blue 19 (RB-19) boyasının uzaklaştırılmasında kullanılabildiğini bildirmiştir.



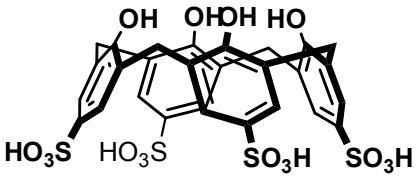
Şekil. 1.63. Kaliks[6]aren sübstitüe Amberlit XAD-4 reçinesi

Bozkurt ve ark. (2012), amino alkol birimleri içeren krial kaliks[4]aren bileşiklerini sentezleyerek bu bileşiklerin fenilglisin, fenilalanin ve triptofan metil esterleri gibi amaino asit esterlerinin sıvı membran sisteminde taşıcı olarak görev alabildiğini bildirmiştir.



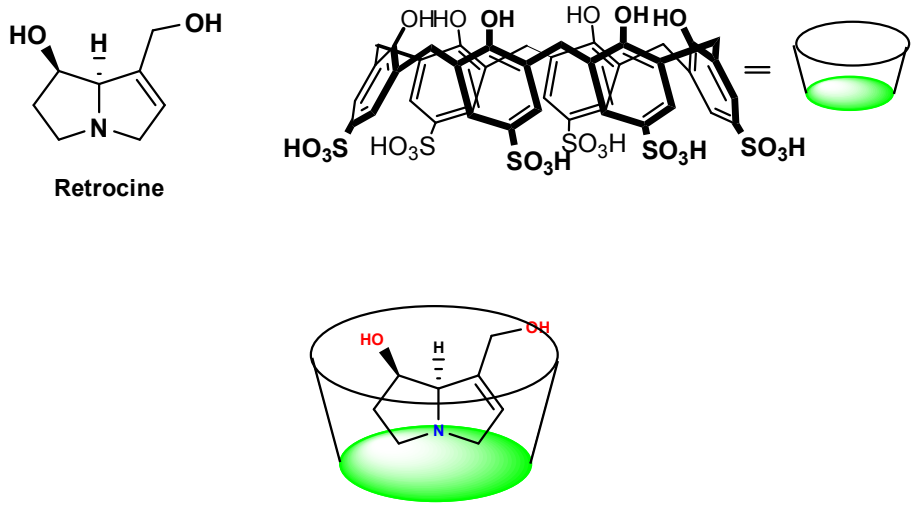
Şekil. 1.64. Amino alkol birimleri içeren krial kaliks[4]aren bileşikleri

Kaliksarenler ilaçların taşınmasında da kullanılmaktadır. Wheate ve ark (2009), *p*-sülfonatokaliks[4]arenin platinyumantikanser ajanı için bir ilaç taşıyıcı aracı olarak kullanılabildiğini bildirmiştir.



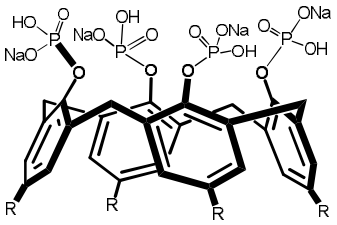
Şekil. 1.65. *p*-Sülfonatokaliks[4]aren

Silva ve ark. (2011), *p*-sülfonik asit kaliks[6]arenin toksik bir pirolizidin alkaloidi olan retronicine ile etkileşime girerek güçlü bir kompleks oluşturduğunu bildirmiştir.

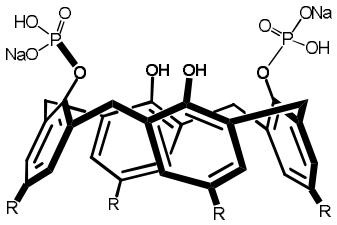


Şekil. 1.66. *p*-Sülfonik asit kaliks[6]arenin retronicine ile olan komplekleşme modeli

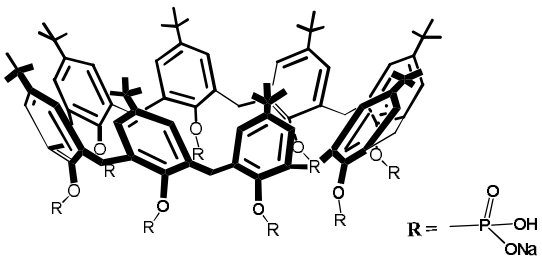
Bayrakci ve ark. (2012), çözünürlüğü az olan ilaç moleküllerinin sudaki çözünürlüğünü arttırmak için suda çözünen *p*-fosfonat kaliks[n]aren reseptörlerini geliştirdiler. Elde edilen sonuçlardan kaliksaren bileşiklerinin konsantrasyonu ve halka büyüklüğünün ilaç moleküllerinin çözünürlüğünün arttırılması açısından önemli olduğu sonucuna varıldı.



1 : R = -C(CH$_3$)$_3$
2 : R = H



3 : R = -C(CH$_3$)$_3$
4 : R = H



5

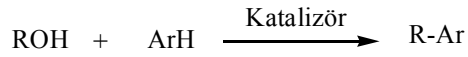
Şekil. 1.67. Suda çözünen *p*-fosfonat kaliks[n]aren reseptörleri

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Aromatik bileşiklerin alkillenme reaksiyonu organik kimyada önemli bir yere sahiptir. Alkilleme sonucu oluşan aromatik bileşik türevleri boya, parfüm, ilaç ve tarım gibi sektörlerde sıkça kullanılan bileşiklerdir.

Aromatik bileşiklerin alkillenme reaksiyonu, bir alkil grubu ile aromatik bileşiğin ve bir hidrojen atomunun yer değiştirme işlemini içerir. Oraganometalik bileşik (R^1M) ve halojenler veya bir türevi (RX) gibi reaktif nükleofiller arasındaki reaksiyonla C-C bağ oluşumu organik kimyada sıklıkla uygulanan metotlardan biridir (Sanz 2006). Organik kimyada alkollerin doğrudan sübstitüsyon reaksiyonunun önemli bir yeri vardır. Genellikle RX ve R'M bileşikleri alkollerin (ROH) uygun şartlar altında aktif bir metilen (R^1H) reaktifi ile etkileşimi sonucu elde edilir.

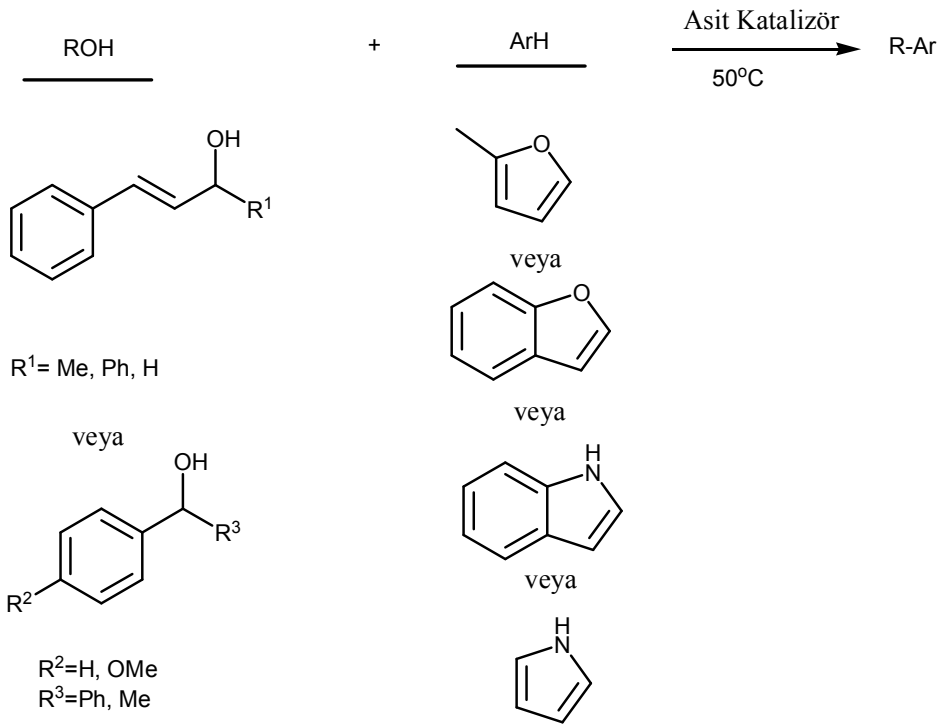
Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonunda istenen bileşik ($R\text{-}R^1$) ile yan ürün olarak o bileşiğin metal tuzu da (MX) oluşmaktadır. Doğrudan ROH ve R^1H arasındaki reaksiyon C-C bağ oluşumu için ideal bir reaksiyondur. Çünkü bu reaksiyon sununda yan ürün olarak sadece H_2O oluşur. Bu süreç enerji birikimi açısından düşünüldüğünde dikkate alınması gereken bir avantajdır (Yasuda 2006). Fakat bilindiği gibi doğrudan bir alkol ile aromatik bileşiklerin alkillenme reaksiyonu kendi başına olan bir tepkime değildir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimenin olmasını sağlayan bir katalizörün bu tür reaksiyonlarda kullanılması gerekir.



Şekil. 2.1. Aromatik bileşiklerin alkillenme reaksiyonu

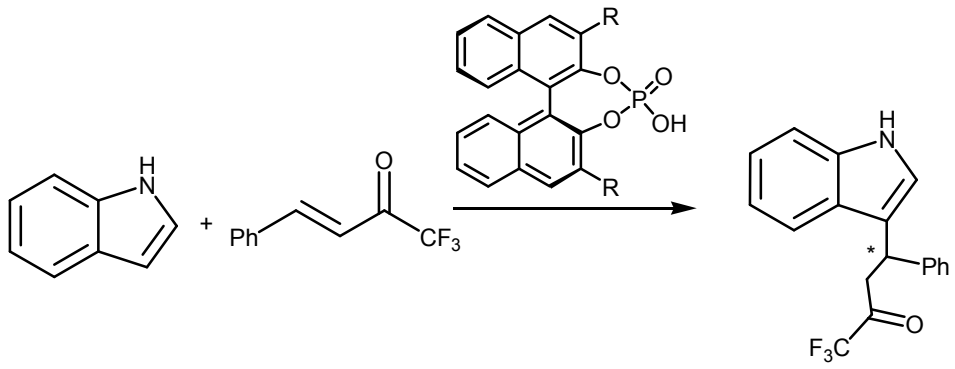
Aromatik hidrokarbonların alkillenmesinde kullanılan katalizörler asit proton içeren Brönsted asitlerinin (asidik halojenürler, sülfürik asit, hidroflorik asit, fosforik asit, asidik oksitler, zeolitler ve katyon değiştirici reçineler) yanında Lewis asitleridir ($AlCl_3$ ve BF_3 gibi) (Jacobsen 2000).

Bras ve ark. (2007), elektronca zengin aromatik bileşiklerin allilik ve benzilik alkollerle alkilleme reaksiyonlarında katalizör olarak *p*-toluensülfonik asit ve trifilik asit' i kullanarak alkilleme tepkimesinin başarılı bir şekilde yürüdüğünü bildirmiştir.



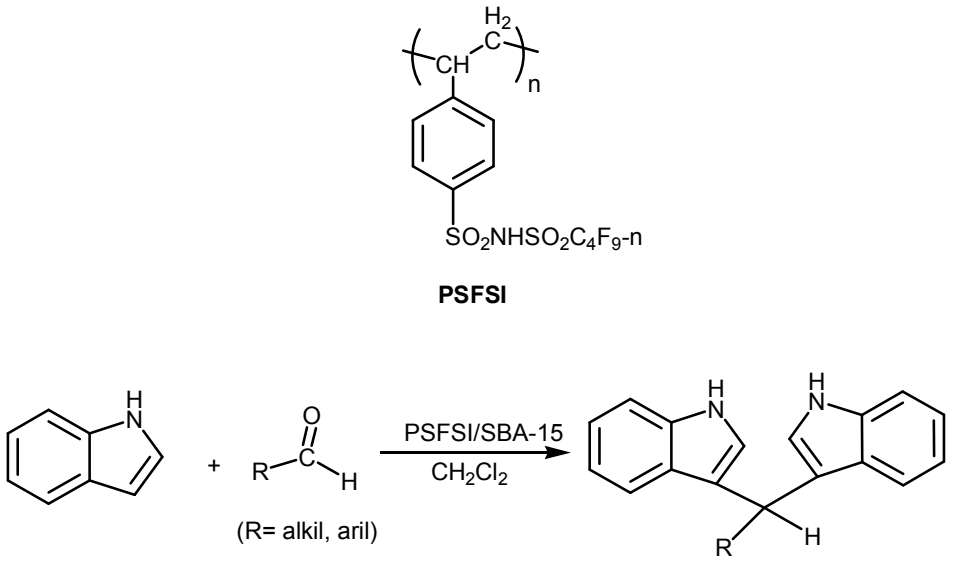
Şekil. 2.2. Elektronca zengin aromatik bileşiklerin allilik ve benzilik alkollerle alkilleme tepkimesi

Pei ve ark. (2010), Brönsted asit tipli kiral bir fosforik asit katalizörü sentezleyerek bu katalizörü α,β-doymamış triflormetil ketonların enantiyoseçimli arilleme tepkimesinde kullanmışlardır.



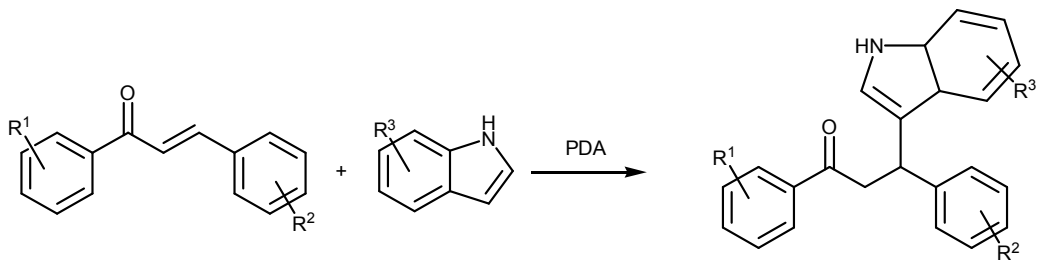
Şekil. 2.3. α,β-Doymamış triflormetil ketonların enantiyoseçimli arilleme tepkimesi

Ma ve ark. (2009), SBA-15 silikanın yüzeyine asidik bir homopolimer olan poli(4-stirensülfonil(perflorbütilsülfonil)imit) (PSFSI)' i immobilize ederek güçlü bir asit katalizörü hazırladılar. Hazırlanan bu Brönsted asit tipli katalizör bazı indol türevlerinin alkilleme tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır.



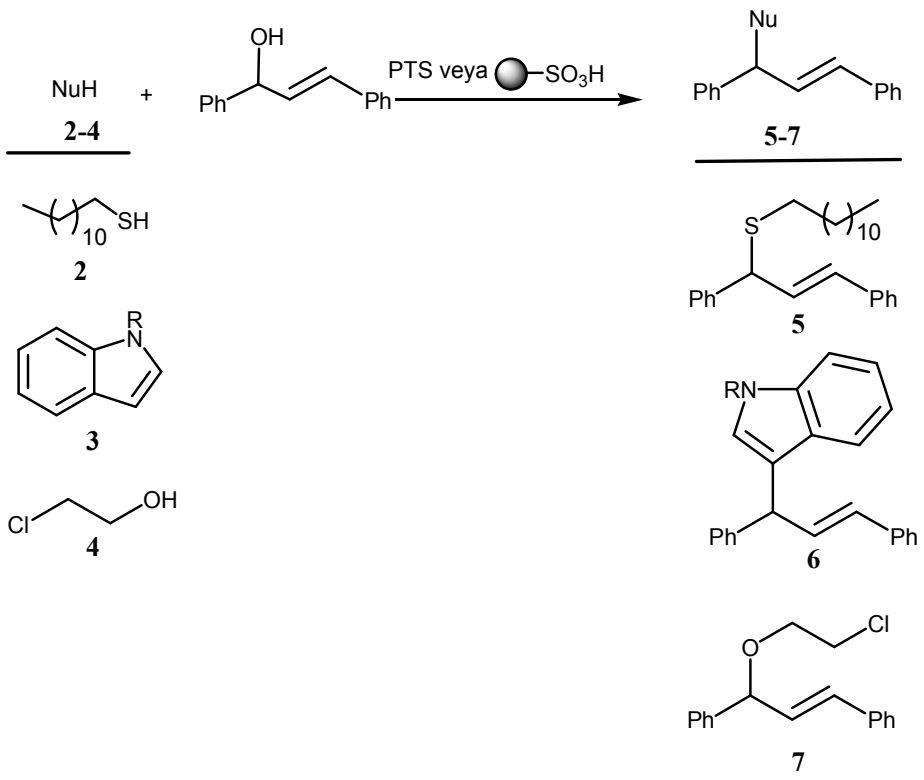
Şekil. 2.4. Bazı indol türevlerinin alkilleme tepkimesi

Zhou ve ark. (2006), 2,6-piridindikarboksilik asit (PDA) katalizörünü sentezleyerek α,β-doymamış enollerle indollerin Micheal-tip Friedel-Crafts reaksiyonunda kullanmıştır.



Şekil. 2.5. α,β-Doymamış enollerle indollerin Micheal-tip Friedel-Crafts reaksiyonu

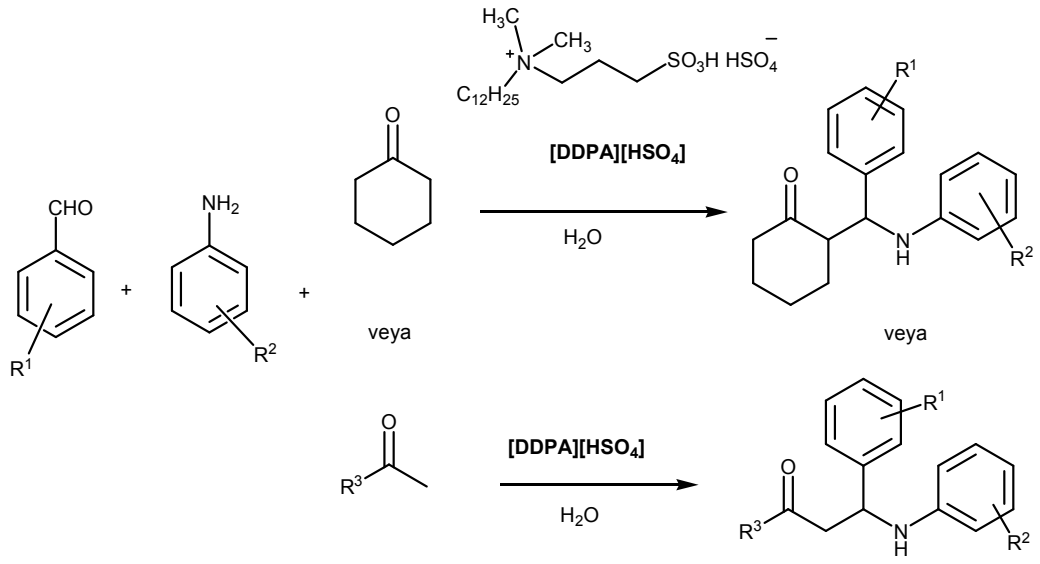
Sanz ve ark. (2006), *p*-toluensülfonik asit monohidrat (PTS) veya polimer bağlı *p*-toluensülfonik asit gibi Brönsted-tip asitlerini allilik ve benzilik alkollerin hidroksil gruplarından doğrudan bazı aromatik bileşiklerin alkillenmesi tepkimesinde katalizör olarak kullanmıştır.



Şekil. 2.6. Allilik ve benzilik alkollerin bazı aromatik bileşiklerle olan reaksiyonu

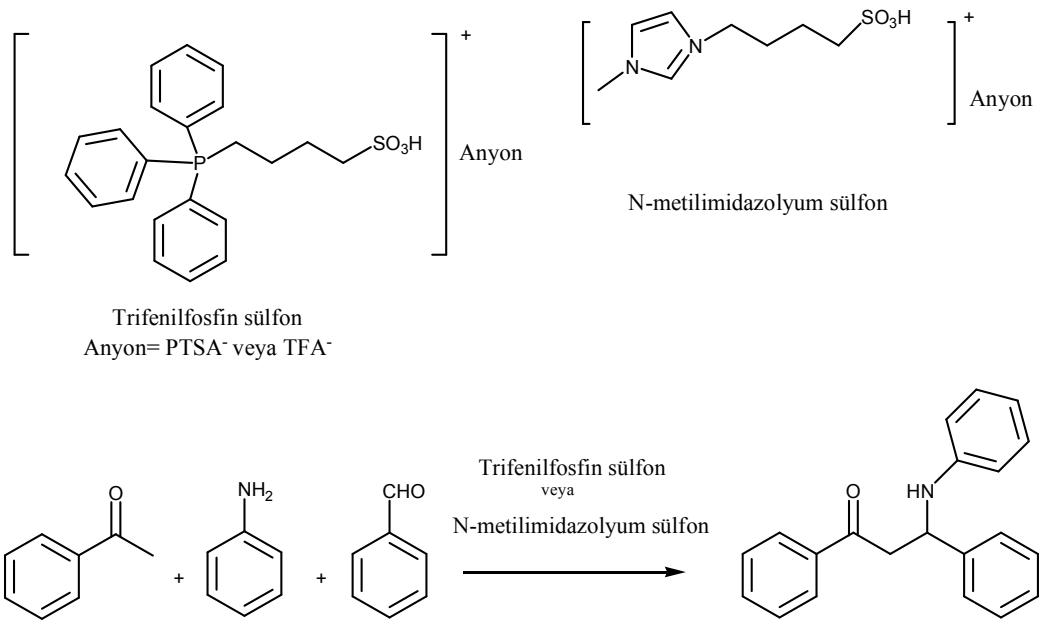
Mannich tip reaksiyonlar, C-C bağ oluşum merkezine odaklanan ilaçların ve biyolojik aktif bileşiklerin hazırlanması için kullanılan metotlardan biridir (Kobayashi 1999, Cordova 2004). Mannich reaksiyonu basitce keto-enol tautomer yapabilen bir karbonil fonksiyonel grubun bir aldehit ve bir amin arasındaki reaksiyon sonucu oluşan β-amino-karbonil bileşiği oluşmunu içerir. Bu tür reaksiyonlarda hem tautomerleşmeyi kolaylaştırmak hemde su çıkışını sağlayarak reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürebilecek katalizörlere ihtiyaç vardır (Mannich 1912). Son yıllarda, Lewis-tip asitler (Komoto 2001, Loh 2002, Wang 2005), Lewis-tip bazlar (Takahashi 2004), Brönsted-tip asitler (Yi 1991, Duthaler 2003, Iimura 2003), organik bileşikler (List 2002, Ibrahem 2004, Mitsumori 2006) Mannich-tip reaksiyonlarda etkin olarak kullanılan katalizörlerdir (Dong 2009).

Dong ve ark. (2009), Brönsted asit-tipli 3-(*N,N*-dimetildodesilamonyum)propansülfonik asit hidrojen sülfat ([DDPA][HSO4]) bileşiğini sentezleyerek bu bileşiğin sulu ortamda tek basamakta aldehit, amin ve bir keton' dan oluşan üç bileşenli Mannich-tip reaksiyon için katalizör olarak kullanılmıştır.



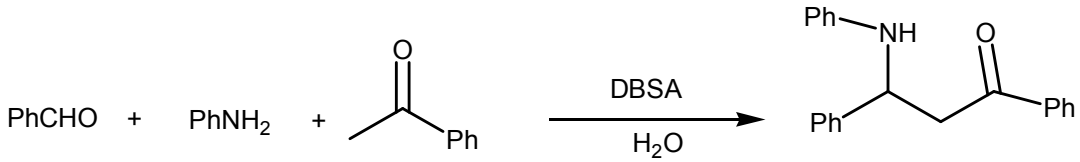
Şekil. 2.7. ([DDPA][HSO4]) Asit katalizörü varlığındaki Mannich reaksiyonu

Sahoo ve ark. (2006), 1-metilimidazolyum sülfon ve trifenilfosfin sülfon gibi Brösted-tip asit bileşiklerini Mannich-tipi reaksiyonlarda β-amino karbonil bileşiklerini sentezlemek için katalizör olarak kullanmıştır.



Şekil. 2.8. 1-Metilimidazolyum sülfon veya trifenilfosfin sülfon katalizörü varlığındaki Mannich reaksiyonu

Manabe ve ark. (2001), Mannich-tipi reaksiyonlarda *p*-dodesilbenzen sülfonik asidi bir Brönsted-tip asit katalizörü olarak etkin bir şekilde kullanılabileceğini bildirmiştir.

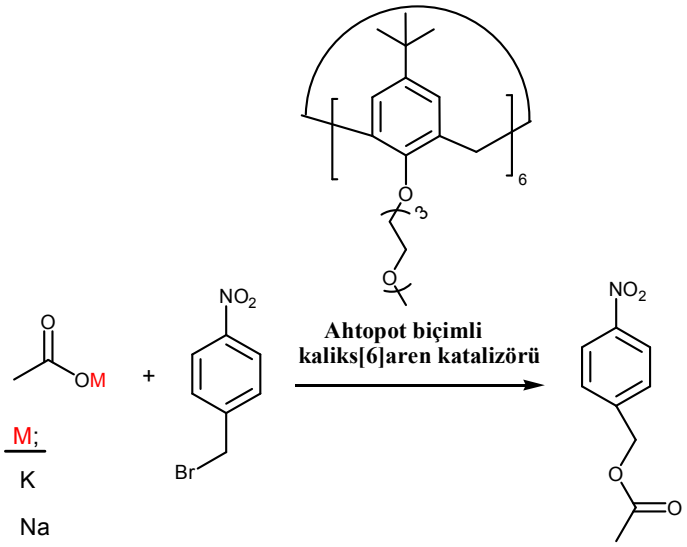


Şekil. 2.9. *p*-Dodesilbenzen sülfonik asit katalizörü varlığındaki Mannich reaksiyonu

Fenol-formaldehit halkalı oligomeri olan kaliksarenler supramoleküler kimya alanında artan bir ilgiye sahiptir. Çünkü kaliksarenler hem fenolik birimlerin *p*-konumu hem de fenolik-O üzerinden seçimli olarak fonksiyonlandırılabilmektedirler (Morzherin 1993, Van Loon 1992, Gutsche 1989). Gutsche Claisen kondensasyonunu ve bir *p*-kinon metit ara ürünüyle, Shinkai sülfolama ve nitrolama, Loon klorometilasyon yöntemini kullanarak ilk kez kaliksarenleri para pozisyonundan farklı sübstitüentler ile fonksiyonlandırmışlardır (Gutsche 1985, 1988, Shinkai 1987, Almi 1989). Kaliksarenlerin fenolik-O üzerinden fonksiyonlandırılması oldukça basit olup bu alanda pek çok çalışma yapılmıştır (Kanamathareddy 1992, Iwamoto 1992, Zlatušková 2004, Yilmaz 2002, Sayin 2010, Dudič 2003, Memon 2004). Kaliksarenler iyon seçimli elektrot, kromatografi (kolon dolgu materyali olarak), sensör, kiral ve akiral katalizör, membran, enzim-mimik, iyon ve molekül taşıyıcı reseptör çalışmaları bunların en yaygın olanlarıdır (Demirel 2004, Okur 2009, Bozkurt 2008, Akceylan 2009, Oh 2005, Sahin 2009).

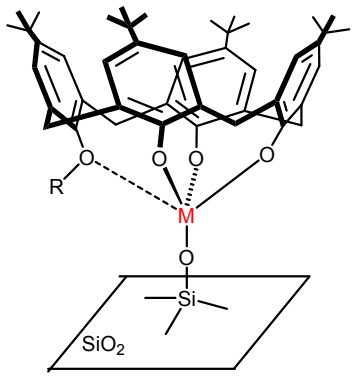
Kaliksarenlerin kullanım alanlarının bu kadar geniş olmasına rağmen suda çözünen kaliksarenlerin katalizör olarak kullanımı üzerine sınırlı sayıda araştırma çalışmasına rastlanmaktadır.

Nomura ve ark. (1993), fenolik-O üzerinden *p-ter*-bütilkaliks[6]aren' i fonksiyonlandırarak ahtopot biçimli kaliks[6]aren katalizörünü sentezlemiştir. Senztezlenen bu katalizör alkali metal karboksilatların alkil halojenürler ile ester oluşturma reaksiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ahtopot biçimli kaliksaren katalizörü CH_2Cl_2 ve CH_3CN ortamında çok iyi çalıştığı ancak ortama su ilave edildiğinde reaksiyonun yavaşlayarak verimin düştüğü gözlenmiştir.



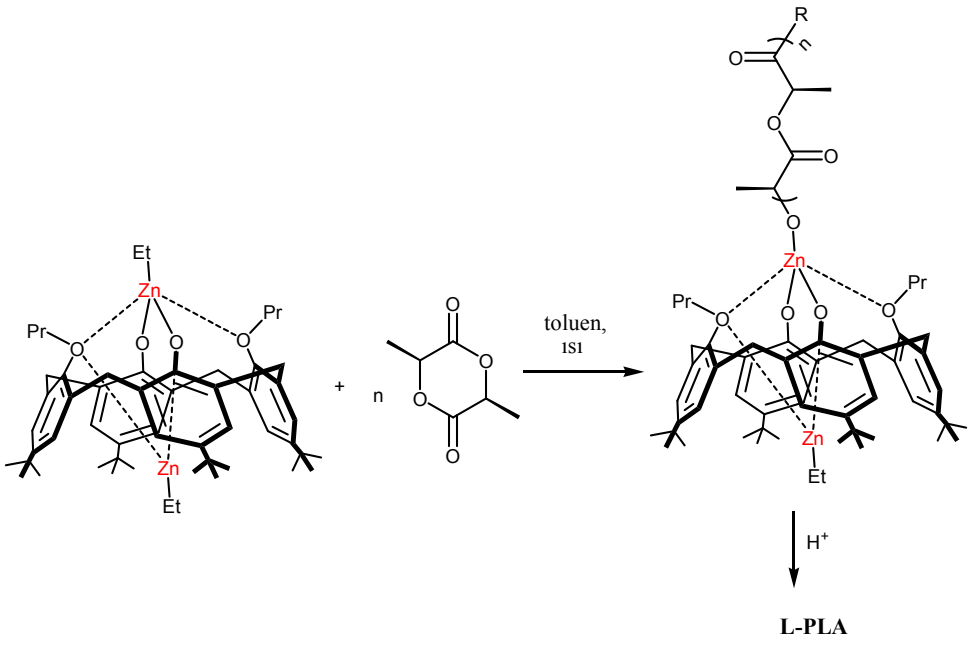
Şekil. 2.10. Kalikaren-katalizörü varlığında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu

Notestein ve ark. (2004), bazı metaloksikaliksaren türevlerini bir yüzey organometalik yaklaşım yöntemiyle silika üzerine immobilize etmişlerdir. Immobilize olmuş bu organometalik kaliksaren türevleri organik hidroperoksitler varlığında alkenlerin epoksilenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.



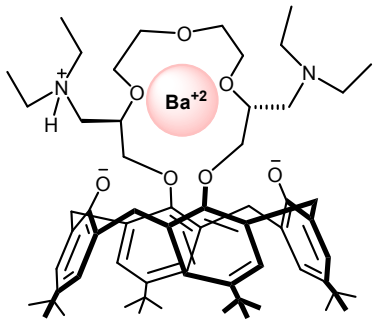
Şekil. 2.11. Alkenlerin epoksilenmesinde kullanılan kalikaren-katalizörü

Bukhaltsev ve ark. (2005), bimetalik alkil zincirli kaliks[4]aren bileşiğini sentezleyerek L-laktit' in halka açılırak polimerleşmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanmıştır.



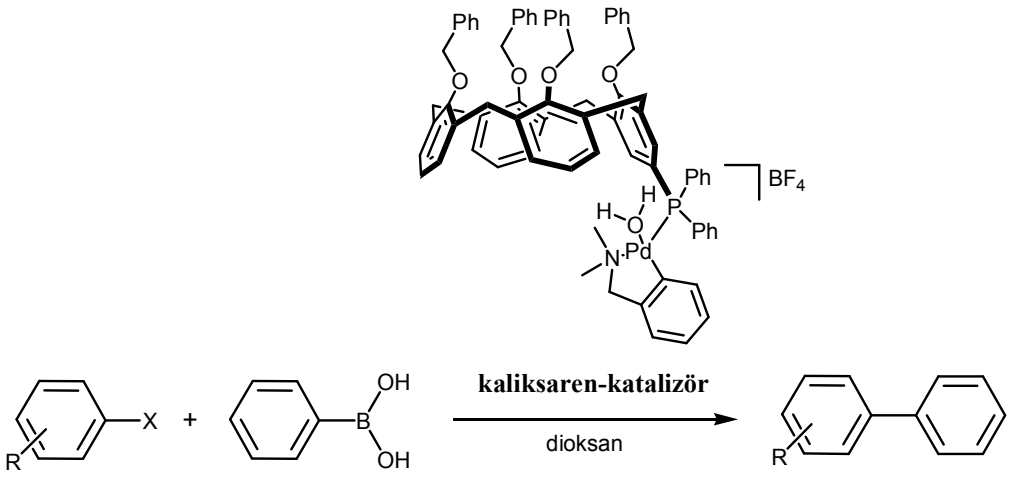
Şekil. 2.12. Polimerleşme reaksiyonunda kullanılan kaliksaren-katalizörü

Baldini ve ark. (2000), *p-ter*-bütilkaliks[4]aren-crown-5' in baryum tuzunu sentezleyerek bu bileşiğin bir transaçilleme katalizörü olarak kullanılabileceğini bildirmiştir. Bu bileşikteki baryum iyonunun bir nükleofil taşıyıcı olarak davrandığını ve aynı zamanda ester karbonilinin hem açillenmesine hem de deaçillemesine elektrofilik yardım sağlayan bir Lewis-tip asit olarak reaksiyona etki ettiği bildirilmiştir.



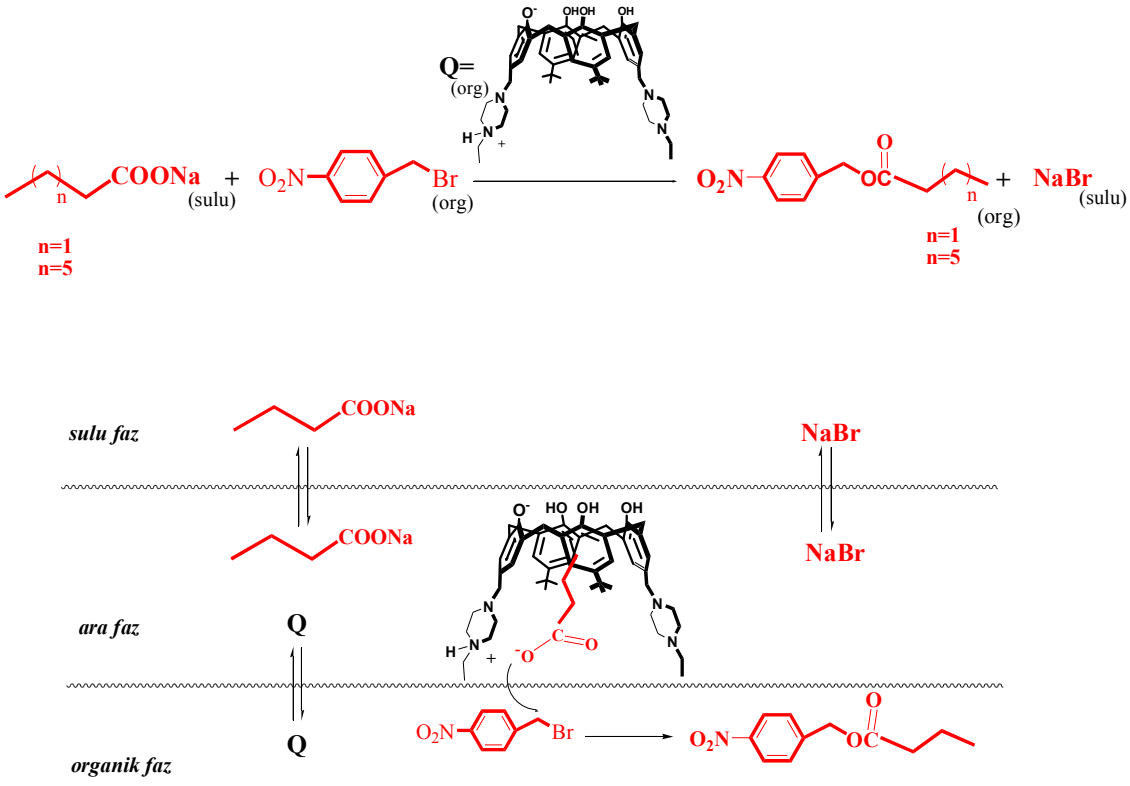
Şekil. 2.13. Kaliksaren transaçilleme katalizörü

Monnereau ve ark. (2010), PPh_2 grupları ile substitüe edilmiş kaliks[4]aren türevini sentezleyerek fenilboronik asitin aril halojenürler ile olan paladyum-katalizli reaksiyonda katalizör olarak kullanmıştır.



Şekil. 2.14. Kaliksaren Suzuki-Miyaura katalizörü

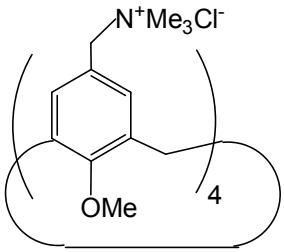
Akceylan ve Yilmaz (2011), kaliks[4]aren bazlı faz-transfer katalizörü sentezledikten sonra bu bileşiği alkali metal karboksilatların *p*-nitrobenzil bromür ile esterleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullandı.



Şekil. 2.15. Kaliks[4]aren bazlı faz-transfer katalizörü

Literatürlerden SO_3^-, COO^-, PO_3^-, $SO_2N(CH_2CH_2\text{-}OH)_2$, N^+Me_3 yada polietilenoksi zincirleri gibi hidrofilik grup içeren kaliksarenlerin suda çözündüğü bilinmektedir (Shinkai 1984, Almi 1989, Gutsche 1988).

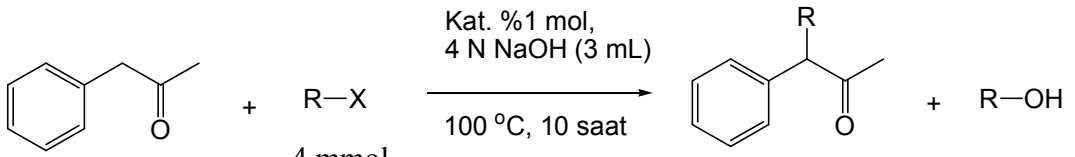
Shimuzu ve ark. (2002), suda çözünen fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden fonksiyonlu kaliks[4]aren türevini sentezleyerek bazı alkil ve arilalkil halojenürlerin sulu ortamdaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında faz-transfer katalizörü olarak kullanmıştır. **Tablo 2.1** den de görüldüğü gibi suda çözünen kaliks[4]aren (TAC_4M) nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunda etkince kullanılabildiği bildirilmiştir.



TAC_4M

Şekil. 2.16. Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında kullanılan faz-transfer katalizörü

Tablo 2.1. Sulu NaOH çözeltisinde fenil asetonun alkillenmesi

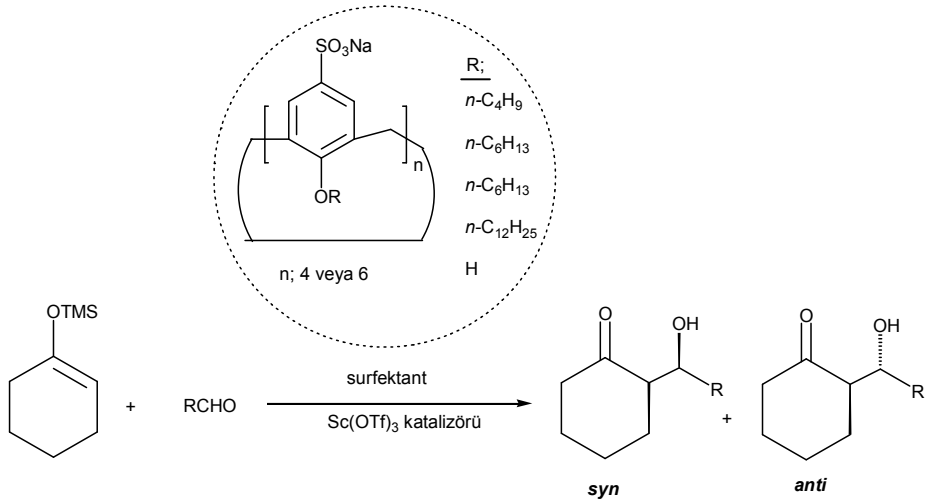


4.8 mmol — 4 mmol — **1** — **2**

			İzole edilen verim (%)	
Deney	Katalizör	R-X	1	2
1	-	$CH_3(CH_2)_7Br$	çok az	çok az
2	TBAB[a]	$CH_3(CH_2)_7Br$	76	17
3	HTPB[b]	$CH_3(CH_2)_7Br$	71	2
4	TAC_4M	$CH_3(CH_2)_7Br$	86	6
5	TAC_4M	$CH_3(CH_2)_7Cl$	12	çok az
6	TAC_4M	$CH_3(CH_2)_7I$	84	4
7	TAC_4M	$CH_2{=}CH(CH_2)_3Br$	75	0
8	TAC_4M	4-*t*-$BuC_6H_4CH_2Br$	94	çok az

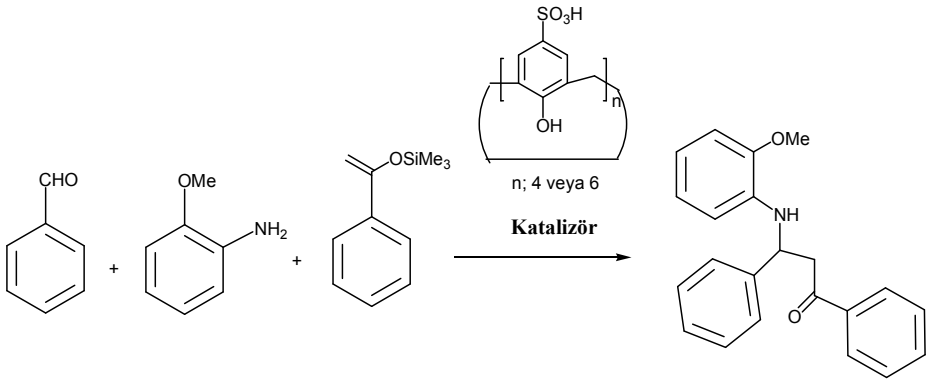
[a]Tetrabütilamonyum bromür %4 mol. [b]Hekzadesiltribütilfosfonyum bromür %4 mol.

Tian ve ark. (2001), amfilik kaliks[4]aren ve kaliks[6]aren türevlerini sentezleyerek $Sc(OTf)_3$-katalizli Mukaiyama aldol tepkimesinde etkili bir surfektant olarak kullanılabileceğini bildirmiştir.



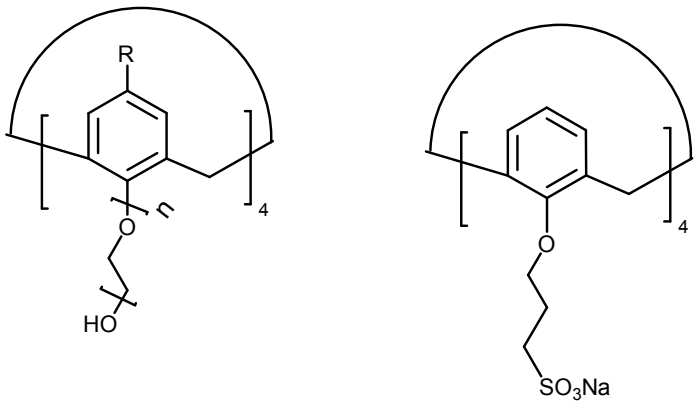
Şekil. 2.17. $Sc(OTf)_3$-Katalizli Mukaiyama aldol tepkimesinde bir surfektant olarak kullanılan kaliksarenler

Shimizu ve ark. (2006), fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinde sülfonik asit grupları taşıyan suda çözünebilen kaliks[4]aren ve kaliks[6]aren Brönsted-tip asit bileşiklerini sentezleyerek Mannich-tip reaksiyonlarda katalizör olarak kullanmıştır.



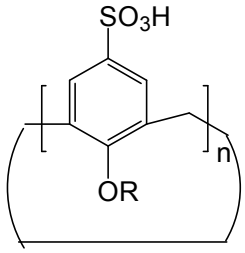
Şekil. 2.18. Suda çözünebilen kaliks[4]aren ve kaliks[6]aren Mannich katalizörleri

Maksimov ve ark. (2004), bir seri lineer alkenlerin (1-heksenden 1-dodesana kadar olan seri) stiren ile çift-faz Wacker oksidasyon reasiyonunda suda çözünebilen bazı kaliksaren türevlerini kullanmıştır.



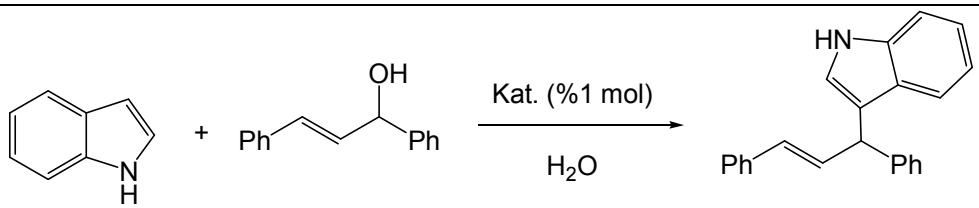
Şekil. 2.19. Suda çözünebilen kaliks[4]aren çift-faz Wacker-oksidasyon katalizörleri

Liu ve ark. (2008), suda çözünebilen *p*-tetrasülfokaliks[4]areni bazı aromatik bileşiklerin alkillenme tepkimesinde Brönsted-tip asit katalizörü olarak kullanmıştır. **Tablo 2.2** den de görüldüğü gibi *p*-sülfokaliks[n]aren katalizörlerinden alifatik zincir sayısı arttığı zaman verim de önemli ölçüde bile artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu türden katalizörlerin katalitik özelliklerini yitirmeden çok kez kullanılabileceği de bu grup tarafından bildirilmiştir.



Şekil. 2.20. Suda çözünebilen *p*-sülfokaliks[n]aren katalizörü

Tablo 2.2. 1 ve **2** nin *p*-sülfokaliks[n]aren katalizörü varlığındaki reaksiyonu



1 **2**

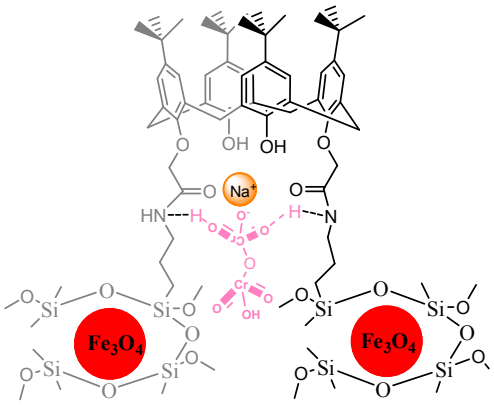
Deney	Katalizör	Verim (%)[a]
1	n=6, R=H	23
2	n=6, R=CH_3	26
3	n=6, R=C_4H_9	74
4	n=6, R=C_8H_{17}	83
5	n=4, R=C_8H_{17}	82

6	n=8, R=C_8H_{17}	74
7	TsOH	10
8	-	-

[a]İzole edilen verim.

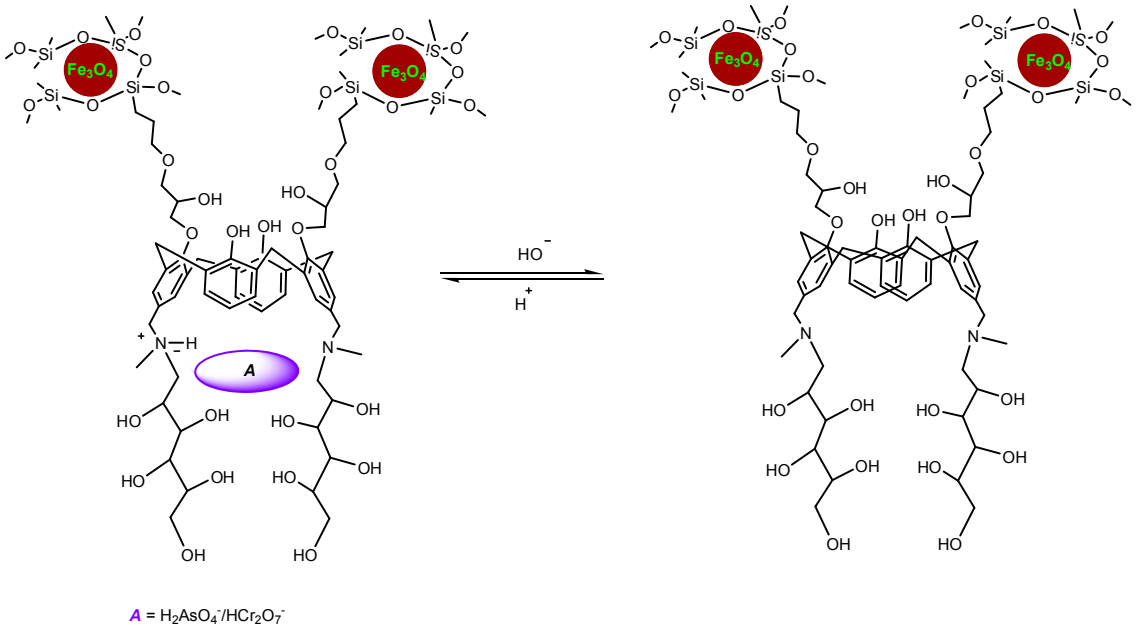
Son yıllarda süperparamanyetik nanopartiküllere uygun organik moleküller immobilize edilerek farklı alanlarda kullanılabilme olanakları araştırılmaktadır. Bunlar arasında manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ile teşhis, ilaç taşınımı ve protein/enzim gibi moleküllerin taşınımı sayılabilir (Rudershausen 2002).

Kaliksarenlerin manyetik nanopartikülün yüzeyine immobilizasyonu üzerine ilk çalışmaları Yilmaz ve grubu tarafından tasarlanmıştır (Ozcan 2009). Yapılan çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]aren diesteri aminopropiltrimetoksi silan ile modifye edilmiş Fe_3O_4 ile etkileştirerek (Fe_3O_4-APTMS-MNP) manyetik özellikteki kaliks[4]aren bileşiği elde edilmiştir. Bu manyetik özellik kazandırılan kaliksaren bileşiği sulu çözeltideki dikromat anyonunun ekstraksiyon çalışmasında kullanılmıştır.



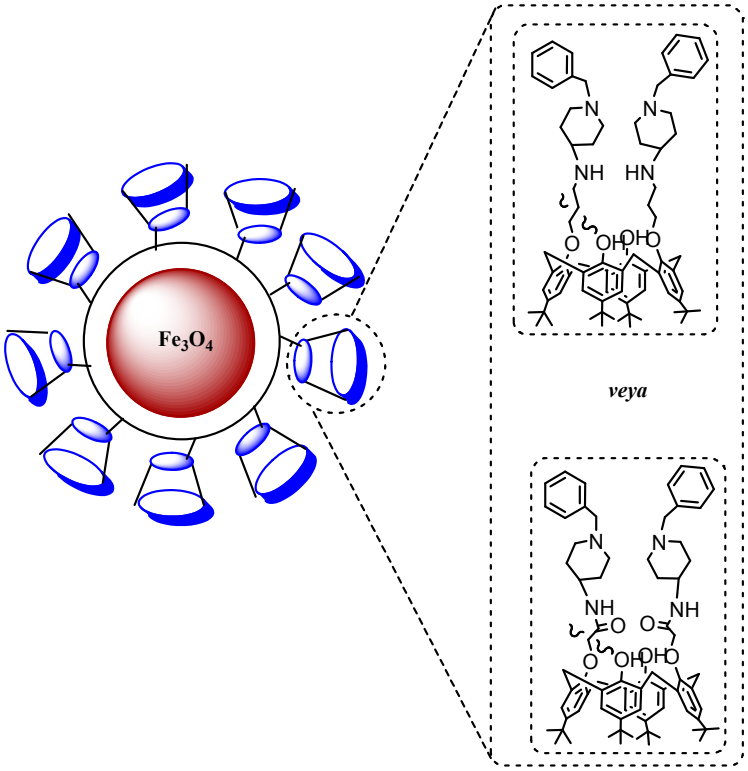
Şekil. 2.21. Fe_3O_4-APTMS-MNP' nin $HCr_2O_7^-$ ile kompleksi

Sayin ve ark. (2010), kaliks[4]aren bileşiğini *para* pozisyonundan Mannich reaksiyonuyla *N*-glukamin ile fonksiyonlandırılıp silika ile modifye edilmiş manyetik nanopartiküllere immobilize ederek sulu çözeltilerden arsenat anyonunun uzaklaştırılmasında kullanmıştır.



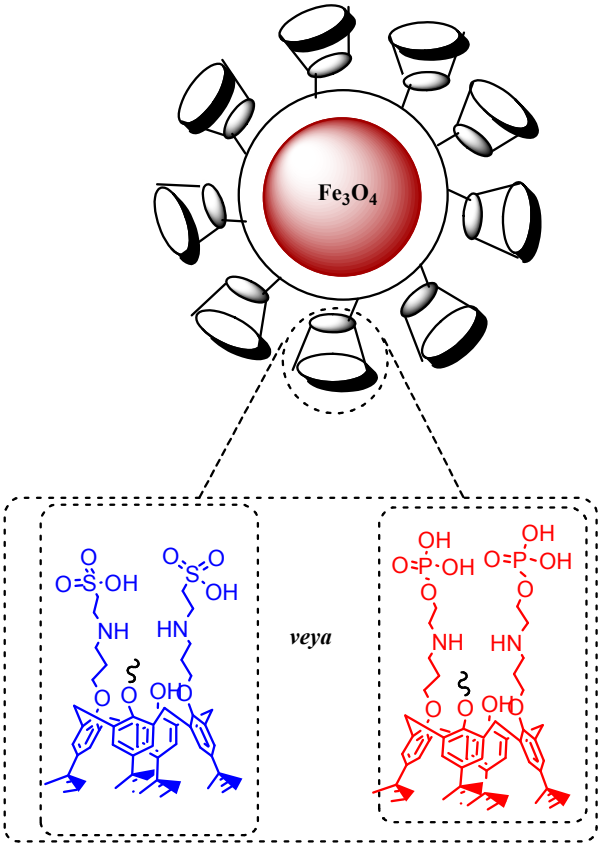
Şekil. 2.22. *N*-Glukamin gruplarıyla fonksiyonlu kaliksaren-immobilize demir oksit manyetik nanopartiküller

Sayin ve ark. (2011), fenolik-O üzerinden iki farklı grup taşıyan kaliks[4]aren türevlerini sentezleyerek bu bileşikleri silika-bazlı demir oksit manyetik nanopartiküllere immobilize etmiştir. Daha sonra bu bileşikleri sulu çözeltideki $HCr_2O_7^-$ ve $H_2AsO_4^-$ anyonlarının yanı sıra UO_2^{+2} katyonunun uzaklaştırılmasında reseptör (konak) olarak kullanmıştır. Kaliksarenlere manyetik özellik kazandırılmasıyla ayırma/ekstraksiyon işlemi kolay ve kısa süre içerisinde yapılmasını sağlamıştır.



Şekil. 2.23. Kaliks[4]aren $HCr_2O_7^-$, $H_2AsO_4^-$ ve UO_2^{+2} iyonu reseptörleri

Sayin ve ark. (2013), 25,27-bis[3-(*N*-etilsülfonik asit)aminopropoksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren ve 25,27-bis[3-(*N*-etil-dihidrojen fosfat)aminopropoksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren türevlerini sentezleyerek silika ile kaplı Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllere immobilize etmiştir. Hazırlanan bu manyetik özellikli kaliksaren türevlerini sulu çözeltiden $HCr_2O_7^-$ ve $H_2AsO_4^-$ iyonlarının uzaklaştırılmasında reseptör olarak kullanılmıştır.



Şekil. 2.24. Kaliks[4]aren $HCr_2O_7^-$ ve $H_2AsO_4^-$ iyonu reseptörleri

Kaliksarenlere manyetik özellik kazandırılmasıyla hem reaksiyon sonrası hem de ekstraksiyon sonrası ayırma/saflaştırma işlemleri pratik hale getirilmiş olmaktadır.

Kaliksarenler pek çok alanda kullanılabilen bileşiklerdir. Literatürden de bilindiği gibi *p*-sülfokaliks[n]aren türevlerinin sadece bir kaçı aromatik bileşiklerin alkilleme tepkimesinde etkin bir katalizör olarak kullanılabileceği gözlenmiştir. Ancak kaliksarenlerin başka türevleri kullanılmamıştır. Bu tez çalışmasında öncelikli amaç, alkilleme yapılacak yapılar ile kompleks (hidrojen bağı, elektrostatik ve konuk-konak tipi) oluşturabilecek Brösted/Lewis asit tipli kaliksaren bileşikleri sentezlemek ve bu bileşiklerin çevreye zarar vermeyen bir çözücü olan H_2O içerisinde katalizör olarak kullanılmasının yanı sıra saflaştırma işlemini kolaylaştırarak katalizör çalışmalarına yenilik kazandırmaktır. Bu amaç doğrultusunda bu tez çalışmasında sentezlenecek 51 adet bileşikten 28 adeti ilk kez sentezlenip literatüre kazandırılması hedeflenmiştir.

Yaptığımız literatür araştırmalarına göre bu tez çalışması ile ilk kez Brösted/Lewis asit özellikteki kaliks[n]arenlerin (n= 4, 6 ve 8) farklı türevleri sentezlenip silika ile modifiye edilmiş demir oksit manyetik nanopartiküllere immobilizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen farklı fonksiyonlu suda çözünebilen

kaliksaren türevlerinin yanı sıra onların manyetik özellikteki bileşikleri bazı aromatik bileşiklerin alkoller ile alkillenmesinde ve Mannich-tip reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılması hedeflenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

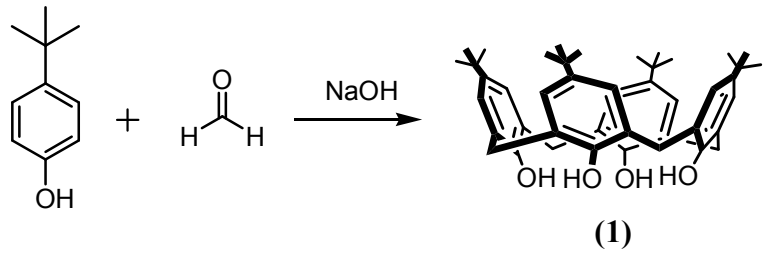
3.1. Enstrümental Teknikler

^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, APT-NMR ve COSY-NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometre ile alındı. FTIR spektrumları, KBr diskleri halinde veya ATR problu Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum spektrofotometresinden alındı. UV-vis. ölçümlerinde Shimadzu 160A UV-Visible spektrofotometresi kullanıldı. TGA analizleri argon atmosferinde Seteram Evaluation-1750 markalı cihaz ile yapıldı. Erime noktası tayinleri, EZ-Melt marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. Elementel analizler (C, H, N, S) CHNS-932 (LECO) elementel analiz cihazı ile yüksek sıcaklıkta (1000-1100 ^{o}C) yakma yoluyla bileşiklerdeki element yüzdeleri tayin edildi. Sigma 2-16 PK santrifüj cihazı ile santrifüj işlemleri yapıldı. TLC analizleri DC Alufolien Kieselgel 60 F_{254} (Merck) ile yapıldı. Kolon kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063 mm, 230-240 mesh) kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı. THF sodyum üzerinden, CH_2Cl_2 $CaCl_2$ üzerinden ve MeOH Mg üzerinden kurutularak reaksiyonlarda kullanıldı. Bütün başlangıç materyalleri ve reaktifleri analitik saflıkta Merck, Aldrich veya Across firmalarından temin edildi.

3.2. Kimyasal Sentezler

Bu çalışmada sentezlenen bazı bileşikler literatürdeki metotlara göre geri kalan bileşikler (**3**, **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **16**, **19**, **20**, **21**, **22**, **23**, **27**, **29**, **30**, **34**, **35**, **38** (**C[4]SO$_3$-MNP**), **39** (**PrC[4]SO$_3$-MNP**), **40** (**CaC[4]SO$_3$-MNP**), **41** (**C[6]SO$_3$-MNP**), **42** (**C[8]SO$_3$-MNP**), **43** (**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**), **44** (**TMAC[4]Bu^t-MNP**) ve **45** (**MPFuC[4]OH-MNP**) ise ilk kez sentezlendi. Bu çalışmada kullanılan **1-51** nolu bileşiklerin sentezi aşağıda sırasıyla yer almaktadır.

3.2.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(*ter*-bütil)-25,26,27,28-tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (1) (Gutsche 1990)

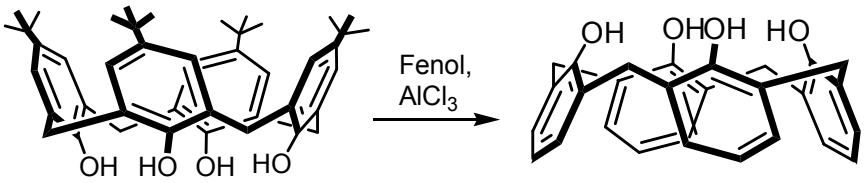


(1)

Şekil. 3.1. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**)

p-ter-Bütilfenol (100 g, 0.665 mol), % 37' lik formaldehit (62.3 mL, 0.83 mol) ve NaOH (1.2 g, 0.03 mol)' den oluşan karışım 110-120 ^{o}C'e ayarlı bir yağ banyosunda 1.5-2 saat ısıtıldı. Viskoz haldeki karışım sarı renkli bir kütle haline dönüştükten sonra, reaksiyonun sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülür ve 800 mL difenil eter ilave edilir. Bu süspanse karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır, reaksiyon sırasında oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılmasında kolaylık sağlaması için azot gazı ve bir ksilol cihazı takılarak karışım ısıtıldı. Su çıkışı tamamlandıktan sonra bu karışım 1.5-2 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra bu reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilerek 500 mL etil asetat ile etkileştirildi. Oluşan çökelek süzülerek iki kez 100 mL etil asetat ile, bir defa 200 mL asetik asit ile ve son olarak su ile nötral pH'a kadar yıkandı. Ham ürün toluenden kristallendirilerek 61.6 g saf *p-ter*-bütilkaliks[4]aren elde edildi. E.n.; 342-344 ^{o}C (lit., 344-346 ^{o}C). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.45 (d, 4H, Ar-CH_2-Ar), 4.25 (d, 4H, Ar-CH_2-Ar), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, -OH).

3.2.2. 25,26,27,28-Tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (2) (Gutsche 1990)

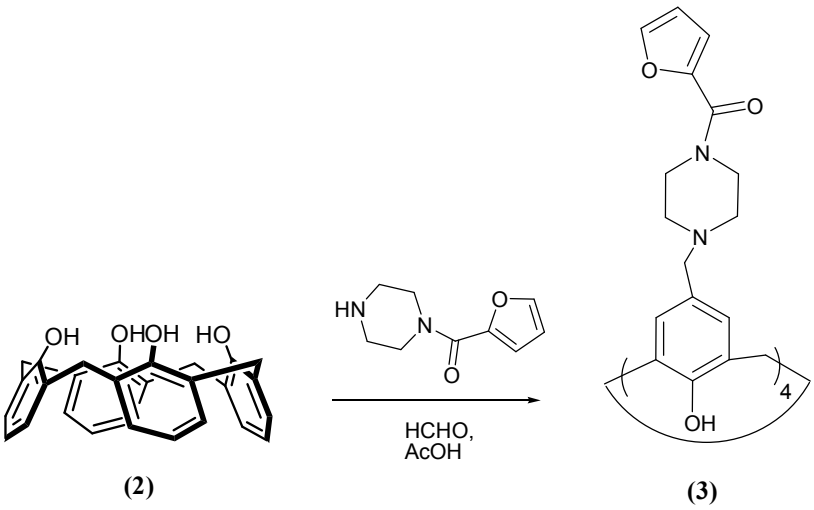


(1) **(2)**

Şekil. 3.2. Kaliks[4]aren (**2**)

p-ter-Bütilkaliks[4]aren **1** (52.4 g, 70.71 mmol) 675 mL kuru toluende çözülerek üzerine fenol (32 g, 340 mmol) ilave edildi. $AlCl_3$ (76 g, 570 mmol) 10 ar dakika ara ile üç kısım halinde reaksiyon karışımına ilave edilerek 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. 0.2 M HCl ilavesi ile reaksiyon durdurularak organik faz ayrılır ve su ile nötral pH'a kadar yıkandı. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu ve toluen indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün $CHCl_3$-MeOH ile kristallendirildi. Verim: % 78; E.n.: 313-315 ^oC (lit., 315-318 ^oC). ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ 3.35 (d, 4H, Ar-CH_2-Ar), 4.23 (d, 4H, Ar-CH_2-Ar), 6.67 (t, 4H, ArH), 7.45 (d, 4H, ArH), 10.16 (s, 4H, -OH).

3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (3)



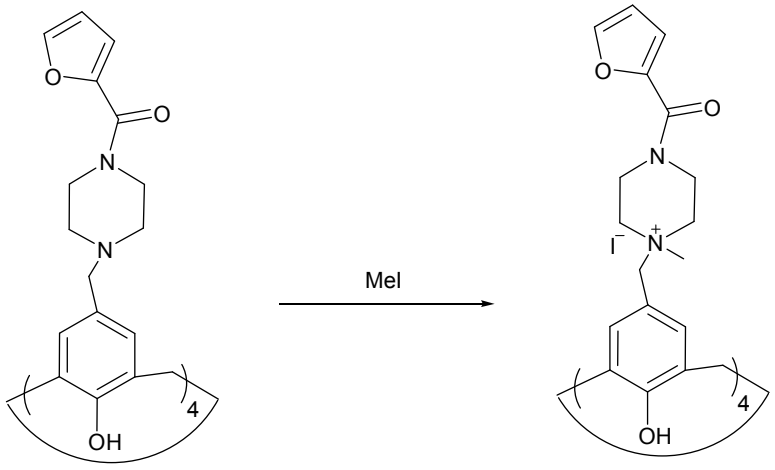
(2) **(3)**

Şekil. 3.3. 5,11,17,23-Tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**3**)

Kaliks[4]aren (2 g, 4.711 mmol), 1-(2-furoil)piperazin (4 g, 22.197 mmol), 2.6 mL formaldehit ve 7.6 mL AcOH' in 150 mL THF içindeki karışımı oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (DCM/hekzan, 1/1) ile izlenerek başlangıç maddelerin ürüne dönüşümü takip edildi. 24 saat sonra çözücü karışımı indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Ham ürün sırasıyla $CHCl_3/Et_2O$ ve $CHCl_3$/MeOH karışımları ile etkileştirildi. Saf ürün süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 33; E.n.: 206-208 ^oC. FTIR

(ATR): 1612 cm^{-1} (C=O). ^{1}H NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ 2.43 (brs, 16H, -CH_2-), 3.30 (brs, 8H, Ar-CH_2-N), 3.49-3.54 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 3.79 (brs, 16H, -CH_2-), 4.24 (d, 4H, *J*= 12.4 Hz, Ar-CH_2-Ar), 6.46-6.47 (m, 4H, ArH), 6.97-7.01 (m, 12H, ArH), 7.46 (brs, 4H, ArH), 10.08-10.28 (m, 4H, -OH). Anal. Hesapl. $C_{68}H_{72}N_8O_{12}$(%): C, 68.44; H, 6.08; N, 9.39. Bulunan (%); C, 68.47; H, 6.18; N, 9.22.

3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (4)



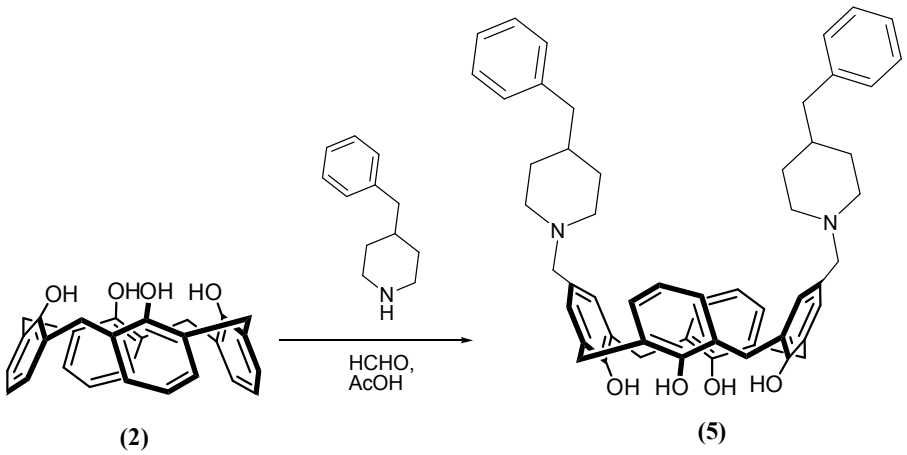
(3) **(4)**

Şekil. 3.4. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)

9.14 g (64.358 mmol) Metil iyodür 0.2 g (0.168 mmol) 5,11,17,23-Tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetra-hidroksi-kaliks[4]arenin (**3**) 20 mL CH_2Cl_2 deki çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırılarak oluşan katı Et_2O ile etkileştirildi. Oluşan katı safsızlık süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Verim: % 77; E.n.: > 350 ^oC. FTIR (ATR): 1651 cm^{-1} (C=O). ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 2.33 (s, 12H, -CH_3), 2.46 (t, 16H, *J*= 5.2 Hz, -CH_2-), 3.28-3.31 (m, 8H, Ar-CH_2-N), 3.79-3.83 (m, 20H, -CH_2- ve Ar-CH_2-Ar), 4.14-4.23 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 6.48 (q, 4H, *J*= 2.0 Hz, ArH), 6.99 (d, 4H, *J*= 3.6 Hz, ArH), 7.26 (s, 8H, ArH), 7.55 (brs, 4H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 31.12 (Ar-*C*H_2-Ar), 41.18 (N-*C*H_2), 51.02 (N^+-*C*H_2 ve N^+-

CH_3), 60.55 (Ar-*C*H_2-N), 112.04 (Ar*C*), 117.25 (Ar*C*), 145.88 (Ar*C*), 145.91 (Ar*C*), 146.46 (Ar*C*), 146.49 (Ar*C*-O), 158.71 (*C*=O). Anal. Hesapl. $C_{72}H_{84}I_4N_8O_{12}$ (%): C, 49.10; H, 4.81; N, 6.36. Bulunan (%); C, 48.97; H, 4.78; N, 6.35.

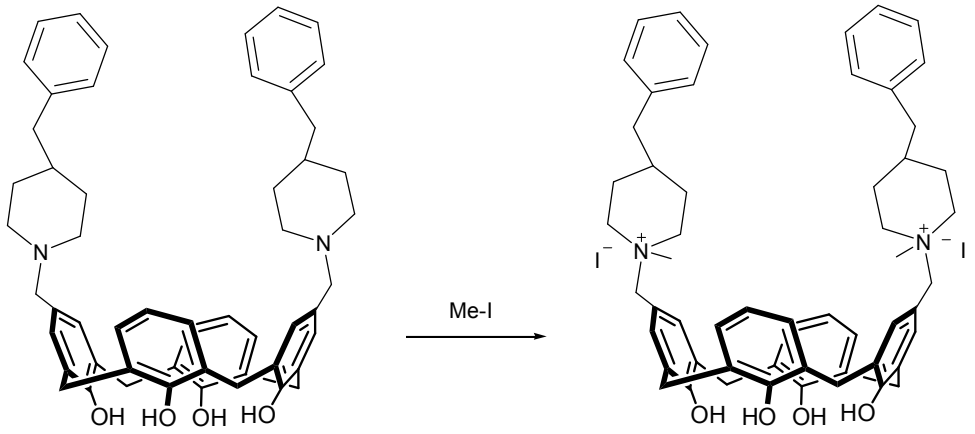
3.2.5. 5,17-Bis-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (5) (Sayin 2010)



Şekil. 3.5. 5,17-Bis-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**5**)

1.887 mmol kaliks[4]arenin 60 mL THF içerisindeki çözeltisine 3 mL asetik asit, 10.473 mmol 4-benzilpiperidin ve 1 mL % 37'lik formaldehit ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırılarak oluşan katı kısım 30 mL suda çözüldü. Daha sonra sulu çözelti iki kez 30 mL diklormetan ile ekstrakte edilerek % 10 luk K_2CO_3 çözeltisi kullanılarak organik faz nötralize edildi. Çökelek süzülüp vakum altında kurutuldu. Ham ürün $CHCl_3$/MeOH (2:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: % 52.9; E.n.: 196-202 ^oC. ^1H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ 1.30 (q, 8H, *J*= 11.2 Hz, -CH_2-), 1.44-1.53 (m, 2H, -CH -), 1.81 (t, 8H, *J*= 10.8 Hz, -CH_2-), 3.23 (s, 8H, -CH_2-), 3.48 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 4.20 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 6.95 (s, 8H, Ar-H ve -OH), 7.13 (d, 8H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 7.17 (t, 4H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 7. 28 (t, 4H, *J*= 7.6 Hz, ArH ve çözücü $CHCl_3$). Anal. Hesapl. $C_{54}H_{58}N_2O_4$ (%): C, 81.17; H, 7.32; N, 3.51. Bulunan (%); C, 81.12; H, 7.39; N, 3.50.

3.2.6. 5,17-Bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (6)

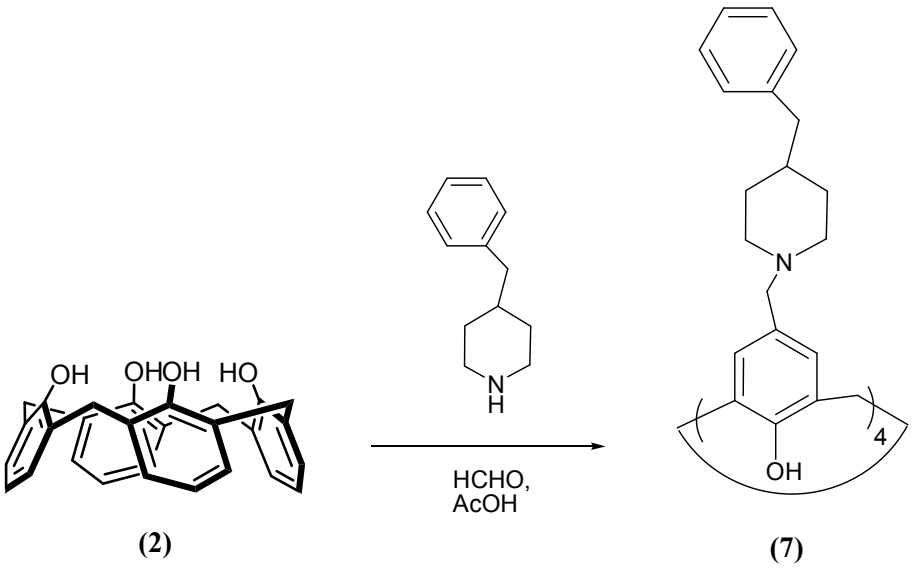


(5) **(6)**

Şekil. 3.6. 5,17-Bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (**6**)

Metil iyodür (2.5 mL, 40.046 mmol) 0.8 g 5,17-bis-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]arenin (**5**) (1.0 mmol) 20 mL CH_2Cl_2' deki çözeltisine ilave edilerek oda sıcaklığında 6 gün karıştırıldı. Çözücü sonra indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Ham ürün Et_2O ile etkileştirilerek safsızlıklar süzülerek uzaklaştırıldı. Verim: % 96; E.n.: 233-234 ^oC. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.40-1.61 (m, 2H, -CH), 1.71-2.08 (m, 8H, -CH_2-), 2.60 (brs, 6H, -CH_3), 2.86-3.86 (m, 20H, -CH_2- ve Ar-CH_2-Ar), 4.05-4.30 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 7.10-8.30 (m, 20 H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 26.16 (-*C*H_2-, piperidin halkasındaki), 34.25 (Ar-*C*H_2-Ar), 41.34 (-*C*H-, piperidin halkasındaki), 41.89 (Ar-*C*H_2-), 47.62 (N^+-*C*H_3), 62.58 (N^+-*C*H_2-), 65.87 (N-*C*H_2-Ar), 126.28 (Ar*C*), 126.63 (Ar*C*), 128.43 (Ar*C*), 128.60 (Ar*C*), 128.99 (Ar*C*), 129.29 (Ar*C*), 129.43 (Ar*C*), 138.08 (Ar*C*), 138.63 (Ar*C*), 138.81 (Ar*C*), 139.14 (Ar*C*-O), 139.60 (Ar*C*-O). Anal. Hesapl. $C_{56}H_{64}I_2N_2O_4$ (%): C, 62.11; H, 5.96; N, 2.59. Bulunan (%); C, 61.99; H, 6.01; N, 2.48.

3.2.7. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (7)

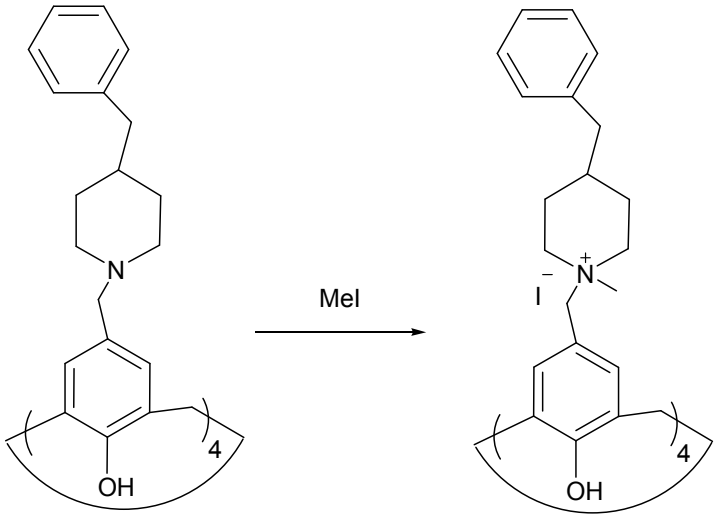


(2) **(7)**

Şekil. 3.7. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**7**)

0.8 g (1.88 mmol) kaliks[4]arenin 60 mL THF içerisindeki çözeltisine 3.8 mL asetik asit, ve 2.7 mL (15.04 mmol) 4-benzilpiperidin ve 1.5 mL % 37'lik formaldehit ilave edildi. Reaksiyon karışımı 4 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü indirgenmiş basınç altında distillenerek kalan katı su ile nötral pH'a kadar yıkandı. Ham ürün $CHCl_3$/MeOH (2:1) çözücü karışımında kristallendirildi. Verim: % 73; E.n.: 156-157 ^oC. ^1H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ 1.72 (brs, 16H, -CH_2-), 2.49-2.69 (m, 20H, N-CH_2- ve -CH-), 3.29-3.31 (m, 12H, Ar-CH_2-Ar ve -CH_2-), 3.89 (s, 8H, N-CH_2-Ar), 4.37-4.39 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 7.04 (d, 8H, *J*= 7.2 Hz, Ar-H), 7.13 (t, 4H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 7.20 (t, 8H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 7.37 (s, 8H, ArH), 7.86-8.26 (m, 4H, -OH). Anal. Hesapl. $C_{80}H_{92}N_4O_4$ (%): C, 81.87; H, 7.90; N, 4.77. Bulunan (%); C, 81.82; H, 7.97; N, 4.68.

3.2.8. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (8)

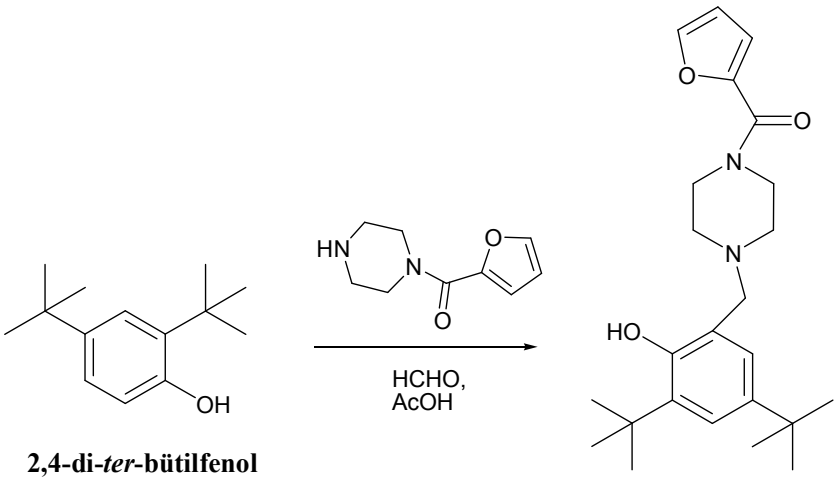


(7) **(8)**

Şekil. 3.8. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**8**)

0.5 g (4.26 mmol) 5,11,17,23-tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**7**) ve 16 mL (0.256 mol) metil iyodürün 20 mL kuru CH_2Cl_2 içindeki karışımı 6 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü evaporatörle uzaklaştırıldı. Ham ürün $CHCl_3/Et_2O$ karışımı ile etkileştirilerek süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 87.2; E.n.: 185-187 ^oC. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ 1.54-2.01 (m, 20H, -CH_2- ve -CH-), 2.49-3.77 (m, 48H, -CH_3, -CH_2-, N-CH_2-Ar), 4.12-4.16 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 7.10-7.27 (m, 24H, Ar-H), 7.92-8.12 (m, 4H, ArH), 9.71-9.91 (m, 4H, -OH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CHCl_3$): δ 26.16 (-*C*H_2), 34.18 (Ar-*C*H_2-Ar), 41.86 (-*C*H), 44.00 (Ar-*C*H_2), 47.83 (N^+-*C*H_3), 59.79 (N^+-*C*H_2), 62.60 (N^+-*C*H_2-Ar), 126.42 (Ar*C*), 126.62 (Ar*C*), 128.41 (Ar*C*), 128.51 (Ar*C*), 128.59 (Ar*C*), 129.00 (Ar*C*), 129.16 (Ar*C*), 129.42 (Ar*C*), 138.08 (Ar*C*), 138.45 (Ar*C*). Anal. Hesapl. $C_{84}H_{104}I_4N_4O_4$ (%): C, 57.94; H, 6.02; N, 3.22. Bulunan (%); C, 57.88; H, 6.09; N, 3.08.

3.2.9. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (9)

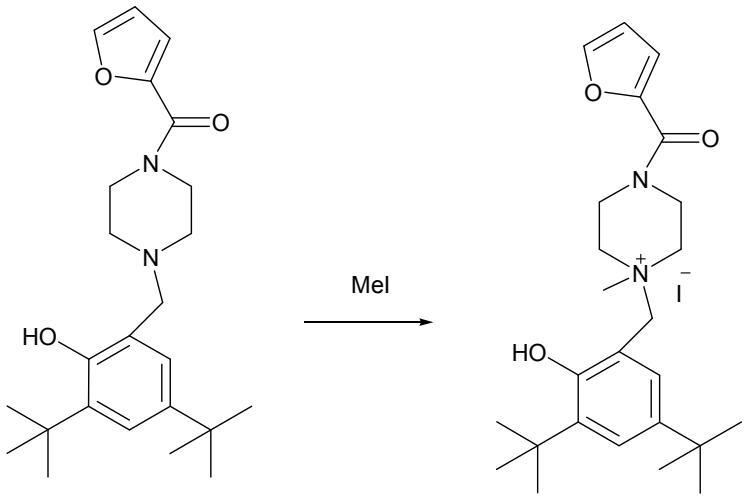


2,4-di-*ter*-bütilfenol **(9)**

Şekil. 3.9. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (**9**)

1.0 g (4.85 mmol) 2,4-di-*ter*-bütil fenol'ün 60 mL THF' deki çözeltisine sırasıyla 2 mL formaldehit, 6 mL asetik asit ve 1.1 g (6.30 mmol) 1-(2-furoyl)piperazin ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra evaporatörle çözücüler uzaklaştırıldı. Ham ürün su ile nötral pH' a kadar yıkandı ve MeOH ile kristallendirildi. Verim: % 42; E.n.: 161-163 ^{o}C. FTIR (ATR): 1649 cm^{-1} ($V_{C=O}$). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ 1.28 (s, 9H, Bu^{t}), 1.43 (s, 9H, Bu^{t}), 2.63 (brs, 4H, -CH_2-), 3.73 (s, 2H, Ar-CH_2-N), 3.80-3.99 (m, 4H, -CH_2-), 6.47-6.49 (m, 1H, ArH), 6.84 (brs, 1H, ArH), 7.02 (d, 1H, J= 3.6 Hz, ArH), 7.24 (brs, 1H, ArH), 7. 47 (s, 1H, ArH), 10.50 (s, 1H, -OH). Anal. Hesapl. $C_{24}H_{34}N_2O_3$ (%): C, 72.33; H, 8.60; N, 7.03. Bulunan (%); C, 72.39; H, 8.77; N, 7.11.

3.2.10. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (10)

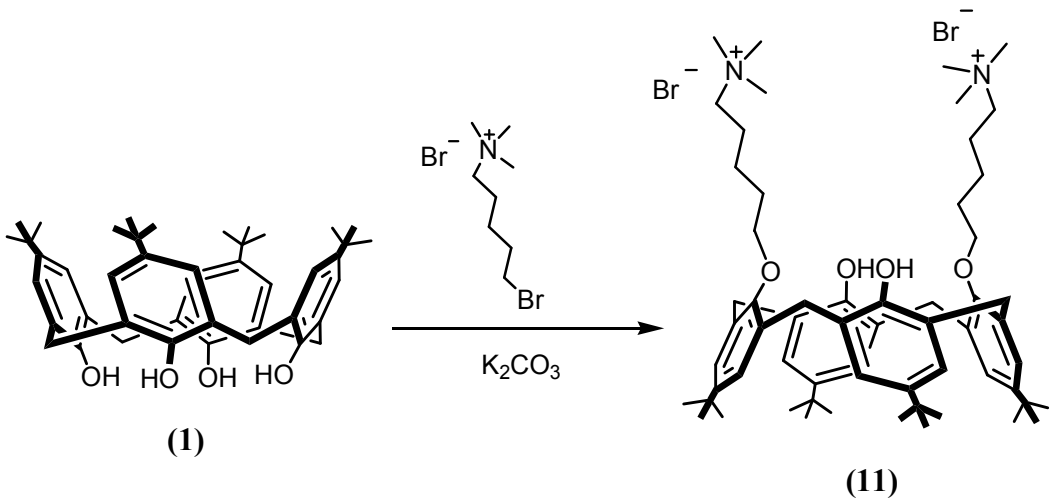


(9) **(10)**

Şekil. 3.10. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (**10**)

0.5 g (1.25 mmol) 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen fenol (**9**) ve 1.8 g (12.55 mmol) metil iyodürün 30 mL kuru CH_2Cl_2' deki karışımı oda sıcaklığında 5 gün karıştırıldı. Çözücü evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra kalan ham ürün MeOH ile kristallendirildi. Verim: % 55; E.n.: 147-150 ^oC. FTIR (ATR): 1648 cm^{-1} ($V_{C=O}$). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.28 (s, 9H, Bu^t), 1.42 (s, 9H, Bu^t), 2.11 (s, 3H, -CH_3), 2.66 (brs, 4H, -CH_2-), 3.72 (s, 2H, Ar-CH_2-N), 3.79-4.02 (m, 4H, -CH_2-), 6.48 (q, 1H, J= 1.6 Hz, ArH), 6.84 (d, 1H, J= 2.0 Hz, ArH), 7.02 (d, 1H, J= 3.2 Hz, ArH), 7.25 (d, 1H, J= 2.0 Hz, ArH), 7. 47 (q, 1H, J= 0.8 Hz, ArH), 10.48 (s, 1H, -OH). Anal. Hesapl. $C_{25}H_{37}IN_2O_3$ (%): C, 55.56; H, 6.90; N, 5.18. Bulunan (%);C, 55.42; H, 7.06; N, 5.05.

3.2.11. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (11)

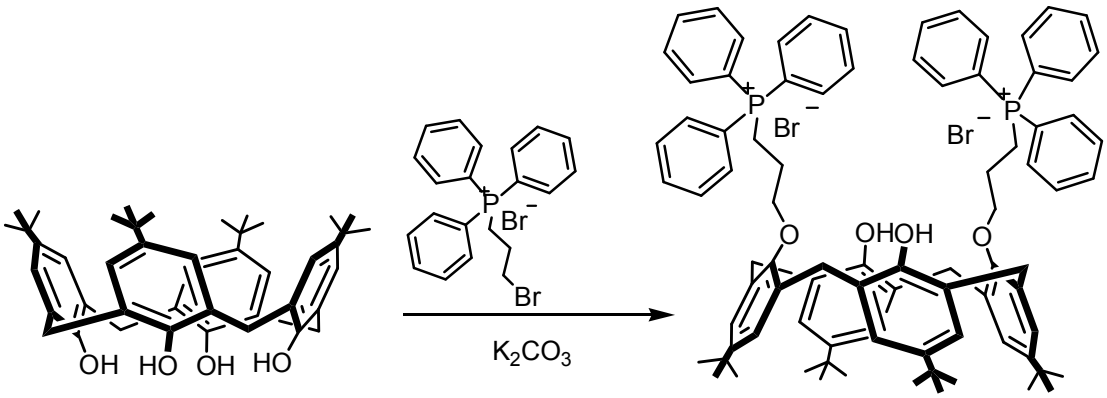


(1) **(11)**

Şekil. 3.11. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)

1 g (1.541 mmol) *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren (**1**) ve 0.53 g (3.853 mmol) K_2CO_3' ün 25 mL CH_3CN deki karışımı azot atmosferinde 60 ^oC' de 10 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 0.94 g (3.267 mmol) (5-brom pentil)trimetil amonyum bromür ilave edilerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (CH_2Cl_2/hekzan, 1/1) ile izlendi. 19 Saat sonra çözücü kuruluğa kadar evapoartörle uzaklaştırıldı. Kalan katı 100 mL $CHCl_3$' de çözülerek H_2O ile nötral pH'a kadar yıkandı ve organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. $MgSO_4$ süzüldü ve çözücü evapoartörle uzaklaştırıldı. Ham ürün MeOH ile kristallendirildi. Verim: % 85; E.n.: 241-242 ^oC. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ 0.91 (s, 18H, Bu^t), 1.26 (s, 18H, Bu^t), 1.75-1.79 (m, 4H, -CH_2-), 2.04-2.07 (m, 8H, -CH_2-), 3.30 (d, 4H, -*J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.45 (s, 18H, -CH_3), 3.76 (t, 4H, *J*= 8.0 Hz, O-CH_2-), 3.96 (t, 4H, *J*= 5.6 Hz, N-CH_2-), 4.17 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 6.73 (s, 4H, ArH), 7.03 (s, 4H, ArH), 7.11 (s, 2H, -OH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 22.81 (-*C*H_2-), 22.96 (-*C*H_2-), 29.23 (-*C*H_2-), 30.96 (Bu^tCH_3), 31.67 (Ar-*C*H_2-Ar), 33.84 (Bu^tC), 33.90 (N^+-*C*H_3), 53.45 (N^+-*C*H_2-), 66.61 (O-*C*H_2-), 125.25, 125.51, 127.84, 132.13, 141.96, 146.96, 149.72, 150.11. Anal. Hesapl. $C_{60}H_{92}Br_2N_2O_4$ (%): C, 67.65; H, 8.71; N, 2.63. Bulunan (%);C, 67.59; H, 8.76; N, 2.49.

3.2.12. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (12)

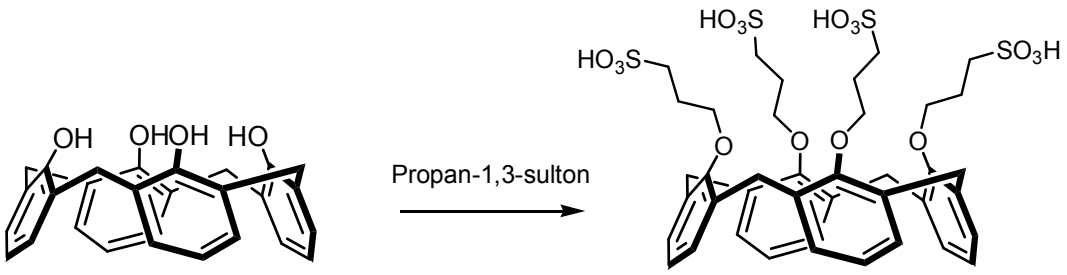


(1) **(12)**

Şekil. 3.12. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)

1 g (1.541 mmol) *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren (**1**) ve 0.53 g (3.853 mmol) K_2CO_3' ün 25 mL CH_3CN deki karışımı azot atmosferinde 60 ^oC' de 10 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 1.52 g (3.267 mmol) (3-brom propil)trifenil fosfonyum bromür ilave edilerek geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC (CH_2Cl_2/hekzan, 1/1) ile izlendi. 38 Saat sonra çözücü kuruluğa kadar evapoartörle uzaklaştırıldı. Kalan katı 100 mL $CHCl_3$' de çözülerek H_2O ile nötral pH'a kadar yıkandı ve organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. $MgSO_4$ süzüldü ve çözücü evapoartörle uzaklaştırıldı. Ham ürün MeOH ile kristallendirildi. Verim: % 91; E.n.: 191-193 ^oC. FTIR (ATR): 1481 cm^{-1} ($\nu_{P\text{-}Ar}$, keskin). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CHCl_3$): δ 0.76 (s, 18H, Bu^t), 1.23 (s, 18H, Bu^t), 2.03 (brs, 4H, -CH_2-), 3.07 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.93 (d, 8H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar ve O-CH_2-), 4.07 (brs, 4H, P-CH_2-), 6.31 (s, 2H, -OH), 6.54 (s, 4H, ArH), 6.94 (s, 4H, ArH), 7.60-7.77 (m, 30H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 19.63 (P^+-CH_2-), 22.73 (-CH_2-), 30.79 (-CH_3, Bu^t), 31.08 (-CH_3, Bu^t), 31.64 (Ar-CH_2-Ar), 33.74 (-C, Bu^t), 33.82 (-C, Bu^t), 74.54 (O-CH_2), 117.26 (-C, ArC), 118.12 (-C, ArC), 125.16 (-CH, ArC), 125.51 (-CH, ArC), 127.76 (-C, ArC), 130.74 (-CH, ArC), 131.73 (-C, ArC), 133.64 (-CH, ArC), 135.27 (-CH, ArC), 142.18 (-C, ArC), 147.14 (O-CAr), 148.72 (O-CAr). ^{31}P-NMR (121 MHz, $CHCl_3$): δ 24.12, 24.37, 24.41, 25.07, 28.99. Anal. Hesapl. $C_{86}H_{96}Br_2O_4P_2$ (%): C, 72.98; H, 6.84. Bulunan (%); C, 72.85; H, 6.89.

3.2.13. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (13) (Shinkai 1989)

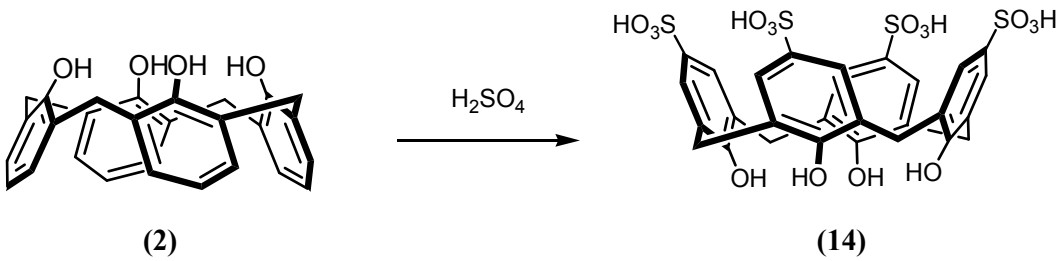


(2) **(13)**

Şekil. 3.13. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**)

0.85 g (2 mmol) Kaliks[4]arene azot atmosferinde 50 ^{o}C' de 100 mL THF de çözüldü. Soğutulan bu karışıma (0.96 g, 40 mmol) NaH eklenerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına daha sonra 2.2 mL (24 mmol) propan-1,3-sulton ilave edilerek bu karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. MeOH ilave edilerek reaksiyon durduruldu. Sonra, indirgenmiş basınç altında çözücüler uzaklaştırılarak 500 mL sıcak su ilave edildi. Çözünmeyen maddeler süzülerek uzaklaştırıldı. Sodyum asetat ilave edilerek çöktürüldü. Ham ürün MeOH ile etkileştirilerek saflaştırıldı. Verim: % 82; E.n.: >350 ^{o}C. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1639 (V_{H2O}), 1587, 1456 ve 1383 ($V_{C=C}$), 1184 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1047 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 757 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 2.21 (p, 8H, -CH_2-), 2.97 (t, 8H, J= 7.2 Hz, -CH_2-S), 3.16 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.99 (t, 8H, J= 7.2 Hz, O-CH_2-), 4.30 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 6.40 (t, 4H, J= 7.6 Hz, ArH), 6.59 (d, 8H, J= 7.6 Hz, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 25.06, 30.61, 48.35, 73.17, 122.57, 128.39, 135.11, 155.80. Anal. Hesapl. $C_{40}H_{48}O_{16}S_4 \cdot 4H_2O$ (%): C, 48.77; H, 5.75; S, 13.02. Bulunan (%); C, 48.71; H, 5.68; S, 13.11.

3.2.14. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (14) (Shinkai 1987)

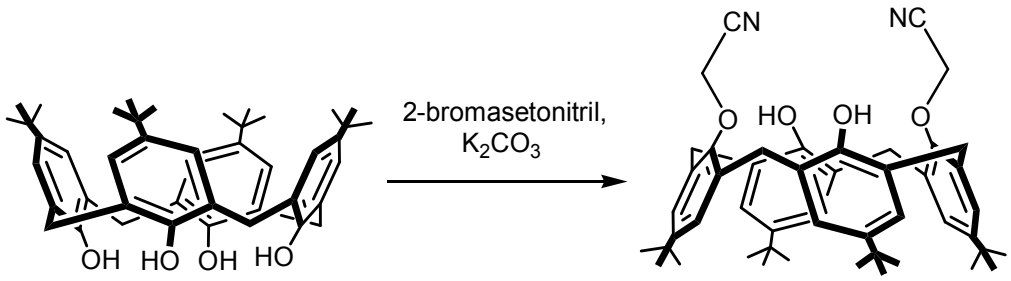


(2) **(14)**

Şekil. 3.14. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)

Kaliks[4]aren (1 g, 2.4 mmol) 10 mL konsantre H_2SO_4 ile karıştırılarak 60 ^oC'de 4 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı üzerine yavaşça Et_2O eklendi. Çöken bileşik **14** süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 95; E.n.: > 350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3133 (V_{OH}), 1682 (V_{H2O}), 1597, 1459 ve 1377 ($V_{C=C}$), 1151, 1105 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1023 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 784 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 3.86 (s, 8H, Ar-CH_2-Ar), 7.43 (s, 8H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 31.96 (Ar-CH_2-Ar), 125.97 (*meta*C-Ar), 126.10 (*meta*C-Ar), 130.71 (*orto*C-Ar), 133.36 (*para*C-Ar), 156.21 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{28}H_{24}O_{16}S_4 \cdot 6H_2O$ (%): C, 39.43; H, 4.25; S, 15.04. Bulunan (%); C, 39.38; H, 4.32; S, 15.00.

3.2.15. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-Bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (15) (Zhang 1997)



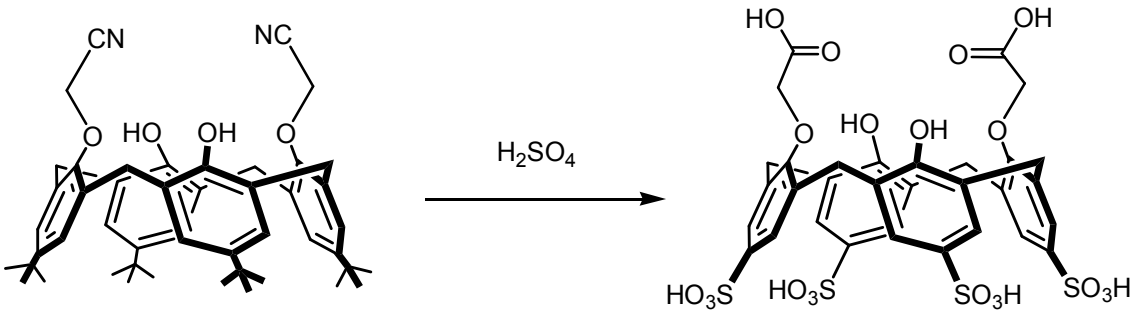
(1) **(15)**

Şekil. 3.15. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**15**)

4 g (6.164 mmol) *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren **1**, 0.94 g (6.780 mmol) K_2CO_3 ve 1.72 g (14.356 mmol) bromasetonitrilin 80 mL CH_3CN' deki karışımı 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü evaporatörle uzaklaştırıldı. Kalan katı 150 mL CH_2Cl_2' de çözülerek nötral pH'a kadar su ile yıkandı. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatör ile konsantre edildikten sonra MeOH ile etkileştirildi. Daha sonra çöken bileşik **15** süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 47; E.n.: 282-283 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 2250 (V_{CN}). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.88 (s, 18H, But), 1.33 (s, 18H, But), 3.45 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 4.23 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 4.81 (s, 4H, O-CH_2-), 5.57 (s, 2H, -OH), 6.73 (s, 4H, ArH), 7.12 (s, 4H, ArH). Anal. Hesapl. $C_{48}H_{58}N_2O_4$ (%): C, 79.30; H, 8.04; N, 3.85. Bulunan (%); C, 79.36; H, 7.95; N, 3.68.

3.2.16. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (16)

Bileşik **16**' nın sentezi literatürde mevcuttur (Arena 1997). Ancak bileşik **15** den çıkarak bileşik **16**' nın sentezi ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirildi.



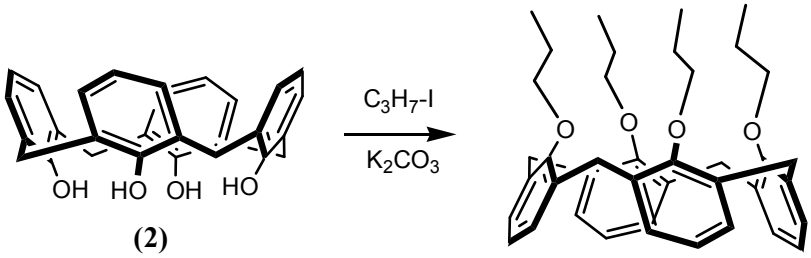
(15) **(16)**

Şekil. 3.16. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)

0.3 g (0.413 mmol) Bileşik **15** ve konsantre H_2SO_4 (3 mL)' den oluşan karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığını bir pastör pipeti ile karışımdan alınarak su ile çözünebilirliği testiyle anlaşıldı. Sonra karışımın üzerine dikkatlice Et_2O ilave edilerek çöken madde süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Verim: % 73.5; E.n.: 216-217 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3365 (V_{OH}), 1713 ($V_{C=O}$), 1536, 1472 ve 1362 ($V_{C=C}$), 1151, 1105 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1029 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 876 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 3.31-3.42 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 3.77-3.94

(m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 4.29 (brs, 4H, O-CH_2-), 6.82 (s, 4H, ArH), 7.45-7.49 (m, 6H, ArH ve Ar-OH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 33.39 (Ar-CH_2-Ar), 57.22 (O-CH_2-), 126.27 (*meta*C-Ar), 126.29 (*meta*C-Ar), 128.02 (*orto*C-Ar), 128.14 (*orto*C-Ar), 131.22 (*para*C-Ar), 131.53 (*para*C-Ar), 149.30 (ArC-O), 154.28 (ArC-O), 171.98 (C=O). Anal. Hesapl. $C_{32}H_{28}O_{20}S_4 \cdot 5H_2O$ (%): C, 40.42; H, 4.03; S, 13.49. Bulunan (%); C, 40.28; H, 4.08; S, 13.42.

3.2.17. 25,26,27,28-Tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (17) (Groenen 1991)

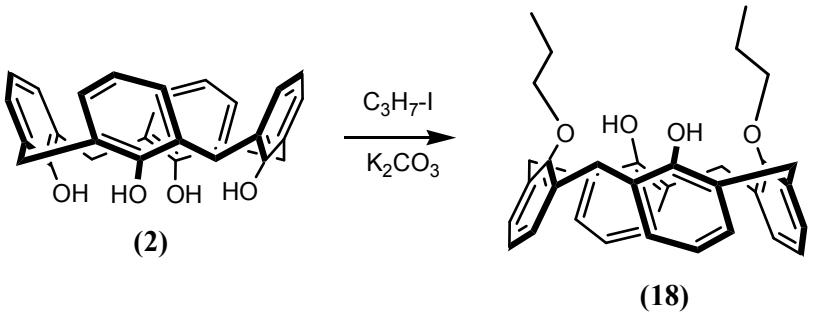


(2) **(17)**

Şekil. 3.17. 25,26,27,28-Tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**17**)

3 g (7.067 mmol) Kaliks[4]aren **2** 70 mL DMF'de çözüldü. Reaksiyon balonu 0 ^oC' deki tuz buz banyosuna konularak 2.04 g (84.804 mmol) NaH ilave edildi. Sonra 5.5 mL (56.536 mmol) propil iyodür reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. 1 M (120 mL) HCl eklenerek reaksiyon durduruldu ve CH_2Cl_2 (2 x 100 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik fazlar birleştirilerek 1 M (2 x 90 mL) HCl ile ve H_2O (2 x 90 mL) ile sırasıyla yıkandı. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalan katı çok az $CHCl_3$' de çözülüp MeOH ile çöktürülerek 2 kez yeniden kristallendirildi. Verim: % 75.6; E.n.: 198-199 ^oC. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.00 (t, 12H, *J*= 7.2 Hz, -CH_3), 1.89-1.96 (m, 8H, -CH_2-), 3.16 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.85 (t, 8H, *J*= 7.6 Hz, O-CH_2-), 4.46 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 6.55-6.63 (m, 12 H, ArH). Anal. Hesapl. $C_{40}H_{48}O_4$ (%): C, 81.04; H, 8.16. Bulunan (%); C, 79.88; H, 8.24.

3.2.18. 25,27-Bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (18) (Wong 2006)

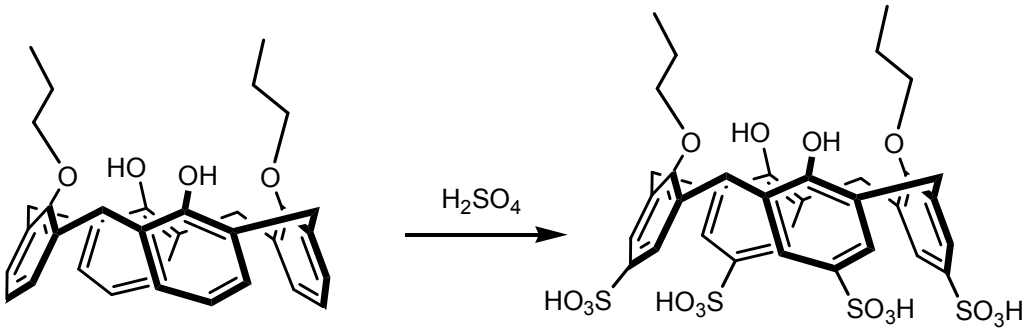


(2) **(18)**

Şekil. 3.18. 25,27-Bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**18**)

3 g (7.051 mmol) Kaliks[4]aren **2** ve 1.07 g (7.756 mmol) K_2CO_3' ün 120 mL CH_3CN' deki karışımına 1.5 mL (14.807 mmol) propil iyodür ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü evaporatörle uzaklaştırılarak kalan katı 150 mL $CHCl_3$' de çözüldü. Bu çözelti su ile nötral pH' a kadar yıkandı ve $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Daha sonra $MgSO_4$ süzülerek ortamdan uzaklaştırılarak süzüntü evaporatör ile konsantre edildi ve MeOH eklenerek çöktürüldü. Verim: % 69.7; E.n.: 255-256 ^oC. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.32 (t, 6H, *J*= 7.6 Hz, -CH_3), 2.08 (q, 4H, *J*= 6.4 Hz, -CH_2-), 3.38 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.98 (t, 4H, *J*= 6.4 Hz, O-CH_2-), 4.33 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 6.63 (t, 2H, *J*= 7.6 Hz, ArH), 6.75 (t, 2H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 6.93 (d, 4H, *J*= 7.6 Hz, ArH), 7.06 (d, 4H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 8.33 (s, 2H, -OH). Anal. Hesapl. $C_{34}H_{36}O_4$ (%): C, 80.28; H, 7.13. Bulunan (%); C, 80.39; H, 7.07.

3.2.19. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (19)

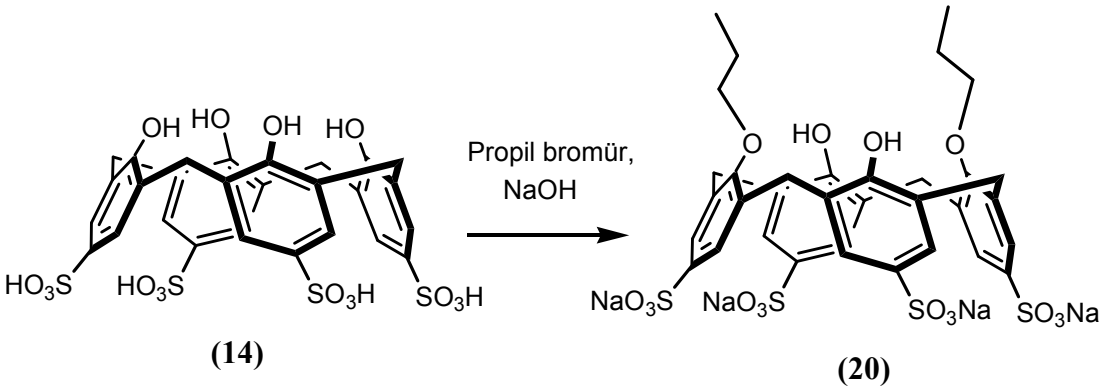


(18) **(19)**

Şekil. 3.19. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**)

0.3 g (0.59 mmol) Bileşik **18** ve konsantre H_2SO_4 (3 mL)' den oluşan karışım 20 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığını bir pastör pipeti ile karışımdan alınarak su ile çözünebilirliği testiyle anlaşıldı. Sonra karışımın üzerine dikkatlice Et_2O ilave edilerek çöken madde süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Verim: % 52.4. ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.86-0.94 (m, 6H, -CH_3), 3.41-3.44 (m, 8H, Ar-CH_2-Ar ve -CH_2-), 4.83 (brs, 4H, O-CH_2-), 4.09-4.12 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 7.17 (s, 2H, -OH), 7.34 (brs, 4H, ArH), 7.56 (brs, 4H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 10.12 (-CH_3), 23.06 (-CH_2-), 31.82 (Ar-CH_2-Ar), 76.96 (O-CH_2-), 125.90 (*meta*C-Ar), 130.68 (*orto*C-Ar), 133.54 (*orto*C-Ar), 134.49 (*para*C-Ar), 137.20 (*para*C-Ar), 155.97 (ArC-O), 158.02 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{34}H_{36}O_{16}S_4 \cdot 5H_2O$ (%): C, 44.44; H, 5.05; S, 13.96. Bulunan (%); C, 44.40; H, 4.94; S, 13.85.

3.2.20. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (20)



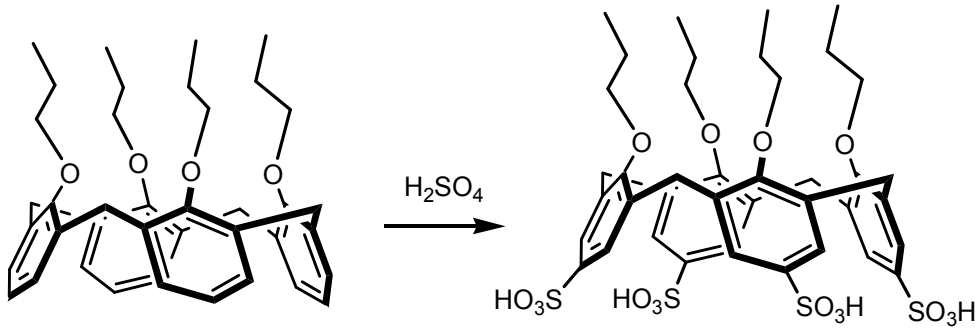
(14) **(20)**

Şekil. 3.20. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**)

0.2 g (0.269 mmol) Bileşik **14** ve 0.09 g (2.25 mmol) NaOH' ın H_2O/DMSO (1.5 mL/6 mL) çözücü içindeki karışımına 0.06 mL (0.672 mmol) propil bromür ilave edildi. Reaksiyon karışımı 85 ^oC' de 30 saat karıştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra aseton eklenerek çöktürülür ve aseton ile de bir kez yıkanır. Verim: % 78; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1643 (V_{H2O}), 1594, 1465 ve 1304 ($V_{C=C}$), 1178 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1050 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 796 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.86-0.94 (m, 6H, -CH_3), 3.41-3.44 (m, 8H, Ar-CH_2-Ar ve -CH_2-), 4.83 (brs, 4H, O-CH_2-), 4.09-4.12 (m, 4H, Ar-CH_2-Ar), 7.17 (s, 2H, Ar-OH),

7.34 (brs, 4H, ArH), 7.56 (brs, 4H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 10.12 (-CH_3), 23.06 (-CH_2-), 31.82 (Ar-CH_2-Ar), 76.96 (O-CH_2-), 125.90 (*meta*C-Ar), 130.68 (*orto*C-Ar), 133.54 (*orto*C-Ar), 134.49 (*para*C-Ar), 137.20 (*para*C-Ar), 155.97 (ArC-O), 158.02 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{34}H_{32}O_{16}S_4Na_4 \cdot 6H_2O$ (%): C, 39.84; H, 4.33; S, 12.51. Bulunan (%); C, 39.96; H, 4.25; S, 12.47.

3.2.21. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (21)

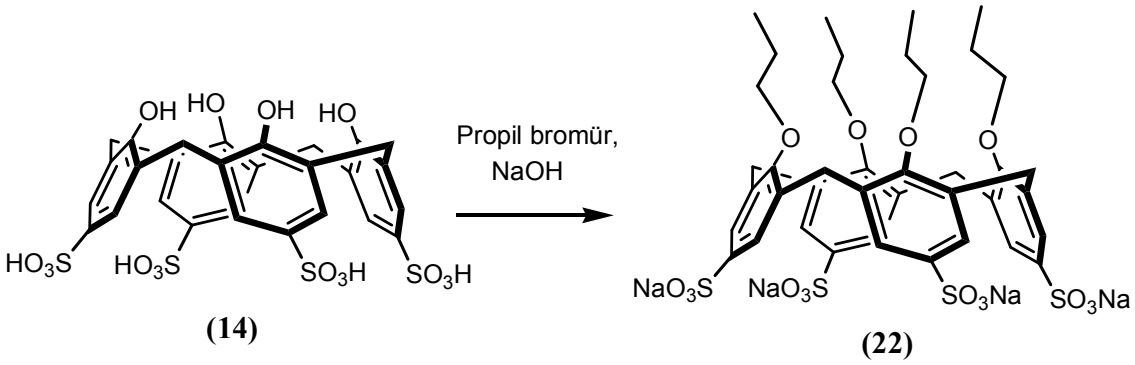


(17) **(21)**

Şekil. 3.21. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**)

0.2 g (0.269 mmol) Bileşik **17** ve konsantre H_2SO_4 (2.5 mL)' den oluşan karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığını bir pastör pipeti ile karışımdan alınarak su ile çözünebilirliği testiyle anlaşıldı. Sonra karışımın üzerine dikkatlice Et_2O ilave edilerek çöken madde süzülerek ayrıldı ve kurutuldu. Verim: % 69. ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.87 (t, 12H, J= 7.6 Hz, -CH_3), 1.81-1.86 (m, 8H, -CH_2-), 3.25 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.73 (t, 8H, J= 7.2 Hz, O-CH_2-), 4.25 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 7.16 (s, 8H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 10.12 (-CH_3), 23.05 (-CH_2-), 31.80 (Ar-CH_2-Ar), 76.99 (O-CH_2-), 125.92 (*meta*C-Ar), 133.76 (*orto*C-Ar), 137.19 (*para*C-Ar), 155.61 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{40}H_{48}O_{16}S_4 \cdot 4H_2O$ (%): C, 48.77; H, 5.73; S, 13.02. Bulunan (%); C, 48.64; H, 5.67; S, 13.13.

3.2.22. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (22)

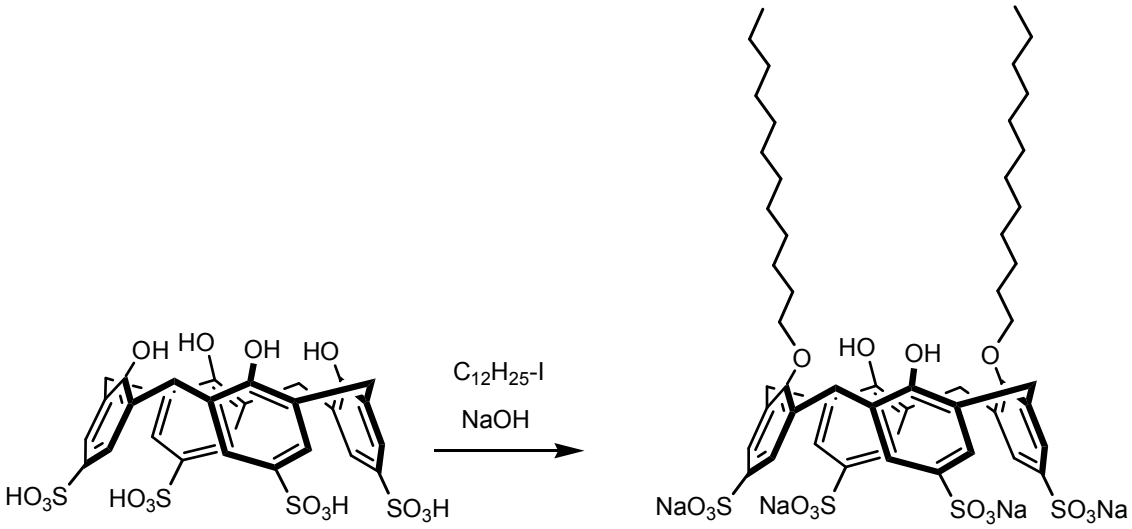


(14) **(22)**

Şekil. 3.22. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**22**)

0.2 g (0.269 mmol) bileşik **14**, 0.23 g (5.802 mmol) NaOH ve 0.3 mL propil bromürün 1.5 mL H_2O ve 10 mL DMSO' daki karışımı 85 ^oC' de 30 saat etkileştirildi. Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra aseton eklenerek çöktürülür ve aseton ile de bir kez yıkanır. Verim: % 99; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1639 (V_{H2O}), 1594, 1462 ve 1301 ($V_{C=C}$), 1175 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1044 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 797 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.87 (t, 12H, J= 7.6 Hz, -CH_3), 1.81-1.86 (m, 8H, -CH_2-), 3.25 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 3.73 (t, 8H, J= 7.2 Hz, O-CH_2-), 4.25 (d, 4H, J= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 7.16 (s, 8H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 10.12 (-CH_3), 23.05 (-CH_2-), 31.80 (Ar-CH_2-Ar), 76.99 (O-CH_2-), 125.92 (*meta*C-Ar), 133.76 (*orto*C-Ar), 137.19 (*para*C-Ar), 155.61 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{40}H_{44}O_{16}S_4\ Na_4 \cdot 4H_2O$ (%): C, 44.03; H, 4.99; S, 11.76. Bulunan (%); C, 44.10; H, 4.88; S, 11.83.

3.2.23. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (23)

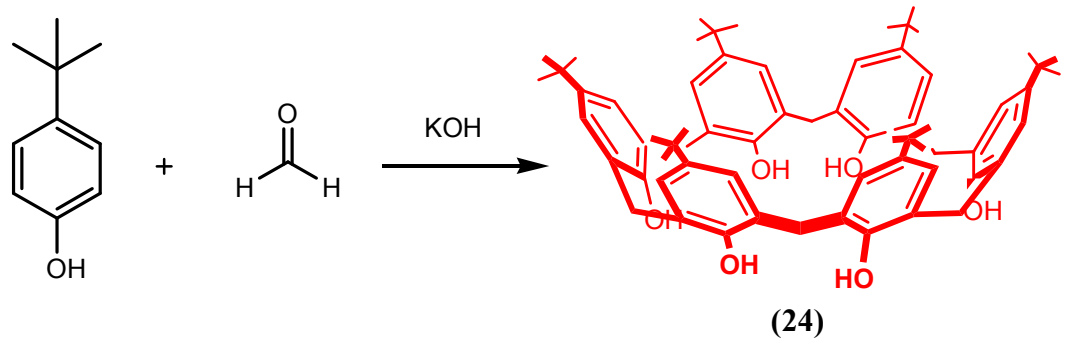


(14) **(23)**

Şekil. 3.23. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**)

0.4 g (0.537 mmol) bileşik **14**, 0.18 g (4.5 mmol) NaOH' in 1.5 mL H_2O ve 10 mL DMSO' daki karışımına 1.4 mL (5.516 mmol) dodesil iyodür ilave edildi. Reaksiyon karışımı 85 ^oC' de 30 saat etkileştirildi. Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra aseton eklenerek çöktürüldü, süzüldü ve $CHCl_3$/heptan karışımı ile yıkandı. Verim: % 83.8; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3392 (V_{OH}), 1630 (V_{H2O}), 1429 ($V_{C=C}$), 1215 (V_{C-O-C}), 1169 ve 1126 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1053 ve 1010 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 803 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.66 (t, 6H, *J*= 6.4 Hz, -CH_3), 1.07-1.14 (m, 32H, -CH_2-), 1.25-1.39 (m, 4H, -CH_2-), 1.61-1.66 (m, 4H, -CH_2-), 3.81-3.86 (m, 4H, O-CH_2-), 4.06 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 4.39 (d, 4H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 7.08 (s, 2H, Ar-OH), 7.29 (s, 4H, ArH), 7.50 (s, 4H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 13.41 (-CH_3), 22.02 (-CH_2-), 28.49 (-CH_2-), 28.67 (-CH_2-), 28.75 (-CH_2-), 29.58 (-CH_2-), 29.61 (-CH_2-), 31.21 (-CH_2-), 31.80 (-CH_2-), 31.90 (Ar-CH_2-Ar), 38.10 (-CH_2-), 68.49 (O-CH_2-), 125.92 (*meta*C-Ar), 130.63 (*orto*C-Ar), 133.84 (*para*C-Ar), 136.51 (*para*C-Ar), 152.83 (ArC-O), 155.56 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{52}H_{68}O_{16}S_4Na_4 \cdot 4H_2O$ (%): C, 50.31; H, 6.17; S, 10.33. Bulunan (%); C, 50.27; H, 6.25; S, 10.26.

3.2.24. 5,11,17,23,29,35-Hekzakis-(*ter*-bütil)-37,38,39,40,41,42-hekzakis (hidroksi)kaliks[6]aren (24) (Gutsche 1990)

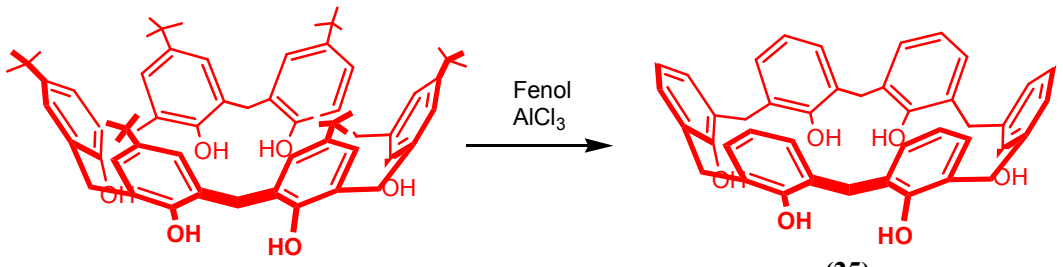


(24)

Şekil. 3.24. *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren (**24**)

100 g (0.665 mol) *p-ter*-Bütil fenol, 135 mL (1.80 mol) formaldehit ve 15 g (0.227 mol) KOH' dan oluşan karışım 2 saat süre ile ısıtıldı. Yaklaşık 85 mL su toplandıktan sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve 1 L ksilen eklenip 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutularak sıcaklığın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Çöken katı ürün süzülerek ayrıldı ve 2.5 L $CHCl_3$ ile çözülerek 800 mL (1.0 M) HCl ile etkileştirildi. Organik faz ayrılarak $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde konsantre edilerek 1 L aseton ile etkileştirildi. Çöken ürün süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 88.2; E.n.: 371-373 ^{o}C. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.27 (s, 54H, Bu^{t}), 3.76-4.05 (m, 12H, Ar-CH_2-Ar), 7.16 (s, 12H, ArH), 10.53 (s, 6H, -OH).

3.2.25. 37,38,39,40,41,42-Hekzakis (hidroksi)kaliks[6]aren (25) (Gutsche 1990)

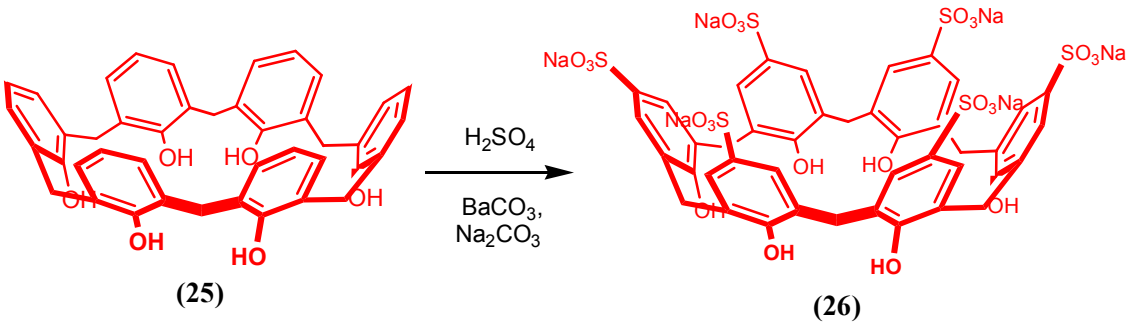


(24) **(25)**

Şekil. 3.25. Kaliks[6]aren (**25**)

10.5 g (11.0 mmol) *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren **25** susuz toluende (100 mL) çözülerek üzerine 6.19 g (66.0 mmol) fenol ilave edildi. 11.75 g (88.0 mmol) $AlCl_3$ bu karışıma 10' ar dakika ara ile 3 kısım halinde eklendi ve 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. 100 mL su reaksiyon karışıma ilave edilerek organik faz ayrıldı ve $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. $MgSO_4$ süzüldükten sonra çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Ham ürün MeOH/$CHCl_3$ ile etkileştirilerek çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 89; E.n.: 415-417 ^oC. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.92 (brs, 12H, Ar-CH_2-Ar), 6.84 (t, 6H, J= 7.2 Hz, ArH), 7.15-7.17 (m, 12H, ArH), 10.39 (brs, 6H, -OH).

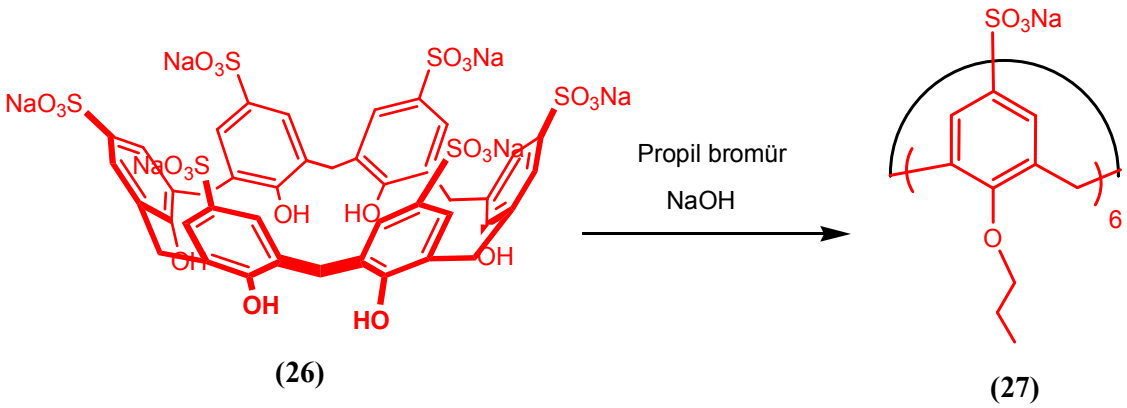
3.2.26. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (26) (Shinkai 1986)



Şekil. 3.26. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**)

1 g (1.568 mmol) Kaliks[6]aren **25**' in 10 mL konsantre H_2SO_4 deki karışımı 80 ^oC' de 3 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getrilen karışım süzüldü ve 20 mL H_2O da çözüldü. Ardından $BaCO_3$ ilave edilerek pH 6-7 yapıldı. Çöken $BaSO_4$ süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü Na_2CO_3 ile etkileştirilerek pH 9 yapılarak süzülür. Elde edilen süzüntü daha sonra indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı ve kurutuldu. Verim: % 40; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3154 (V_{OH}), 1685 (V_{H2O}), 1591, 1472 ve 1340 ($V_{C=C}$), 1273 (V_{C-O-C}), 1151, 1108 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1020 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 870 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 3.82 (s, 12H, Ar-CH_2-Ar), 7.35 (s, 12H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 32.63 (Ar-CH_2-Ar), 125.71 (*meta*C-Ar), 125.80 (*meta*C-Ar), 129.05 (*orto*C-Ar), 132.01 (*para*C-Ar), 157.95 (ArC-O).

3.2.27. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (27)

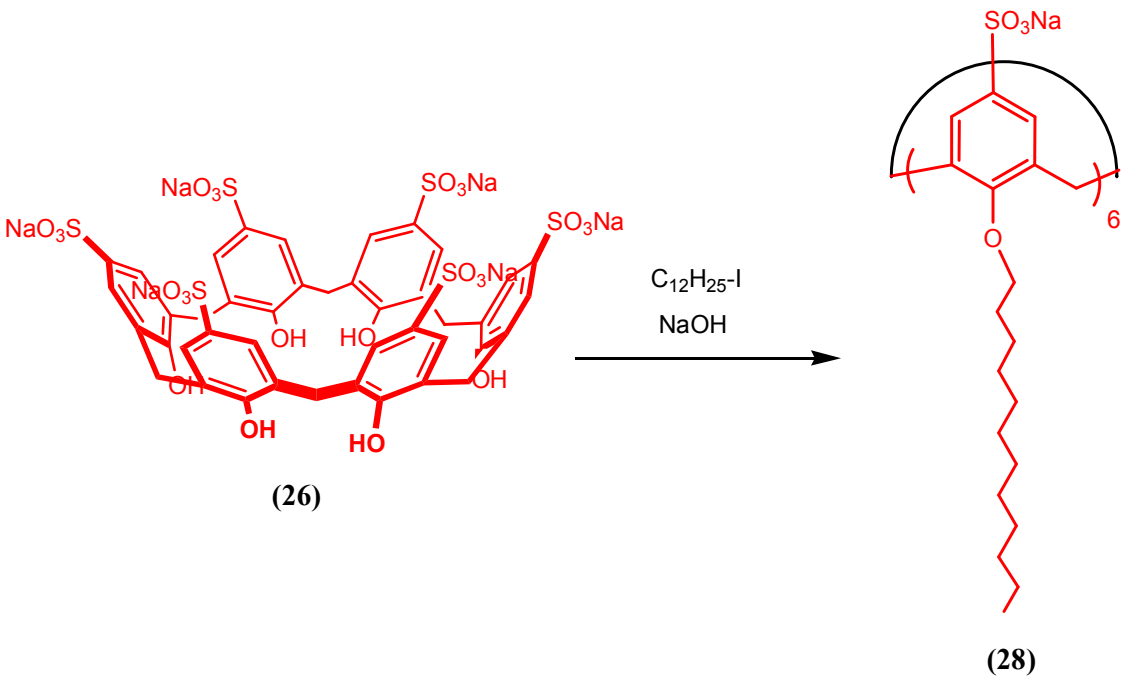


(26) **(27)**

Şekil. 3.27. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)

0.2 g (0.179 mmol) 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**) ve 0.24 g (5.907 mmol) NaOH' in H_2O/DMSO (5 mL/20 mL) daki karışımına 0.3 mL (3.043 mmol) propil bromür ilave edildi. Reaksiyon karışımı 85 ^oC' de 30 saat karıştırıldıktan sonra aseton ilavesi ile çöktürüldü. Çöken ham ürün MeOH ile kristallendirildi ve kurutuldu. Verim: % 58; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1630 (V_{H2O}), 1407 ($V_{C=C}$), 1163, 1111 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1050 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 861 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.88-1.27 (m, 18H, -CH_3), 1.62-2.01 (m, 12H, -CH_2-), 3.77-3.97 (m, 12H, Ar-CH_2-Ar), 4.25-4.61 (m, 12H, O-CH_2-), 7.69-8.04 (m, 12H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 9.81 (-CH_3), 21.90-22.70 (m, -CH_2-), 38.52 (Ar-CH_2-Ar), 75.53 (O-CH_2-), 124.95-125.77 (*meta*C-Ar), 128.96-130.15 (*orto*C-Ar), 135.01-137.69 (*para*C-Ar), 156.38 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{60}H_{66}O_{24}S_6Na_6 \cdot 6H_2O$ (%): C, 44.77; H, 4.88; S, 11.95. Bulunan (%); C, 44.71; H, 4.91; S, 12.07.

3.2.28. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (28) (Shinkai 1986)



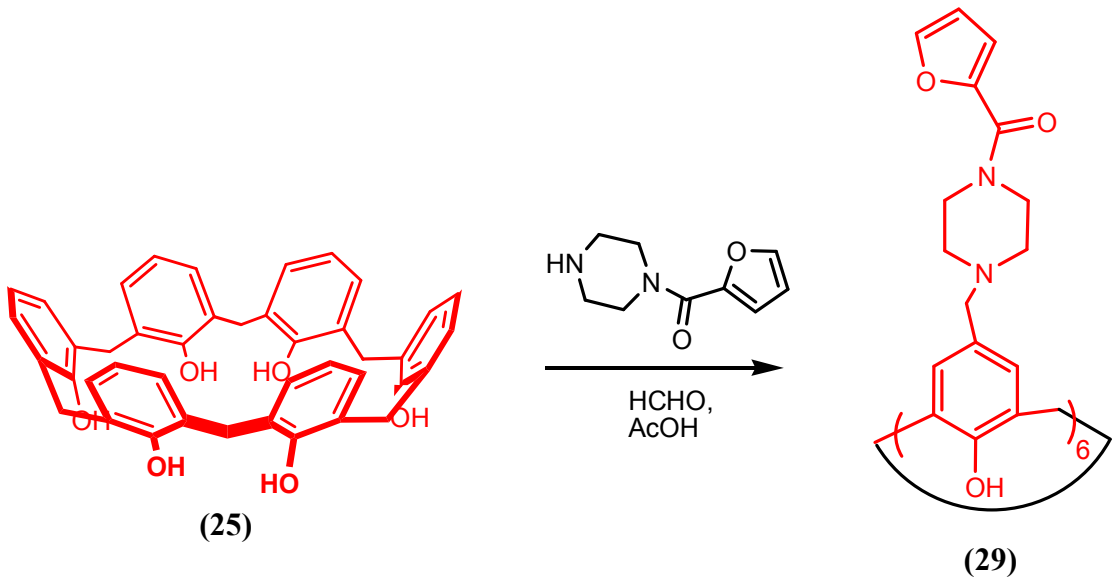
(26) **(28)**

Şekil. 3.28. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**)

0.2 g (0.179 mmol) 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**) 5 mL H_2O' da 0.24 g (5.907 mmol) NaOH ile etkileştirildi. Bu karışıma sonra 20 mL DMSO içindeki dodesil iyodür (0.75 mL, 3.043 mmol) ilave edilerek 50 ^oC' de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldükten sonra MeOH ile etkileştirilerek ürün çöktürüldü. Elde edilen katı ürüne 2 mL H_2O ilave edildi ve süzüldü. Süzüntü EtOH ile etkileştirilerek çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 65; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1636 (V_{H2O}), 1591, 1429 ($V_{C=C}$), 1166, 1114 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1041 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 879 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.64 (t, 18H, J= 7.2 Hz, -CH_3), 0.83-1.33 (m, 120H, -$(CH_2)_{10}$-), 3.69-3.78 (m, 24H, Ar-CH_2-Ar ve O-CH_2-), 7.38 (brs, 12H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O/DMSO-d_6): δ 13.96 (-CH_3), 22.15 (-CH_2-), 22.60 (-CH_2-), 25.89 (-CH_2-), 26.40 (-CH_2-), 28.32 (-CH_2-), 28.60 (-CH_2-), 28.82 (-CH_2-), 29.40 (-CH_2-), 29.72 (-CH_2-), 31.90 (Ar-CH_2-Ar), 38.86 (-CH_2-), 47.88 (O-CH_2-), 126.73 (*meta*C-Ar), 129.14 (*orto*C-Ar), 129.24 (*orto*C-Ar), 134.76 (*para*C-Ar), 161.01 (ArC-

O). Anal. Hesapl. $C_{114}H_{174}O_{24}S_6Na_6 \cdot 6H_2O$ (%): C, 57.85; H, 7.92; S, 8.13. Bulunan (%); C, 57.79; H, 7.97; S, 8.21.

3.2.29. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (29)

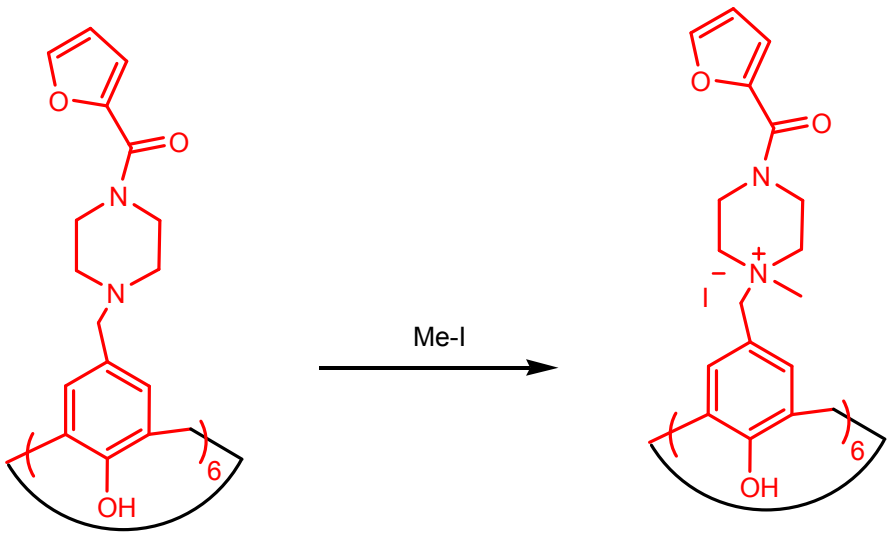


(25) **(29)**

Şekil. 3.29. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**)

Kaliks[6]aren (**25**) (1 g, 1.568 mmol), 1-(2-furoyl)piperazin (2.12 g, 11.76 mmol), 1.3 mL formaldehit ve 3.8 mL AcOH' in 75 mL THF içindeki karışımı oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon TLC (DCM/MeOH, 4/1) ile izlenerek başlangıç maddelerin ürüne dönüşümü takip edildi. 24 saat sonra çözücü karışımı indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan katı üzerine 100 mL saf su ilave edildi ve $CHCl_3$ (3 x 100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatör ile çözücü konsantre edildi. Daha sonra MeOH ile etkileştirildi, süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 59; E.n.: 219-222 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3310 (V_{OH}), 1615 ($V_{C=O}$). ^1H NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ 2.46 (brs, 24H, $-CH_2-$), 3.41 (s, 12H, Ar-CH_2-N), 3.79 (brs, 36H, Ar-CH_2-Ar and $-CH_2-$), 6.45-6.46 (m, 6H, ArH), 6.97-6.98 (m, 6H, ArH), 7.12 (brs, 12H, ArH), 7.45 (brs, 6H, ArH), 10.39-10.54 (m, 6H, -OH). Anal. Hesapl. $C_{102}H_{108}N_{12}O_{18}$(%):C, 68.44; H, 6.08; N, 9.39. Bulunan (%);C, 68.42; H, 6.20; N, 9.13.

3.2.30. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (30)

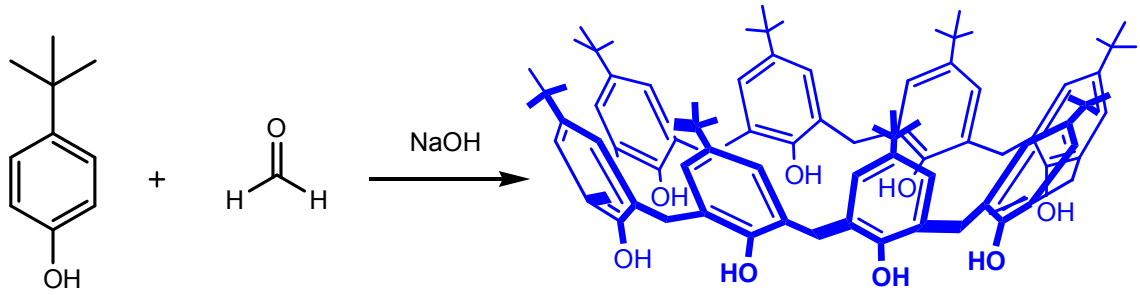


(29) **(30)**

Şekil. 3.30. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)

9.52 g (67.05 mmol) Metil iyodür 0.4 g (0.224 mmol) 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**) 30 mL CH_2Cl_2 deki çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırılarak oluşan katı MeOH ile etkileştirildi. Oluşan katı safsızlık süzülerek ortamdan uzaklaştırılarak süzüntü Et_2O ile çöktürüldü ve süzüldü. Verim: % 82; E.n.: 179-182 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3408 (V_{OH}), 1633 ($V_{C=O}$). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 2.11 (s, 18H, -CH_3), 3.40-3.52 (m, 24H, -CH_2-), 3.53-3.61 (m, 24H, -CH_2-), 3.69 (brs, 12H, -CH_2-), 4.16-4.19 (m, 12H, -CH_2-), 6.46-6.47 (m, 6H, ArH), 7.08 (d, 6H, J= 3.6 Hz, ArH), 7.19 (brs, 18H, ArH and -OH), 7.45 (brs, 6H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 31.86 (Ar-CH$_2$-Ar), 42.72 (N-CH$_2$), 50.99 (N$^+$-CH$_3$), 52.74 (N$^+$-CH$_2$), 60.51 (Ar-CH$_2$-N), 112.05 (ArC), 117.14 (ArC), 117.26 (ArC), 145.74 (ArC), 145.83 (ArC), 145.90 (ArC), 146.45 (ArC), 146.50 (ArC-O), 158.69 (C=O). Anal. Hesapl. $C_{108}H_{125}I_6N_{12}O_{18}$ (%):C, 49.12; H, 4.77; N, 6.37. Bulunan (%);C, 48.98; H, 4.68; N, 6.25.

3.2.31. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktakis(ter-bütil)-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (31) (Gutsche 1990)

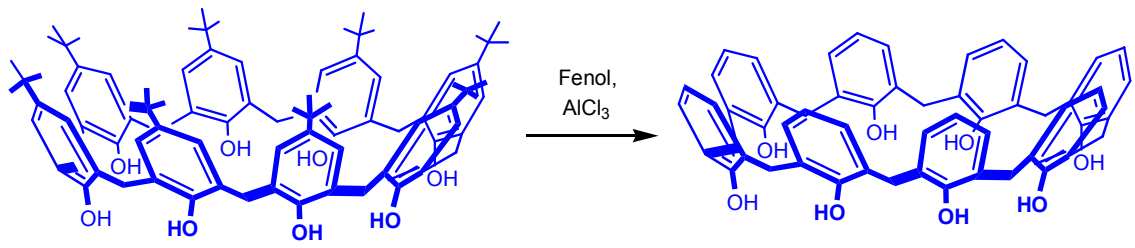


(31)

Şekil. 3.31. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren (**31**)

100 g (0.665 mol) *p-ter*-Bütil fenol, 35 g (1.1 mol) paraformaldehit ve 10 N (2 mL, 0.02 mol) sulu NaOH çözeltisinden oluşan karışım 2 saat süre ile ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve 600 mL ksilen eklenip 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğutularak sıcaklığın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Çöken katı ürün süzülerek ayrıldı ve sırasıyla toluen, dietil eter ve aseton ile yıkandı. Ham ürün $CHCl_3$ ile kristallendirildi. Verim: % 64; E.n.: 416-418 ^oC. ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 1.26 (s, 72H, Bu^t), 3.51 (d, 8H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 4.37 (d, 8H, *J*= 13.2 Hz, Ar-CH_2-Ar), 7.19 (s, 16H, ArH), 9.64 (s, 8H, -OH).

3.2.32. 49,50,51,52,53,54,55,56-Oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (32) (Gutsche 1990)

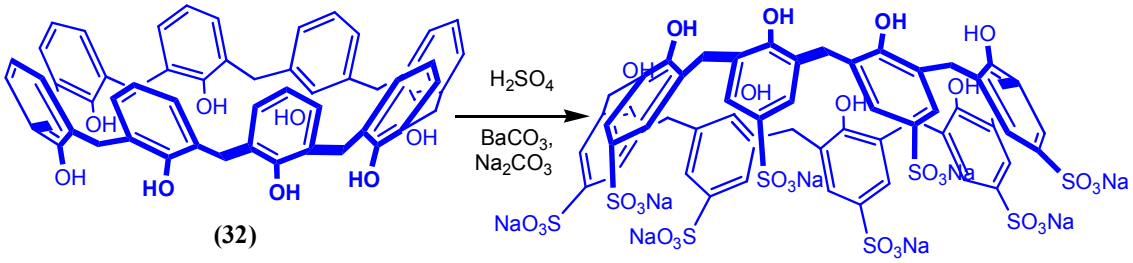


(31) **(32)**

Şekil. 3.32. Kaliks[8]aren (**32**)

15 g (11.5 mmol) *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren (**32**) kuru toluendeki (200 mL) karışımı üzerine 8.7 g (93.0 mmol) fenol ilave edildi. 18.5 g (140.0 mmol) $AlCl_3$ bu karışıma 10' ar dakika ara ile 3 kısım halinde eklendi ve 1 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. 0.2 N (250 mL) HCl çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilerek organik faz ayrıldı ve $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. $MgSO_4$ süzüldükten sonra çözücü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Ham ürün asidik MeOH (500 mL MeOH içinde bir iki damla konsantre HCl asit) ile etkileştirilerek çöktürüldü ve süzüldü. Ham ürün sırasıyla $CHCl_3$, aseton, MeOH ve Et_2O ile yıkandı. Verim: % 70. ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 3.84 (s, 16H, Ar-CH_2-Ar), 6.63 (t, 8H, J= 7.2 Hz, ArH), 6.83 (d, 16H, J= 7.6 Hz, ArH).

3.2.33. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (33) (Shinkai 1986)

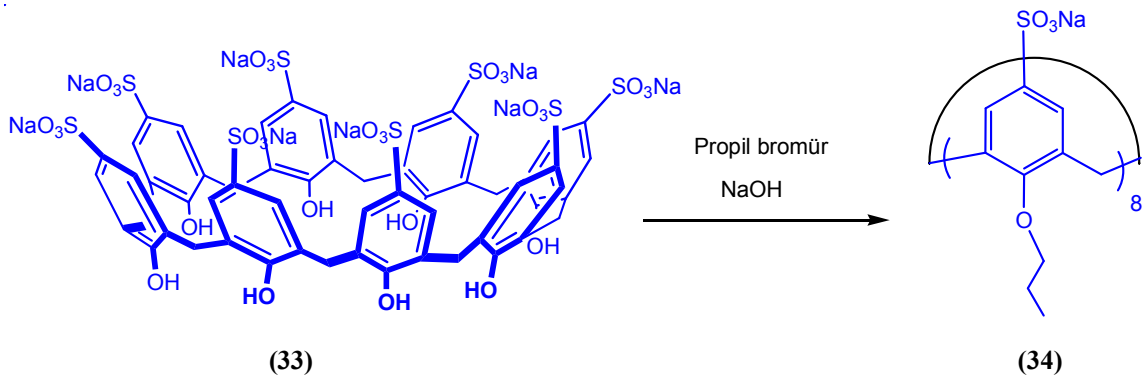


(32) **(33)**

Şekil. 3.33. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (**33**)

1 g (0.771 mmol) Kaliks[8]aren **32'** nin 12 mL konsantre H_2SO_4 deki karışımı 60 ^{o}C' de 5 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getrilen karışım süzüldü ve 20 mL H_2O da çözüldü. Ardından $BaCO_3$ ilave edilerek pH 6-7 yapıldı. Çöken $BaSO_4$ süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü Na_2CO_3 ile etkileştirilerek pH 9 yapılarak süzülür. Süzüntü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı ve kurutuldu. Verim: % 39; E.n.: >350 ^{o}C. FTIR (ATR) cm^{-1}: 3435 (V_{OH}), 1649 (V_{H2O}), 1420 ($V_{C=C}$), 1211 (V_{C-O-C}), 1172, 1114 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1047 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 879 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 3.78 (s, 16H, Ar-CH_2-Ar), 7.21 (s, 16H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 32.35 (Ar-CH_2-Ar), 125.34 (*meta*C-Ar), 129.30 (*orto*C-Ar), 130.61 (*para*C-Ar), 159.66 (ArC-O).

3.2.34. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (34)

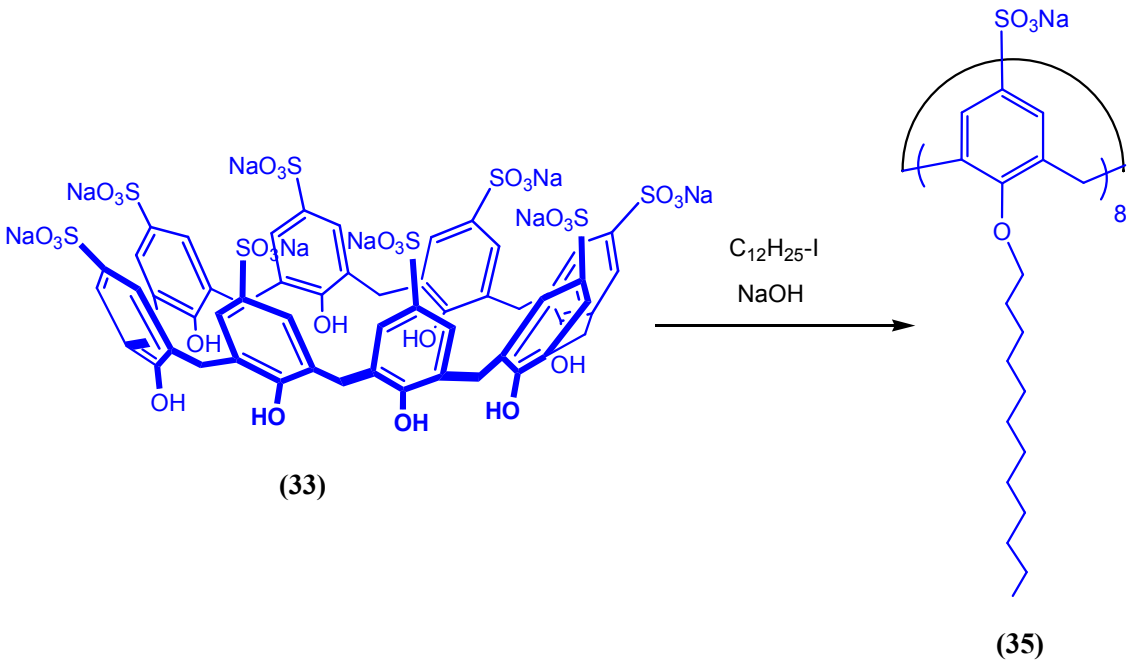


(33) **(34)**

Şekil. 3.34. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)

0.2 g (0.134 mmol) 5,11,17,23,29,35,41,47-oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (**33**) ve 0.24 g (5.907 mmol) NaOH' in H_2O/DMSO (5 mL/20 mL) daki karışımına 0.3 mL (3.043 mmol) propil bromür ilave edildi. Reaksiyon karışımı 85 ^oC' de 30 saat karıştırıldıktan sonra aseton ilavesi ile çöktürüldü. Çöken ham ürün MeOH ile kristallendirildi ve kurutuldu. Verim: % 48; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1413 ($V_{C=C}$), 1175 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1050 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 879 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.42-0.87 (m, 24H, -CH_3), 1.73 (brs, 16H, -CH_2-), 3.65-3.93 (m, 32H, Ar-CH_2-Ar ve O-CH_2-), 7.09-7.48 (m, 16H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 9.89 (-CH_3), 22.76 (-CH_2-), 38.55 (Ar-CH_2-Ar), 74.74 (O-CH_2-), 126.26 (*meta*C-Ar), 134.17 (*orto*C-Ar), 137.76 (*para*C-Ar), 157.37 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{80}H_{88}O_{32}S_8Na_8 \cdot 8H_2O$ (%): C, 44.77; H, 4.88; S, 11.95. Bulunan (%); C, 44.64; H, 4.85; S, 12.07.

3.2.35. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (35)

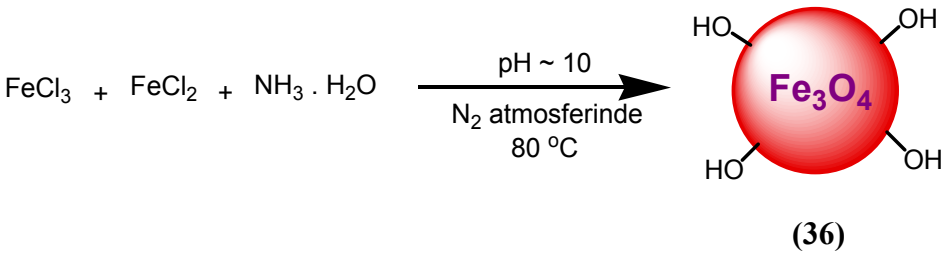


(33) **(35)**

Şekil. 3.35. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**)

0.2 g (0.134 mmol) 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (**33**) 5 mL H_2O' da 0.24 g (5.907 mmol) NaOH ile etkileştirildi. Bu karışıma daha sonra 20 mL DMSO içindeki dodesil iyodür (0.75 mL, 3.043 mmol) ilave edilerek 50 ^oC' de 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldükten sonra MeOH ile etkileştirilerek ürün çöktürüldü. Elde edilen katı ürüne 2 mL H_2O ilave edildi ve süzüldü. Süzüntü EtOH ile etkileştirilerek çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Verim: % 72; E.n.: >350 ^oC. FTIR (ATR) cm^{-1}: 1578, 1423 ($V_{C=C}$), 1157 (V_{SO2} asimetrik gerilmesi), 1044 (V_{SO2} simetrik gerilmesi) ve 882 (V_{S-O} gerilmesi). ^{1}H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 0.49-1.26 (m, 184H, -CH_3 ve -$(CH_2)_{10}$-), 3.76 (br, 32H, Ar-CH_2-Ar ve O-CH_2-), 7.20 (s, 16H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 8.07 (-CH_3), 23.21 (-CH_2-), 32.473 (Ar-CH_2-Ar), 38.60 (-CH_2-), 48.77 (-CH_2-), 72.95 (O-CH_2-), 125.31 (*meta*C-Ar), 129.32 (*orto*C-Ar), 133.64 (*para*C-Ar), 156.75 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{152}H_{232}O_{32}S_8Na_8 \cdot 10H_2O$ (%): C, 57.19; H, 7.96; S, 8.04. Bulunan (%); C, 57.12; H, 8.12; S, 8.12.

3.2.36. Manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sentezi (36) (Young 2008)

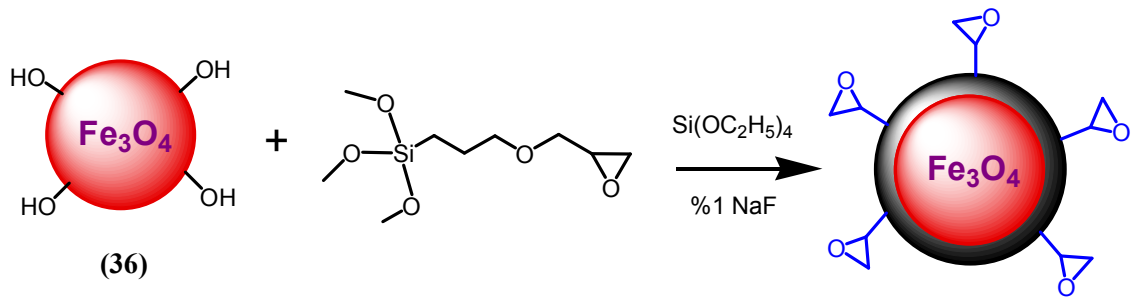


(36)

Şekil. 3.36. Demir oksit (Fe_3O_4) manyetik nanopartikül (**36**)

1.0 M $FeCl_2$' nin 50 mL deiyonize H_2O daki çözeltisi ile 1.75 M $FeCl_3$' ün 50 mL deiyonize H_2O daki çözeltisi N_2 atmosferinde 60 ^oC' de 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma % 25 NH_4OH eklenerek reaksiyon karışımının pH' ı ~ 10-11 e ayarlandı. Demiroksit partiküllerinin oluşması ile birlikte reaksiyon ortamı koyu kahverengi renge dönüştü. Bu aşamadan sonra reaksiyon 80 ^oC de 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan nanopartiküller bir mıknatıs yardımıyla H_2O içerisinden alındı ve deiyonize H_2O ile nötral pH' a kadar yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr): 568 cm^{-1} (V_{Fe-O}).

3.2.37. [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezi (EPPTMS-MN) (37) (Zeng 2005)



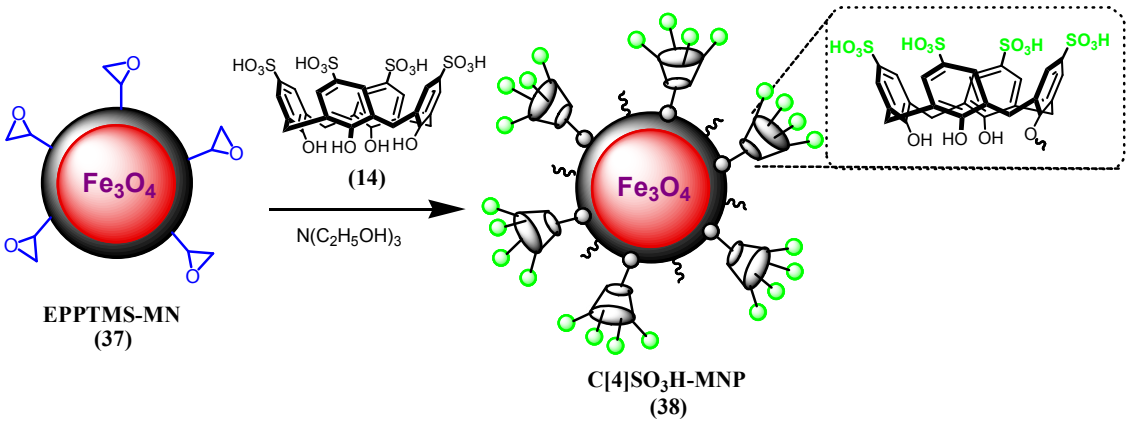
(36)

EPPTMS-MN
(37)

Şekil. 3.37. [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller (**37**)

2 g Demir oksit (Fe_3O_4) manyetik nanopartikülün (**36**) 100 mL' de deiyonize H_2O daki karışımına sırası ile 5.0 mL [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan, 15 mL CH_3OH ve % 1 NaF ilave edilerek 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 30 mL tetraetil ortasilikat damla damla bu karışımına ilave edildi. 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra oluşan çökelek manyetik dekantasyon ile çözücüden ayrılır, etil alkol ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 1090 (V_{Si-O}), 568 (V_{Fe-O}).

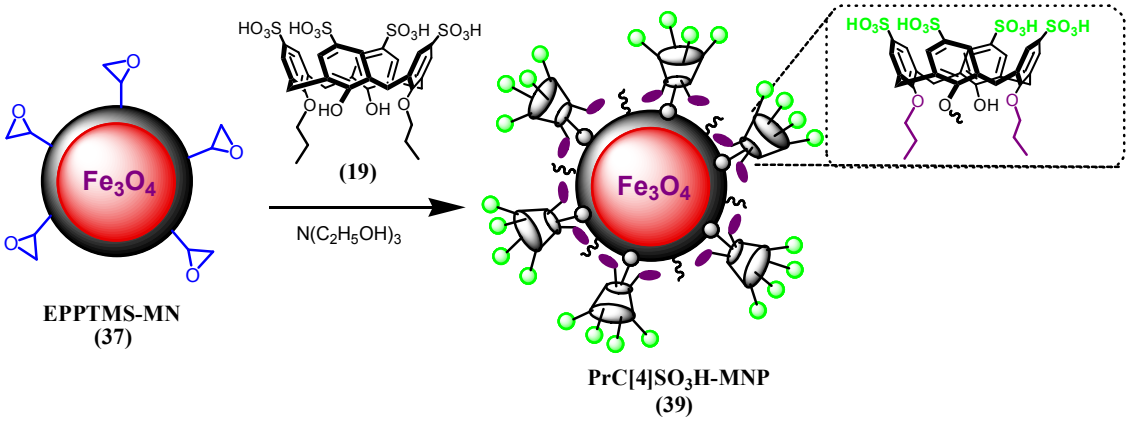
3.2.38. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (14)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (C[4]SO_3H-MNP) (38)



Şekil. 3.38. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**37**)

0.3 g Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in 10 mL DMSO daki karışımına 10 M (10 mL) sulu trietanol amin çözeltisi ilave edilerek 30 ^oC' de 17 saat karıştırıldı. Sonra, 0.3 g **EPPTMS-MN** (**37**) reaksiyon karışımına ilave edilerek 50 ^oC' de 72 saat karıştırıldı. Manyetik nanopartiküller manyetik ayırma yöntemi ile çözücüden ayrılır. Elde edilen manyetik nanopartikül iki kez seyreltik (0.5 N) HCl ve 3 defa da H_2O ile yıkanarak saflaştırıldı. Katı partiküller vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3424 (V_{OH}), 1644 (V_{H2O}), 1524, 1447, 1418 ($V_{C=C}$), 1078 (V_{Si-O}, V_{SO2} asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 864 (V_{S-O}), 796 (V_{Si-O}) ve 560 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 8.29; H, 1.84; S, 0.35. 1 g **C[4]SO_3H-MNP** nanopartikülde 0.44 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

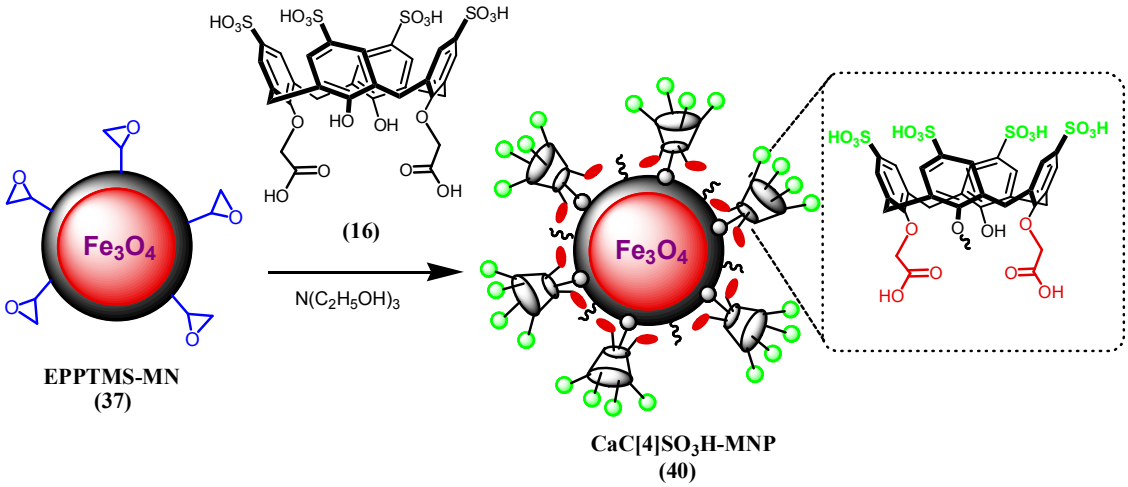
3.2.39. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (19)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (PrC[4]SO_3H-MNP) (39)



Şekil. 3.39. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**PrC[4]SO_3H-MNP**) (**39**)

0.4 g 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**) veya 0.4 g 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**)' in 15 mL DMSO daki karışımına 10 M (20 mL) sulu trietanol amin çözeltisi ilave edilerek 30 ^oC' de 17 saat karıştırıldı. Sonra, 0.4 g **EPPTMS-MN** (**37**) reaksiyon karışımına ilave edilerek 50 ^oC' de 72 saat karıştırıldı. Manyetik nanopartiküller manyetik ayırma yöntemi ile çözücüden ayrıldı. Elde edilen manyetik nanopartikül iki kez seyreltik (0.5 N) HCl ve 3 defa da H_2O ile yıkanarak saflaştırıldı. Katı partiküller vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3414 (V_{OH}), 1638 (V_{H2O}), 1453, 1411 ($V_{C=C}$), 1084 (V_{Si-O}, V_{SO2} asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 854 (V_{S-O}), 796 (V_{Si-O}) ve 563 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 14.07; H, 3.31; S, 4.82. 1 g **PrC[4]SO_3H-MNP** nanopartikülde 6.02 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

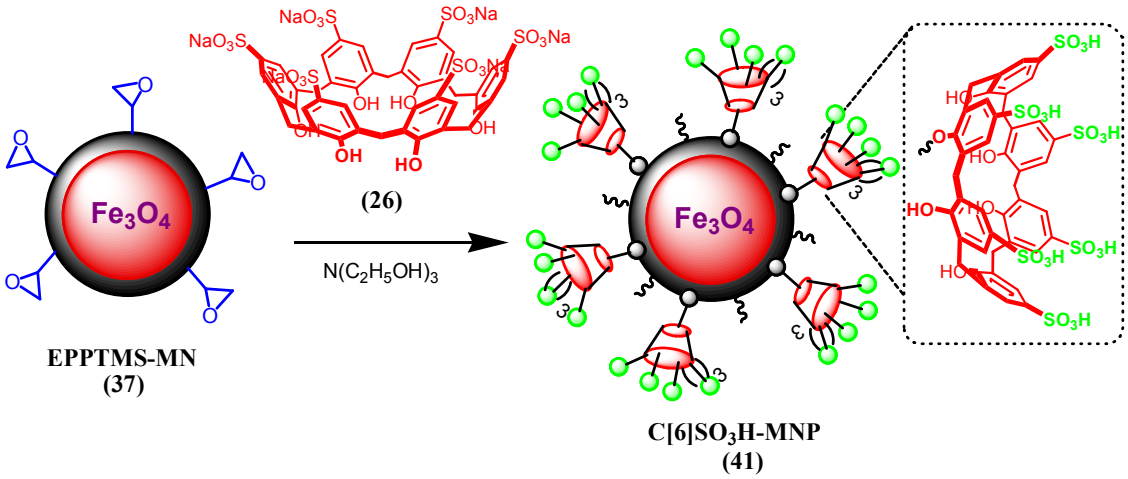
3.2.40. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (16)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (CaC[4]SO_3H-MNP) (40)



Şekil. 3.40. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**CaC[4]SO_3H-MNP**) (**40**)

0.4 g 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' in 10 mL DMSO daki karışımına 10 M (20 mL) sulu trietanol amin çözeltisi ilave edilerek 30 ^{o}C' de 17 saat karıştırıldı. Sonra, 0.4 g **EPPTMS-MN** (**37**) reaksiyon karışımına ilave edilerek 50 ^{o}C' de 4 gün karıştırıldı. Manyetik nanopartiküller manyetik ayırma yöntemi ile çözücüden ayrıldı. Elde edilen manyetik nanopartikül iki kez seyreltik (0.5 N) HCl ve 3 defa da H_2O ile yıkanarak saflaştırıldı. Katı partiküller vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3430 (V_{OH}), 1634 ($V_{C=O}$), 1460, 1414 ($V_{C=C}$), 1091 (V_{Si-O}, V_{SO2} asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 854 (V_{S-O}), 796 (V_{Si-O}) ve 560 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 11.76; H, 2.72; S, 0.48. 1 g **CaC[4]SO_3H-MNP** nanopartikülde 0.6 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

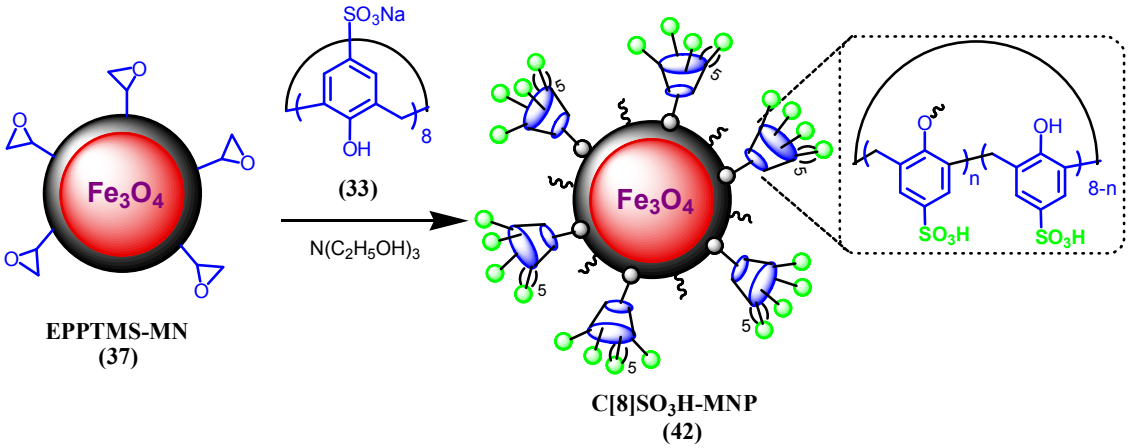
3.2.41. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (26)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (C[6]SO_3H-MNP) (41)



Şekil. 3.41. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**C[6]SO_3H-MNP**) (**41**)

0.4 g 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**)' in 10 mL DMSO daki karışımına 10 M (25 mL) sulu trietanol amin çözeltisi ilave edilerek 30 ^oC' de 17 saat karıştırıldı. Sonra, 0.4 g **EPPTMS-MN** (**37**) reaksiyon karışımına ilave edilerek 50 ^oC' de 4 gün karıştırıldı. Manyetik nanopartiküller manyetik ayırma yöntemi ile çözücüden ayrıldı. Elde edilen manyetik nanopartikül iki kez seyreltik (0.5 N) HCl ve 3 defa da H_2O ile yıkanarak saflaştırıldı. Katı partiküller vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3408 (V_{OH}), 1508, 1453 ($V_{C=C}$), 1075 (V_{Si-O}, V_{SO2} asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 867 (V_{S-O}), 793 (V_{Si-O}) ve 557 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 13.1; H, 2.94; S, 0.47. 1 g **C[6]SO_3H-MNP** nanopartikülde 0.88 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

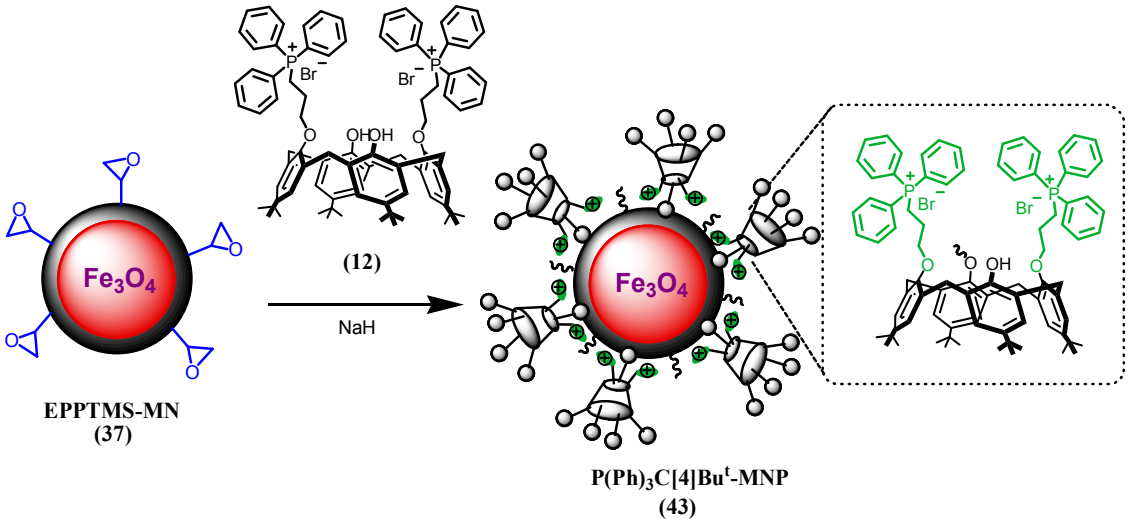
3.2.42. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-kaliks[8]aren (33)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (C[8]SO_3H-MNP) (42)



Şekil. 3.42. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-kaliks[8]aren (**33**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**C[8]SO_3H-MNP**) (**42**)

0.3 g 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-kaliks[8]aren (**33**)' in 10 mL DMSO daki karışımına 10 M (25 mL) sulu trietanol amin çözeltisi ilave edilerek 30 ^oC' de 17 saat karıştırıldı. Sonra, 0.3 g **EPPTMS-MN** (**37**) reaksiyon karışımına ilave edilerek 50 ^oC' de 4 gün karıştırıldı. Manyetik nanopartiküller manyetik ayırma yöntemi ile çözücüden ayrıldı. Elde edilen manyetik nanopartikül iki kez seyreltik (0.5 N) HCl ve 3 defa da H_2O ile yıkanarak saflaştırıldı. Katı partiküller vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3421 (V_{OH}), 1460, 1411 ($V_{C=C}$), 1081 (V_{Si-O}, V_{SO2} asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 855 (V_{S-O}), 799 (V_{Si-O}) ve 560 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 14.0; H, 3.03; S, 0.82. 1 g **C[8]SO_3H-MNP** nanopartikülde 2.06 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

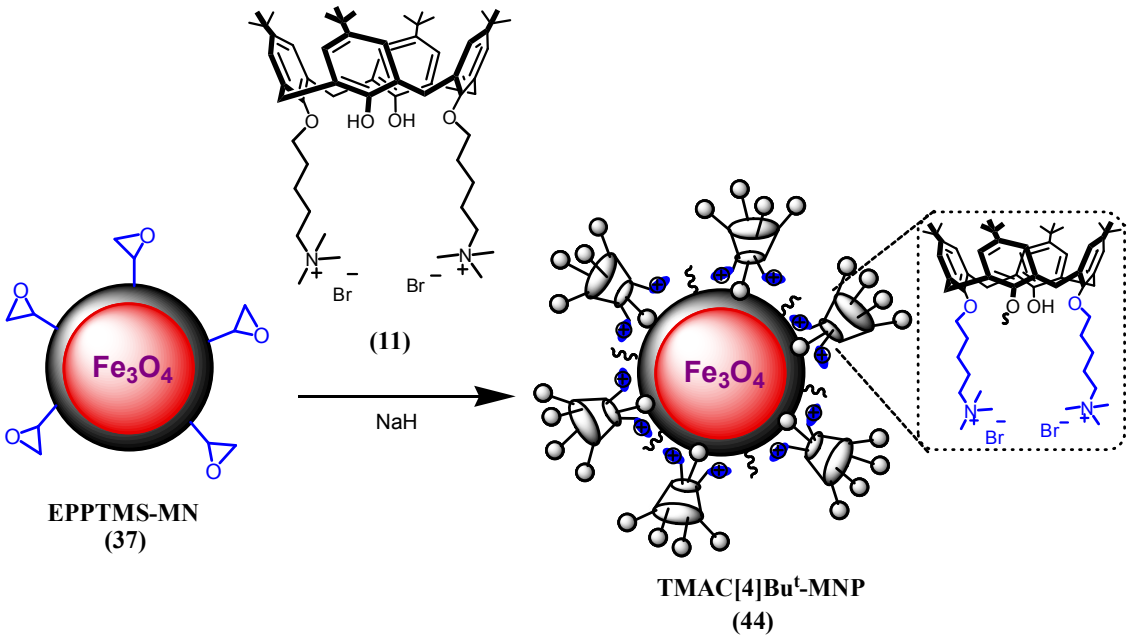
3.2.43. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (12)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu ($P(Ph)_3C[4]Bu^t$-MNP) (43)



Şekil. 3.43. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**$P(Ph)_3C[4]Bu^t$-MNP**) (**43**)

0.4 g 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in 20 mL THF/DMF (3/1) deki karışımına sırasıyla 0.05 g NaH ve 0.4 g **EPPTMS-MN** (**37**) parça parça eklendi. 72 saat refluks edildikten sonra nanopartiküller manyetik dekantasyon yöntemi ile çözücüden ayrıldı. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in fazlası üç kez $CHCl_3$ ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra nanopartiküller nötral pH' a kadar deiyonize su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3405 (V_{OH}), 1657 (V_{H2O}), 1479 ($V_{P\text{-}Ar}$), 1447, 1411 ($V_{C=C}$), 1207 ($V_{C\text{-}O\text{-}C}$), 1091 ($V_{Si\text{-}O}$), 796 ($V_{Si\text{-}O}$) ve 557 ($V_{Fe\text{-}O}$).

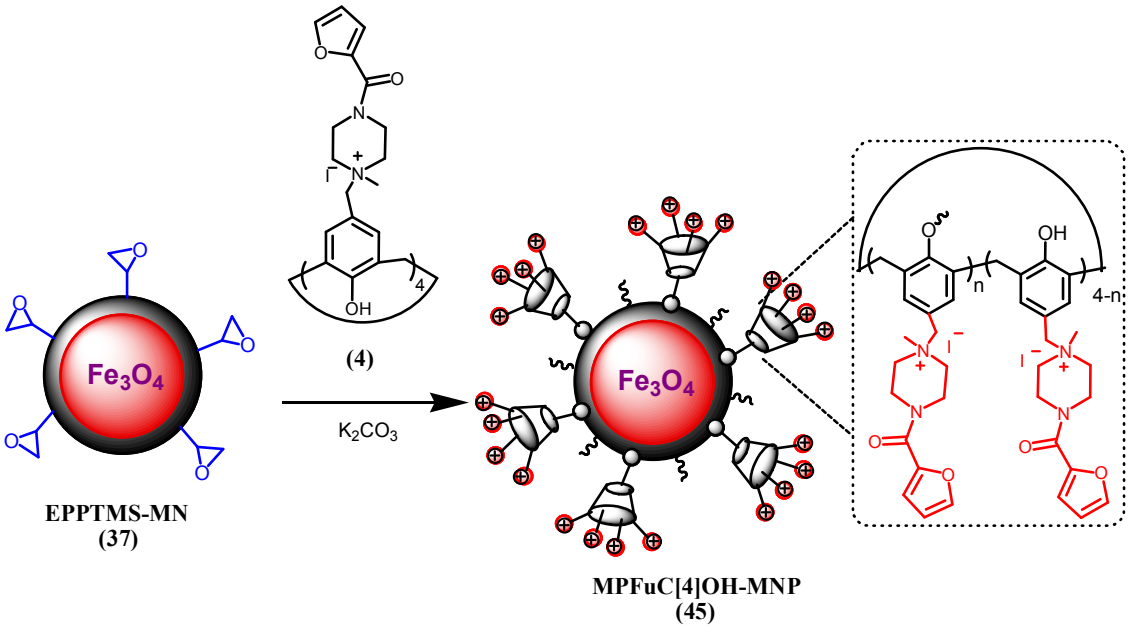
3.2.44. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (11)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (TMAC[4]Bu^t-MNP) (44)



Şekil. 3.44. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**TMAC[4]Bu^t-MNP**) (**44**)

0.4 g 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in 20 mL THF/DMF (3/1) deki karışımına sırasıyla 0.05 g NaH ve 0.4 g **EPPTMS-MN** (**37**) parça parça eklendi. 72 saat refluks edildikten sonra nanopartiküller manyetik dekantasyon yöntemi ile çözücüden ayrıldı. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in fazlası üç kez $CHCl_3$ ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra nanopartiküller nötral pH' a kadar deiyonize su ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3411 (V_{OH}), 1657 (V_{H2O}), 1479, 1414 ($V_{C=C}$), 1084 (V_{Si-O}), 796 (V_{Si-O}) ve 563 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 16.24; H, 3.51; N, 0.19. 1 g **TMAC[4]Bu^t-MNP** nanopartikülde 0.28 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

3.2.45. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (4)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (MPFuC[4]OH-MNP) (45)



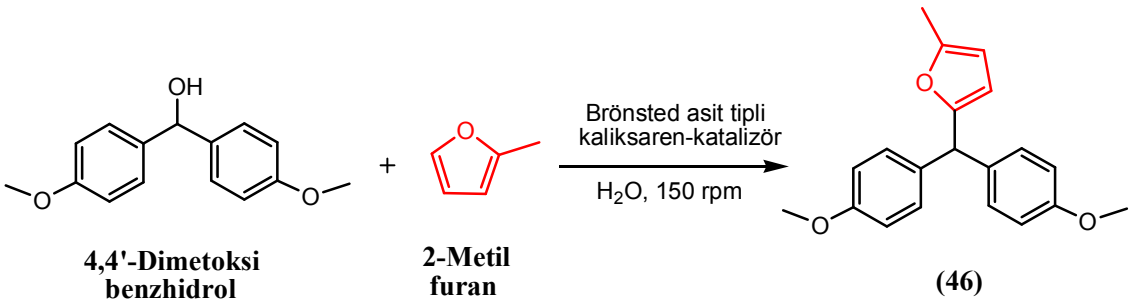
Şekil. 3.45. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**MPFuC[4]OH-MNP**) (**45**)

0.4 g Bileşik **4** ve 0.1 g K_2CO_3, asetonitril (25 mL) içerisinde yarım saat karıştırıldı. Daha sonra 0.4 g **EPPTMS-MN** (**37**) bu karışıma eklenerek 74 saat refluks edildi. Reaksiyon sonrası çözücü manyetik ayırma yöntemi ile uzaklaştırıldı ve nanopartikül 3 kez DMF ve deiyonize su ile yıkandı. Sonra vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr disk) cm^{-1}: 3421 (V_{OH}), 1622 ($V_{C=O}$), 1482, 1440 ($V_{C=C}$), 1087 (V_{Si-O}), 793 (V_{Si-O}) ve 560 (V_{Fe-O}). Anal. Bulunan (%); C, 28.97; H, 3.85; N, 1.14. 1 g **MPFuC[4]OH-MNP** nanopartikülde 6.51 mmol kaliksaren bileşiği bağlandı.

3.3. Katalizör Çalışmaları

3.3.1. Aromatik bileşiklerin alkillenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması

3.3.1.1. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (46) (Gotta 1998)



4,4'-Dimetoksi benzhidrol **2-Metil furan** **(46)**

Şekil. 3.46. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)

Metot 1.

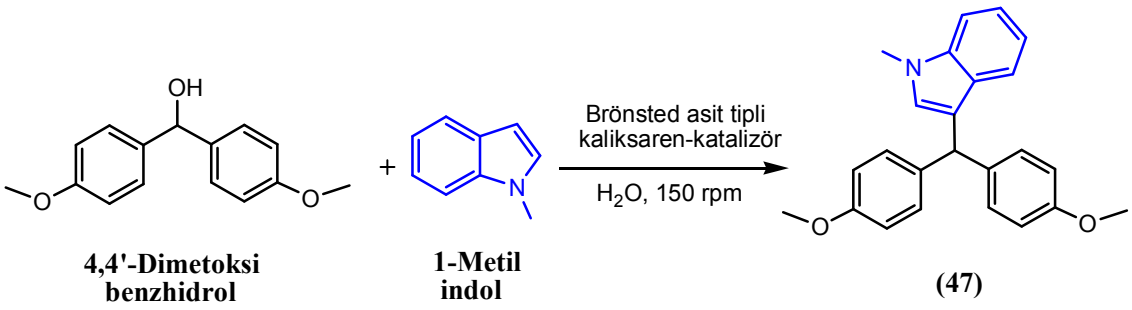
% 5 mol Brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörün **Tablo 4.3'** de verilen H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.022 g (0.09 mmol) 4,4'-dimetoksibenzhidrol ve 16.3 µL (0.18 mmol) 2-metilfuran ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.3'** de verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra santrifüj ile sulu faz ayrıldı. Sulu fazdaki brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörü bir sonraki kataliz çalışmasında kullanılmak üzere izole edildi. Kalan Et_2O ile çözüldü ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, hekzan/EtOAc (5:1)) ile ayrılarak **Tablo 4.3'** de verilen verimlerde izole edildi.

Metot 2.

Tablo 4.7' de verilen miktarda alınan Brönsted tipli asidik kaliksaren immobilize nanopartikül katalizörü **Tablo 4.7'** de verilen H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.022 g (0.09 mmol) 4,4'-dimetoksibenzhidrol ve 16.3 µL (0.18 mmol) 2-metilfuran ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.7'** de verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra manyetik ayırma (dekantasyon) ile sulu faz ayrıldı. Et_2O ilave edilerek ham ürün kaliksaren immobilize nanopartikülden kolayca ayrıldı ve nötral pH' a kadar doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve

evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, hekzan/EtOAc (5:1)) ile ayrılarak **Tablo 4.7'** de verilen verimlerde izole edildi. FTIR (ATR): Bkz **Şekil 4.94**. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 2.24 (s, 3H, Ar-CH_3), 3.78 (s, 6H, O-CH_3), 5.29 (s, 1H, -CH), 5.71 (d, 1H, J= 3.2 Hz, ArH (furan)), 5.86 (dd, 1H, J_1= 0.8 Hz, J_2= 2.0 Hz, ArH (furan)), 6.83 (d, 4H, J= 8.8 Hz, ArH), 7.08 (d, 4H, J= 8.8 Hz, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 13.69 (-CH_3, furan), 49.25 (-CH), 55.23 (O-CH_3), 105.84 (ArC, furan), 108.74 (ArC, furan), 113.69 (ArC), 129.61 (ArC), 132.25 (ArC), 151.35 (ArC, furan), 155.50 (ArC, furan), 158.16 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{20}H_{20}O_3$ (%): C, 77.90; H, 6.54. Bulunan (%); C, 77.84; H, 6.62.

3.3.1.2. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (47) (Shirakawa 2007)



4,4'-Dimetoksi benzhidrol **1-Metil indol** **(47)**

Şekil. 3.47. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)

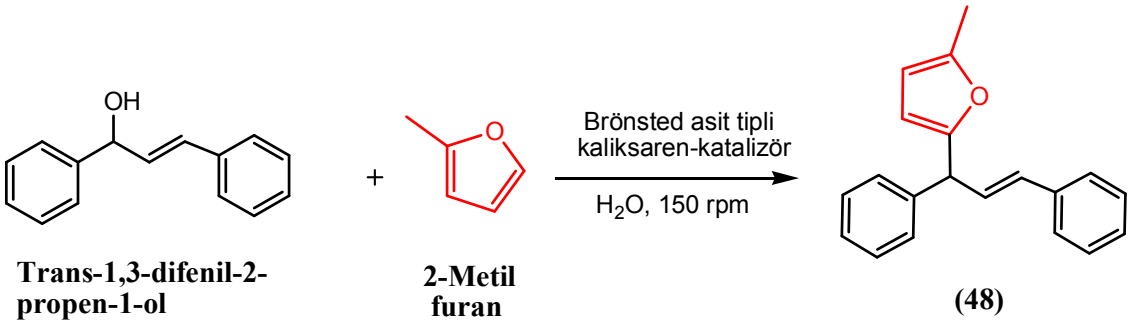
Metot 1.

% 5 mol Brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörün **Tablo 4.4'** de verilen H_2O'daki karışımına sırasıyla 0.022 g (0.09 mmol) 4,4'-dimetoksibenzhidrol ve 11.3 µL (0.09 mmol) 1-metilindol ilave edildi. 50 ^{o}C de **Tablo 4.4'** de verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra santrifüj ile sulu faz ayrıldı. Sulu fazdaki brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörü bir sonraki kataliz çalışmasında kullanılmak üzere izole edildi. Kalan EtOAc ile çözüldü ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, petrol eter/EtOAc (98:2)) ile ayrılarak **Tablo 4.4'** de verilen verimlerde izole edildi.

Metot 2.

Tablo 4.8' de verilen miktarda alınan kaliksaren immobilize nanopartikül katalizörün **Tablo 4.8'** de verilen miktardaki H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.022 g (0.09 mmol) 4,4'-dimetoksibenzhidrol ve 11.3 µL (0.09 mmol) 1-metilindol ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.8'** de verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra manyetik ayırma (dekantasyon) ile sulu faz ayrıldı. EtOAc ilave edilerek ürün Brönsted tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize nanopartikül katalizöründen manyetik ayırma ile ayrıldı ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, petrol eter/EtOAc (98:2)) ile ayrılarak **Tablo 4.8'** de verilen verimlerde izole edildi. FTIR (ATR): Bkz **Şekil 4.95**. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.70 (s, 3H, N-CH_3), 3.79 (s, 6H, O-CH_3), 5.57 (s, 1H, -CH), 6.40 (s, 1H, C=CH), 6.82 (d, 4H, J= 8.8 Hz, ArH), 6.98 (t, 1H, J= 8.0, ArH), 7.14 (d, 4H, J= 8.4 Hz, ArH), 7.17-7.24 (m, 2H, ArH), 7.29 (d t, 1H, J_1= 8.0 Hz, J_2= 1.2 Hz, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 32.73 (N-CH_3), 47.07 (-CH), 55.26 (O-CH_3), 109.10 (ArC), 113.57 (ArC), 118.74 (ArC), 120.10 (ArC), 121.56 (ArC), 127.30 (ArC), 128.65 (ArC), 129.82 (ArC), 132.27 (ArC), 136.66 (ArC), 137.44 (ArC), 157.84 (ArC-O). Anal. Hesapl. $C_{24}H_{23}NO_2$ (%): C, 80.64; H, 6.49; N, 3.92. Bulunan (%); C, 80.49; H, 6.34; N, 4.02.

3.3.1.3. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (48) (Liu 2008)



Trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol + **2-Metil furan** → **(48)**

Şekil. 3.48. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (**48**)

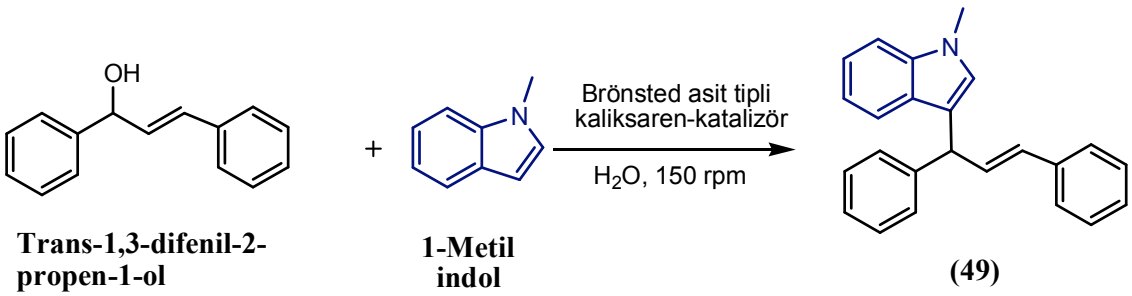
Metot 1.

% 5 mol Brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörün **Tablo 4.5'** de verilen miktardaki H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.019 g (0.09 mmol) trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol ve 16.3 µL (0.18 mmol) 2-metilfuran ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.5'** de verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra santrifüj ile sulu faz ayrıldı. Sulu fazdaki brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörü bir sonraki kataliz çalışmasında kullanılmak üzere izole edildi. Kalan Et_2O ile çözüldü ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, petrol eter/EtOAc (12:1)) ile ayrılarak **Tablo 4.5'** de verilen verimlerde izole edildi.

Metot 2.

Tablo 4.9' da verilen miktarda alınan Brönsted tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize nanopartikül katalizörü **Tablo 4.9'** da verilen miktarda H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.019 g (0.09 mmol) trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol ve 16.3 µL (0.18 mmol) 2-metilfuran ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.9'** da verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra manyetik ayırma (dekantasyon) ile sulu faz ayrıldı. Et_2O ilave edilerek ürün Brönsted tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize nanopartikül katalizöründen manyetik ayırma ile ayrıldı ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, petrol eter/EtOAc (12:1)) ile ayrılarak **Tablo 4.9'** da verilen verimlerde sarı renkli viskoz haldeki ürün izole edildi. FTIR (ATR): Bkz **Şekil 4.96**. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 2.26 (s, 3H, -CH_3), 4.84 (d, 1H, *J*= 7.6 Hz, -CH), 5.89-5.90 (m, 1H, ArH (furan)), 5.96 (d, 1H, *J*= 3.2 Hz, ArH (furan)), 6.39 (d, 1H, *J*= 16 Hz, ArCH=C), 6.56 (dd, 1H, J_1= 7.2 Hz, J_2= 15.8 Hz, C=CH), 7.19-7.38 (m, 10H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 13.64 (-CH_3), 48.42 (-CH), 105.98 (ArC), 107.45 (ArC), 126.37, 126.63, 127.07, 127.67, 128.26, 128.53, 130.13, 131.56, 137.15, 141.42, 151.43, 154.22. Anal. Hesapl. $C_{20}H_{18}O$ (%): C, 87.56; H, 6.61. Bulunan (%); C, 87.47; H, 6.74.

3.3.1.4. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (49) (Westermaier 2006)



Trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol + **1-Metil indol** → **(49)**

Şekil. 3.49. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)

Metot 1.

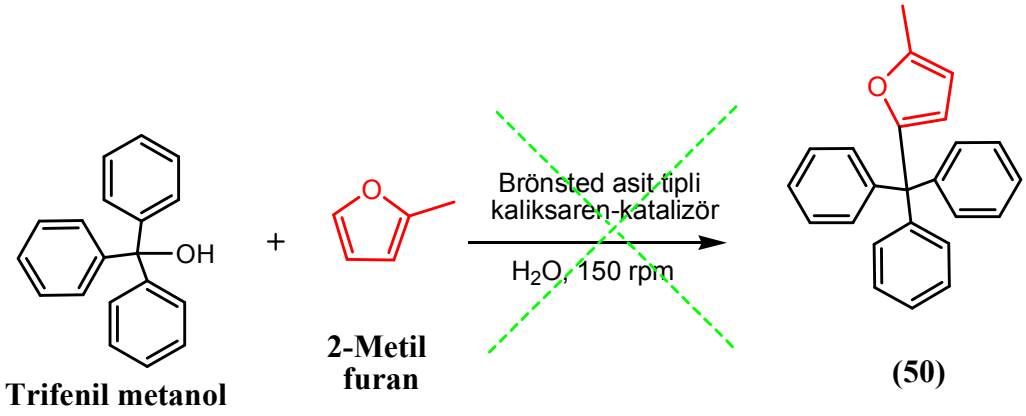
% 5 mol Brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörün **Tablo 4.6'** da verilen H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.019 g (0.09 mmol) trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol ve 11.3 µL (0.09 mmol) 1-metilindol ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.6'** da verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra santrifüj ile sulu faz ayrıldı. Sulu fazdaki brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörü bir sonraki kataliz çalışmasında kullanılmak üzere izole edildi. Kalan EtOAc ile çözüldü ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, petrol eter/EtOAc (12:1)) ile ayrılarak **Tablo 4.6'** da verilen verimlerde izole edildi.

Metot 2.

Tablo 4.10' da verilen miktarda alınan Brönsted tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize nanopartikül katalizörü **Tablo 4.10'** da verilen miktarda H_2O ile karıştırıldı. Sonra, sırasıyla 0.019 g (0.09 mmol) trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol ve 11.3 µL (0.09 mmol) 1-metilindol bu karışıma ilave edildi. 50 ^oC de **Tablo 4.10'** da verilen sürelerde 150 rpm hızla karıştırıldıktan sonra manyetik ayırma (dekantasyon) ile sulu faz ayrıldı. EtOAc ilave edilerek ürün Brönsted tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize nanopartikül katalizöründe manyetik ayırma yöntemi ile ayrıldı ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi (SiO_2, petrol eter/EtOAc (12:1)) ile ayrılarak **Tablo 4.10'** da verilen verimlerde beyaz renkli viskoz haldeki ürün izole edildi. FTIR (ATR): Bkz **Şekil 4.97**. ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.75 (s, 3H, -CH_3), 5.12 (d, 1H, J= 7.2 Hz, -CH), 6.45

(d, 1H, *J*= 15.6 Hz, Ar-CH=C-), 6.70-6.76 (m, 2H, -CH=C- ve N-CH=C-), 7.18-7.44 (m, 14H, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 32.75 ($-CH_3$), 48.20 (-CH), 100.88, 109.23, 117.04, 118.90, 119.97, 121.65, 126.34, 127.17, 127.26, 127.42, 128.51, 130.42, 132.71, 137.39, 137.51, 143.55. Anal. Hesapl. $C_{24}H_{21}N$ (%): C, 89.12; H, 6.54; N, 4.33. Bulunan (%); C, 88.99; H, 6.58; N, 4.45.

3.3.1.5. 2-Metil-5-(trifenilmetan-1-il)furan (50)

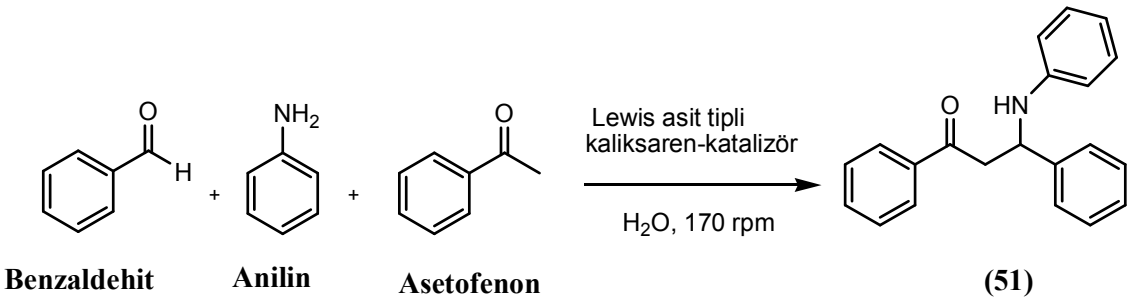


Şekil. 3.50. 2-Metil-5-(trifenilmetan-1-il)furan (**50**)

% 5 mol Brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörün 2 mL H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.047 g (0.18 mmol) trifenilmetanol ve 32.5 µL (0.36 mmol) 2-metilfuran ilave edildi. 50 ^oC de 15 saat 200 rpm hızla karıştırıldıktan sonra santrifüj ile sulu faz ayrıldı. Sulu fazdaki brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörü bir sonraki kataliz çalışmasında kullanılmak üzere izole edildi. Kalan Et_2O ile çözüldü ve doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ile nötral pH' a kadar yıkandı. Organik faz daha sonra $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı TLC (CH_2Cl_2) ile kontrol edilerek tek ürün olduğu anlaşıldı. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) sonuçlarına göre bu ürün çıkış bileşiği olan trifenilmetanol' ün kendisiydi. Sonuç olarak brönsted asit tipli kaliksaren-katalizörleri bu reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamada başarılı olmadı.

3.3.2. Mannich tipi tepkimelerde katalizör olarak kullanılması

3.3.2.1. 1,3-Difenil-3-(fenilamin)-1-propanon (51) (Shen 2008)



Şekil. 3.51. 1,3-Difenil-3-(fenilamin)-1-propanon (**51**)

Metot-1

Tablo 4.11-4.12' de verilen miktarlarda alınan Lewis asit tipli kaliksaren katalizörünün **Tablo 4.11-4.12'** de belirtilen miktarlardaki H_2O' daki karışımına sırasıyla NaOH, aldehit, anilin ve asetofenon ilave edildi. Reaksiyon karışımı **Tablo 4.11-4.12'** de belirtilen sürelerde karıştırıldı. Daha sonra oluşan kolloidal haldeki ürün kolayca sulu fazdan ayrılarak sulu fazdaki Lewis asit tipli kaliksaren katalizör bir sonraki kataliz tepkimesinde kullanılmak üzere saklandı. Kolloidal haldeki ürün deiyonize su ile nötral pH' a kadar yıkandı ve etüvde kurutuldu. Ham ürün iki farklı yoldan saflaştırıldı. Bunlardan ilki EtOH ile tekrar kristallendirerek, bir diğeri ise kolon kromatografisi (SiO_2, EtOAc/hekzan, 1/2).

Metot-2

Tablo 4.13' de verilen miktarlarda alınan Lewis tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize manyetik nanopartikül **Tablo 4.13'** de belirtilen miktarlardaki H_2O' daki karışımına sırasıyla 0.51 mL (5 mmol) benzaldehit, 0.46 mL (5 mmol) anilin ve 1.17 mL (10 mmol) asetofenon ilave edildi. Reaksiyon karışımı **Tablo 4.13'** de belirtilen sürelerde karıştırıldı. Daha sonra manyetik dekantasyon yöntemi ile organik faz alınarak ürün katalizörden kolayca ayrıldı. Organik faz üzerine 10 mL deiyonize su eklendi ve CH_2Cl_2 (2 x 8 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen fazlar nötral pH' a kadar su ile yıkandı, $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2,

EtOAc/hekzan, 1/2). E.n., 171-172 ^{o}C. ^{1}H-NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ 3.27 (dd, 1H, *J*= 4.8, 12.4 Hz, -CH_2-), 3.62 (dd, 1H, *J*= 9.2, 8.0 Hz, -CH_2-) 4.95-5.00 (m, 1H, -CH-), 6.22 (d, 1H, *J*= 7.6 Hz, Ar-NH-), 6.42-6.49 (m, 3H, ArH), 6.95 (t, 2H, *J*= 8.4 Hz, ArH), 7.16 (t, 1H, *J*= 7.6 Hz, ArH), 7.27 (t, 2H, *J*= 7.6 Hz, ArH), 7.44 (d, 2H, *J*= 7.2 Hz, ArH), 7.50 (t, 2H, *J*= 8.0 Hz, ArH), 7.62 (t, 1H, *J*= 7.6 Hz, ArH), 7.95 (d, 2H, *J*= 6.8 Hz, ArH). ^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 46.23 (-*C*H), 54.92 (-*C*H_2), 113.96 (Ar*C*), 117.95 (Ar*C*), 126.41 (Ar*C*), 127.40 (Ar*C*), 128.21 (Ar*C*), 128.71 (Ar*C*), 128.83 (Ar*C*), 129.12 (Ar*C*), 133.47 (Ar*C*), 136.58 (Ar*C*), 142.77 (Ar*C*), 146.72 (N-*C*Ar), 198.24 (*C*=O). Anal. Hesapl. $C_{21}H_{19}NO$ (%): C, 83.69; H, 6.35; N, 4.65. Bulunan (%); C, 83.59; H, 6.48; N, 4.51.

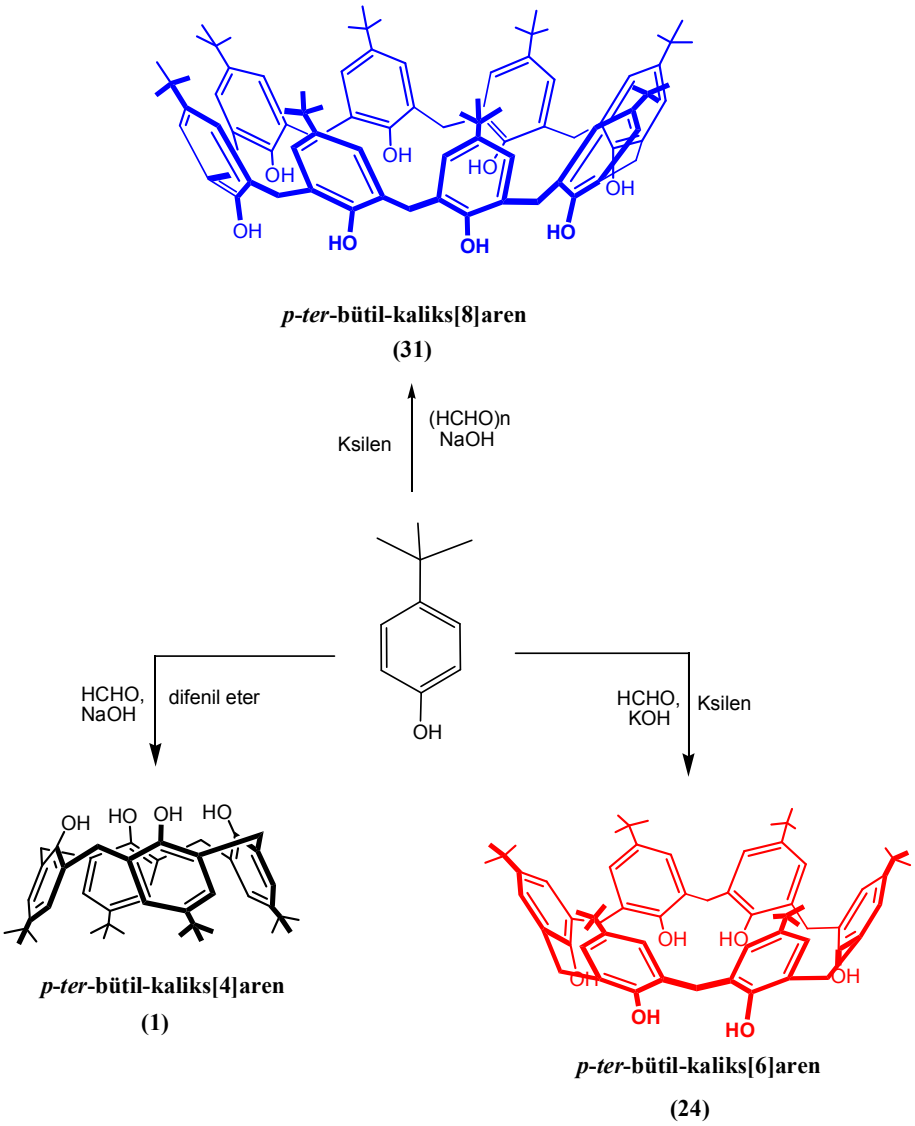
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amacı suda çözünebilen Brönsted veya Lewis-tipi kaliks[n]aren türevleri sentezlemek. Suda çözünebilen bu asidik özellikli kaliksaren bileşiklerinden uygun fonksiyonel grup bulunduranlar silika ile modifiye olmuş Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu da bu tezin temel amaçları arasındadır. Bunlara ilaveten, hem sentezlenen farklı fonksiyonlu suda çözünebilen kaliksaren türevlerinin hem de onların manyetik özellikteki bileşiklerinin bazı aromatik bileşiklerin alkoller ile alkillenmesinde veya Mannich-tipi reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hedeflenmiştir.

4.1. Kaliks[n]aren türevlerinin sentezi

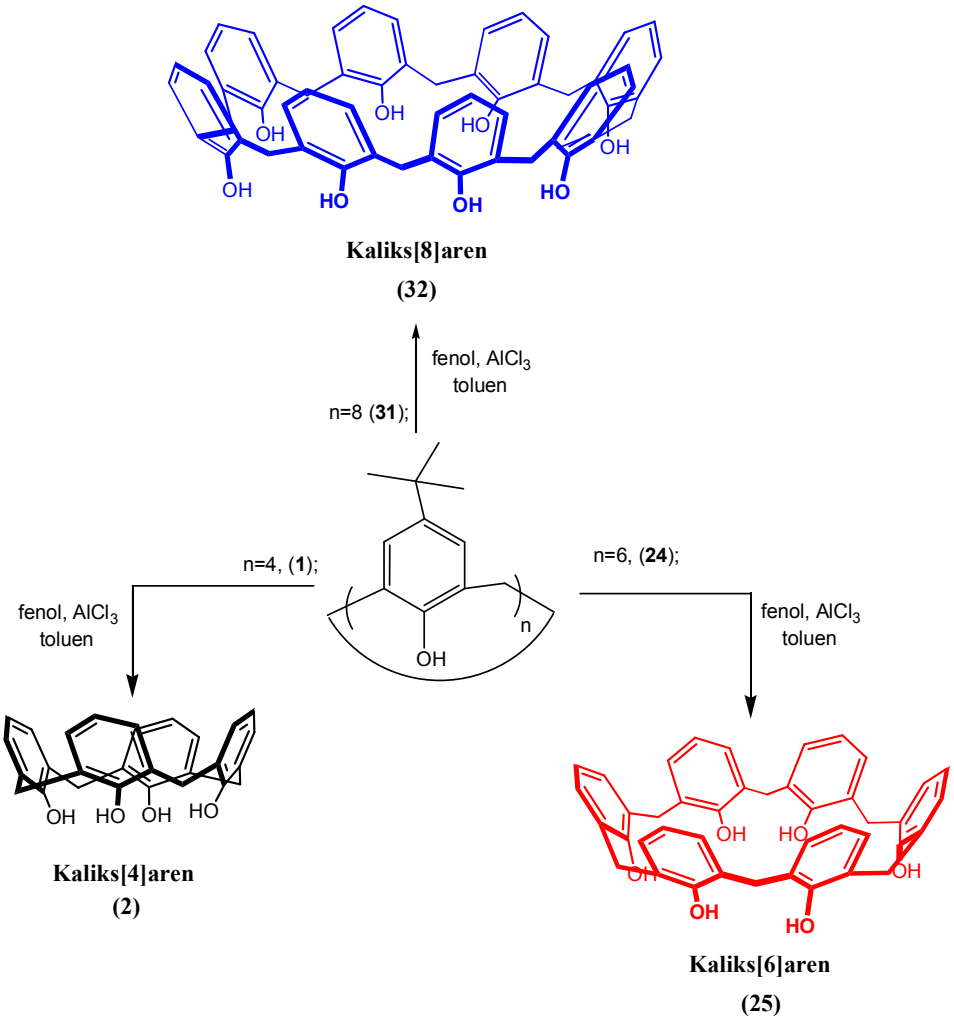
4.1.1. Brönsted-tipi asidik kaliks[n]aren türevlerinin sentezi

Brönsted asitleri sulu çözeltide proton veren bileşikler olarak bilinir. Kaliksaren bileşiklerine böyle bir asidik karakter kazandırmak için bu bileşikleri ya fenolik-O veya fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden sülfonik asit gruplarıyla fonksiyonlandırmak yeterli olabilir. Bunun için *p-ter*-bütilkaliks[n]arenler (**1**, **24**, **31**) çıkış bileşiği olarak fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonla literatüre göre sentezlendi (Gutsche 1990) (Bkz **Şekil 4.1**). Sentezlenen bu kaliksaren türevlerinden halkalı tetramer yani *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**)'in ^{1}H-NMR spektrumunda 3.45 ppm (4H) bir "dublet" ve 4.25 ppm' de bir "dublet" piklerin görülmesiyle bu bileşiğin koni konformasyonunda (u,u,u,u) olduğu anlaşılır.



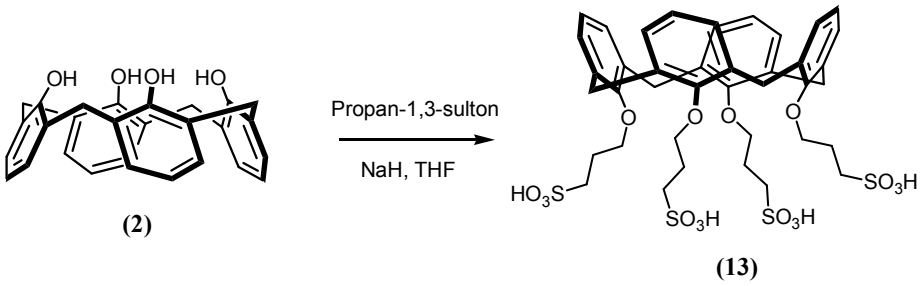
Şekil 4.1. 5,11,17,23-Tetrakis-(*ter*-bütil)-25,26,27,28-tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (**1**); 5,11,17,23,29,35-hekzakis-(*ter*-bütil)-37,38,39,40,41,42-hekzakis (hidroksi)kaliks[6]aren (**24**); 5,11,17,23,29,35,41,47-oktakis(*ter*-bütil)-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (**31**)

Halkalı tetramer (*p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**)), halkalı hekzamer (*p-ter*-bütilkaliks[6]aren (**24**)) ve halkalı oktamer (*p-ter*-bütilkaliks[8]aren (**31**)) bileşikleri literatüre göre toluen ortamında fenol/$AlCl_3$ ile etkileştirilerek dealkilasyon işlemi gerçekleştirildi (Gutsche 1990) (Bkz **Şekil 4.2**). Sentezlenen kaliks[4]aren (**2**), kaliks[6]aren (**25**) ve kaliks[8]aren (**32**) bileşiklerinin yapısı ^{1}H-NMR spektrumunda *ter*-bütil gruplarına ait piklerin kaybolmasının yanı sıra fenolik birimlerin para pozisyonuna ait bir triplet pikin oluşması ile anlaşıldı.



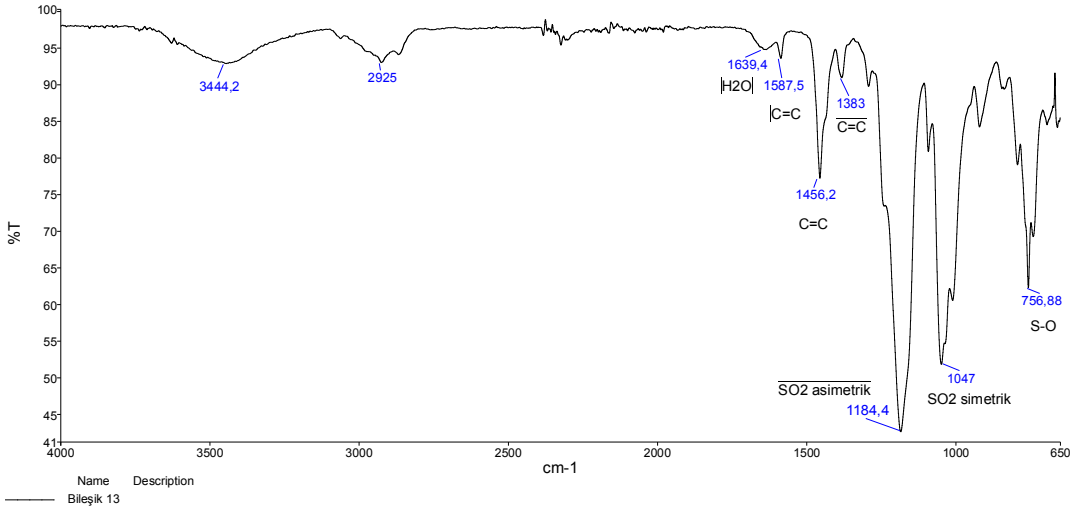
Şekil 4.2. 25,26,27,28-Tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (**2**); 37,38,39,40,41,42-hekzakis (hidroksi)kaliks[6]aren (**25**); 49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (**32**)

Daha sonra 25,26,27,28-tetrakis(hidroksi)kaliks[4]aren (**2**) literatüre göre fenolik-O üzerinden NaH varlığında propan-1,3-sulton ile etkileştirilerek % 82.2 verimle suda çözünebilen bir Brönsted asit tipi kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**) sentezlendi (Shinkai 1989). Bu bileşiğin (**13**) ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında 2.21 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "pentet" (8H), 2.97 ppm de -C*H*$_2$-S grubuna ait bir "triplet" (8H) ve 3.99 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "triplet" (8H) pikin spektrumda yer alması bileşiğin yapısını onaylamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda 25.06 ppm de -*C*H$_2$- grubundaki karbon, 48.35 ppm de -*C*H$_2$-S grubundaki karbon ve 73.17 ppm de O-*C*H$_2$- grubundaki karbon atomlarına ait pikler yer almaktadır.



(2) **(13)**

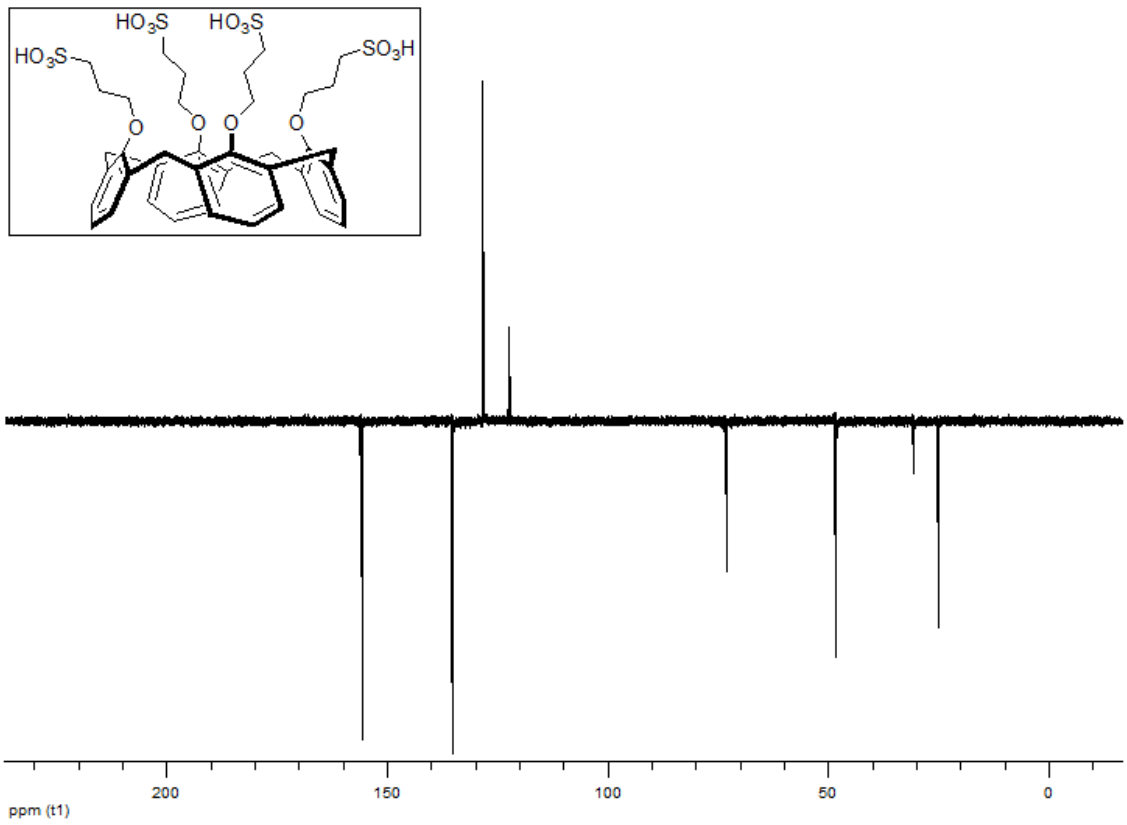
Şekil 4.3. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**)'ün sentezi



Şekil 4.4. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**)'in FTIR (ATR) spektrumu

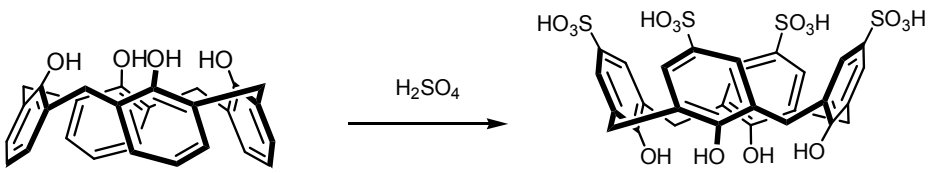
Bileşik **13'** ün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarını dektekleyici bir yöntem olan FT-IR tekniği kullanılarak bileşiğin yapısı aydınlatıldı. FTIR (ATR) spektrumuna bakıldığında 1184 cm^{-1} de SO_2 asimetrik, 1047 cm^{-1} de SO_2 simetrik ve 757 cm^{-1} de ise S-O gruplarına ait titreşim bantlarının görülmesine ait tüm bu veriler bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

Bileşik **13'** ün ^{13}C-APT spektrumuna bakarak bileşiğin yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir. **Şekil 4.5** de görüldüğü gibi *C*H grubuna ait 2 adet sinyalin pozitif bölgede, *C*H_2 ve kuvaterner karbona ait 6 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



Şekil 4.5. Bileşik **13'** ün ^{13}C-APT spektrumu

Kaliksarenlerin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden -SO_3H gruplarıyla fonksiyonlandırılarak da suda çözünebilen Brönsted tipi asidik bileşikler elde edilebilmektedir. Bu bağlamda, kaliks[4]aren (**2**), kaliks[6]aren (**25**) veya kaliks[8]aren (**32**) bileşiği konsantre H_2SO_4 ile etkileştirilerek sırasıyla kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**), kaliks[6]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**) veya kaliks[8]aren-*p*-oktasülfonik asit (**33**) sentezlendi (Shinkai 1987).

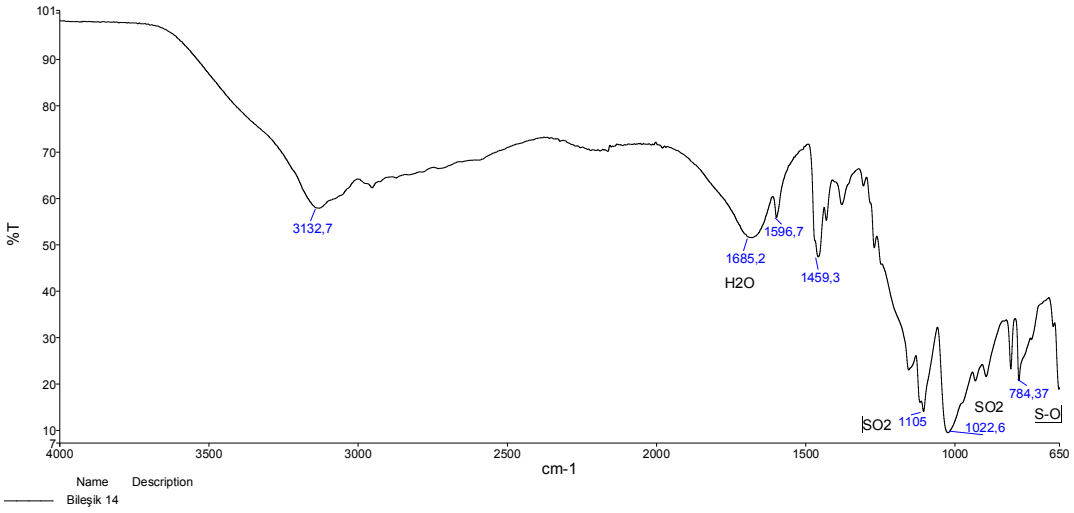


(2) **(14)**

Şekil 4.6. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in sentezi

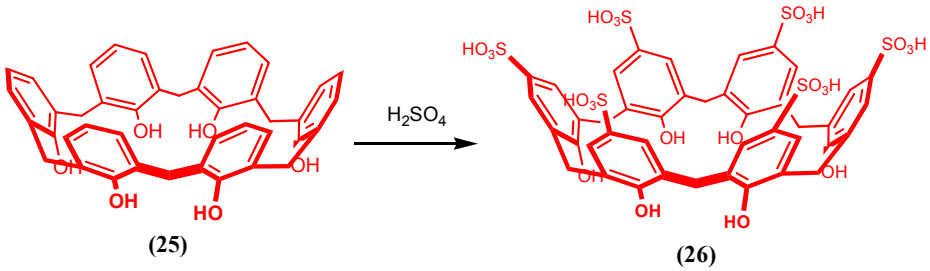
Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in FTIR (ATR) spektrumunda SO_2 asimetrik gerilmesi (1151 ve 11058 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1023 cm^{-1}) ve S-O

gerilmesi (784 cm^{-1}) titreşim bantlarına ait sinyallerin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır (bkz **Şekil. 4.7**). Ayrıca ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları da bileşiğin yapısının doğru olduğunu desteklemektedir. ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında 31.96 ppm de Ar-CH_2-Ar grubundaki karbon atomuna ait karekteristik pikin görülmesi sonucu bu bileşiğin yapısı hakkında gerekli bilgiyi sunmaktadır.

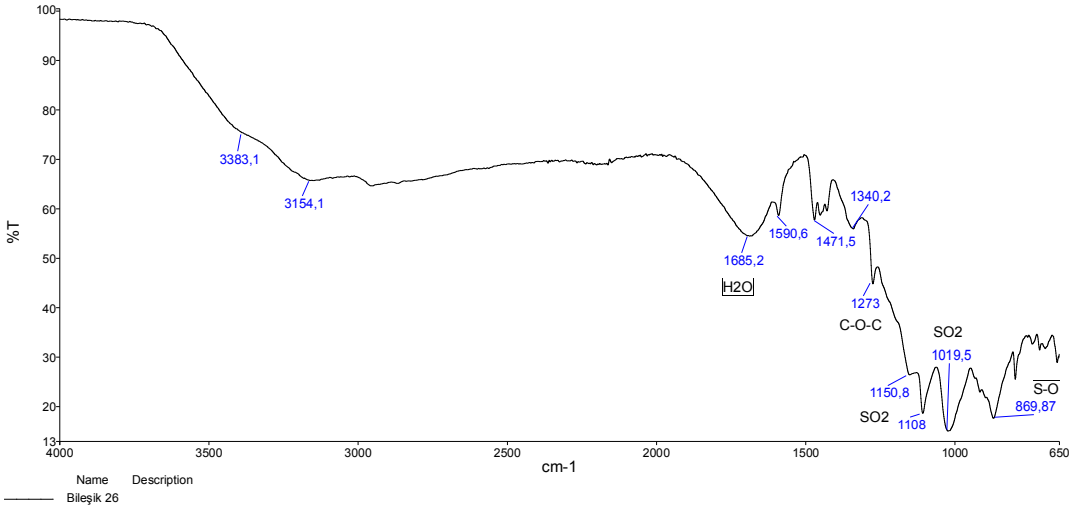


Şekil 4.7. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in FTIR (ATR) spektrumu

Kaliks[6]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**)' in FTIR (ATR) spektrumunda SO_2 asimetrik gerilmesi (1151 ve 1108 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1020 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (870 cm^{-1}) titreşim bantlarına ait sinyallerin görülmesi ile bu bileşiğin yapısı aydınlatıldı (bkz **Şekil. 4.9**). Ayrıca ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları da bileşiğin yapısının doğru olduğunu desteklemektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda 32.63 ppm de Ar-CH_2-Ar grubundaki karbon atomuna ait karekteristik pikin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır

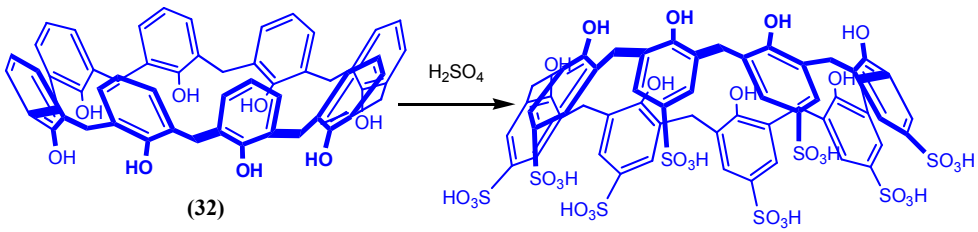


Şekil 4.8. Kaliks[6]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**)' in sentezi

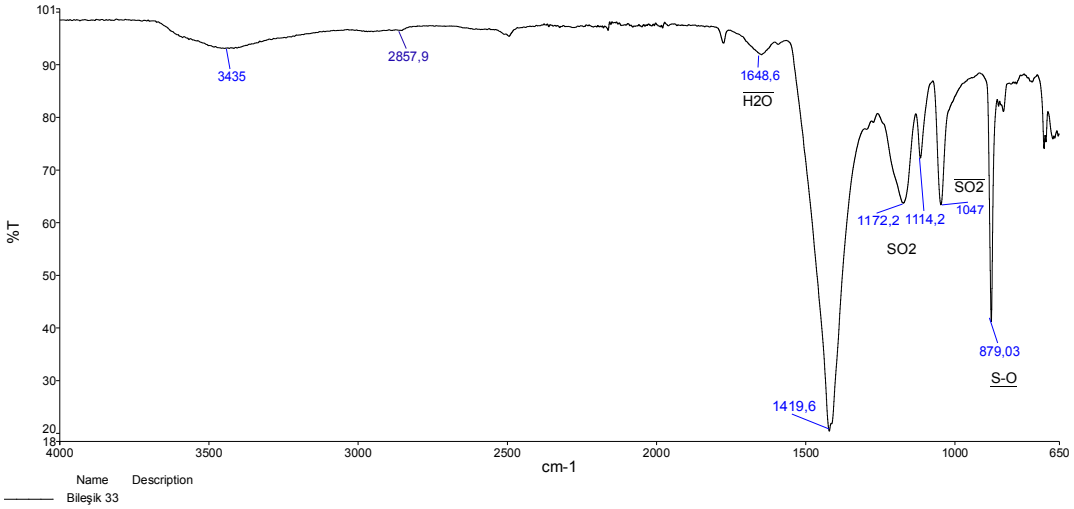


Şekil 4.9. Kaliks[6]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**)' in FTIR (ATR) spektrumu

FTIR (ATR) spektrumunda kaliks[8]aren-*p*-oktasülfonik asit (**33**)' e ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1172 ve 1114 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1047 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (879 cm^{-1}) titreşim bantları yer almaktadır (bkz **Şekil. 4.11**). Ayrıca ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları da bileşiğin yapısının doğru olduğunu desteklemektedir. ^{13}C-NMR spektrumunda 32.35 ppm de Ar-CH_2-Ar grubundaki karbon atomuna ait karekteristik pikin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

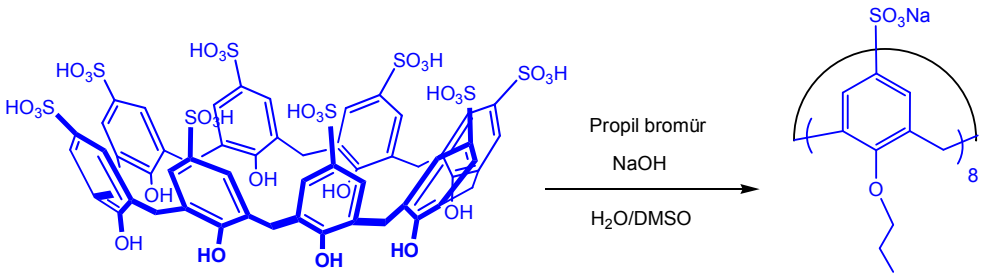


Şekil 4.10. Kaliks[8]aren-*p*-oktasülfonik asit (**33**)' in sentezi



Şekil 4.11. Kaliks[8]aren-*p*-oktasülfonik asit (**33**)' in FTIR (ATR) spektrumu

Sentezlenen *p*-sülfonatokaliks[n]aren bileşiği (**14**, **26** veya **33**) deneysel kısımda antatılan miktarda NaOH alınarak H_2O/DMSO karışımı içinde propil bromür ile etkileştirilerek sırasıyla 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**), 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**), 5,11,17,23,29,35-hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**) veya 5,11,17,23,29,35,41,47-oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**) ilk kez bu tez çalışması ile sentezlendi.

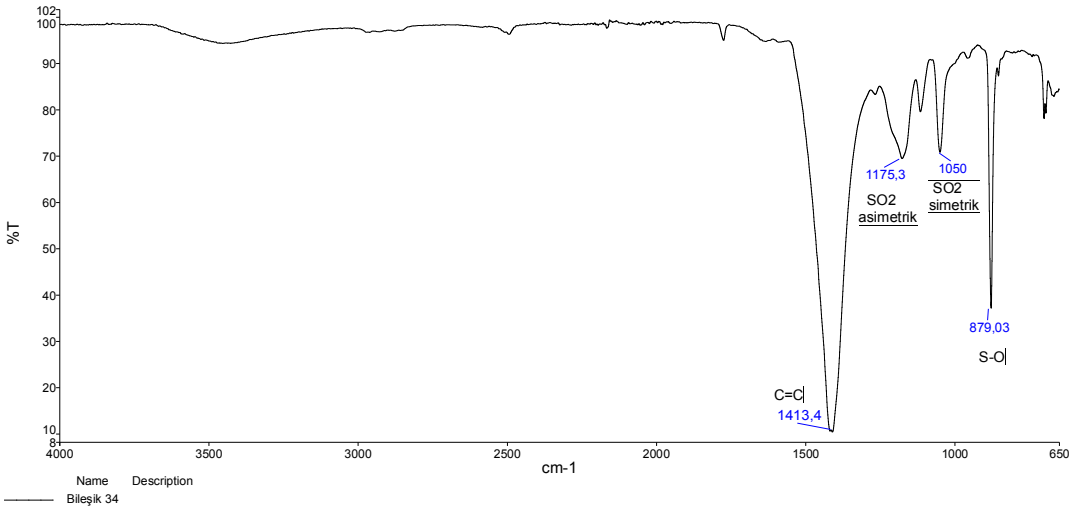


(33) **(34)**

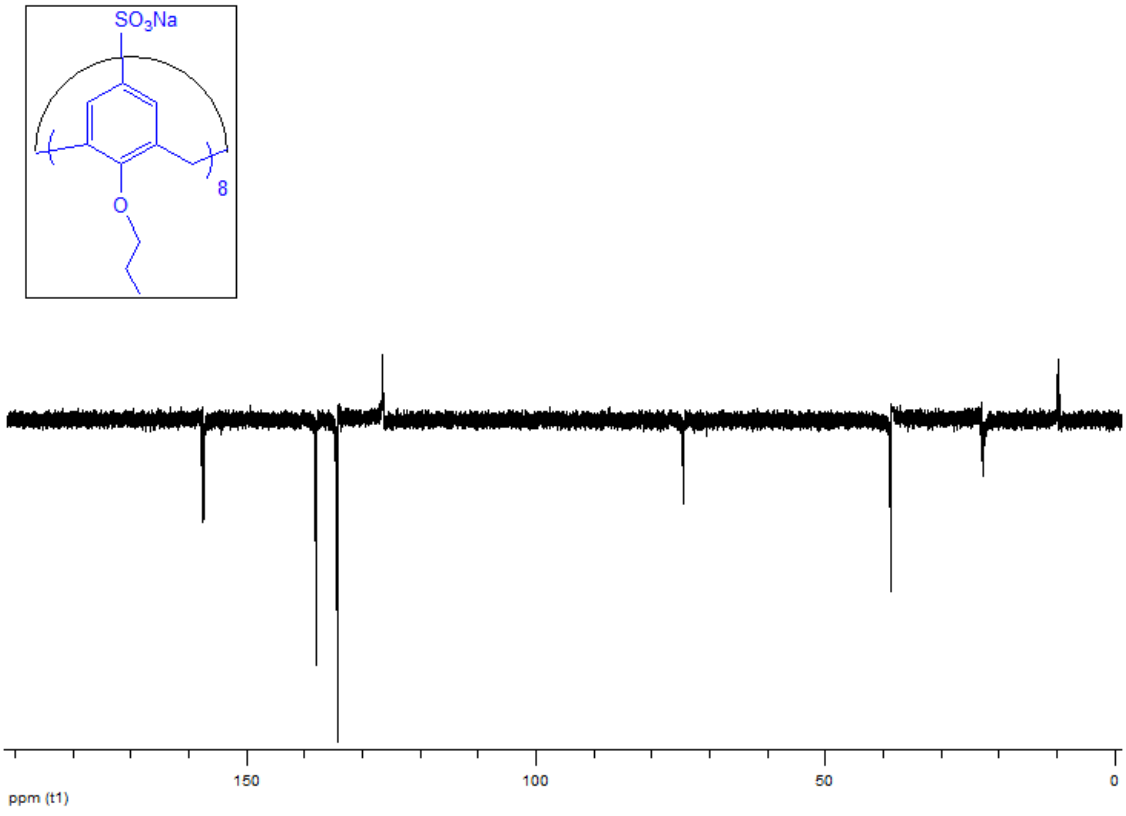
Şekil 4.12. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)' in sentezi

FTIR (ATR) spektrumunda 5,11,17,23,29,35,41,47-oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)' e ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1175 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1050 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (879 cm^{-1}) titreşim bantları görülmekte (bkz **Şekil. 4.13**). Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 0.42-0.87 ppm de -C*H*$_3$ grubuna ait 24H, 1.73 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait 16H ve 3.65-3.93 ppm de

32H (Ar-CH_2-Ar ve O-CH_2-) piklerin görülmesi ile yapısı anlaşıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 9.89 ppm de -CH_3, 22.76 ppm de -CH_2- ve 74.74 ppm de O-CH_2-gruplarına ait pikler yer almaktadır.

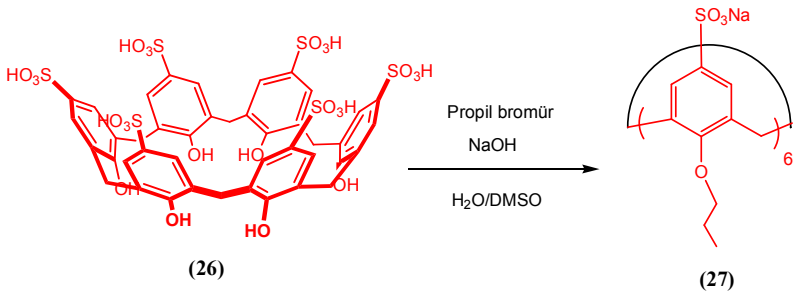


Şekil 4.13. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)' in FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 4.14. Bileşik **34**' in ^{13}C-APT spektrumu

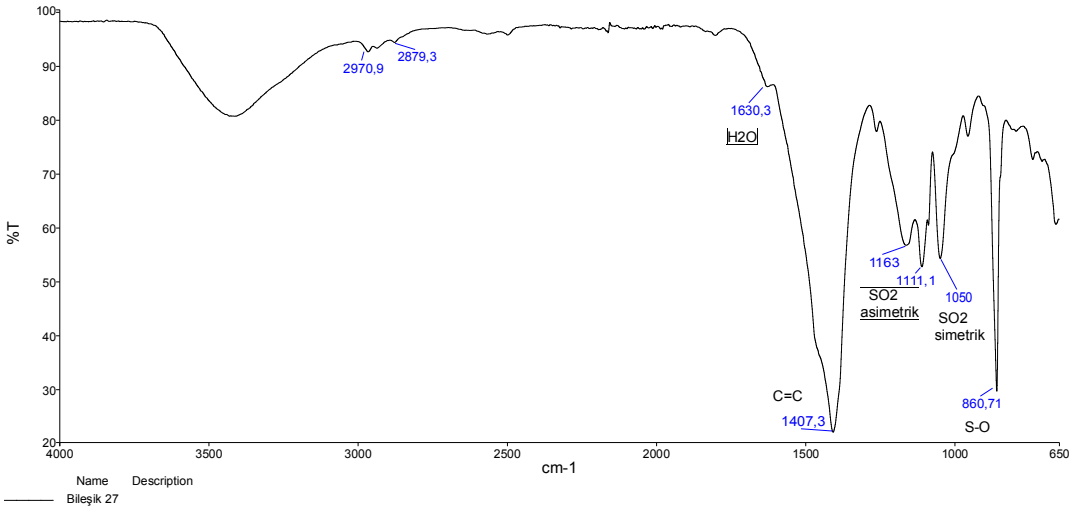
Bileşik **34'** in ^{13}C-APT spektrumuna bakıldığında (**Şekil 4.14**), *C*H ve *C*H$_3$ gruplarına ait 2 adet sinyalin pozitif bölgede, *C*H$_2$ ve kuvaterner karbona ait 6 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



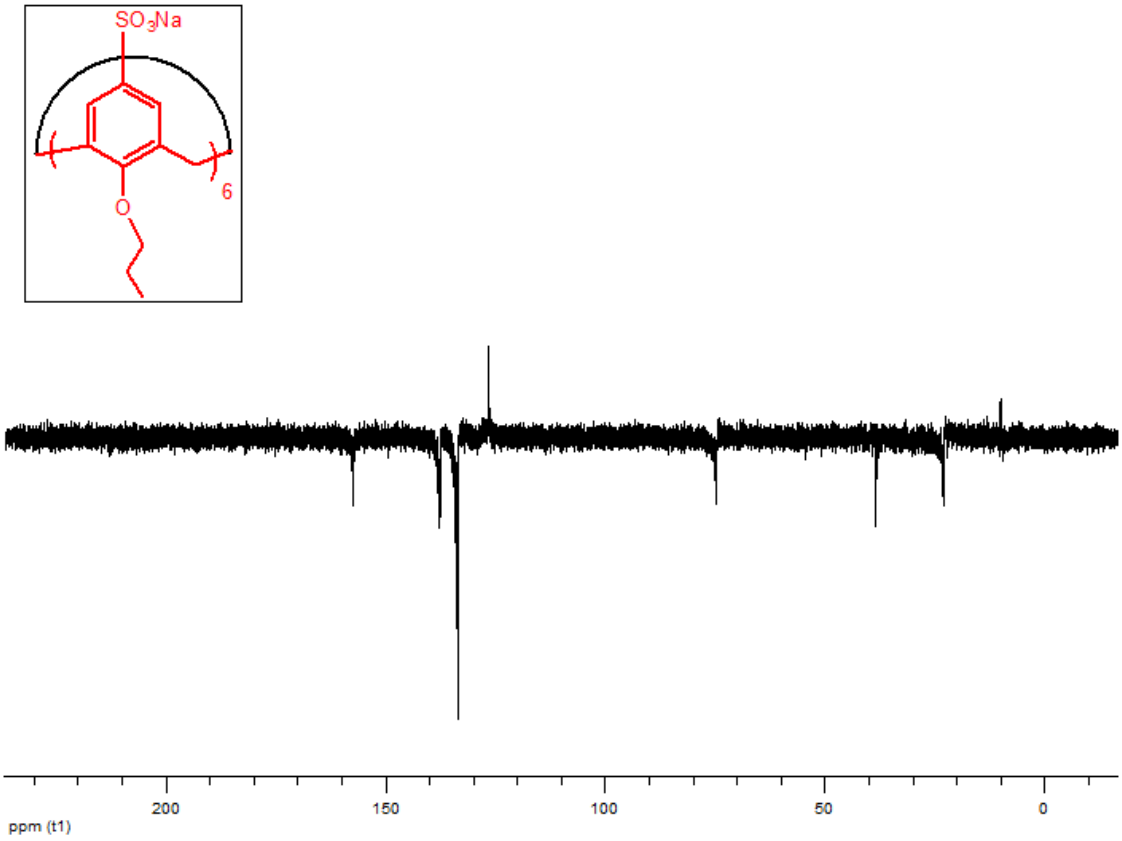
(26) **(27)**

Şekil 4.15. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)' in sentezi

FTIR (ATR) spektrumunda 5,11,17,23,29,35-hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)' e ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1163 ve 1111 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1050 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (861 cm^{-1}) titreşim bantları yer almaktadır (bkz **Şekil. 4.16**). Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 0.88-1.27 ppm de -C*H*$_3$ (18H), 1.62-2.01 ppm de -C*H*$_2$- (12H) ve 4.25-4.61 ppm de O-C*H*$_2$- (12H) gruplarına ait piklerin görülmesi ile yapısı anlaşıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 9.81 ppm de -*C*H$_3$, 21.90-22.70 ppm de -*C*H$_2$- ve 75.53 ppm de O-*C*H$_2$- gruplarına ait pikler görülmektedir.



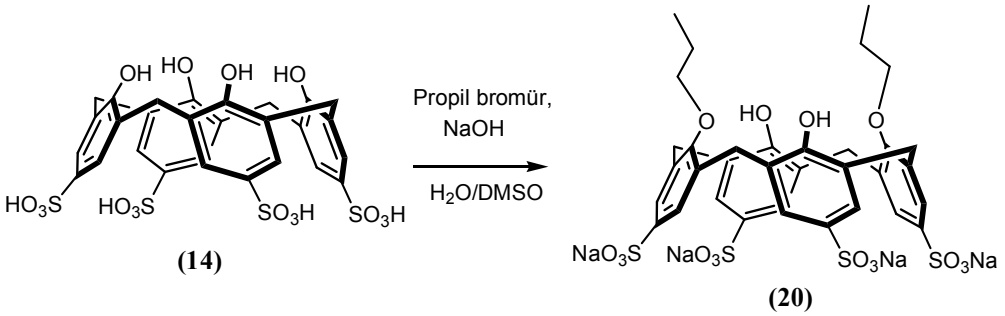
Şekil 4.16. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)' in FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 4.17. Bileşik **27'** in ^{13}C-APT spektrumu

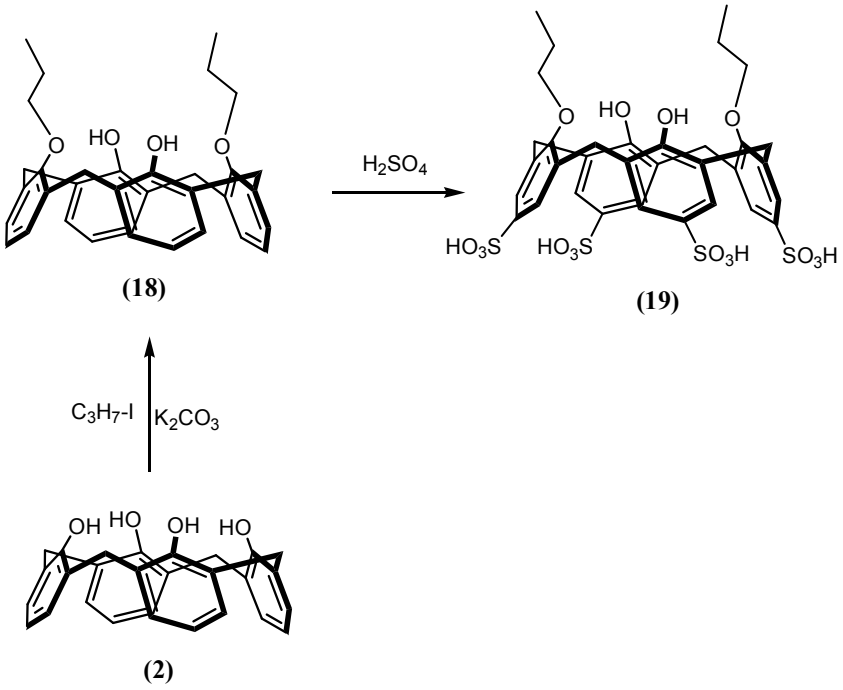
Bileşik **27'** in ^{13}C-APT spektrumuna bakıldığında (**Şekil 4.17**), *C*H ve *C*H$_3$ gruplarına ait 2 adet sinyalin pozitif bölgede, *C*H$_2$ ve kuvaterner karbona ait 6 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.

5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**) ve bunun sodyum tuzu olan 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**)' in sentezi iki yoldan gerçekleştirildi. Bunlardan ilki yukarıda anlatıldığı gibi *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**14**) NaOH varlığında propil bromür ile etkileştirilerek elde edilen suda çözünebilen bileşik **19'** un di-sodyum tuzu olan bileşik **20** ilk kez bu tez çalışması ile sentezlendi.



Şekil 4.18. *Metod I;* 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**)' nin sentezi

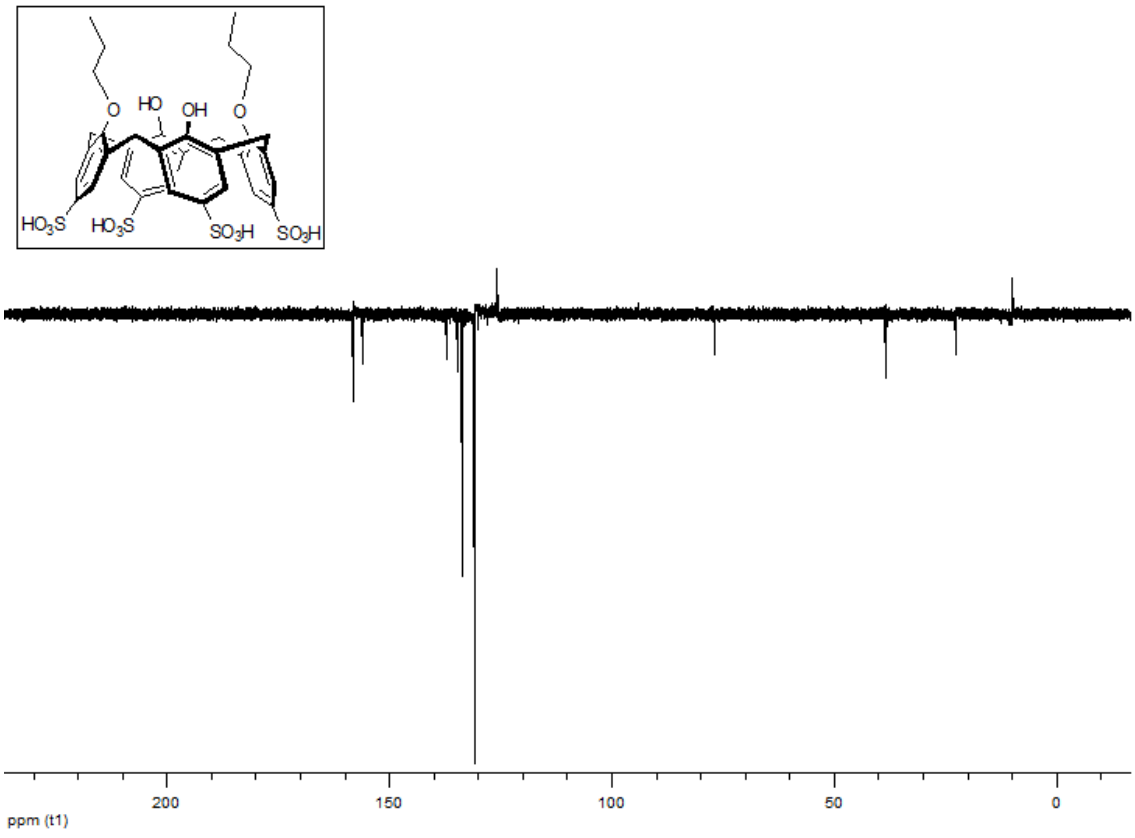
İkinci metotta ise, ilk önce kaliks[4]aren **2** K_2CO_3' ün varlığında propil iyodür ile reaksiyona sokularak 25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**18**) literatüre göre sentezlendi (Wong 2006). Daha sonra bu bileşik konsantre H_2SO_4 ile etkileştirilerek 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**) ilk kez bu çalışmada sentezlendi.



Şekil 4.19. *Metod II;* 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**)' nin sentezi

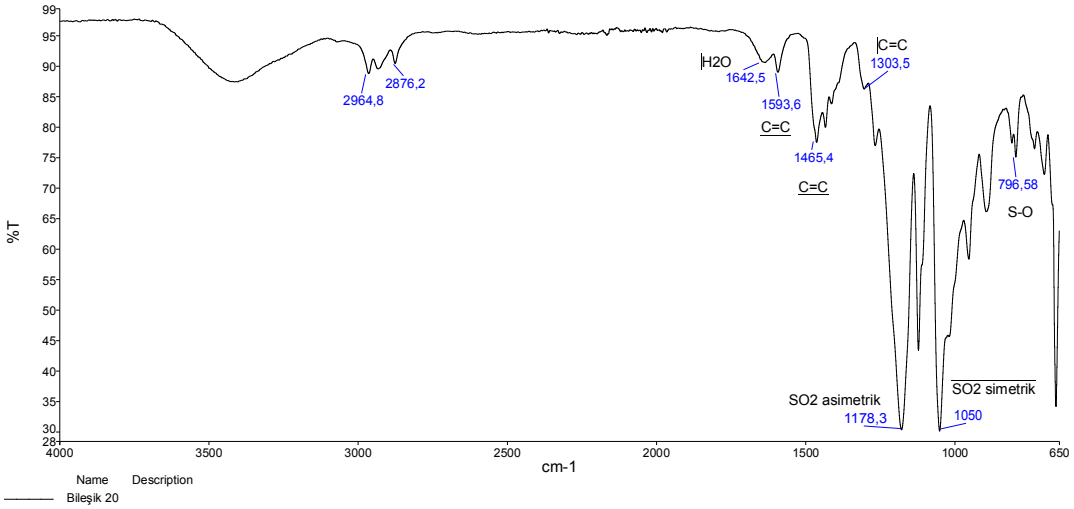
25,27-Bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**18**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 1.32 ppmde -C*H*$_3$ grubuna ait bir "triplet" (6H), 2.08 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "quartet" (12H) ve 3.98 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "triplet" (12H) pikin görülmesi ile bu bileşiğin

yapısı anlaşıldı. FTIR (ATR) spektrumunda 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**) veya bu bileşiğin sodyum tuzu olan bileşik **20'** e ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1178 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1050 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (796 cm^{-1}) titreşim bantları yer almaktadır (bkz **Şekil. 4.21**). Buna ilaveten ^{1}H-NMR spektrumunda 0.86-0.94 ppm de -C*H*$_3$ (6H), 3.41-3.44 ppm de (8H, Ar-C*H*$_2$-Ar ve -C*H*$_2$-) ve 4.83 ppm de O-C*H*$_2$- (4H) gruplarına ait piklerin görülmesi ile yapısı aydınlatıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 10.12 ppm de -*C*H$_3$, 23.06 ppm de -*C*H$_2$- ve 76.96 ppm de O-*C*H$_2$- gruplarına ait pikler görülmektedir.



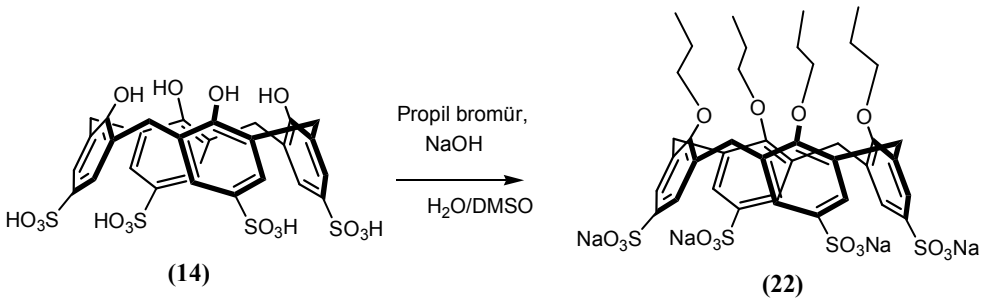
Şekil 4.20. Bileşik **18'** in ^{13}C-APT spektrumu

Bileşik **18'** in ^{13}C-APT spektrumuna bakarak bileşiğin yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir. **Şekil 4.20** de görüldüğü gibi *C*H ve *C*H$_3$ gruplarına ait 2 adet sinyalin pozitif bölgede, *C*H$_2$ ve kuvaterner karbona ait 9 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



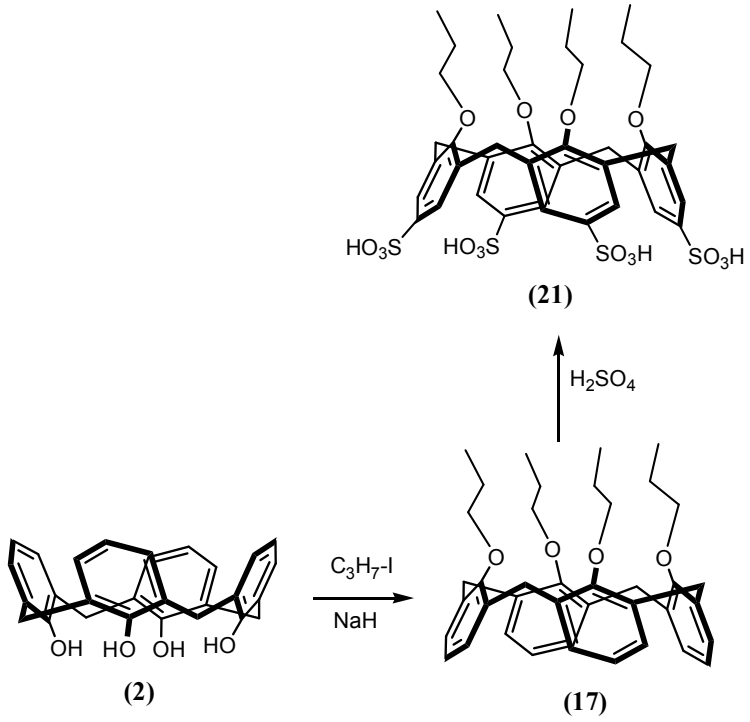
Şekil 4.21. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**)' in FTIR (ATR) spektrumu

5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**) ve onun sodyum tuzu olan 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**22**)' in sentezi iki yoldan gerçekleştirildi. Bunlardan ilki yukarıda anlatıldığı gibi *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**14**) NaOH varlığında propil bromür ile etkileştirilerek elde edilen suda çözünebilen bileşik **21**' in tetrasodyum tuzu olan bileşik **22** ilk kez bu tez çalışması ile sentezlendi.



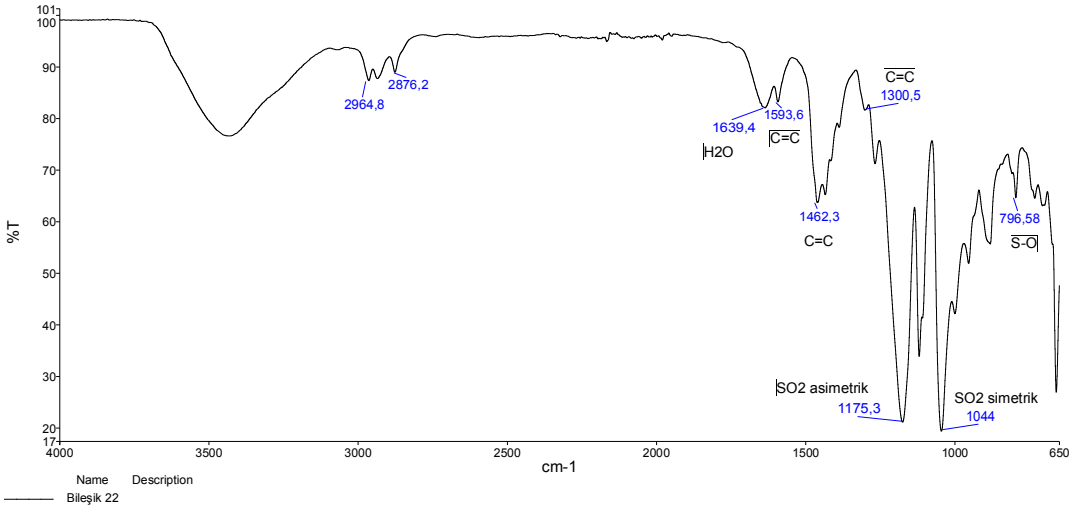
Şekil 4.22. *Metod I;* 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**22**)' nin sentezi

İzlenen ikinci yolda, önce kaliks[4]aren **2** K_2CO_3 ün varlığında propil iyodür ile tepkimeye sokularak 25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**17**) literatüre göre sentezlendi (Groenen 1991). Sonra bileşik **17** konsantre H_2SO_4 ile etkileştirilerek 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**) ilk kez bu tez çalışmasında sentezlendi.



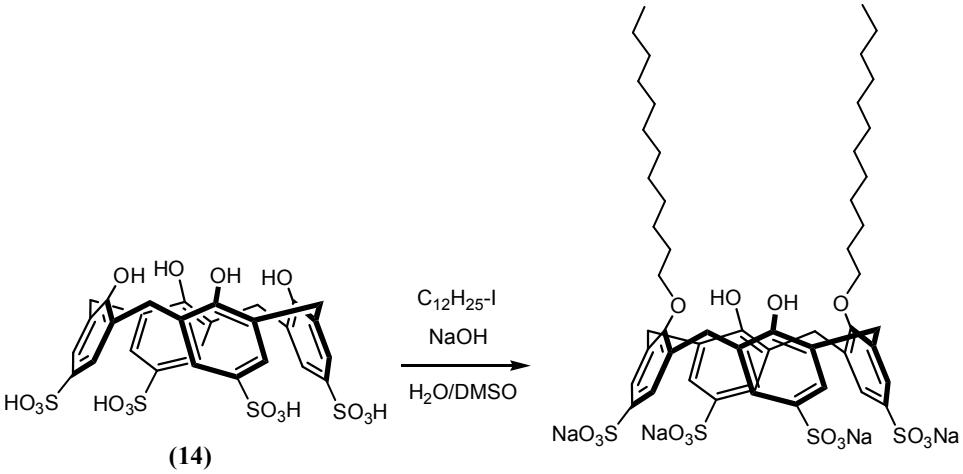
Şekil 4.23. *Metod II;* 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**)' nin sentezi

25,26,27,28-Tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**17**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 1.00 ppm de -C*H*$_3$ grubuna ait bir "triplet" (12H), 1.89-1.96 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "multiplet" (8H) ve 3.85 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "triplet" (8H) pikin görülmesi ile bu bileşiğin yapısı anlaşıldı. FTIR (ATR) spektrumunda 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**) veya bu bileşiğin tetra sodyum tuzu **22**' ye ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1175 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1044 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (797 cm^{-1}) titreşim bantları yer almaktadır. Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 0.87 ppm de -C*H*$_3$ grubuna ait bir "triplet" (12H), 1.81-1.86 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "multiplet" (8H) ve 3.73 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "triplet" (4H) pikin görülmesi ile yapısı aydınlatıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 10.12 ppm de -*C*H$_3$, 23.05 ppm de -*C*H$_2$- ve 76.99 ppm de O-*C*H$_2$- gruplarına ait pikler görülmektedir.

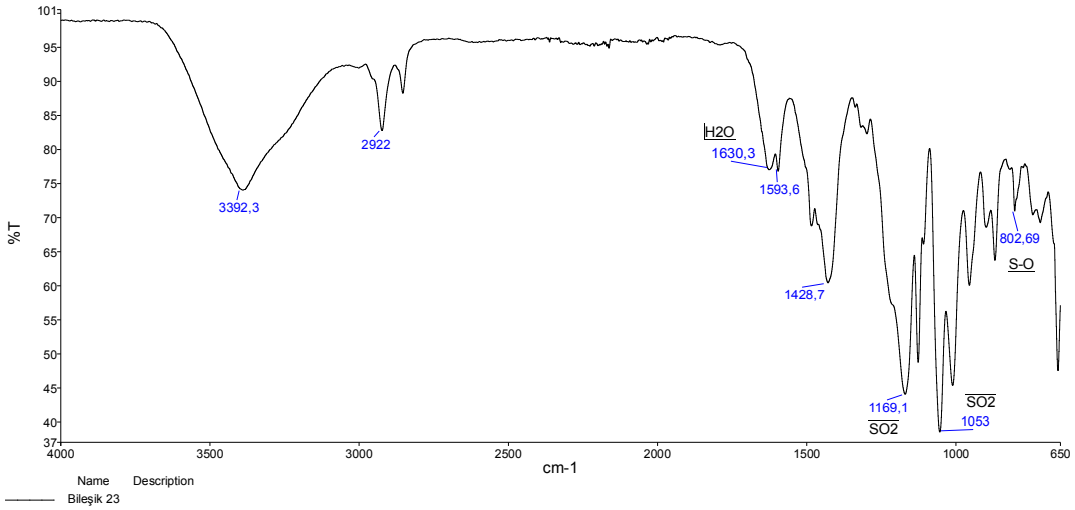


Şekil 4.24. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**)' nin FTIR (ATR) spektrumu

Katalizör çalışmalarında kaliksaren bileşiklerine suda çözünebilen Brönsted-tipi asit özellik kazandırılmasının yanında "misel" yapma kabiliyetlerini de arttırmak amacıyla, *p*-sülfonik asit sübstitüe kaliks[n]arenler fenolik-O üzerinden propil grubundan daha hidrofobik olan dodesil grubu ile fonksiyonlandırıldı. Bu amaçla *p*-sülfonik asit sübstitüe kaliks[n]arenler (**14**, **26** veya **33**) deneysel kısımda antatılan miktarda NaOH alınarak H_2O/DMSO karışımı içinde dodesil iyodür ile etkileştirilerek sırasıyla 5,11,17,23-tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**), 5,11,17,23,29,35-hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**) veya 5,11,17,23,29,35,41,47-oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**) sentezlendi. Bileşik **28** literatüre göre (Shinkai 1986) sentezlenirken bileşik **23** ve **35** ilk kez bu tez çalışması ile sentezlendi.



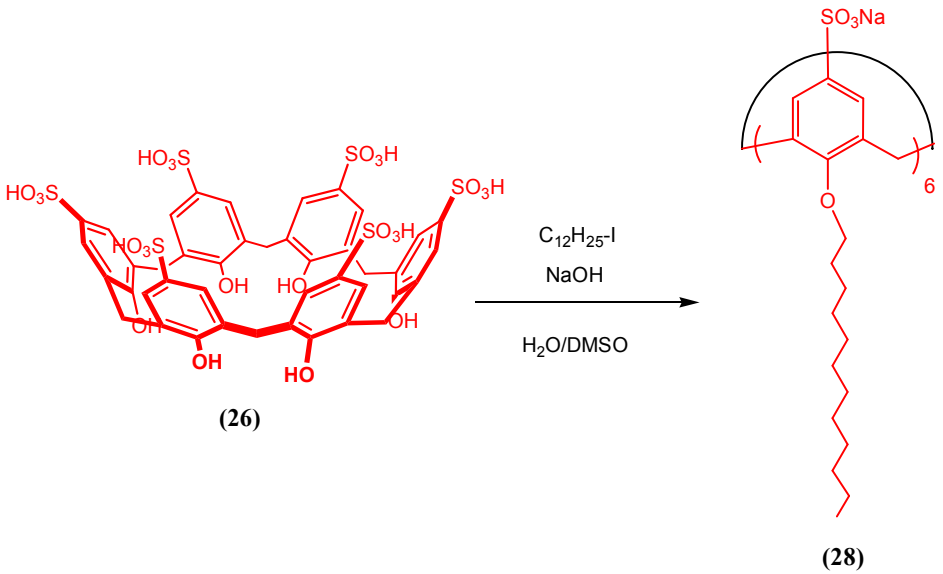
Şekil 4.25. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**)' nin sentezi



Şekil 4.26. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**)' nin FTIR (ATR) spektrumu

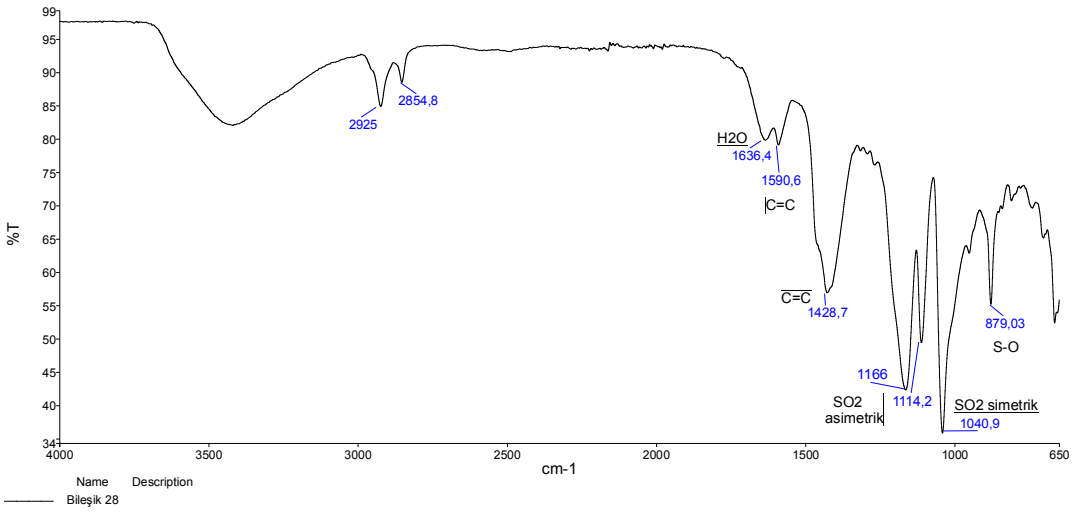
5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**)' in FTIR (ATR) spektrumunda SO_2 asimetrik gerilmesi (1169 ve 1126 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1053 ve 1010 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (803 cm^{-1}) titreşim bantlarına ait sinyallerin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır (bkz **Şekil. 4.26**). Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 0.66 ppm de -C*H*$_3$ grubuna ait bir "triplet" (6H), 1.07-1.14 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "multiplet" (32H), 1.25-1.39 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "multiplet" (4H), 1.61-1.66 ppm de -C*H*$_2$- grubuna ait bir "multiplet" (4H) ve 3.81-3.86 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "multiplet" (4H) pikin görülmesi ile yapısı anlaşıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 13.41 ppm de -*C*H$_3$, 22.02 ppm de -*C*H$_2$-,

28.49 ppm de -*C*H_2-, 28.67 ppm de -*C*H_2-, 28.75 ppm de -*C*H_2-, 29.58 ppm de -*C*H_2-, 29.61 ppm de -*C*H_2-, 31.21 ppm de -*C*H_2-, 31.80 ppm de -*C*H_2-, 38.10 ppm de -*C*H_2- ve 68.49 ppm de O-*C*H_2- gruplarına ait pikler görülmektedir.



(26) **(28)**

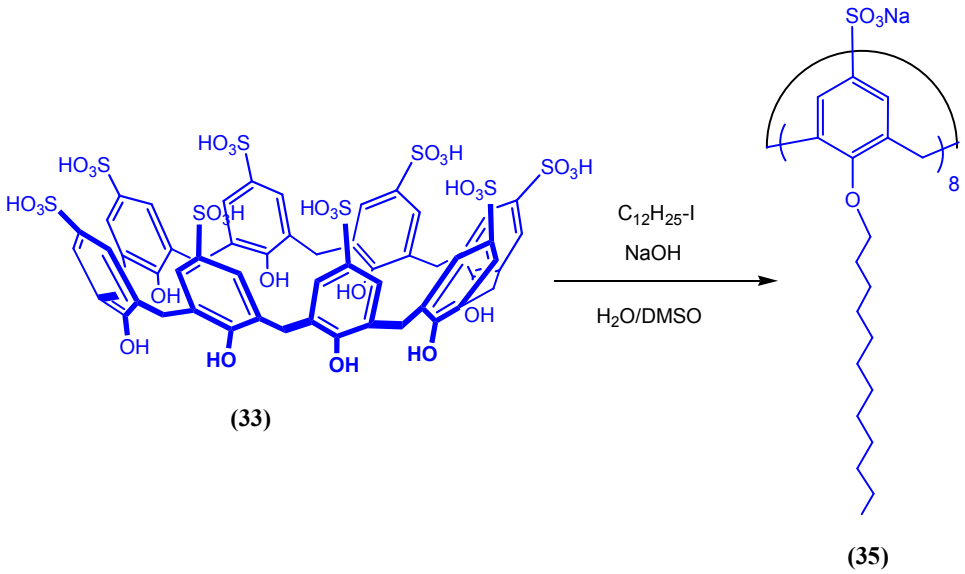
Şekil 4.27. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**)' nin sentezi



Şekil 4.28. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**)' nin sentezi

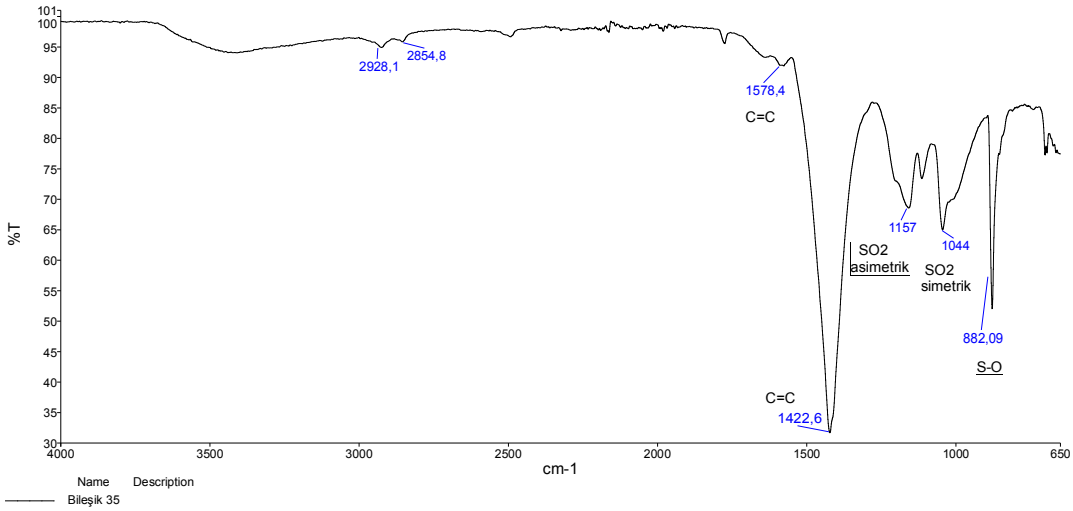
FTIR (ATR) spektrumunda 5,11,17,23,29,35-hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**)' e ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1166 ve 1114 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1041 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (879 cm^{-1}) titreşim bantlarına ait sinyaller görülmektedir. Bunun yanısıra, ^{1}H-NMR spektrumunda 0.64

ppm de -CH_3 grubuna ait bir "triplet" (18H), 0.88-1.33 ppm de -(CH_2)$_{10}$- grubuna ait bir "multiplet" (120H) ve 3.69-3.78 ppm de (Ar- CH_2- ve O-CH_2-) grubuna ait bir "multiplet" (24H) pikin görülmesi ile yapısı anlaşıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 13.96 ppm de -CH_3, -CH_2- gruplarına ait pikler (22.15, 22.60, 25.89, 26.40, 28.32, 28.60, 28.82, 29.40, 29.72 ve 38.86 ppm), 31.90 ppm de Ar-CH_2-Ar, 47.88 ppm de O-CH_2- ve ArC gruplarına (126.73, 129.14, 129.24, 134.76 ve 161.01 ppm) ait pikler görülmektedir.



(33) **(35)**

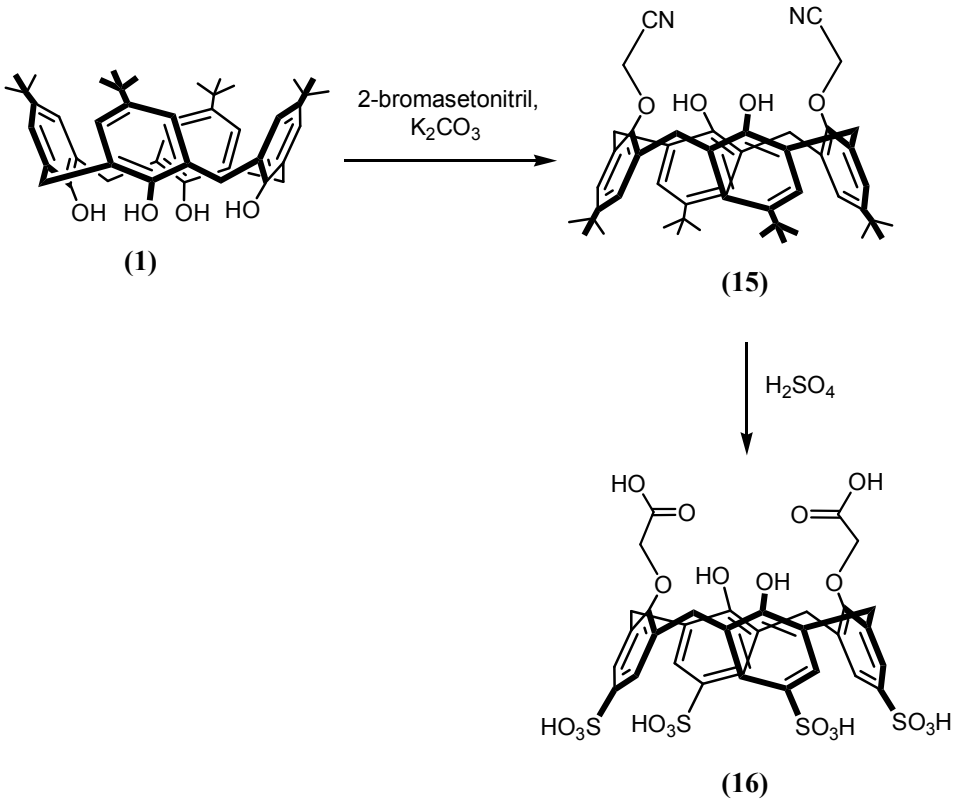
Şekil 4.29. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**)' nin sentezi



Şekil 4.30. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**)' nin FTIR (ATR) spektrumu

5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**)' in FTIR (ATR) spektrumunda 1157 cm^{-1} de SO_2 asimetrik gerilmesi, 1044 cm^{-1} de SO_2 simetrik gerilmesi ve 882 cm^{-1} de S-O gerilmesi titreşim bantlarına ait sinyallerin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca ^{1}H-NMR spektrumunda 0.49-1.26 ppm de -C*H*$_3$ ve -(C*H*$_2$)$_{10}$- (184H) ve 3.76 ppm de Ar-C*H*$_2$- ve O-C*H*$_2$- (brs, 32H) grubuna ait piklerin görülmesi ile yapısı anlaşıldı. Yine bu bileşin ^{13}C-NMR spektrumunda 8.07 ppm de -*C*H$_3$, 23.21 ppm de -*C*H$_2$-, 38.60 ppm de -*C*H$_2$-, 48.77 ppm de -*C*H$_2$- ve 72.95 ppm de O-*C*H$_2$- gruplarına ait pikler görülmektedir.

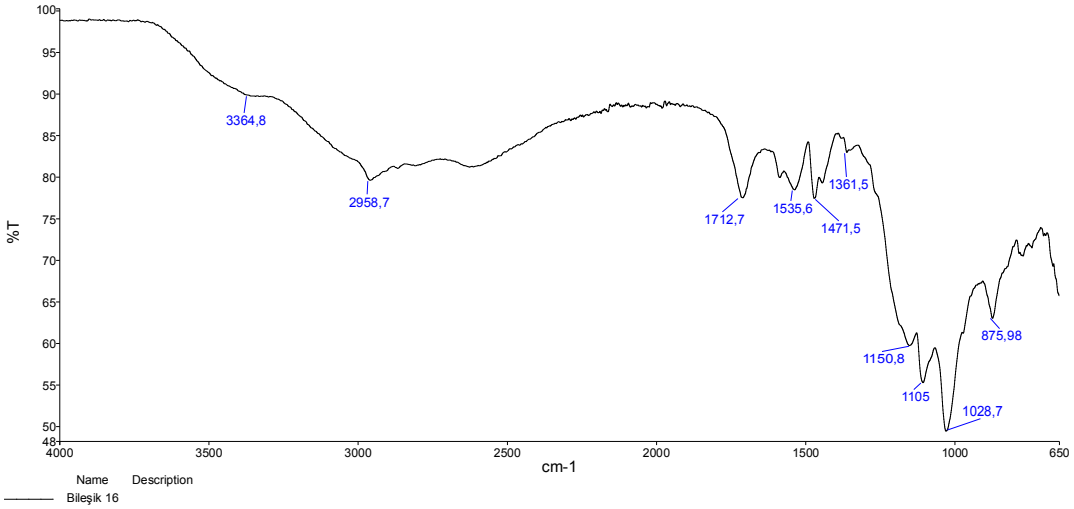
Katalizör çalışmalarında katalizör olarak farklı bir eğilim sergileyeceği düşünülen hem fenolik-O hem de fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden Brönsted-tipi asidik gruplar bulunduran 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**) ilk kez bu tez çalışmasıyla sentezlendi. Bunun için *p-ter*-bütilkaliks[4]aren **1** K_2CO_3 varlığında bromasetonitril ile etkileştirilerek 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**15**) literatüre göre sentezlendi (Zhang 1997). Daha sonra bileşik **15** konsantre H_2SO_4 ile etkileştirilerek 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**) sentezlendi.



(1) **(15)** **(16)**

Şekil 4.31. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' nin sentezi

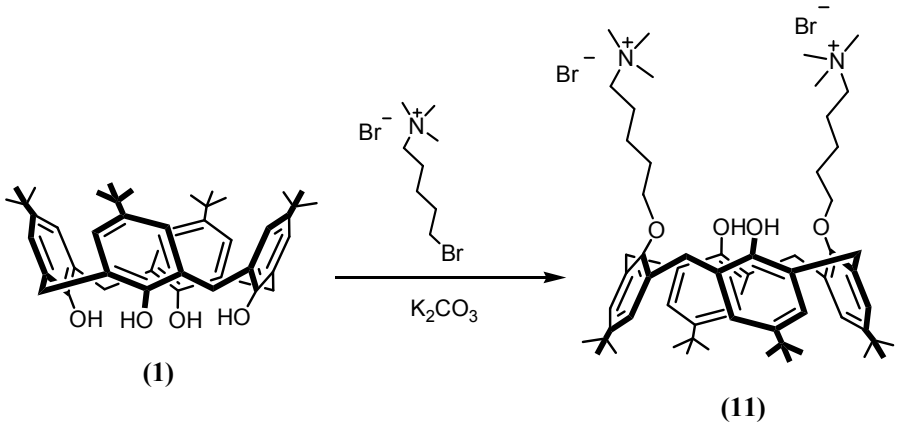
5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**15**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 4.81 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "singlet" (4H) pikin görülmesi ile bu bileşiğin yapısı anlaşıldı. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' in FTIR (ATR) spektrumunda bileşik **15**' in 2250 cm^{-1} deki CN grubuna ait titreşim bandının kaybolarak 1713 cm^{-1} de C=O grubuna ait bir titreşim bandının görülmesiyle bileşik **15**' deki nitril grubunun asidik ortamda hidroliz edilerek karboksilik asit türevine dönüştüğünü göstermektedir. FTIR spektrumda bileşik **16**' a ait SO_2 asimetrik gerilmesi (1151 ve 1105 cm^{-1}), SO_2 simetrik gerilmesi (1029 cm^{-1}) ve S-O gerilmesi (876 cm^{-1}) titreşim bantlarına ait sinyaller de yer almaktadır. Bileşik **16**' nın ^{1}H-NMR spektrumunda 4.29 ppm de O-C*H*$_2$- grubuna ait bir "yayvan singlet" (4H) pikin görülmesi, ayrıca ^{13}C-NMR spektrumunda 57.22 ppm de O-*C*H$_2$- ve 171.98 ppm de C=O guruplarına ait karakteristik pikler görülmektedir.



Şekil 4.32. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' nin FTIR (ATR) spektrumu

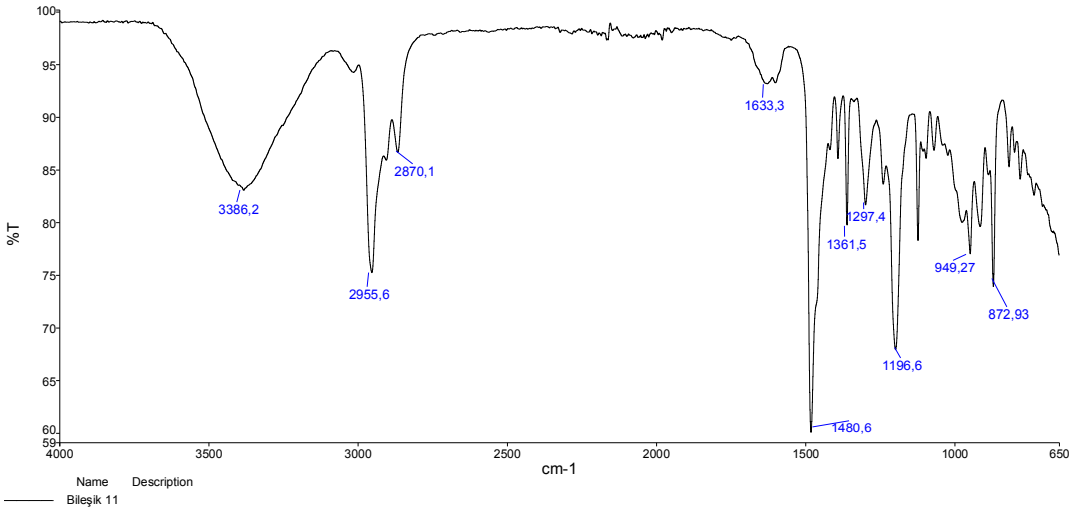
4.1.2. Lewis-tipi asidik kaliks[n]aren türevlerinin sentezi

Lewis-tipi asitler değerlik orbitallerinde boşluk olan ve elektron kabul eden bileşiklerdir. Lewis-tipi asitler, Brönsted-tipi asitlere ilaveten suda bir proton iyonu veremeyen tüm asidik özellikteki bileşikleri kapsar. Kaliks[n]arenlere Lewis-tipi asidik karakter kazandırmak için hem fenolik birimlerin *p*-konumu hem de fenolik-O üzerinden ya kuvaterner amonyum yapısındaki alkil ammonyum ya da alkil fosfonyum grupları ile fonksiyonlandırma ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, COSY-NMR ve elemental analiz teknikleri ile aydınlatıldı.



Şekil 4.33. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' nin sentezi

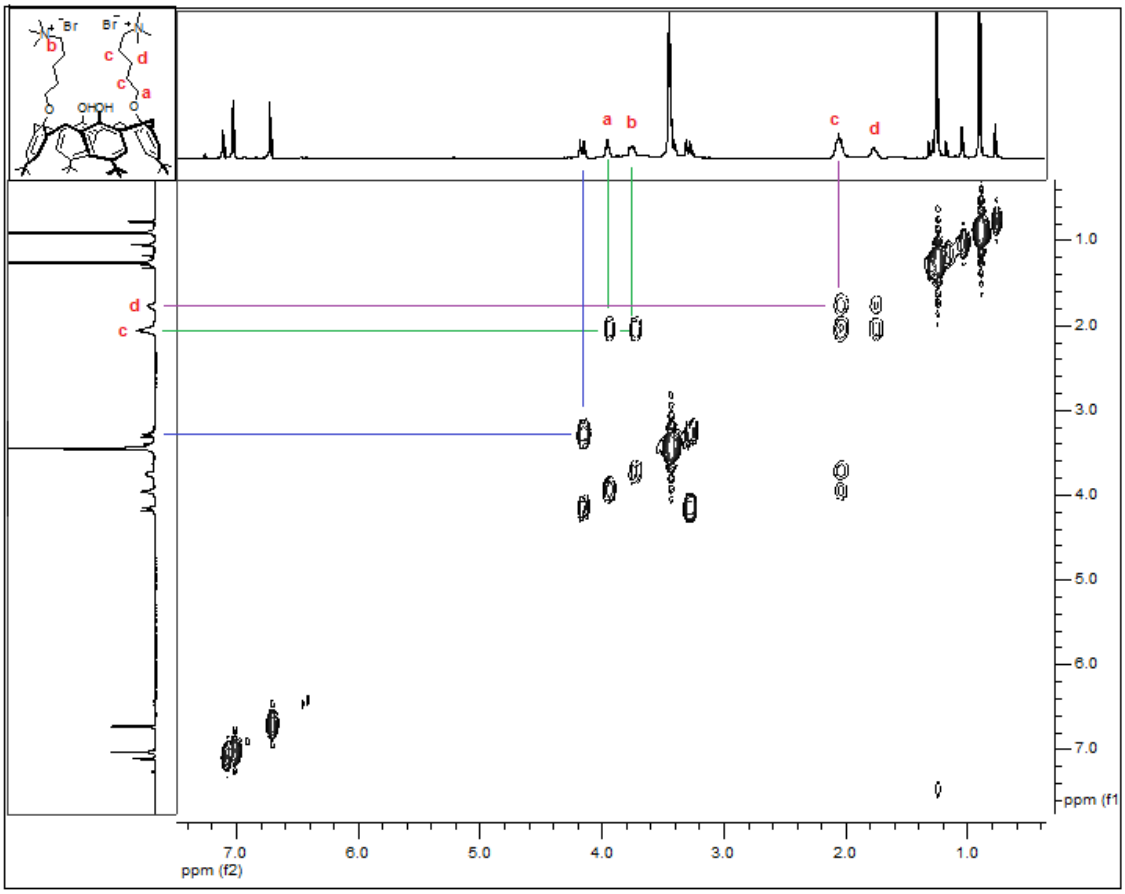
Belirlenen amaç doğrultusunda *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) K_2CO_3 varlığında Williamson eter sentez metoduna göre (5-brom pentil)trimetil amonyum bromür ile etkileştirilerek Lewis-tipi bir asit olan 25,27-bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**) sentezlendi. Bileşik **11**' in ^{1}H-NMR spektrumunda 0.91 ve 1.26 ppm de *ter*-bütil gruplarına ait bir çift "singlet" piklerin, 6.73 ve 7.03 ppm de aromatik halkadaki hidrojenlere ait bir çift "singlet" piklerin ve ayrıca 7.11 ppm de fenolik -O*H* gruplarına ait bir "singlet" pikin görülmesi bu bileşiğin di-sübstitüe olduğunu göstermektedir. Bileşiğin yapısındaki alkil amonyum kısmındaki -C*H*$_3$ gruplarına (18H) ait piklerin 3.45 ppm de yer almasıyla bu bileşiğin Lewis-tipi bir asit olduğunu kanıtlamaktadır. Bunlara ilaveten 3.30 ve 4.17 ppm de Ar-C*H*$_2$-Ar gruplarına ait bir çift "dublet" piklerin görülmesi ile de bu bileşiğin koni konformasyonda olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.34. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' nin FTIR (ATR) spektrumu

COSY-NMR tekniği bileşikte birbirine komşu olan gruplar hakkında bilgi edinmemize yarayan bir analiz metodudur. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in COSY-NMR spektrumunda 2.04-2.07 ppm deki -CH_2- grubunun sadece 1.75-1.79 ppm de görülen -CH_2- ve 3.76 ppm deki O-CH_2- grupları ile komşu gruplar olmadığı aynı zamanda 3.96 ppm deki N-CH_2- gruplarından da etkilendiği açıkca spektrumda görülmektedir.

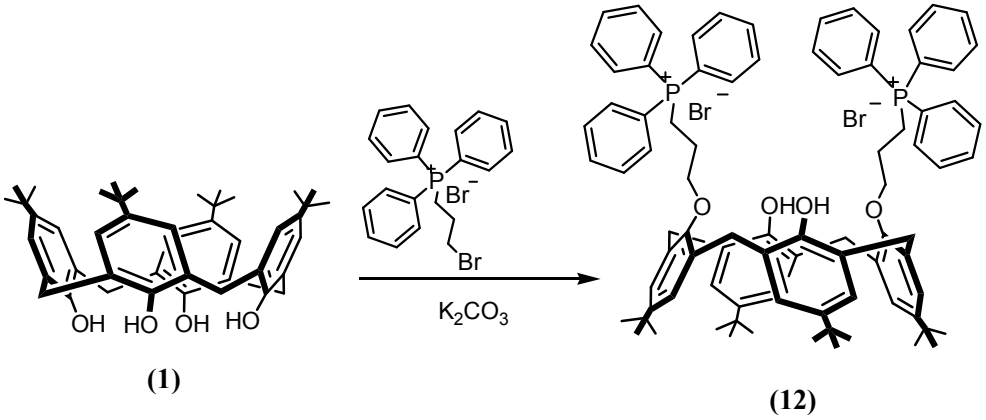
25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in ^{13}C-NMR spektrumları da bu bileşiğin yapısının doğruluğunu desteklemektedir. Şöyleki, ^{13}C-NMR spektrumunda 30.96 ppm de *ter*-bütil grubundaki -*C*H$_3$, 31.67 ppm de Ar-*C*H$_2$-Ar, 33.84 ppm de *ter*-bütil grubundaki tersiyer karbon, 33.84 ppm de N$^+$-*C*H$_3$, 53.45 ppm de N$^+$-*C*H$_2$- ve 66.61 ppm de O-*C*H$_2$- grubuna ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.35. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' nin COSY-NMR spektrumu

Diğer bir Lewis-tipi asit olan 25,27-bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**), *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**)' in K_2CO_3 varlığında (3-brom propil)trifenil fosfonyum bromürün tepkimesi ile sentezlendi. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in FTIR (ATR) spektrumunda 1481 cm^{-1} de P-Ar grubuna ait keskin bir titreşim bandına ait sinyal görülmektedir. Bileşik **12**' nin ^{1}H-NMR spektrumunda 0.76 ve 1.23 ppm de *ter*-bütil gruplarına ait bir

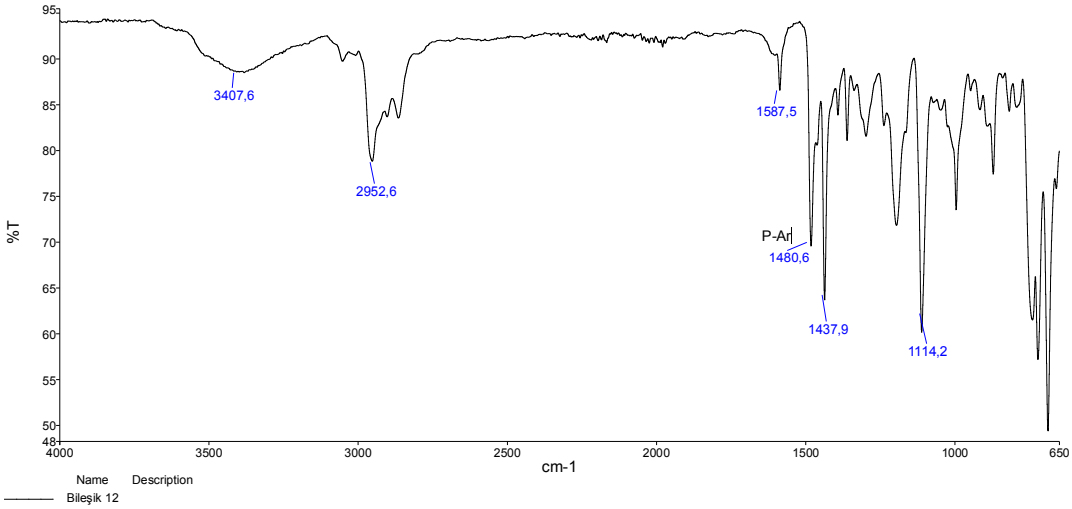
çift "singlet" piklerin, 6.31 ppm de fenolik -O*H* gruplarına ait bir "singlet" pikin görülmesi bu bileşiğin di-sübstitüe olduğunu göstermektedir. Ayıca 3.93 ppm de O-CH_2- ve 4.07 ppm de P-CH_2- gruplarına ait piklerin görülmesi bileşiğin yapısının doğruluğunun bir başka delilidir. Bunlara ilaveten 3.07 ve 3.93 ppm de Ar-CH_2-Ar gruplarına ait bir çift "dublet" piklerin görülmesi ile bu bileşiğin koni konformasyonda olduğu anlaşılmaktadır.



(1) **(12)**

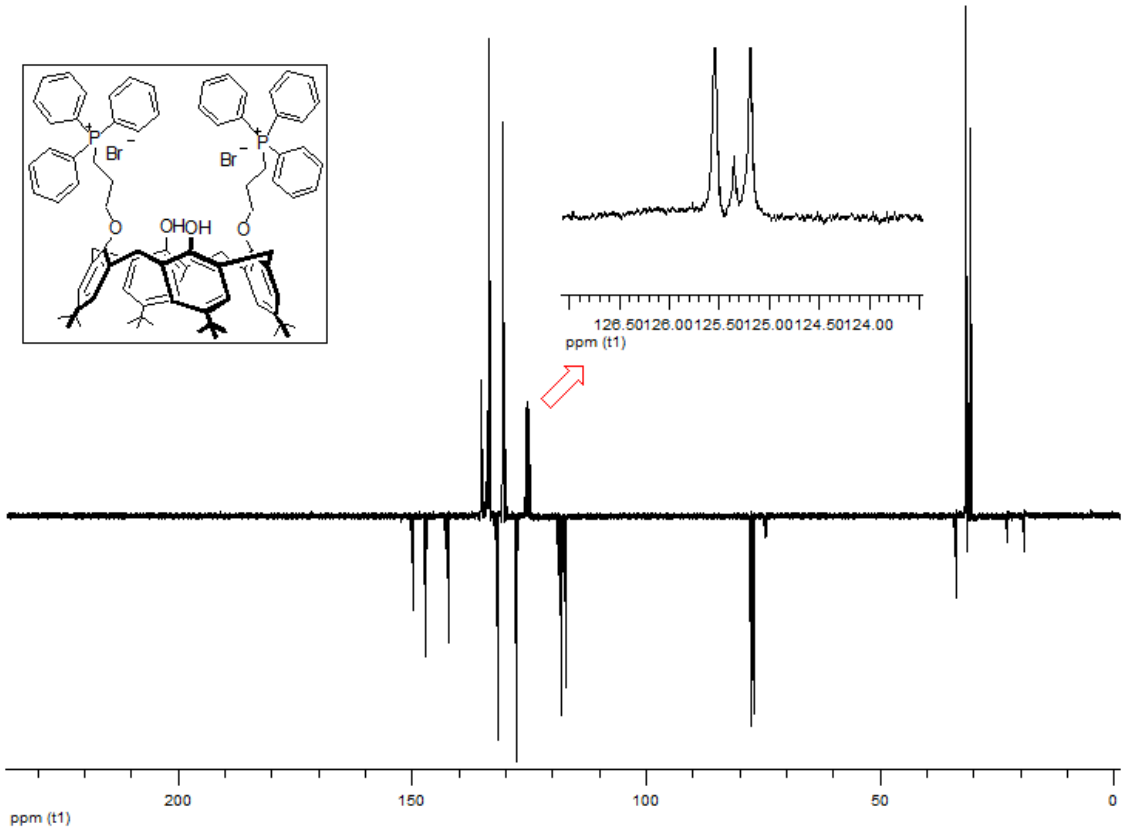
Şekil 4.36. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' nin sentezi

25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in ^{13}C-NMR ve APT-NMR spektrumları da bu bileşiğin yapısının doğruluğunu desteklemektedir. Şöyleki, ^{13}C-NMR spektrumunda 74.54 ppm de O-*C*H_2-, 22.73 ppm de P-*C*H_2- ve 19.63 ppm de görülen -*C*H_2- gruplarına ait piklerin yanında aromatik bölgede trifenil fosfonyum grubundaki aromatik karbonlara ait pikler görülmektedir.



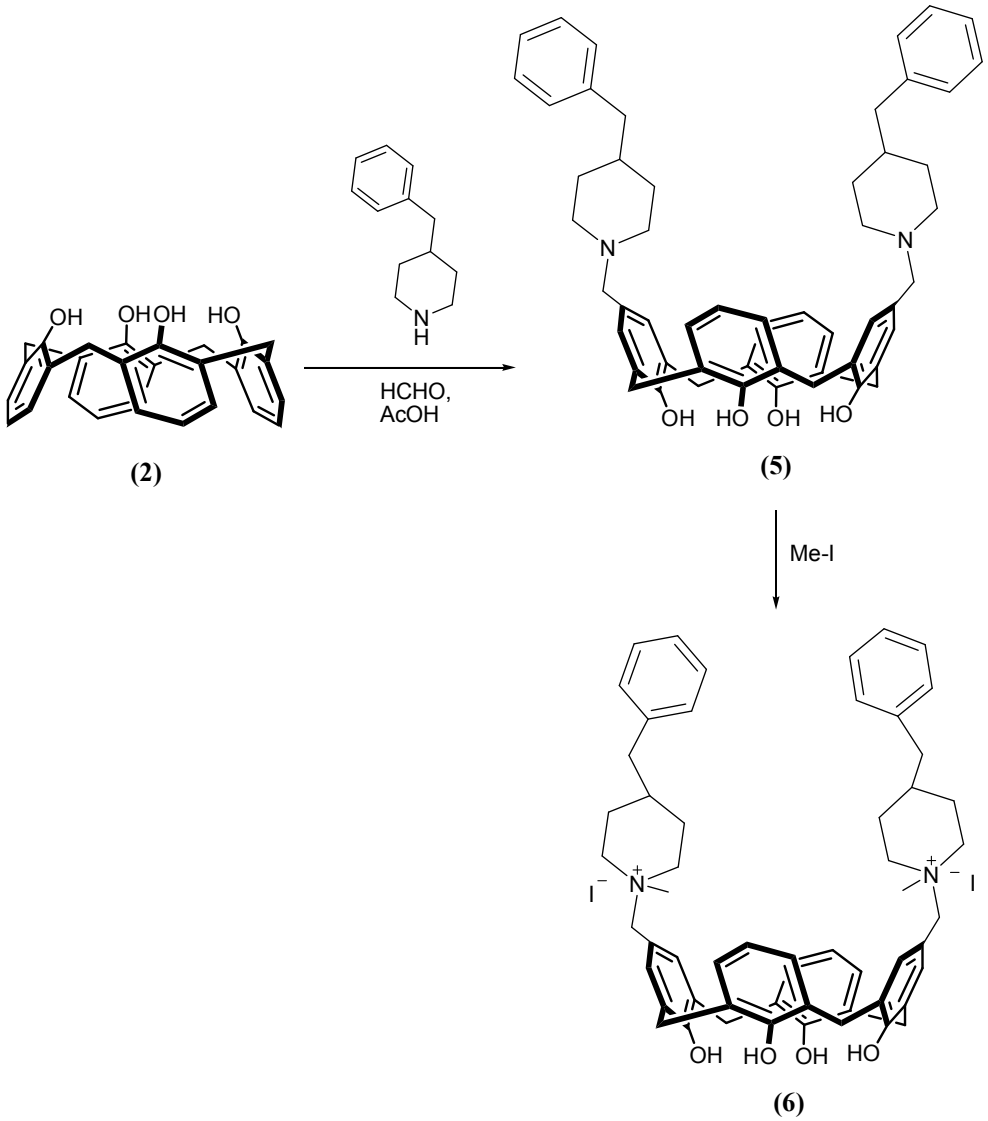
Şekil 4.37. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' nin FTIR (ATR) spektrumu

Bileşik **12**' in ^{13}C-APT spektrumuna bakıldığında (**Şekil 4.38**), iki farklı yerde *ter*-bütil grubundaki *C*H$_3$' e ait (30.79 ve 31.08 ppm), 5 farklı yerde aromatik *C*H' a ait (125.16, 125.51, 130.74, 133.64 ve 135.27 ppm) sinyallerin pozitif bölgede, 4 farklı *C*H$_2$' e ait (19.63, 22.73, 31.64 ve 74.54 ppm) ve kuvaterner karbona ait 8 adet sinyalin (33.74, 33.82, 117.26, 118.12, 127.76, 131.73, 142.18, 147.14 ve 148.72 ppm) negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı. Bunlara ilaveten bu bileşikteki P gruplarının ^{31}P-NMR spektrumunda yer alması da bileşik **12**' nin yapısında fosfor gruplarının olduğunu açıkça göstermektedir.



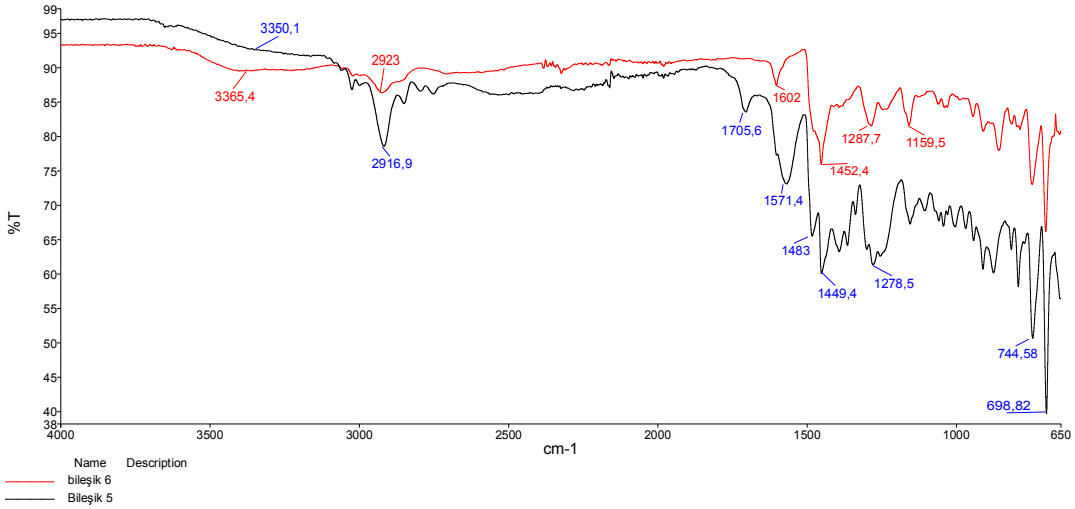
Şekil 4.38. Bileşik **12'** in ^{13}C-APT spektrumu

Kaliksarenler ayrıca fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden uygun gruplarla fonksiyonlandırılmaları sonucunda da Lewis tipi asitleri hazırlanabilir. Bu amaç doğrultusunda kaliks[4]aren **2**, asetik asit ve %37'lik formaldehit varlığında 4-benzilpiperidin ile literatüre göre etkileştirilerek 5,17-bis-[(4-benzilpiperidin)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**5**) sentezlendi (Sayin 2010). Bileşik **5** daha sonra metil iyodür diklormetan içerisinde etkileştirilerek bir Lewis tipi asit olan 5,17-bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (**6**) ilk kez bu tez çalışması ile sentezlendi. 5,17-Bis-[(4-benzilpiperidin)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**5**)' in yapısı ^{1}H-NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. ^{1}H-NMR spektrumunda 1.30 ppm de aromatik halkadaki -CH_2- grubuna ait "quartet" (8H), 1.81 ppm de silklik halkadaki N-CH_2- grubuna ait "triplet" (8H) ve 3.23 ppm de -CH_2- grubuna ait bir "singlet" (8H) pik ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.39. 5,17-bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (**6**)' nin sentezi

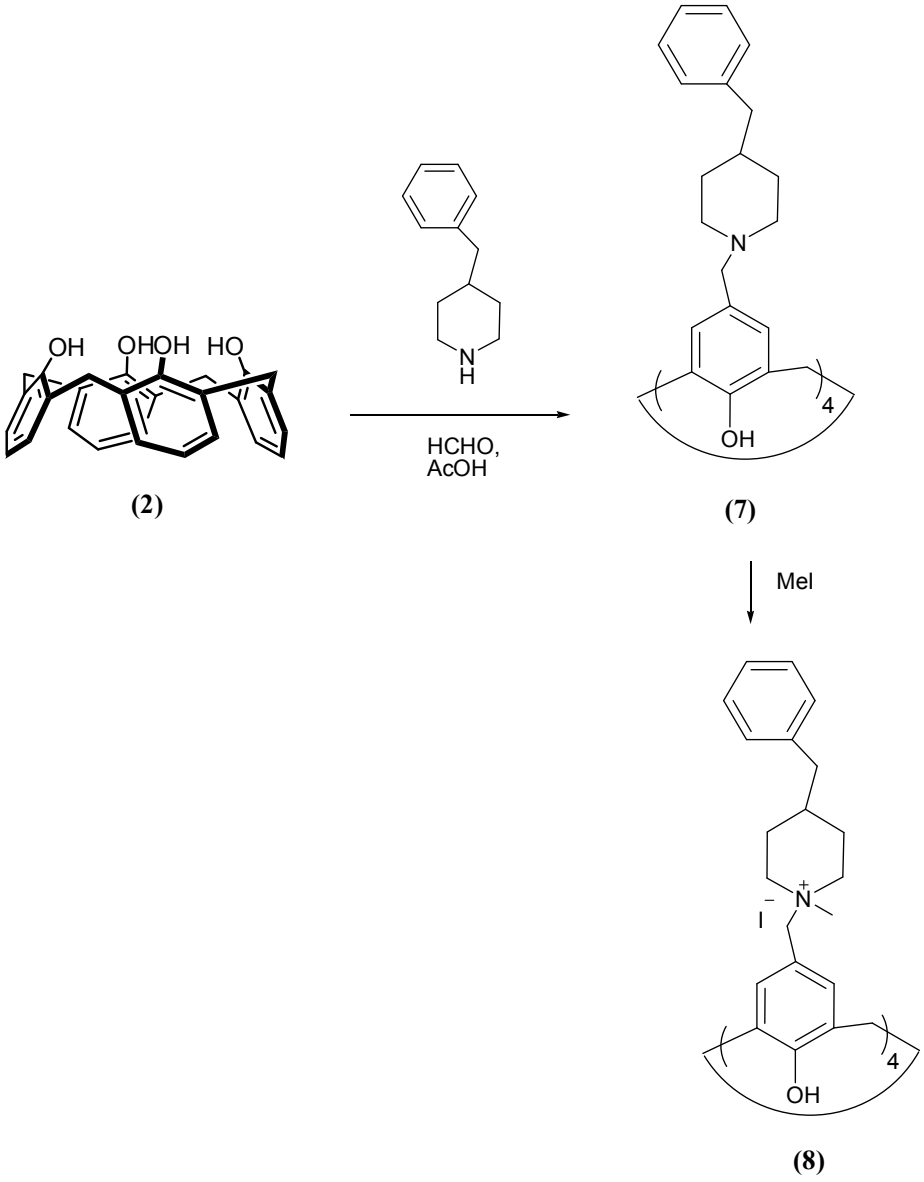
5,17-Bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (**6**)' ün ^{1}H-NMR spektrumunda 2.60 ppm de -C*H*$_3$ grubuna ait (6H) bir pikin bileşik **5**' in spektrumuna ilaveten yer alması bu bileşiğin kuvaterner amonyum formunda olduğunun bir göstergesidir. Bileşik **6**' nın ^{13}C-NMR spektrumunda 26.2 ppm de piperidin halkasındaki -*C*H$_2$-, 47.6 ppm de N$^+$-*C*H$_3$ ve 65.9 ppm de N$^+$-*C*H$_2$-Ar gruplarına ait piklerin görülmesi bileşiğin yapısını destekleyen başka bir bulgudur.



Şekil 4.40. Bileşik **5** ve **6'** nın FTIR (ATR) spektrumları

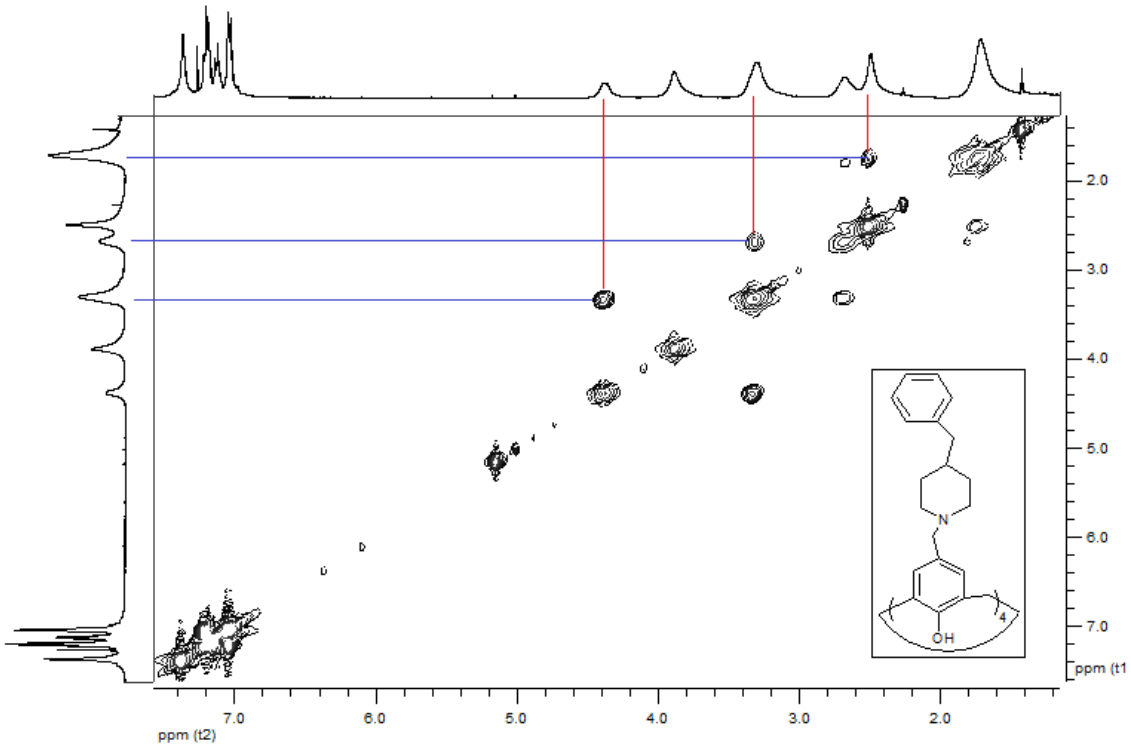
Fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden fonksiyonlu diğer bir kaliks[4]aren-kuvaterner amonyum türevi olan 5,11,17,23-tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodürü (**8**) sentezlemek için kaliks[4]aren **2**, asetik asit ve formaldehit varlığında Mannich reaksiyonuna göre 4-benzilpiperidin ile etkileştirilerek 5,11,17,23-tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**7**) ilk kez bu tez çalışmasında sentezlendi. Bileşik **7** daha sonra diklormetan içerisinde metil iyodür ile etkileştirilerek bir Lewis tipi asit olan 5,11,17,23-tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**8**) ilk kez bu tez çalışmasında sentezlendi.

5,11,17,23-Tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**7**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 1.72 ppm de aromatik halkadaki -CH_2-(16H) ve 3.89 ppm de N-CH_2-Ar (8H) gruplarına ait piklerin görülmesi bileşiğin tetra-sübstitüe olduğunu göstermektedir.



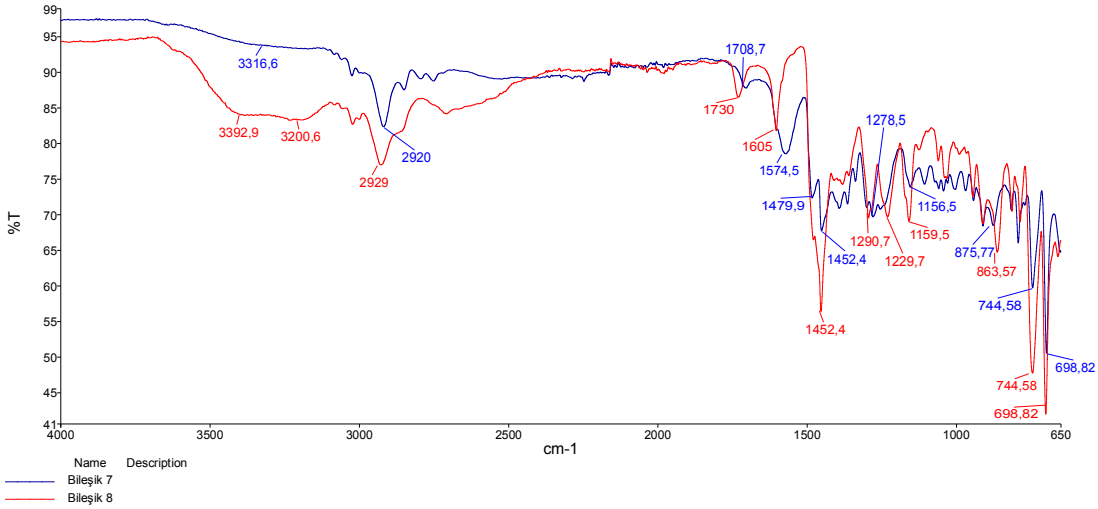
Şekil 4.41. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**8**)' nin sentezi

Bileşik **7'** nin COSY-NMR spektrumunda 1.72 ppm deki -CH_2- grubunun 2.49-2.69 ppm de görülen N-CH_2- ve -CH- grupları ile komşu grup olduğu anlaşılmaktadır. 3.89 ppm deki pikin hiç bir komşusu olmadığı ve 8H değerinde bir integrasyonu olduğundan bu bileşiğin N-CH_2-Ar olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında 3.29-3.31 ppm de görülen pikin 12H eşdeğer integrasyonu olduğu ve bu pikin komşusunda 2.49-2.69 ppm ve 4.37-4.39 ppm deki 4H eşdeğer integrasyonu olan (Ar-CH_2-Ar) gruplara komşu olduğu anlaşılmaktadır. Sonuçta bu pikin hem Ar-CH_2- (8H eşdeğer integrasyon) hem de kaliksarenin ekvatoryal konumdaki köprü protonundan birisi olan Ar-CH_2-Ar (4H) e ait olduğu söylenebilir.



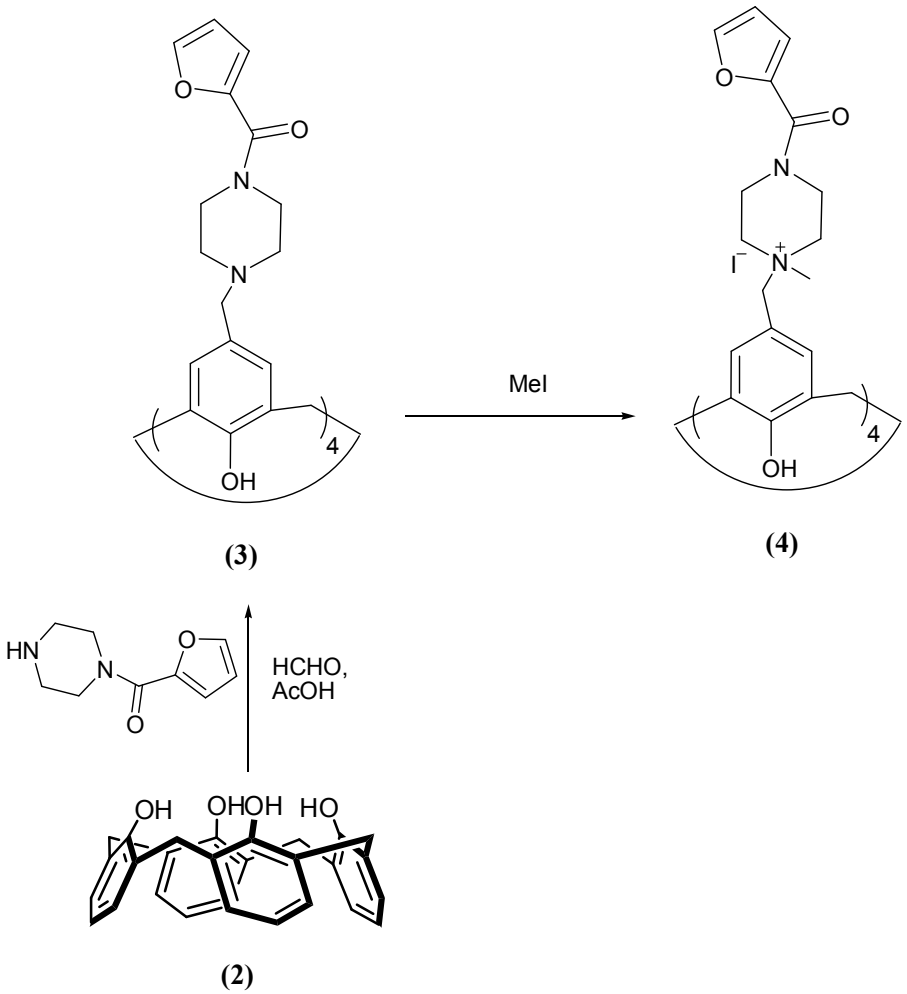
Şekil 4.42. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**7**)' in COSY-NMR spektrumu

5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**8**)' ün ^{1}H-NMR spektrumunda 2.49-3.77 ppm de 48H eşdeğer integrasyonun -CH_3, -CH_2- ve N-CH_2-Ar gruplarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Bileşik **8**' in ^{13}C-NMR spektrumunda 41.86 (N^+-CH_2), 44.00 (Ar-CH_2), 47.83 (N^+-CH_2), 59.79 (N^+-CH_3) ve 62.60 ppm de (N^+-CH_2-Ar) gruplarına ait piklerin görülmesi bileşiğin yapısını destekleyen başka bir belirteçtir.



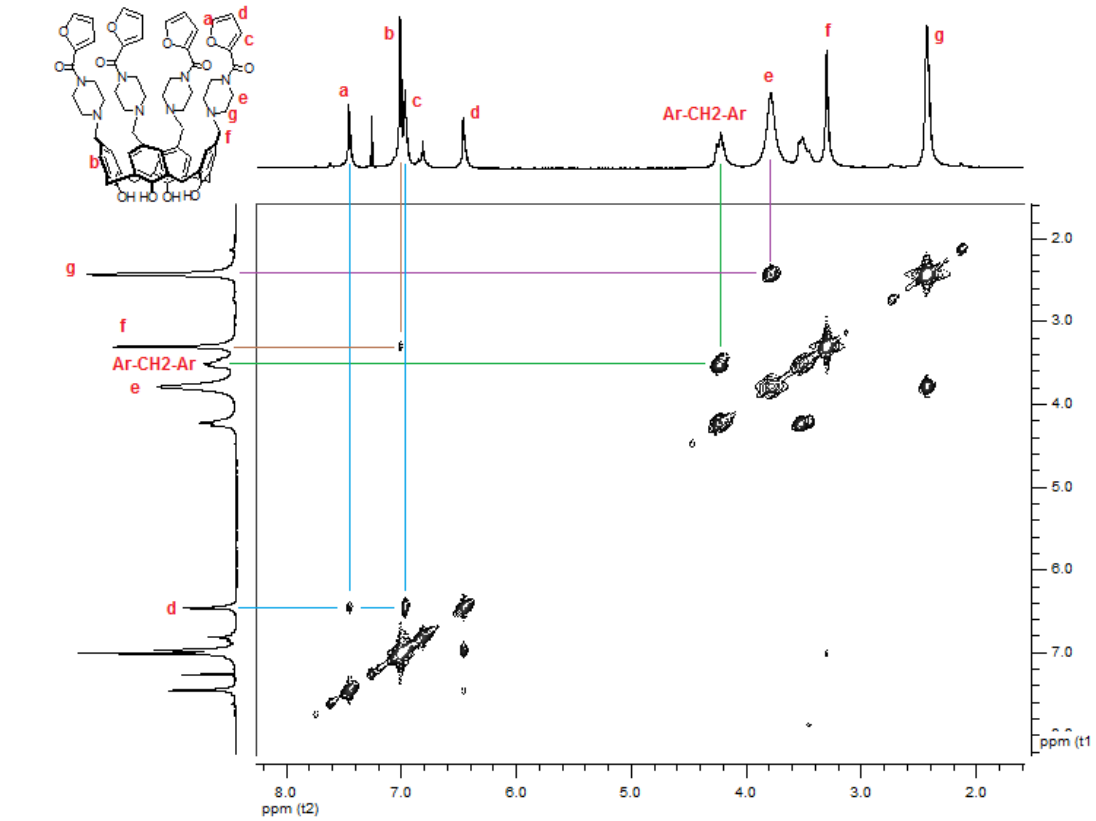
Şekil 4.43. Bileşik **7** ve **8'** in FTIR (ATR) spektrumları

Kaliks[4]arenin başka bir kuvaterner amonyum tuzu olan 5,11,17,23-tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' ün sentezi için ilk önce kaliks[4]aren **2**, 1-(2-furoyl)piperazin ile formaldehit/AcOH varlığında tepkimeye sokularak ilk kez bu tez çalışması ile elde edildi. Elde edilen 5,11,17,23-tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**3**) daha sonra diklormetan içinde metil iyodürle etkileştirilerek bir Lewis tipi asiti olan 5,11,17,23-tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**) ilk kez bu tez çalışmasında sentezlenmiştir.

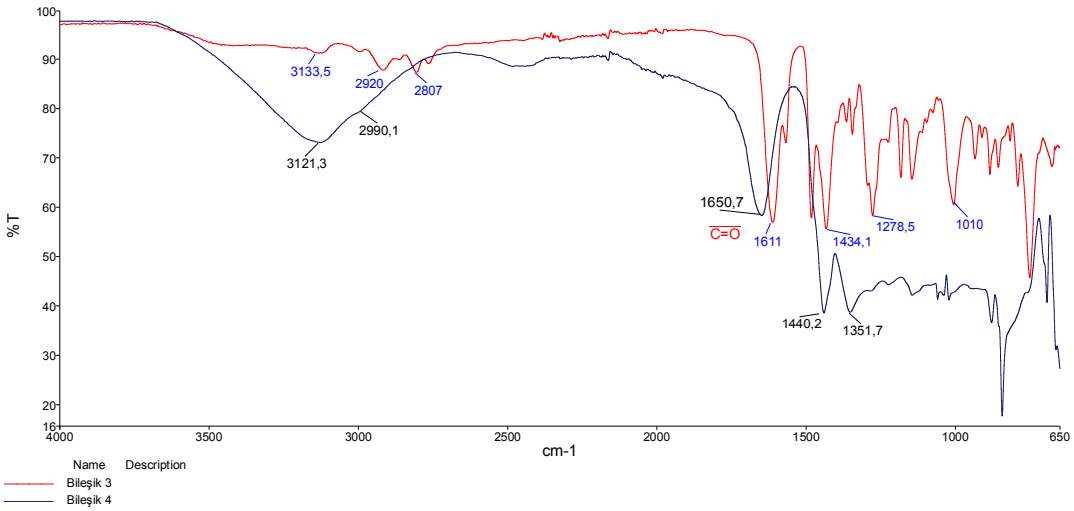


Şekil 4.44. 5,11,17,23-tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' ün sentezi

5,11,17,23-Tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**3**)' in FTIR (ATR) spektrumunda 1612 cm^{-1} de C=O bandına ait keskin bir pikin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca 5,11,17,23-tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**3**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 2.43 ppm de halkadaki -CH_2- (16H), 3.30 ppm de Ar-CH_2-N (8H) ve 3.79 ppm de halkadaki -CH_2- (16H) grubuna ait piklerin yer almasıyla bileşiğin tetra-sübstitüe olduğu anlaşılmaktadır. Komşu gruplar özellikle furan halkasından gelen protonların yerleri hakkında bilgi almak için bileşik **3**' ün COSY-NMR spektrumu alındı. COSY-NMR spektrumunda 2.43 ppm deki -CH_2- grubunun sadece 3.79 ppm de görülen -CH_2- grubuna komşu olduğu ve bu grupların aromatik halkadaki -CH_2- grupları olduğu anlaşılmaktadır. Buna ilaveten 6.46 ppm deki ArH grubunun hem 6.91-7.01 ppm deki ArH ile hem de 7.46 ppm deki ArH gruplarına komşu gruplar olduğu ve bu piklerin sadece furan halkasında olabileceği görülmektedir.



Şekil 4.45. 5,11,17,23-tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**3**)' in COSY-NMR spektrumu

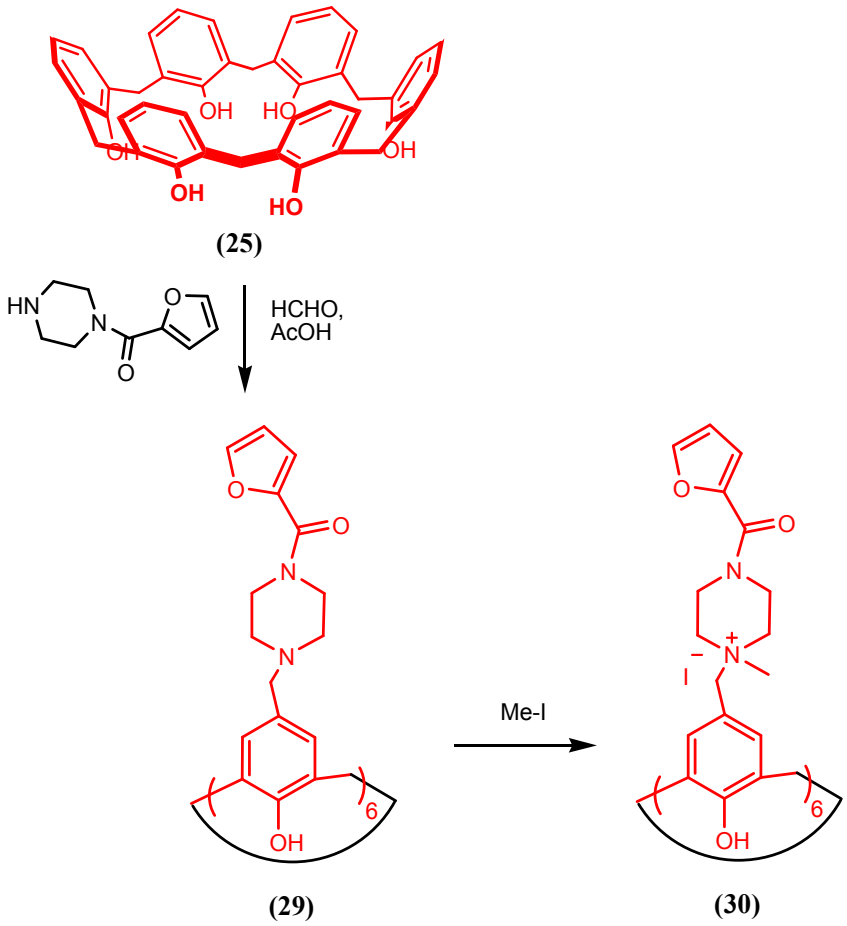


Şekil 4.46. Bileşik **3** ve onun kuvaterner amonyum tuzu **4**' ün FTIR (ATR) spektrumu

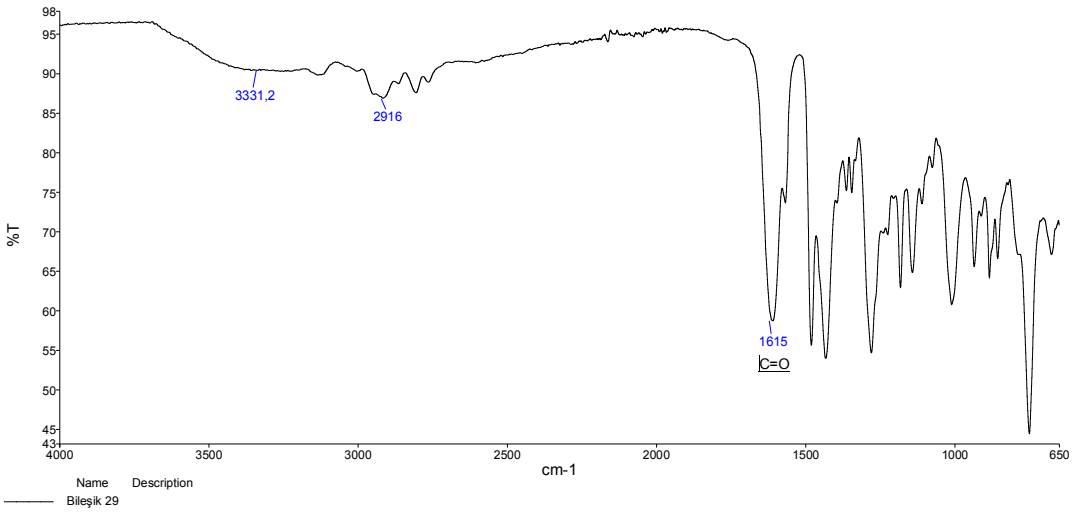
5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' in FTIR (ATR) spektrumunda 1651 cm^{-1} de C=O grubuna ait keskin bir titreşim bandının görülmesi bileşiğin yapısının

aydınlatılmasında oldukça yardımcı olmaktadır. Bileşik **4'** ün ^{1}H-NMR spektrumunda 2.46 ppm de aromatik halkadaki -C*H*$_2$- gruplarına ait bir "triplet" (16H) ve 3.79-3.83 aromatik halkadaki -C*H*$_2$- gruplarına ait (16H) piklerin görülmesi bu bileşiğin tetra-sübstitüe olduğunu göstermektedir. Bileşiğin yapısındaki alkil amonyum kısmındaki -C*H*$_3$ gruplarına (12H) ait piklerin 2.33 ppm de spektrumda yer almasıyla bu bileşiğin Lewis-tipi bir asit olduğunu kanıtlamaktadır. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' in ^{13}C-NMR spektrumu da bu bileşiğin yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Kaliksarenlerdeki halka büyüklüğünün katalizör çalışmalarındaki etkisini görmek amacıyla bir Lewis asiti olan 5,11,17,23,29,35-hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**) ilk kez bu tez çalışmasıyla sentezlendi. Bu amaçla kaliks[6]aren (**25**) formaldehit ve asetik asit varlığında 1-(2-furoil)piperazin ile etkileştirilerek 5,11,17,23,29,35-hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**) ilk kez bu çalışmayla sentezlendi. Bileşik **29** daha sonra diklormetan içerisinde metil iyodür ile reaksiyona sokularak hedeflenen 5,11,17,23,29,35-hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**) sentezlendi.



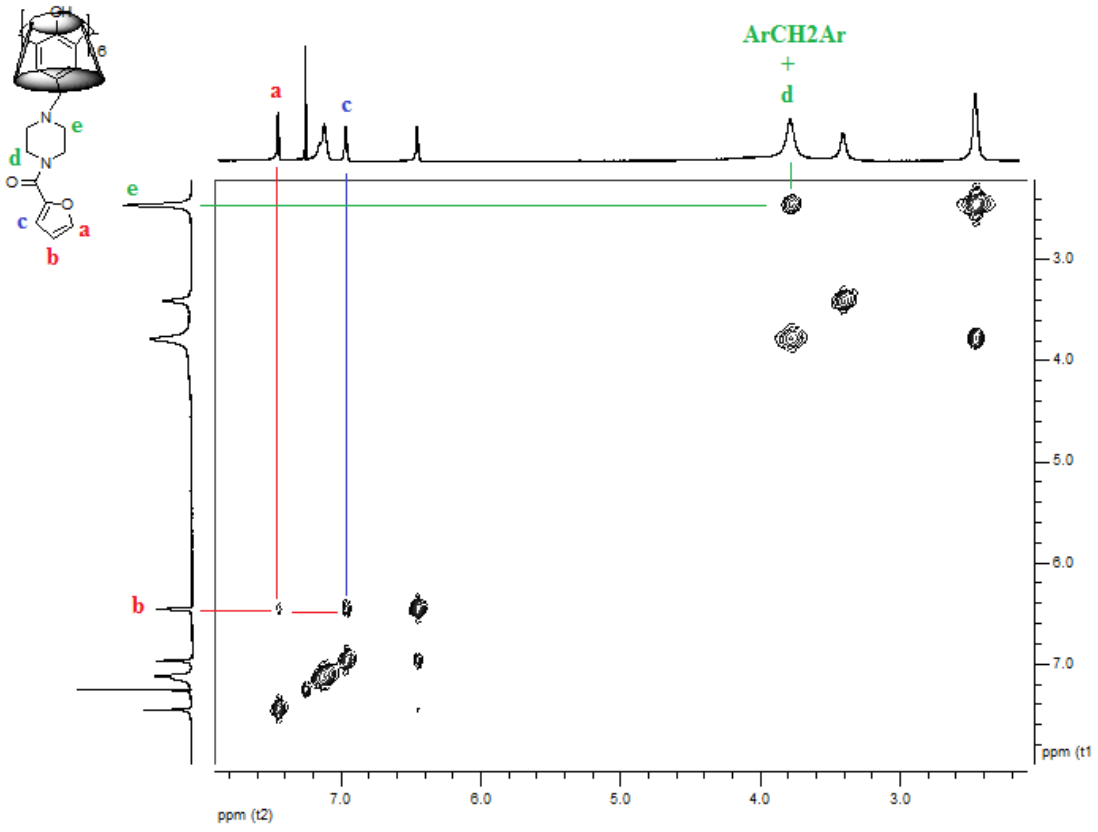
Şekil 4.47. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' ün sentezi



Şekil 4.48. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**)' in FTIR (ATR) spektrumu

5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**)' in FTIR (ATR) spektrumunda

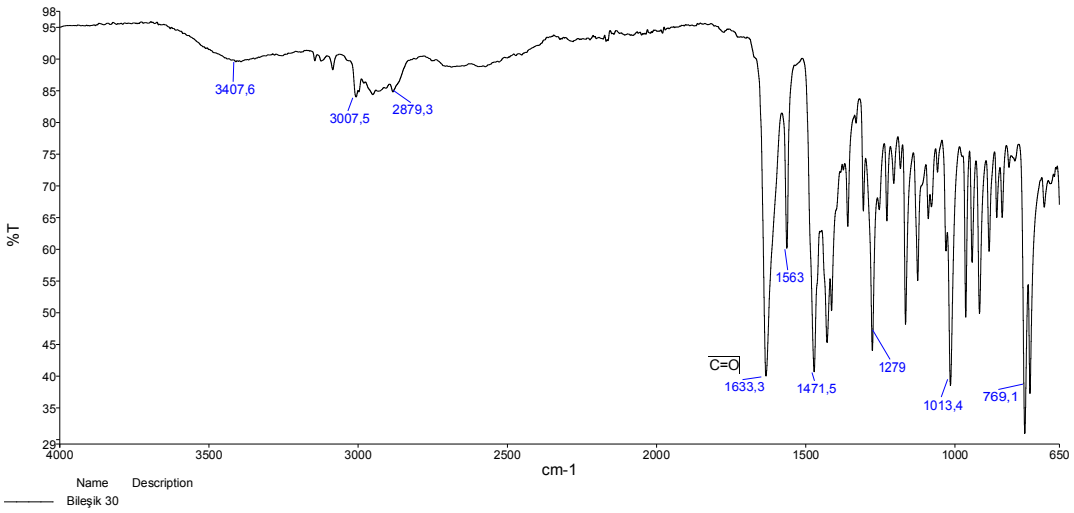
1615 cm^{-1} de C=O bandına ait keskin bir pikin görülmesi bu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca bileşik **29'** un ^{1}H-NMR spektrumunda 2.46 ppm de halkadaki -C*H*$_2$- (24H), 3.41 ppm de Ar-C*H*$_2$-N (12H) ve 3.79 ppm de silik halkadaki -C*H*$_2$- (24H) grubuna ait piklerin yer almasıyla bileşiğin hekza-sübstitüe olduğu anlaşılmaktadır. Komşu gruplar özellikle furan halkasından gelen protonların yerleri hakkında bilgi almak için bileşik **29'** un COSY-NMR spektrumu alındı. COSY-NMR spektrumunda 2.46 ppm deki -CH_2- grubunun sadece 3.79 ppm de görülen -CH_2- grubuna komşu olduğu ve bu grupların aromatik halkadaki -CH_2- grupları olduğu anlaşılmaktadır. Buna ilaveten 6.45-6.46 ppm deki ArH grubunun hem 6.97-6.98 ppm deki ArH ile hem de 7.45 ppm deki ArH grublarına komşu gruplar olduğu ve bu piklerin sadece furan halkasına ait olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.49. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**)' in COSY-NMR spektrumu

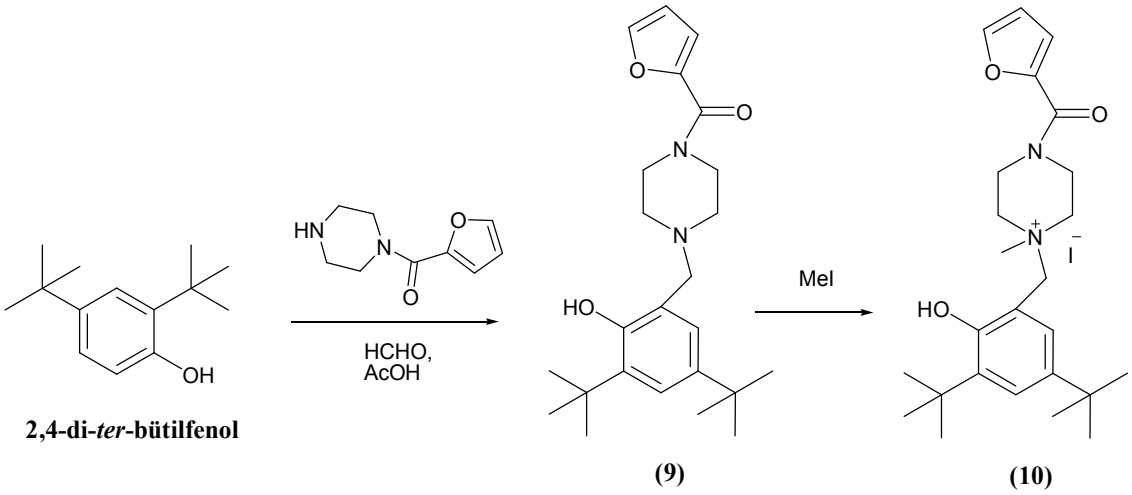
5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' ün FTIR (ATR) spektrumunda 1633 cm^{-1} de C=O grubuna ait keskin bir titreşim

bandının görülmesi bileşiğin yapısının aydınlatılmasında oldukça yardımcı olmaktadır. Bileşik **30**' un ^{1}H-NMR spektrumunda 3.40-3.52 (24H) ve 3.53-3.61 (24H) ppm de aromatik halkadaki -C*H*$_2$- gruplarına ait bir çift "multiplet" piklerin görülmesi bu bileşiğin hekza-sübstitüe olduğunu göstermektedir. Bileşiğin yapısındaki alkil amonyum kısmındaki -C*H*$_3$ gruplarına (18H) ait piklerin 2.11 ppm de spektrumda yer almasıyla bu bileşiğin Lewis-tipi bir asit olduğunu kanıtlamaktadır. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' ün ^{13}C-NMR spektrumunda bu bileşiğin yapısının doğruluğunu desteklemektedir. Şöyleki, ^{13}C-NMR spektrumunda 31.86 (Ar-*C*H$_2$-Ar), 42.72 (N-*C*H$_2$), 50.99 (N$^+$-*C*H$_2$), 52.74 (N$^+$-*C*H$_3$), 60.51 (Ar-*C*H$_2$) ve 158.69 ppm de (*C*=O) bu gruplara ait karakteristik pikler yer almaktadır



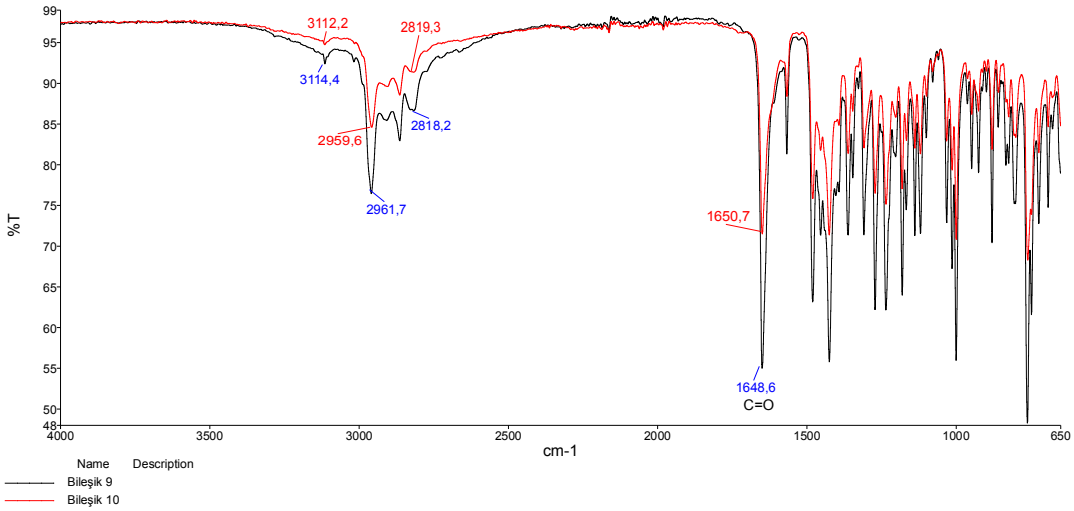
Şekil 4.50. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' ün FTIR (ATR) spektrumu

Kaliksarenlerdeki hem halkanın hem de sübstitüentlerin oluşturduğu kooperatif etkinin katalizör çalışmasındaki önemini araştırmak için halkalı olmayan 2,4-di-*ter*-bütil-6-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen fenol (**10**) ilk kez bu tez çalışmasıyla sentezlendi. Bileşik **10**' u sentezlemek için ilk önce 2,4-di-*ter*-bütil fenol formaldehit ve asetik asit varlığında 1-(2-furoil)piperazin ile etkileştirilerek 2,4-di-*ter*-bütil-6-[(4-piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen fenol (**9**) sentezlendi. Bileşik **9** daha sonra diklormetan içinde metil iyodür ile raksiyona sokularak bir Lewis tipi asit olan bileşik **10** sentezlendi.



2,4-di-*ter*-bütilfenol **(9)** **(10)**

Şekil 4.51. 2,4-di-*ter*-bütil-6-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen fenol (**10**)' ün sentezi

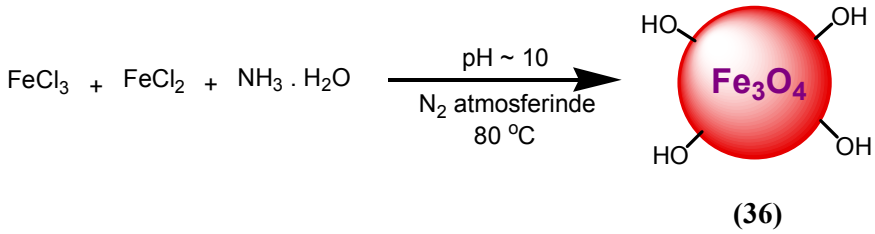


Şekil 4.52. Bileşik **9** ve onun kuvaterner amonyum tuzu **10**' un FTIR (ATR) spektrumu

Bileşik **10**' un FTIR spektrumunda 1648 cm^{-1} de C=O grubuna ait keskin bir titreşim bandının yer almasıyla bileşiğin yapısı anlaşıldı. Buna ilaveten **10**' un ^{1}H-NMR spektrumunda *ter*-bütil (2.28 ve 1.42 ppm) gruplarına ait bir çift 9H ve 2.11 ppm de -CH_3 grubuna ait 3H eşdeğer integrasyona sahip olması bu bileşiğin yapısını aydınlatmada destekleyici bir veridir.

4.1.3. Brönsted/Lewis-tipi asidik kaliks[n]aren türevlerinin Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllere immobilizasyonu

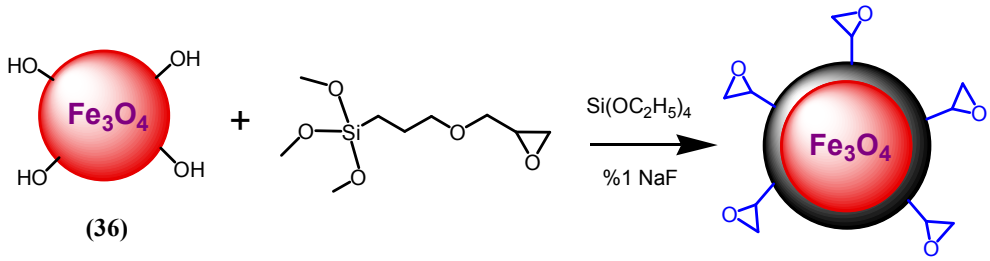
Manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller $FeCl_2$ ve $FeCl_3$' ün deiyonize H_2O daki çözeltisinin pH' ını NH_4OH ile ~ 10-11 yapılması sonucu elde edildi (Young 2008). Bu nanopartiküller FTIR spektrumunda Fe-O bandına ait gerilme titreşimi 568 cm^{-1} de görülmektedir.



(36)

Şekil 4.53. Fe_3O_4 Manyetik nanopartiküllerin hazırlanması

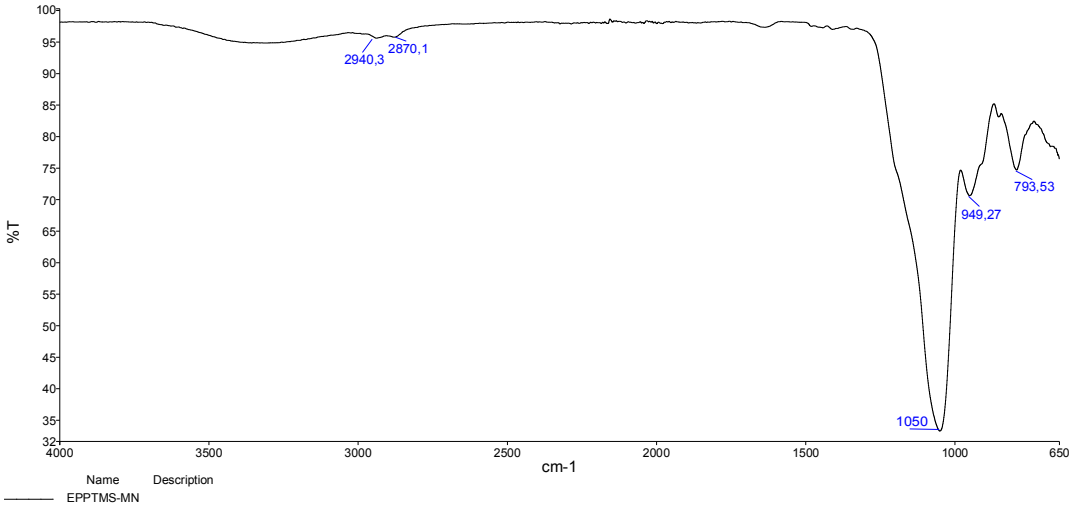
Daha sonra hazırlanan bu Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller NaF varlığında [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan (EPPTMS) ile literatüre göre etkileştirilerek [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküller (**EPPTMS-MN**) (**37**) hazırlandı (Zeng 2005). FTIR (KBr disk) spektrumunda bu bileşiğe ait 1050, 949, 794 (Si-O) ve 568 (Fe-O) gerilme titreşim bantları görülmektedir.



(36)

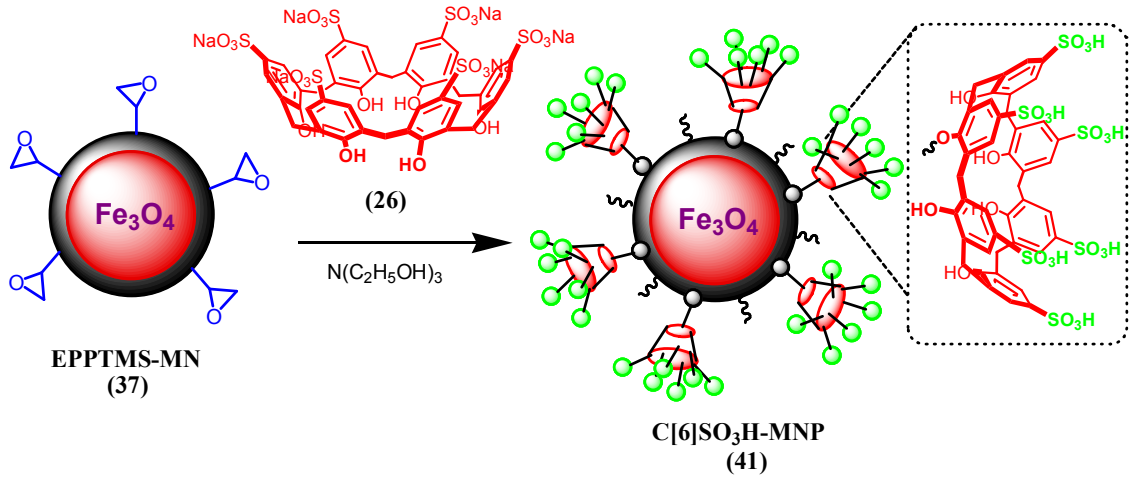
EPPTMS-MN
(37)

Şekil 4.54. [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin (**EPPTMS-MN**) (**37**) hazırlanması

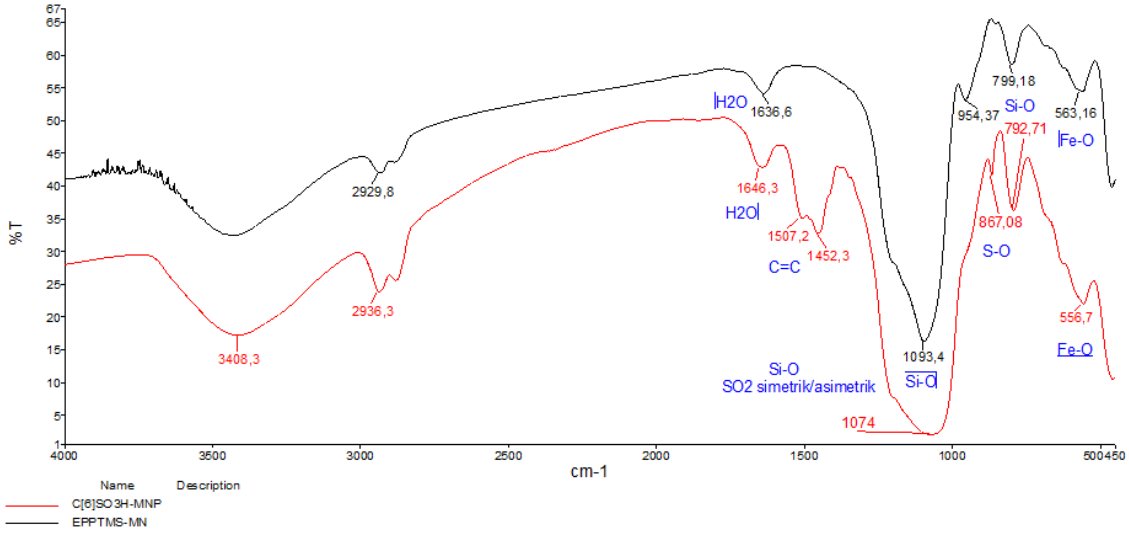


Şekil 4.55. [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin (**EPPTMS-MN**) (**37**) FTIR spektrumu

Brösted tipi asit karakterli kaliks[n]aren bileşikleri (**14**, **16**, **19**, **23**, **26** ve **33**) trietanol aminin baz olarak kullanıldığı ortamda **EPPTMS-MN** (**37**) ile etkileştirilerek sırasıyla **C[4]SO_3H-MNP** (**38**), **PrC[4]SO_3H-MNP** (**39**), **CaC[4]SO_3H-MNP** (**40**), **C[6]SO_3H-MNP** (**41**) ve **C[8]SO_3H-MNP** (**42**) hazırlandı. Brösted tipi asit karakterli kaliks[n]aren immobilize Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yapıları FTIR, TEM, TGA, XRD ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

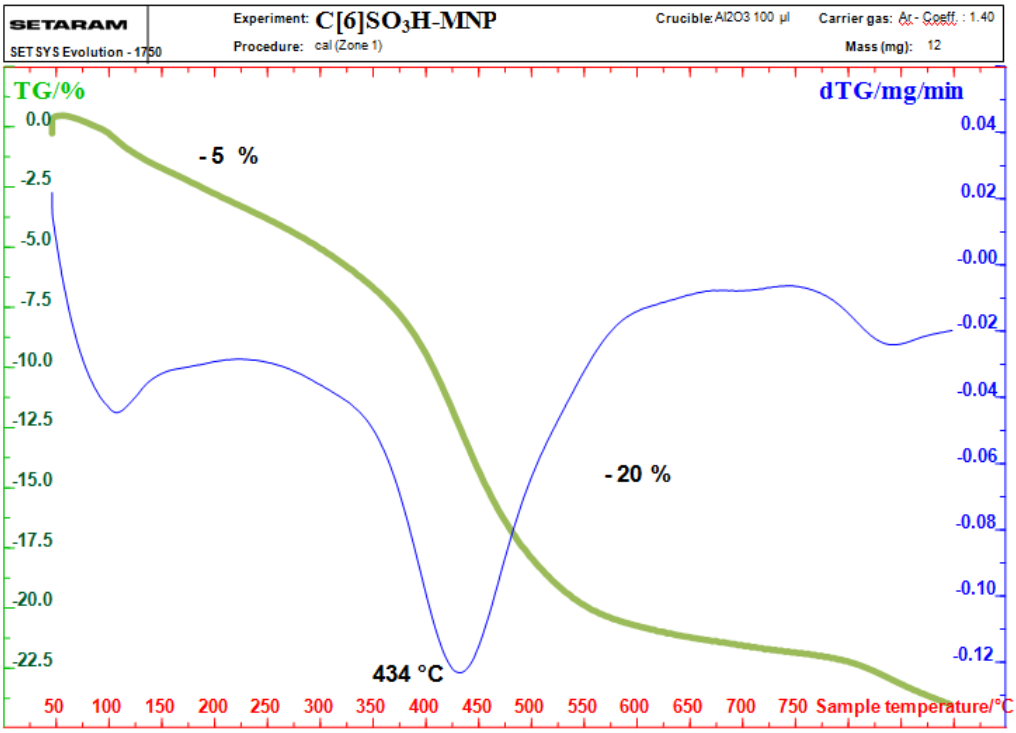


Şekil 4.56. Brösted tipi asit karakterli kaliks[4]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**C[6]SO_3H-MNP** veya **41**)



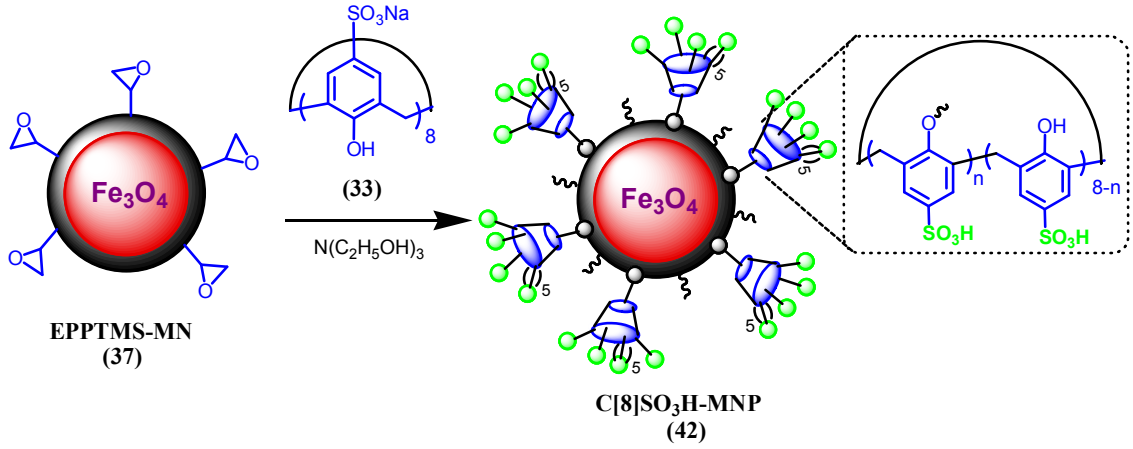
Şekil 4.57. C[6]SO_3H-MNP ve **EPPTMS-MN'** nin FTIR (KBr) spektrumları

C[6]SO_3H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda **EPPTMS-MN'** nin FTIR spektrumuna ilaveten 1507 ve 1452 cm^{-1} de kaliksaren halkasındaki C=C ve 867 cm^{-1} de S-O gerilme titreşim bantlarının görülmesiyle bileşik **26'** nın nanopartiküle immobilize olduğu anlaşıldı.

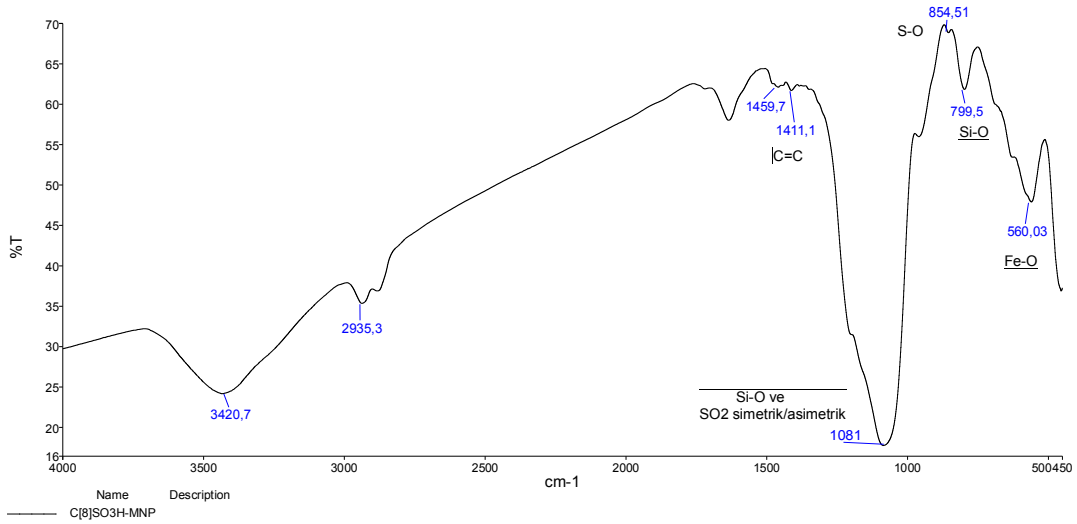


Şekil 4.58. C[6]SO_3H-MNP (41)' nin TGA termogramı

Şekil 4.58 de görüldüğü gibi **C[6]SO_3H-MNP** (**41**)' nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan kaliks[6]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**)' in bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında sıcaklık artışıyla (40-300 ^oC arasında) yaklaşık % 5 lik bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybı nanopartikülde absorplanan su ve çözücüden kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki kaliksaren kısmına ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybı 350-850 ^oC arasında yaklaşık % 20 oranında görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan kaliks[6]aren-*p*-hekzasülfonik asit (**26**) başarılı bir şekilde [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.

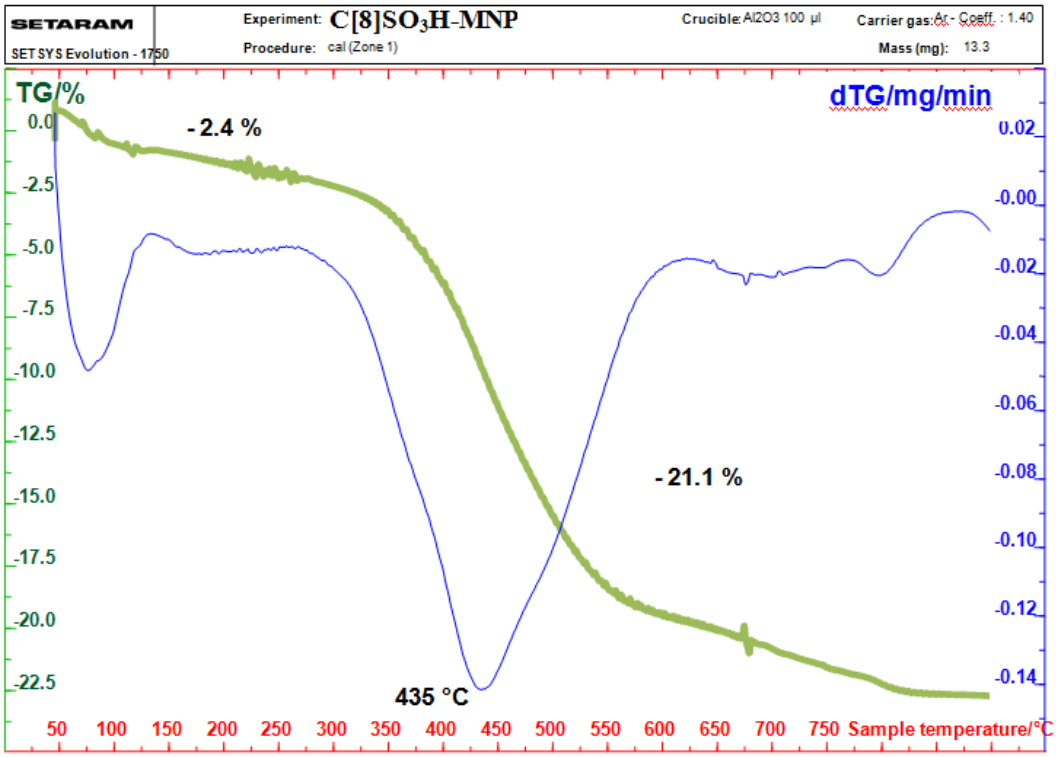


Şekil 4.59. Brösted tipi asit karakterli kaliks[4]aren-*p*-oktasülfonik asit (**33**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**C[8]SO_3H-MNP** veya **42**)



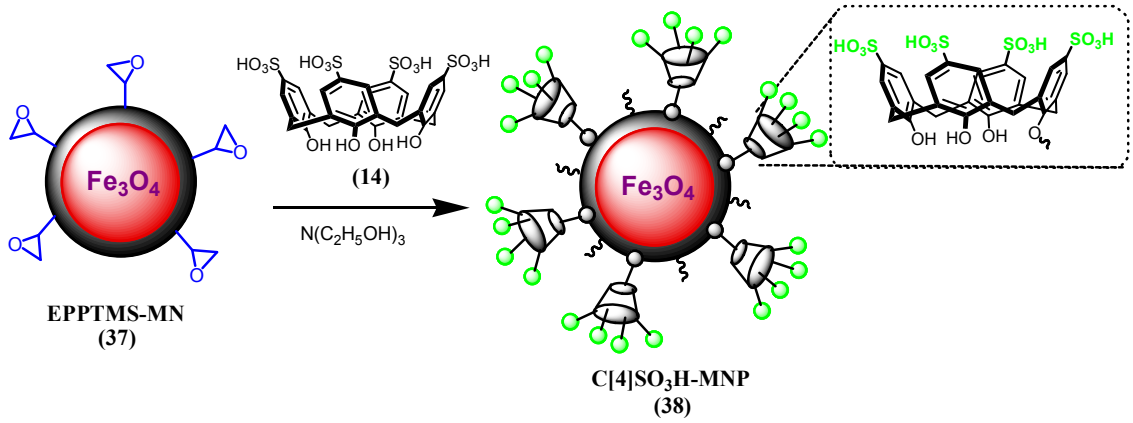
Şekil 4.60. C[8]SO_3H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumu

C[8]SO_3H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda 1460 ve 1411 cm^{-1} de kaliksaren halkasındaki C=C ve 855 cm^{-1} de S-O gerilme titreşim bantlarının görülmesiyle bileşik **33'** ün nanopartiküle immobilize olduğu anlaşıldı. Ayrıca bu spektrumda 1081 (SO_2 asimetrik, SO_2 simetrik ve Si-O), 799 (Si-O) ve 560 cm^{-1} de Fe-O ya ait gerilme titreşim bantları da yer almaktadır.

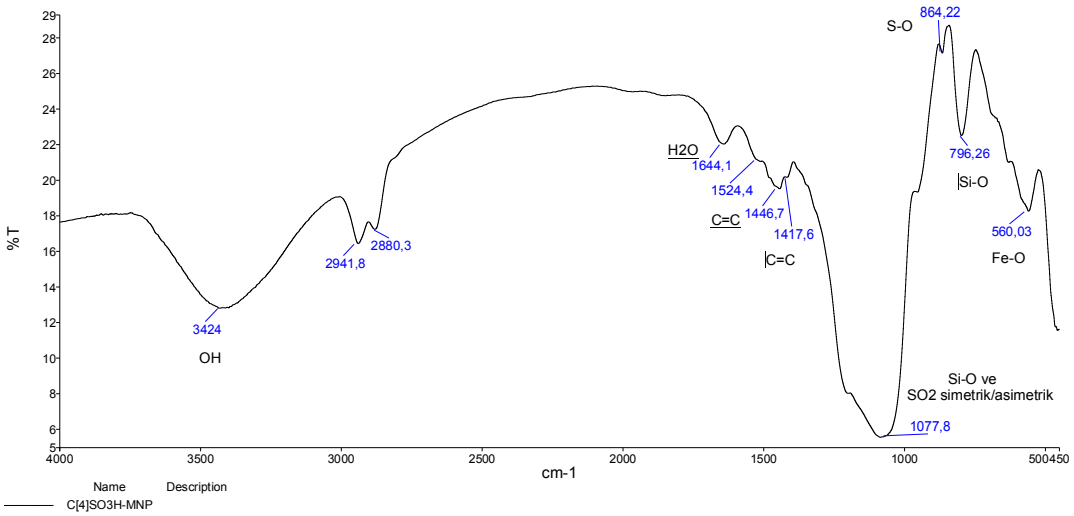


Şekil 4.61. C[8]SO_3H-MNP (42)' nin TGA termogramı

Şekil 4.61 de görüldüğü gibi **C[8]SO_3H-MNP (42)'** nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan kaliks[8]aren-*p*-oktasülfonik asit **(33)'** in bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 40-275 ^oC sıcaklık aralığında nanopartikülde absorplanan su ve çözücüden kaynaklanan % 2.4 lik bir kütle kaybı görülmektedir. Yüzeydeki kaliksaren kısmına ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybı 325-875 ^oC arasında yaklaşık % 21.1 oranında görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan kaliks[8]aren-*p*-oktasülfonik asit **(33)'** in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.

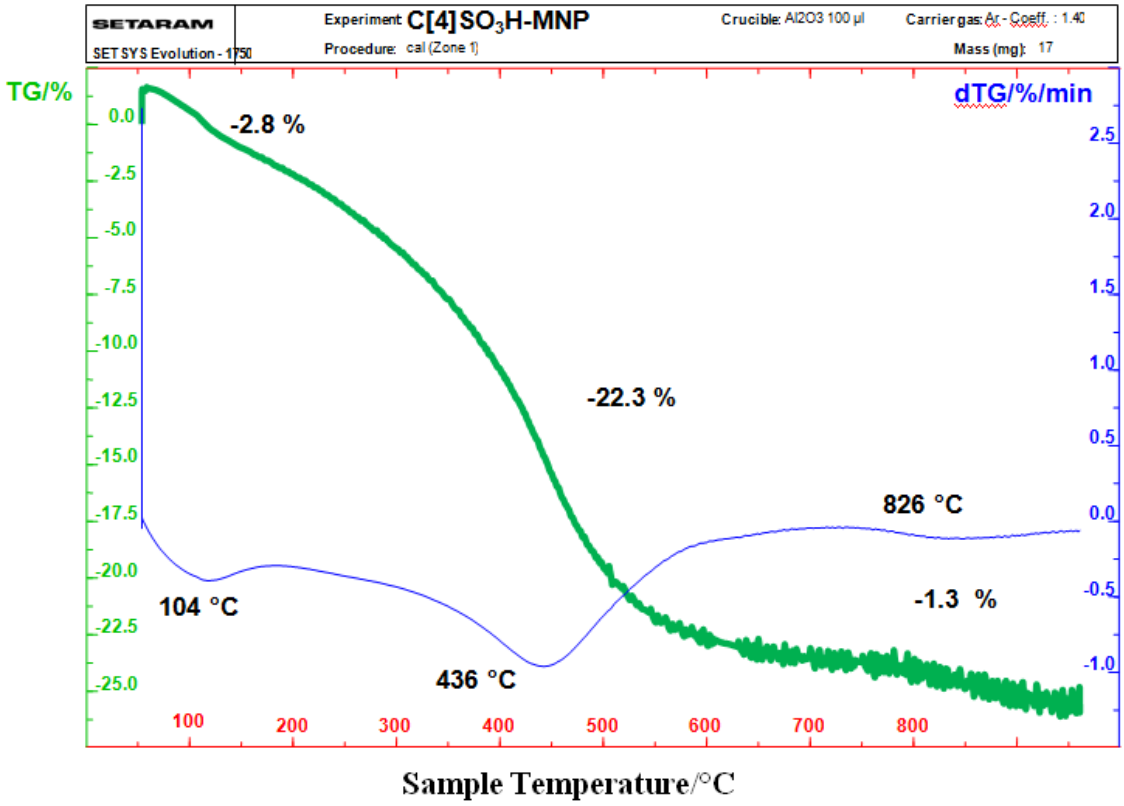


Şekil 4.62. Brösted tipi asit karakterli kaliks[4]aren-*p*-terasülfonik asit (**14**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**C[4]SO$_3$H-MNP** veya **38**)



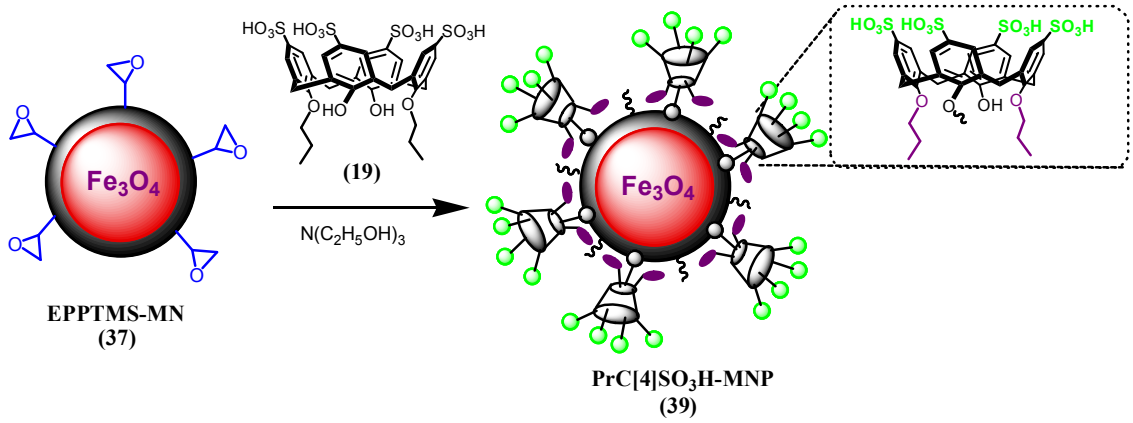
Şekil 4.63. C[4]SO$_3$H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumu

C[4]SO$_3$H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda 1524, 1447 ve 1418 cm^{-1} de kaliksaren halkasındaki C=C ve 864 cm^{-1} de S-O gerilme titreşim bantlarının görülmesiyle bileşik **14'** ün Fe_3O_4-nanopartiküllerine immobilize olduğu anlaşıldı. Bu spektrumda ayrıca, 1078 (SO_2 asimetrik, SO_2 simetrik ve Si-O), 796 (Si-O) ve 560 cm^{-1} de Fe-O ya ait gerilme titreşim bantları da yer almaktadır.

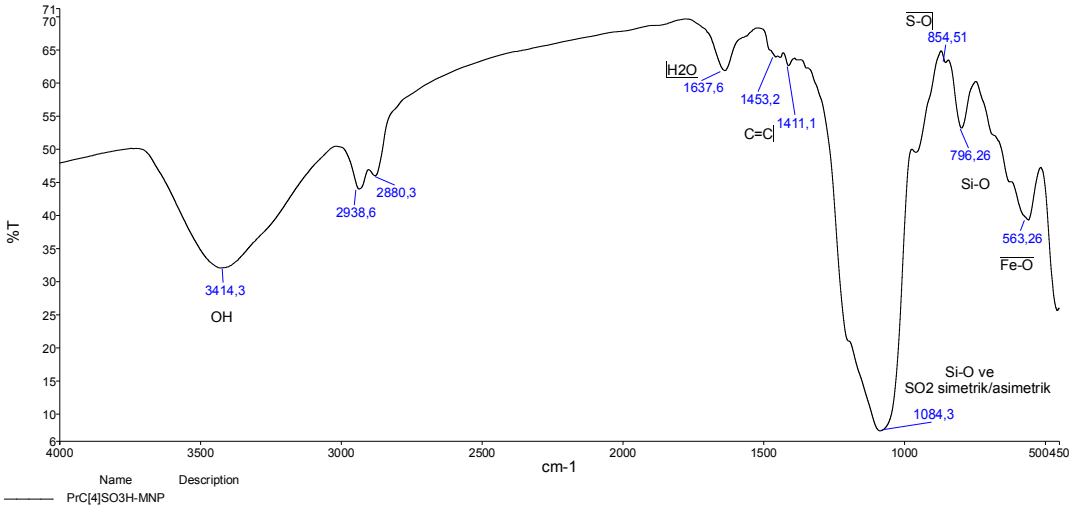


Şekil 4.64. C[4]SO_3H-MNP (38)' nin TGA termogramı

Şekil 4.64 de görüldüğü gibi **C[4]SO_3H-MNP (38)**' nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 40-275 ^{o}C sıcaklık aralığında nanopartikülde absorplanan su ve çözücüden kaynaklanan % 2.8' lik bir kütle kaybı görülmektedir. Yüzeydeki kaliksaren kısmına ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybı 300-900 ^{o}C arasında yaklaşık % 23.6 oranında görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan kaliks[4]aren-*p*-terasülfonik asit' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.



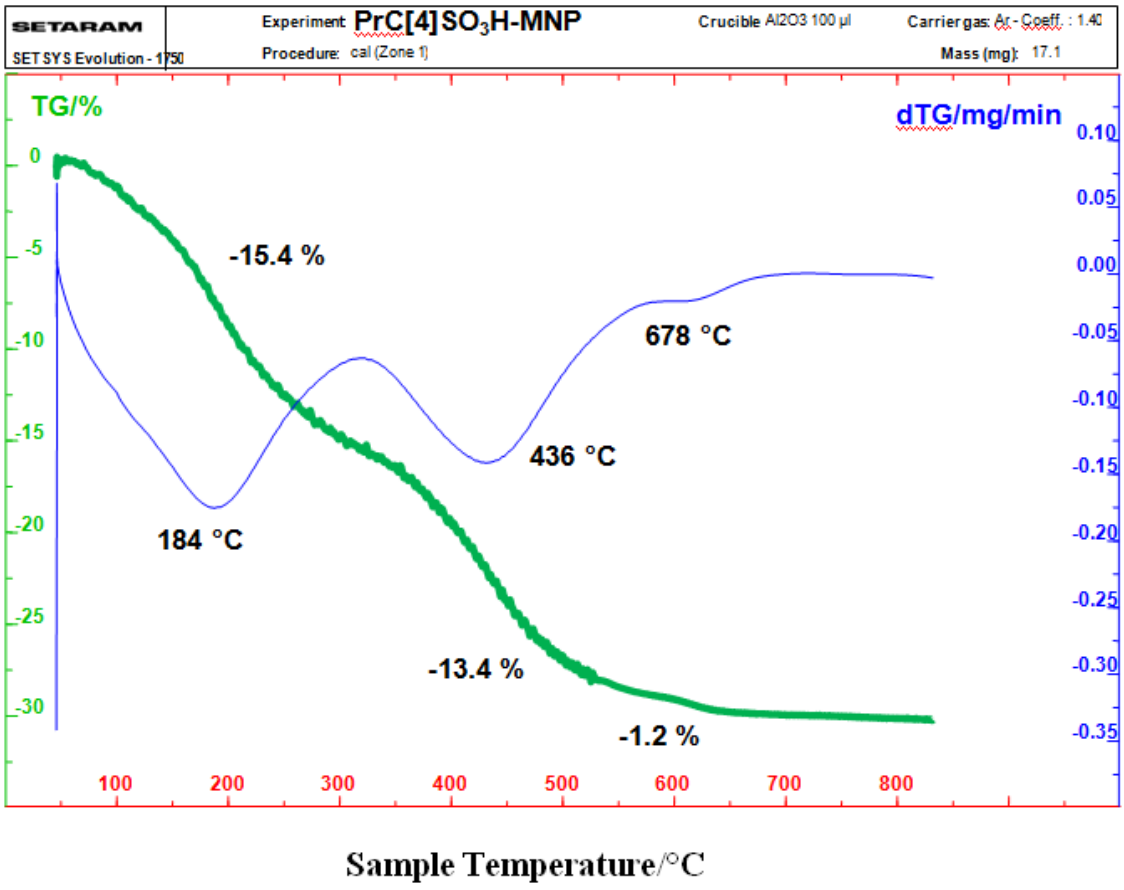
Şekil 4.65. Brösted tipi asit karakterli 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**PrC[4]SO$_3$H-MNP** veya **39**)



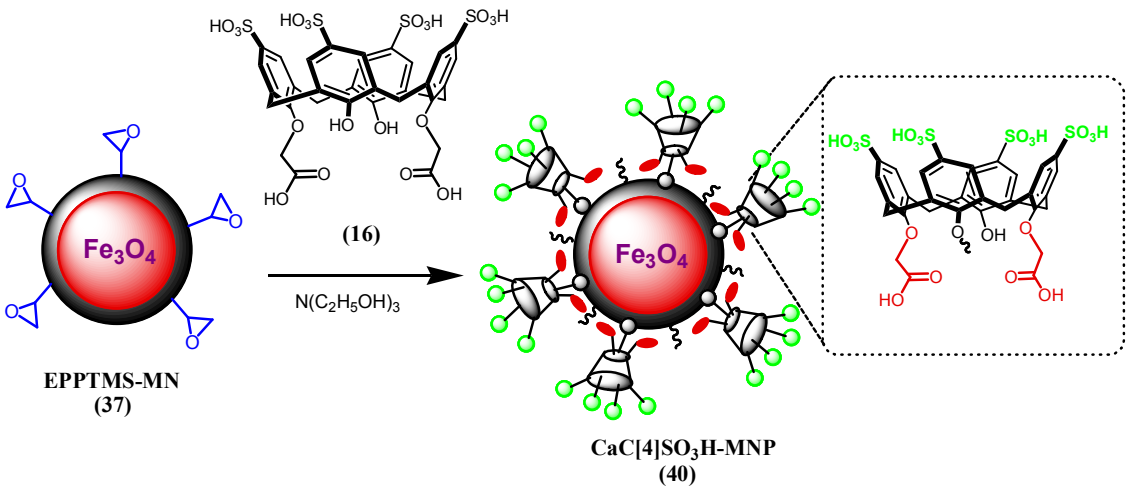
Şekil 4.66. PrC[4]SO$_3$H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumu

PrC[4]SO$_3$H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda aromatik halkadaki C=C (1453 ve 1411 cm^{-1}), S-O (855 cm^{-1}), Si-O (796 cm^{-1}), Fe-O (560 cm^{-1}), SO_2 asimetrik, SO_2 simetrik ve Si-O (1078 cm^{-1}) gruplarına ait gerilme titreşim bantları görülmektedir.

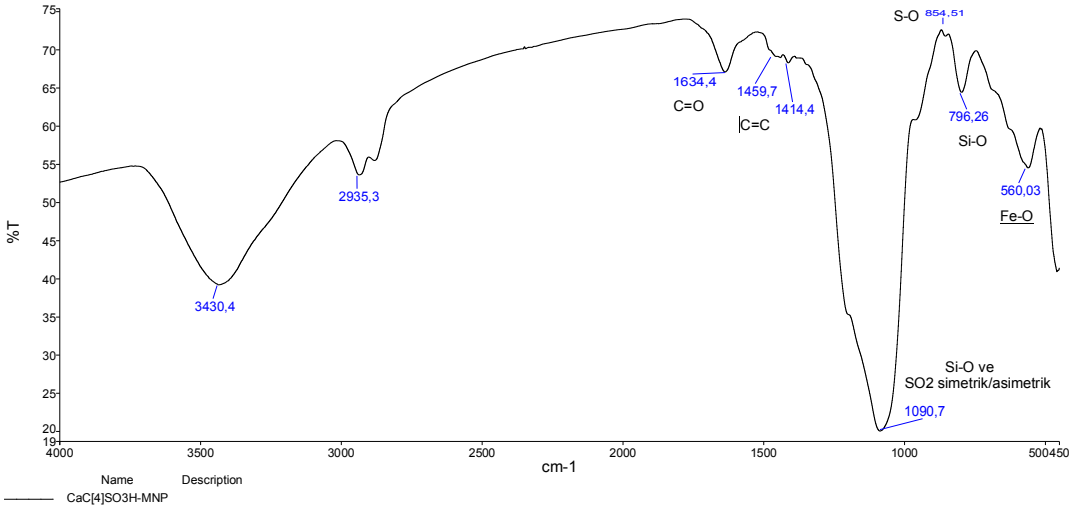
Şekil 4.67' de görüldüğü gibi **PrC[4]SO$_3$H-MNP** (**39**)' nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan bileşik **19'** un bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 100-825 ^oC sıcaklık aralığında nanopartiküle bağlı olan kaliksaren kısmı ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybından kaynaklanan % 30 luk bir kütle kaybı görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan bileşik **19'** un [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.



Şekil 4.67. PrC[4]SO_3H-MNP (39)' nin TGA termogramı

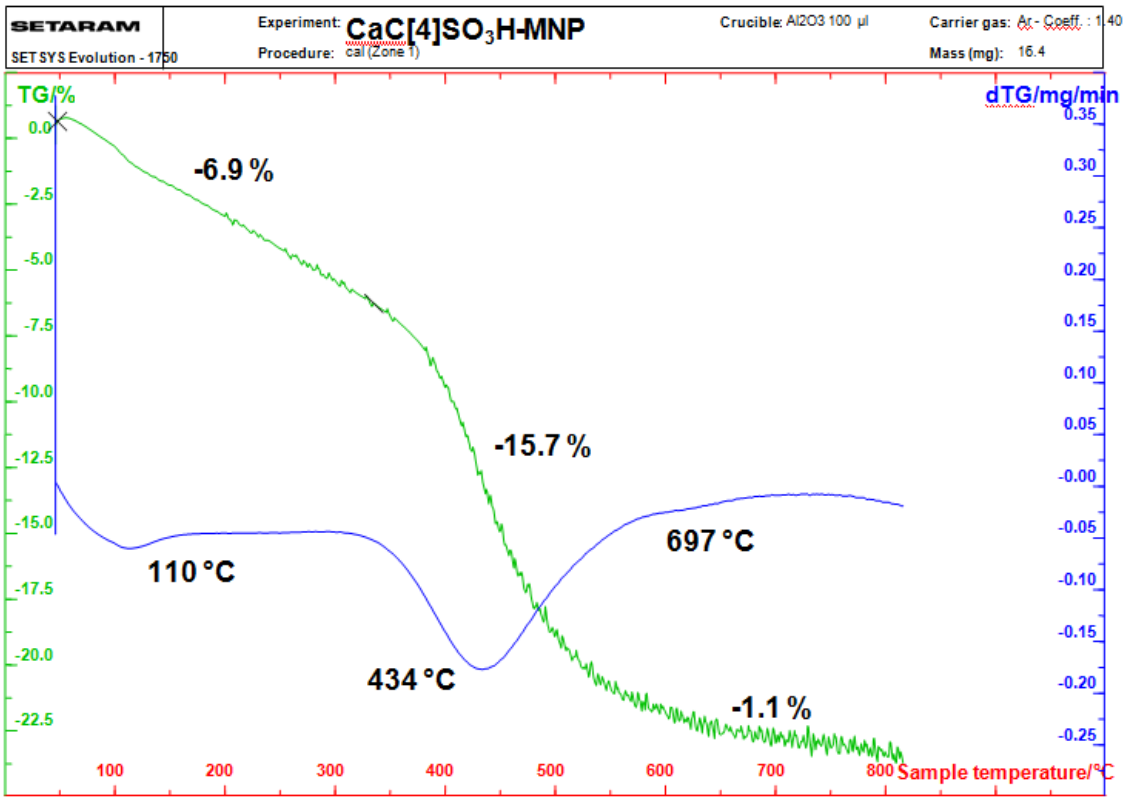


Şekil 4.68. Brösted tipi asit karakterli 5,11,17,23-tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**CaC[4]SO_3H-MNP** veya **40**)



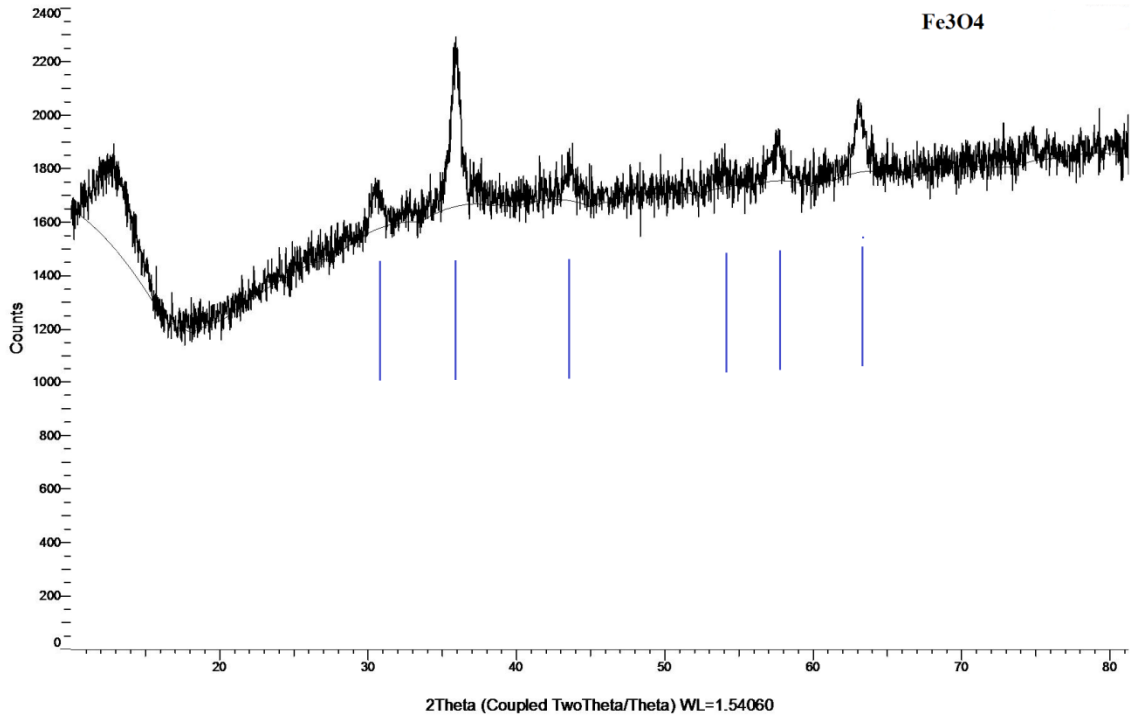
Şekil 4.69. CaC[4]SO_3H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumu

CaC[4]SO_3H-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda C=O (1634 cm^{-1}), aromatik halkadaki C=C (1460 ve 1414 cm^{-1}), S-O (855 cm^{-1}), Si-O (796 cm^{-1}), Fe-O (560 cm^{-1}), SO_2 asimetrik, SO_2 simetrik ve Si-O (1091 cm^{-1}) gruplarına ait gerilme titreşim bantları yer almaktadır.

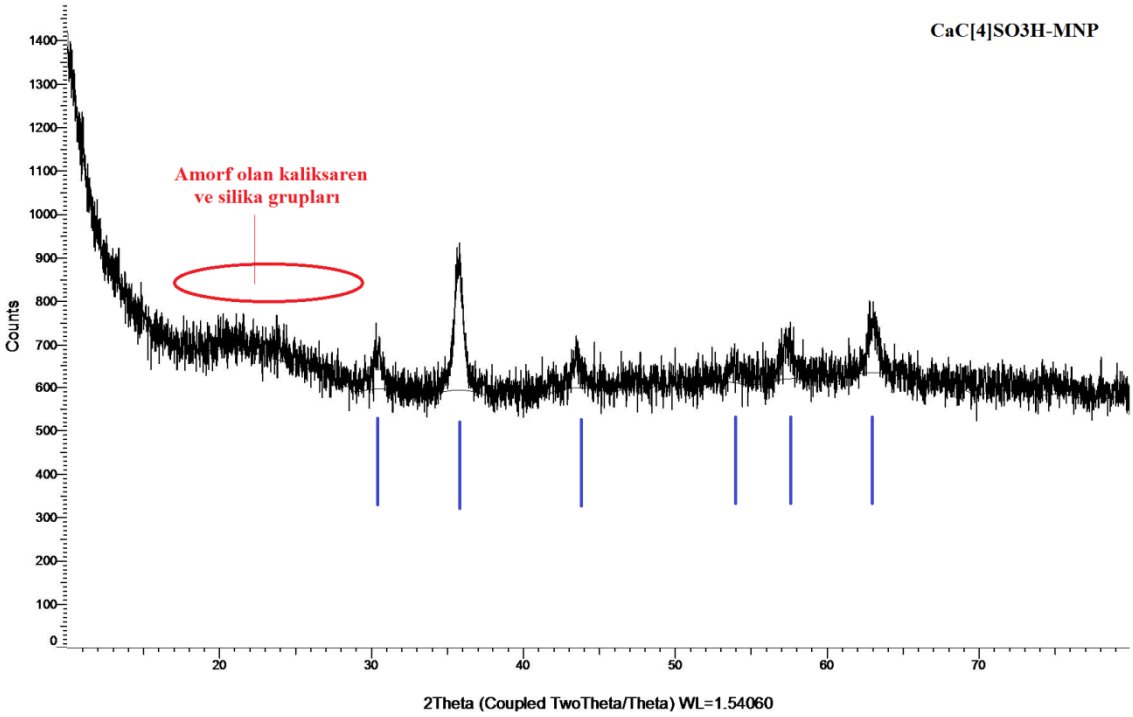


Şekil 4.70. CaC[4]SO_3H-MNP (40)' nin TGA termogramı

Şekil 4.70' de görüldüğü gibi **CaC[4]SO$_3$H-MNP** (**40**)' nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan bileşik **16**' nın bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 50-700 ^{o}C sıcaklık aralığında nanopartiküle bağlı kaliksaren kısmı ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybından kaynaklanan % 23.7' lik bir kütle kaybı görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan bileşik **16** nın [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.



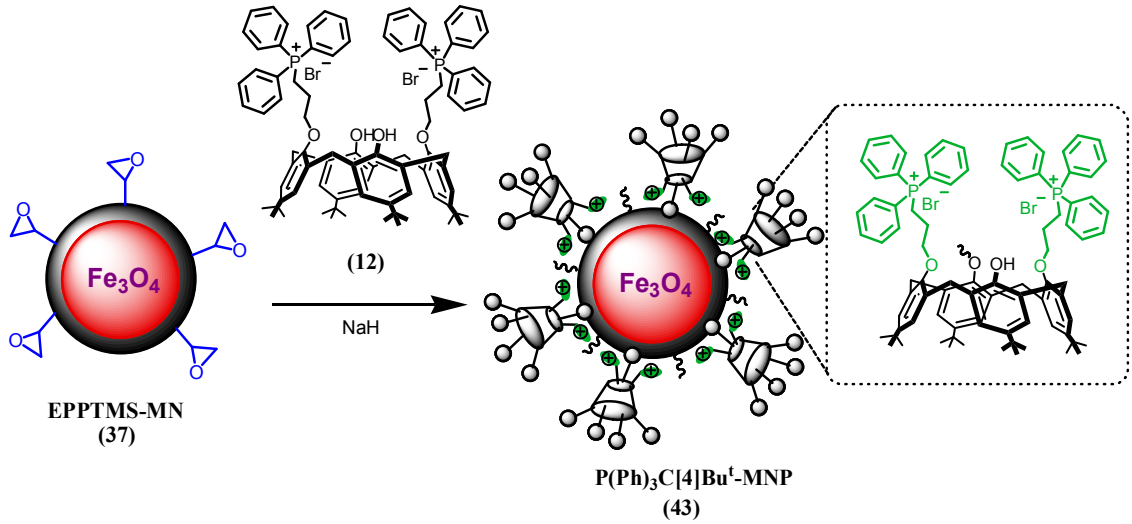
Şekil 4.71. Fe$_3$O$_4$' ün X-ray difraksiyonu (XRD). Mavi çizgi Fe_3O_4-nanopartikülüne ait pikleri ifade etmektedir.



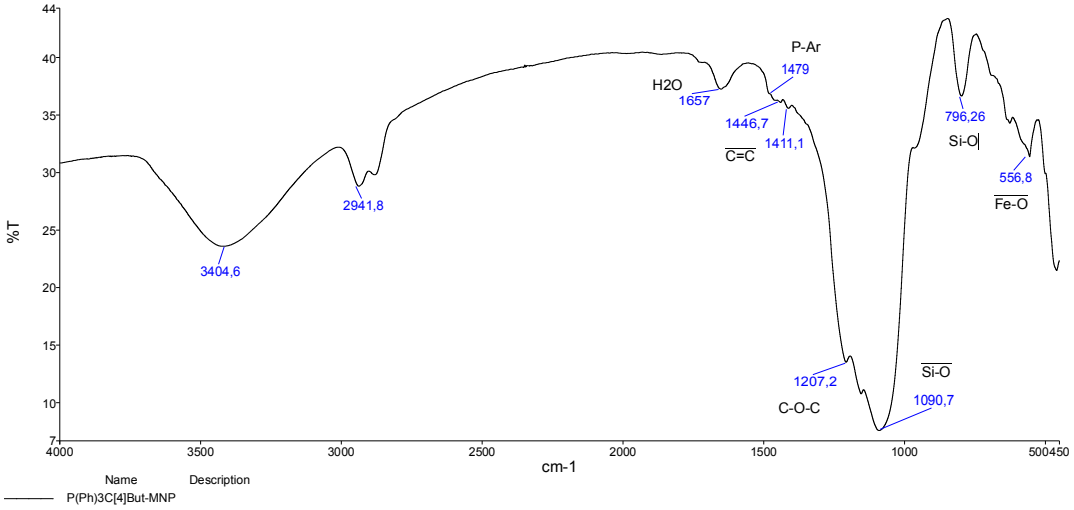
Şekil 4.72. CaC[4]SO_3H-MNP (40)' nin X-ray difraksiyonu (XRD). Mavi çizgi Fe_3O_4-nanopartikülüne ait pikleri ifade etmektedir.

Fe_3O_4 (36) ve **CaC[4]SO_3H-MNP (40)'** nin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı (**Şekil 4.71 ve Şekil 4.72**). Difraksiyon örneklerinde Fe_3O_4-nanopartikülüne ait 6 pik yer almaktadır. Bu bilgilerin dışında XRD spektrumu ile nanopartikülün yüzeyine immobilize olmuş kaliksaren ve silika grupları hakkında da bilgi edinebiliriz. **Şekil 4.72** incelendiğinde 2θ= 14-30^o aralığında amorf olan kaliksaren ve silika gruplarına ait pikler görülmektedir.

Lewis tipi asit karakterli 25,27-bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**) ve/veya 25,27-bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**) bileşiği NaH varlığında **EPPTMS-MN** (**37**) ile etkileştirilerek sırasıyla **P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP** (**43**) ve/veya **TMAC[4]Bu^t-MNP** (**44**) elde edildi. Lewis tipi asit karakterli fenolik-O üzerinden katyonik yük taşıyan kaliks[4]aren immobilize Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yapıları FTIR, TEM, TGA ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

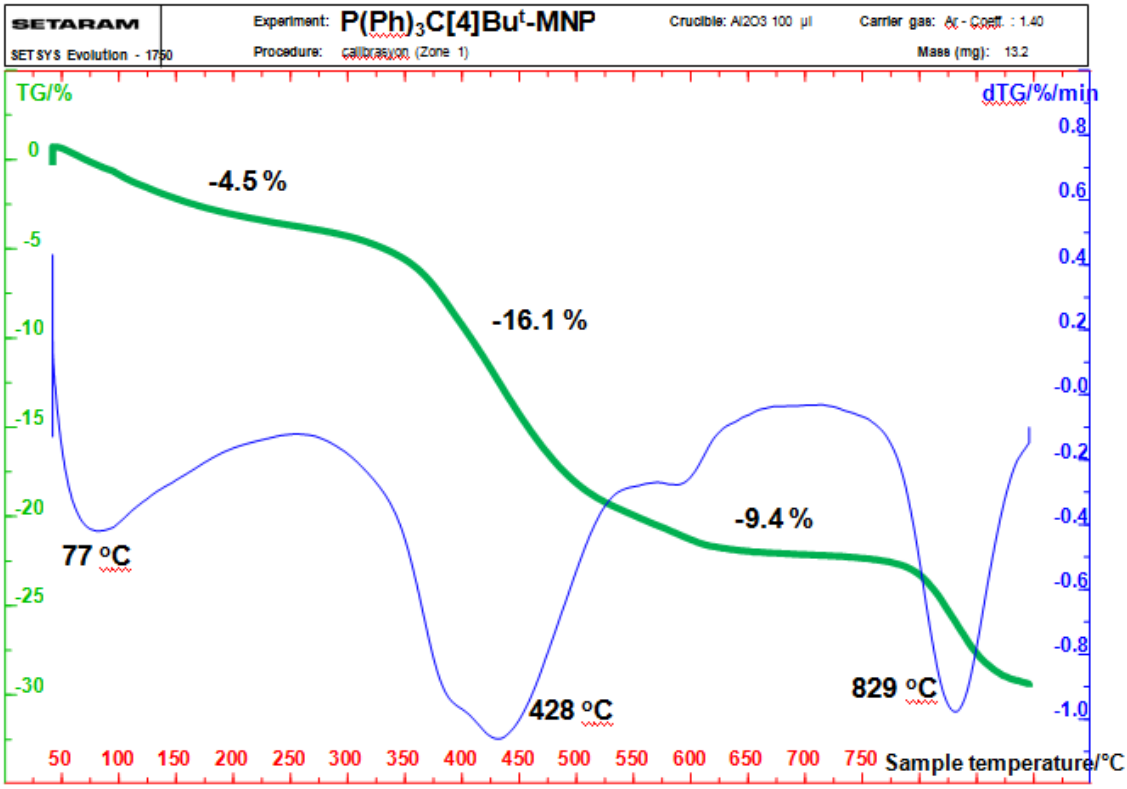


Şekil 4.73. Lewis tipi asit karakterli 25,27-bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP** veya **43**)



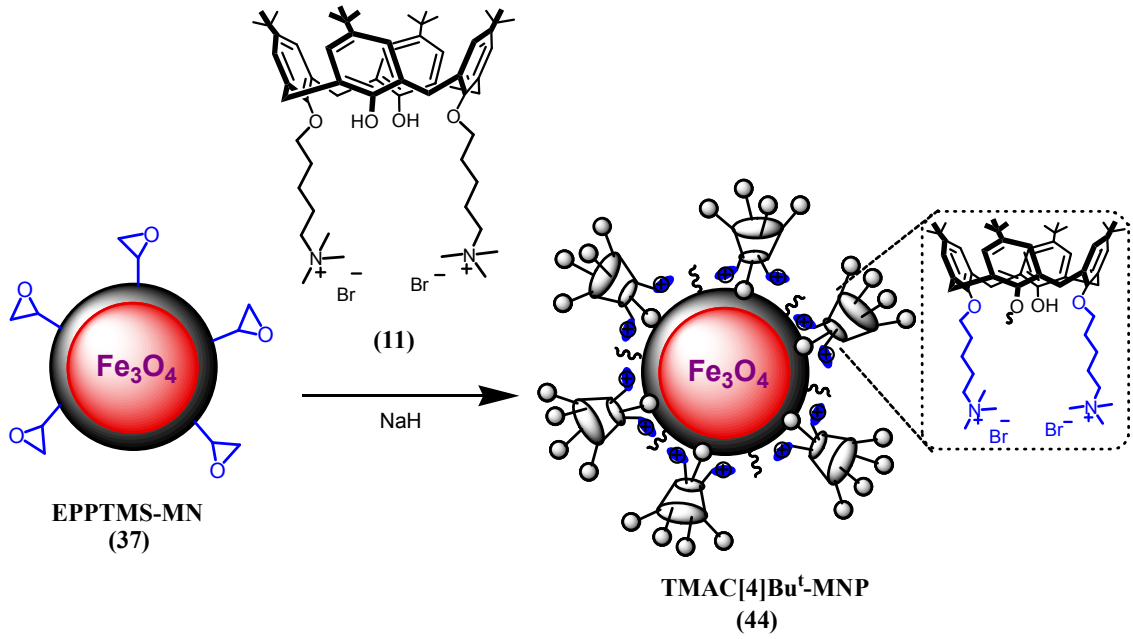
Şekil 4.74. P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumu

P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda P-Ar (1479 cm^{-1}), aromatik halkadaki C=C (1447 ve 1411 cm^{-1}), C-O-C (1207 cm^{-1}), Si-O (1091 ve 796 cm^{-1}) ve Fe-O (557 cm^{-1}) gruplarına ait gerilme titreşim bantları yer almaktadır.

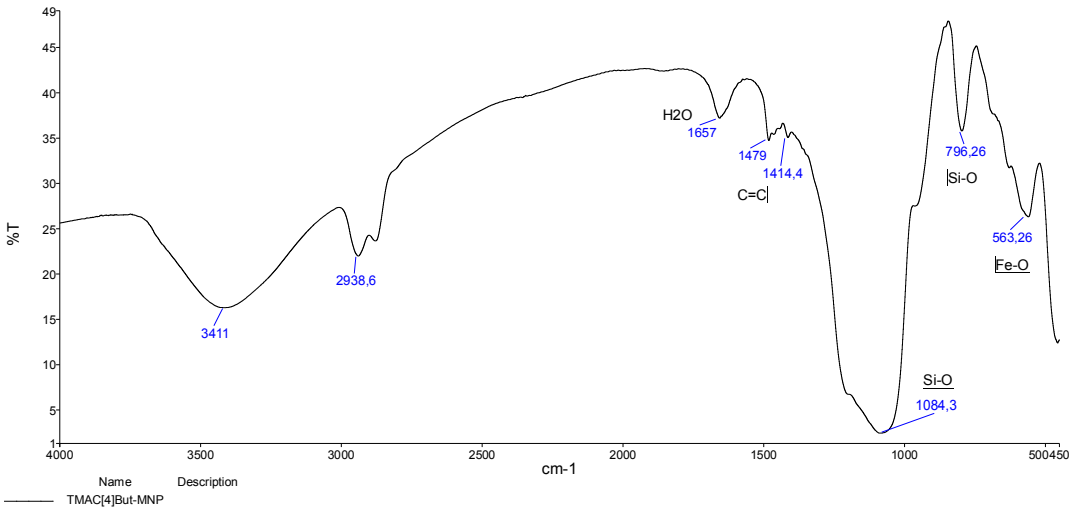


Şekil 4.75. P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP' nin TGA termogramı

Şekil 4.75' de görüldüğü gibi **P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP** (**43**)' nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan 25,27-bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 50-250 ^oC sıcaklık aralığında nanopartikülde absorplanan su ve çözücüden kaynaklanan % 4.5 lik bir kütle kaybı görülmektedir. Yüzeydeki kaliksaren kısmına ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybı 275-900 ^oC arasında yaklaşık % 25.5 oranında görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan 25,27-bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.

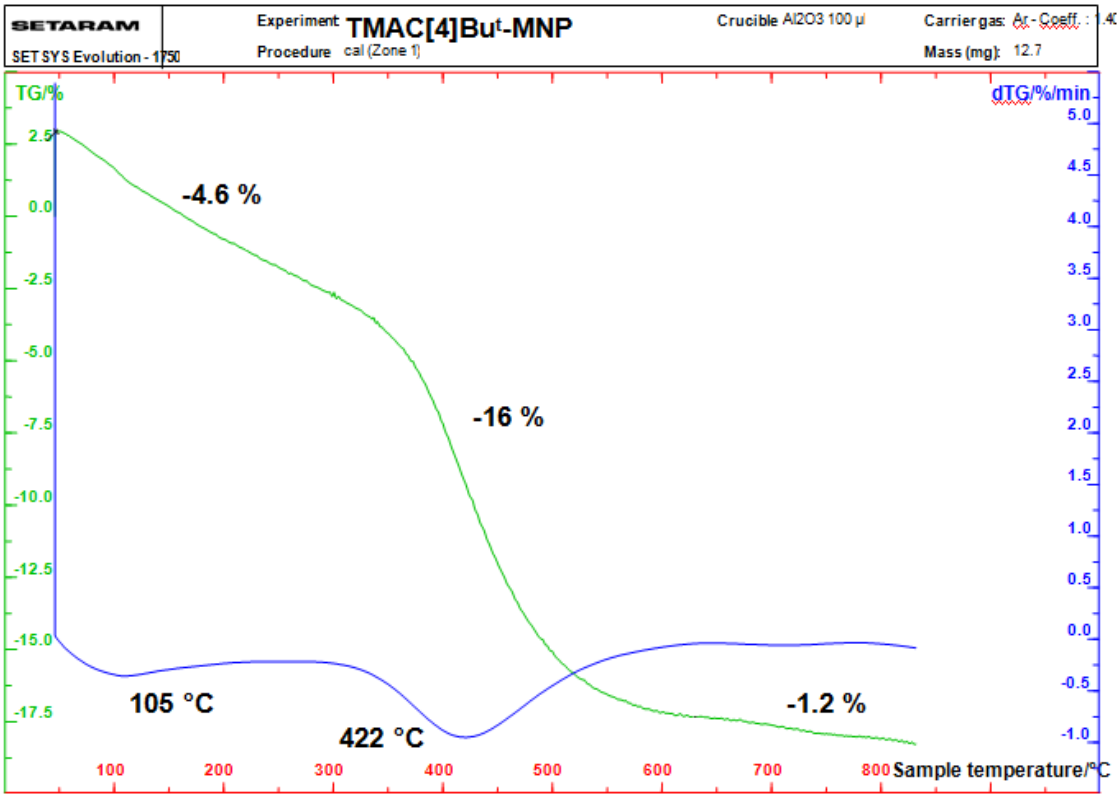


Şekil 4.76. Lewis tipi asit karakterli 25,27-bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**TMAC[4]Bu^t-MNP** veya **44**)



Şekil 4.77. TMAC[4]Bu^t-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumu

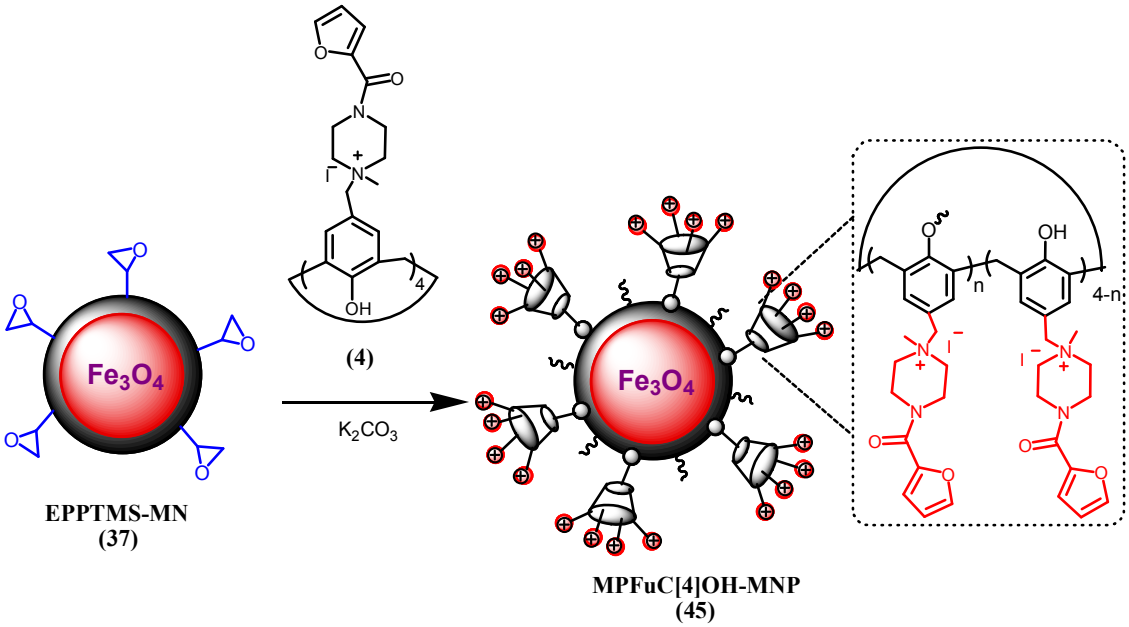
TMAC[4]Bu^t-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda aromatik halkadaki C=C (1479 ve 1414 cm^{-1}), Si-O (1084 ve 796 cm^{-1}) ve Fe-O (563 cm^{-1}) gruplarına ait gerilme titreşim bantlarının görülmesiyle bileşiğin yapısı aydınlatıldı.



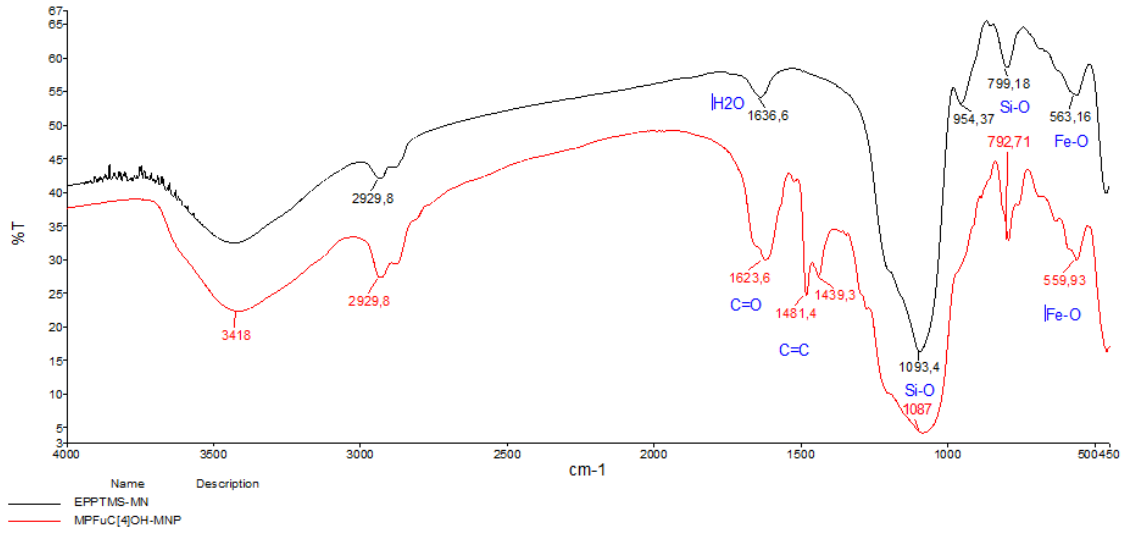
Şekil 4.78. TMAC[4]Bu^t-MNP (44)' nin TGA termogramı

Şekil 4.78' de görüldüğü gibi **TMAC[4]Bu^t-MNP (44)'** nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan bileşik **11** in bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 50-800 ^oC sıcaklık aralığında nanopartiküle bağlı kaliksaren kısmı ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybından kaynaklanan % 21.8 lik bir kütle kaybı görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan bileşik **11** in [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.

Kaliksarenlerin fenolik birimlerin *p*-konumu üzerinden pozitif yük taşıyan Lewis tipi asit karakterli 5,11,17,23-tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**) bileşiği K_2CO_3 varlığında **EPPTMS-MN** (**37**) ile etkileştirilerek **MPFuC[4]OH-MNP** (**45**) elde edildi. **MPFuC[4]OH-MNP** (**45**) nin yapısı FTIR, TEM, TGA, XRD ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

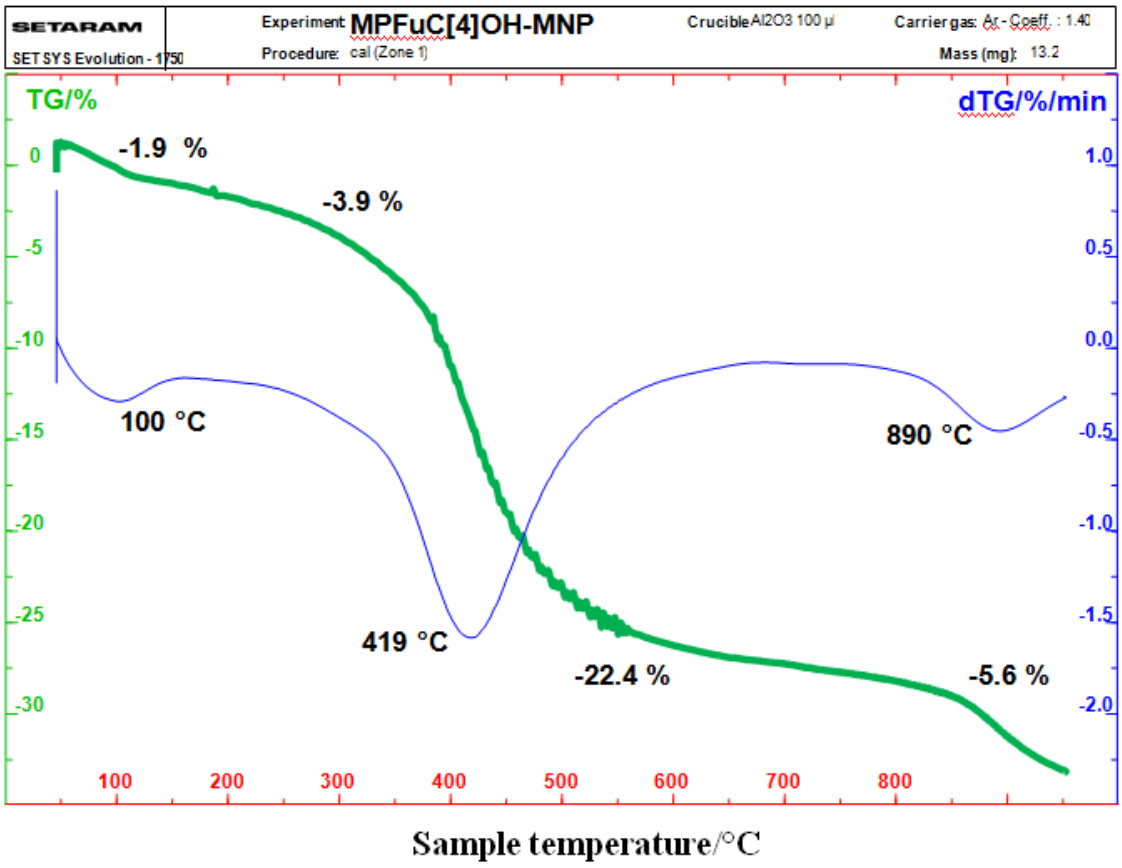


Şekil 4.79. Lewis tipi asit karakterli 5,11,17,23-tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' in silika bazlı Fe_3O_4 nanopartiküllere immobilizasyonu (**MPFuMC[4]OH-MNP** veya **45**)



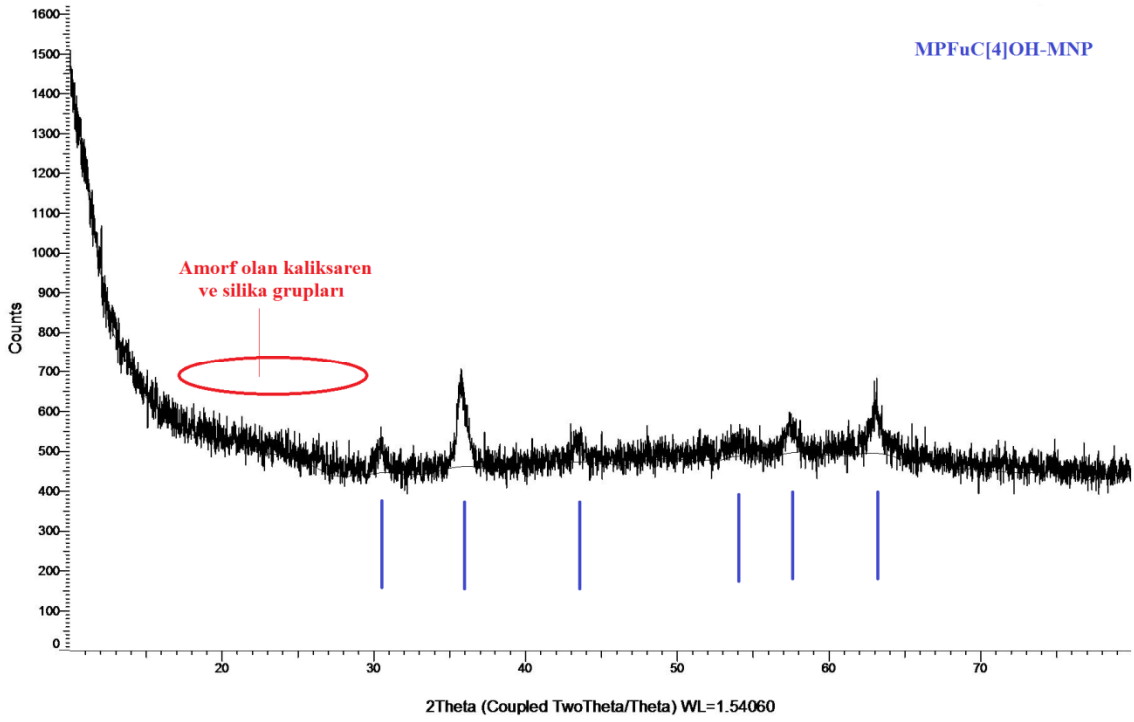
Şekil 4.80. EPPTMS-MN ve **MPFuC[4]OH-MNP**' nin FTIR (KBr) spektrumları

MPFuC[4]OH-MNP' nin FTIR (KBr) spektrumunda EPPTMS-MN' nin FTIR spektrumunda yer alan titreşim bantlarına ilaveten C=O (1624 cm^{-1}), aromatik halkadaki C=C (1481 ve 1439 cm^{-1}), Si-O (1087 ve 792 cm^{-1}) ve Fe-O (560 cm^{-1}) gruplarına ait gerilme titreşim bantlarının görülmesiyle bileşiğin yapısı aydınlatıldı.



Şekil 4.81. MPFuC[4]OH-MNP (45)' nin TGA termogramı

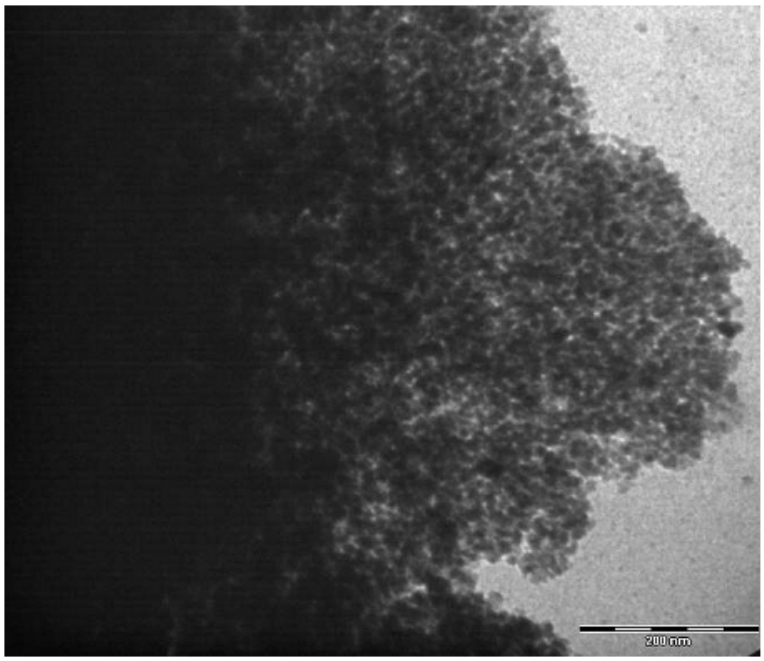
Şekil 4.81' de görüldüğü gibi **MPFuC[4]OH-MNP (45)'** nin TGA ölçümleriyle manyetik nanopartikülün yüzeyine bağlı olan bileşik **4'** ün bağlanma yüzdesi bulundu. TGA termogramında 50-925 ^{o}C sıcaklık aralığında nanopartiküle bağlı kaliksaren kısmı ve 3-(2,3-epoksipropoksi)-propil gruplarına ait toplam kütle kaybından kaynaklanan % 33.8 lik bir kütle kaybı görülmektedir. Gözlenen bu sonuçlardan bileşik **4'** ün [3-(2,3-epoksipropoksi)-propil]-trimetoksi silan ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyine immobilize edildiği söylenebilir.



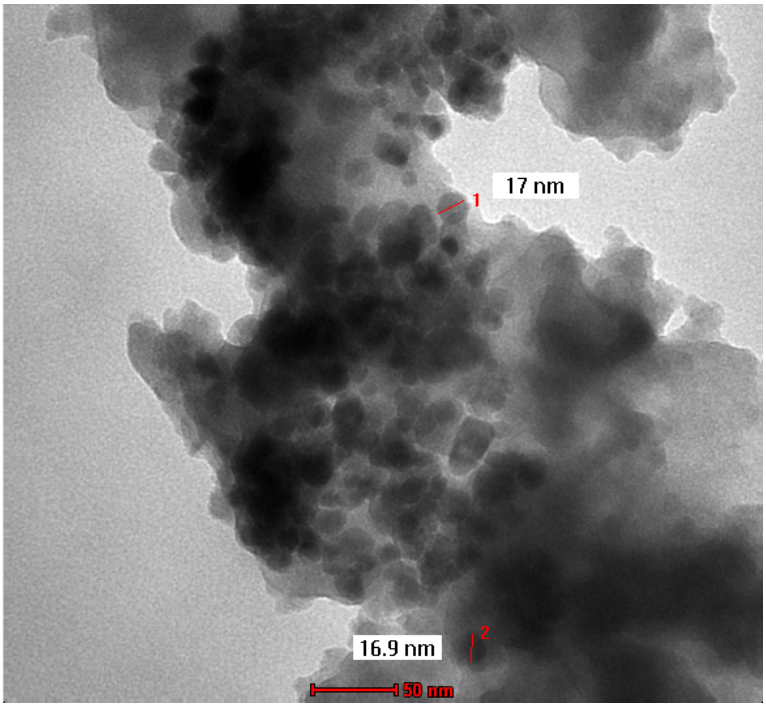
Şekil 4.82. MPFuC[4]OH-MNP (45)' nin X-ray difraksiyonu (XRD). Mavi çizgi Fe_3O_4-nanopartikülüne ait pikleri ifade etmektedir.

MPFuC[4]OH-MNP (45)' nin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı (**Şekil 4.82**). Difraksiyon örneğinde Fe_3O_4-nanopartikülüne ait 6 pik yer almaktadır. Bu bilgilerin dışında XRD spektrumu ile nanopartikülün yüzeyine immobilize olmuş kaliksaren ve silika grupları hakkında da bilgi edinebiliriz. **Şekil 4.82** incelendiğinde 2θ= 18-30^o aralığında amorf olan kaliksaren ve silika gruplarına ait pikler görülmektedir.

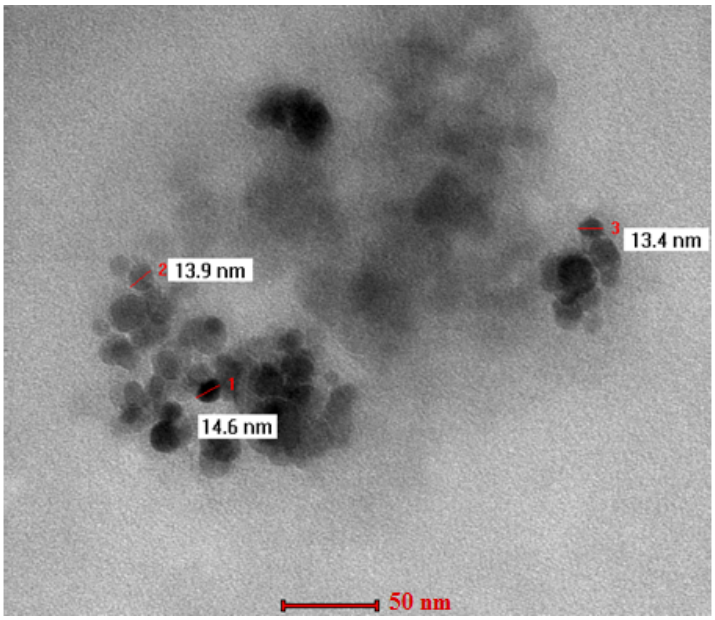
Brønsted/Lewis tipi asidik karakterli kaliks[n]aren immobilize Fe_3O_4-nanopartiküllerin partikül boyutu ve dağılımı hakkında bilgi edinmek için bu bileşiklerin TEM görüntülerinden yararlanıldı (**Şekil 4.83-4.90**). **Şekil 4.83'** de saf Fe_3O_4-nanopartiküllerin 8±3 nm boyutunda olduğu ve manyetik özelliğinden dolayı partiküllerin bir arada toplandığı görülmektedir. Ancak kaliks[n]arenlerin Fe_3O_4-nanopartiküllere immobilizasyonu ile partiküller arasındaki manyetik alanı azda olsa düşürerek partiküllerin birbirinden uzaklaşmalarını sağlamıştır. Bunlara ilaveten kaliksaren-immobilize nanopartiküllerde bileşiklerin yapısından dolayı (özellikle hidrofil gruplardan) nanopartiküller bir yığılma yaparak partikül boyutunda yaklaşık 8-10 nm lik bir değişikliğe yol açmıştır. Kısaca TEM görüntüleri arasındaki belirgin farklılıktan dolayı Fe_3O_4-nanopartiküllerinin yüzeyine kaliksaren bileşiklerinin başarılı bir şekilde immobilize edildiği söylenebilir.



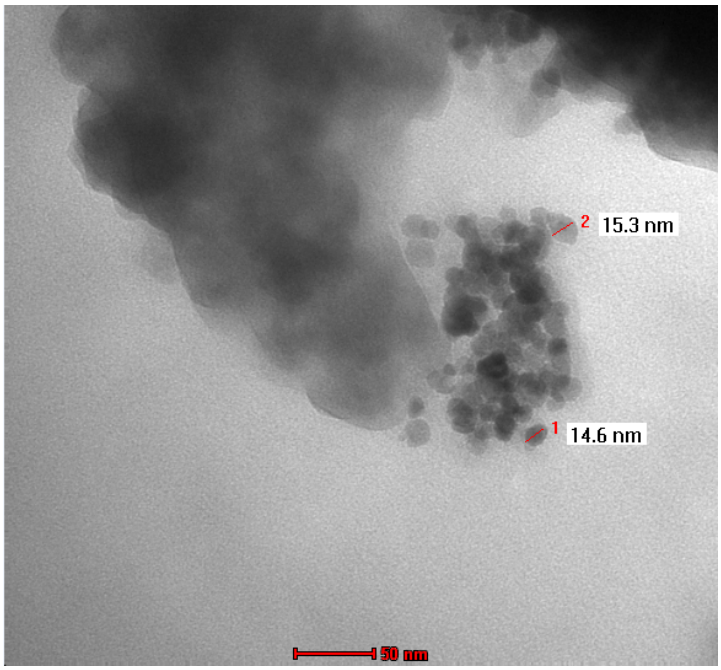
Şekil 4.83. Fe_3O_4-nanopartiküllerinin TEM görüntüsü



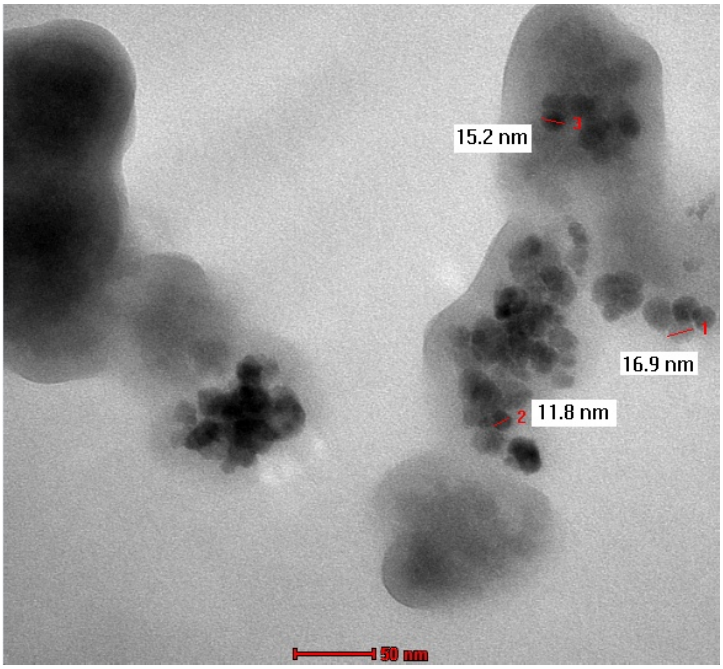
Şekil 4.84. C[4]SO_3H-MNP' nin TEM görüntüsü



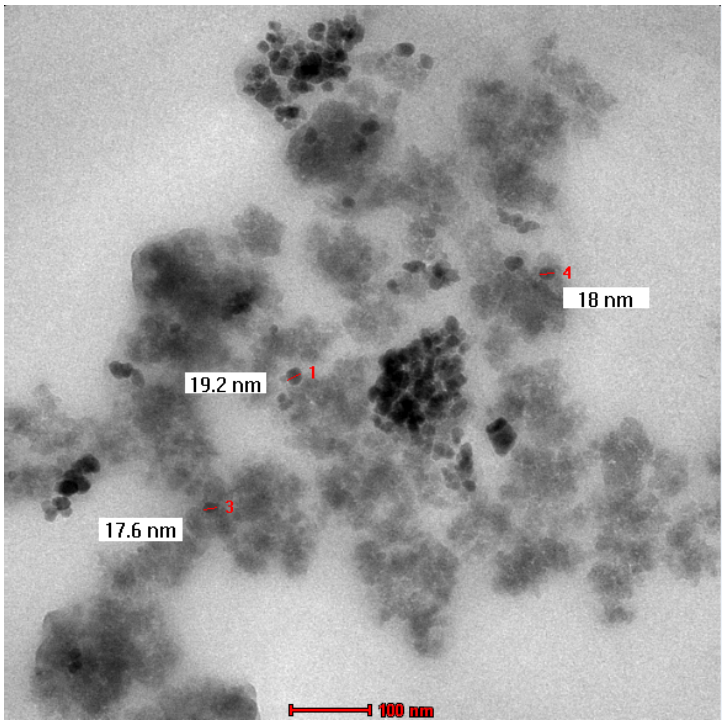
Şekil 4.85. C[6]SO_3H-MNP' nin TEM görüntüsü



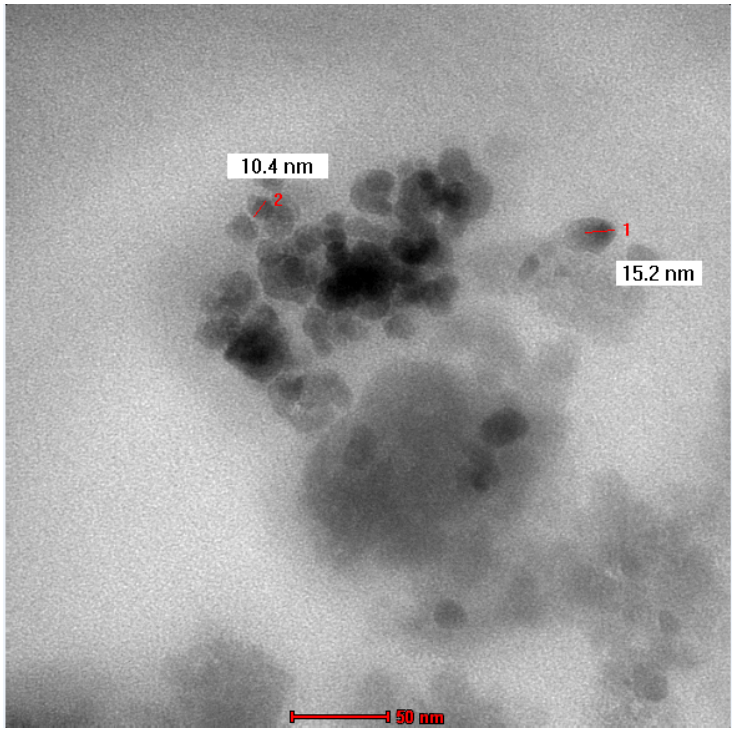
Şekil 4.86. C[8]SO_3H-MNP' nin TEM görüntüsü



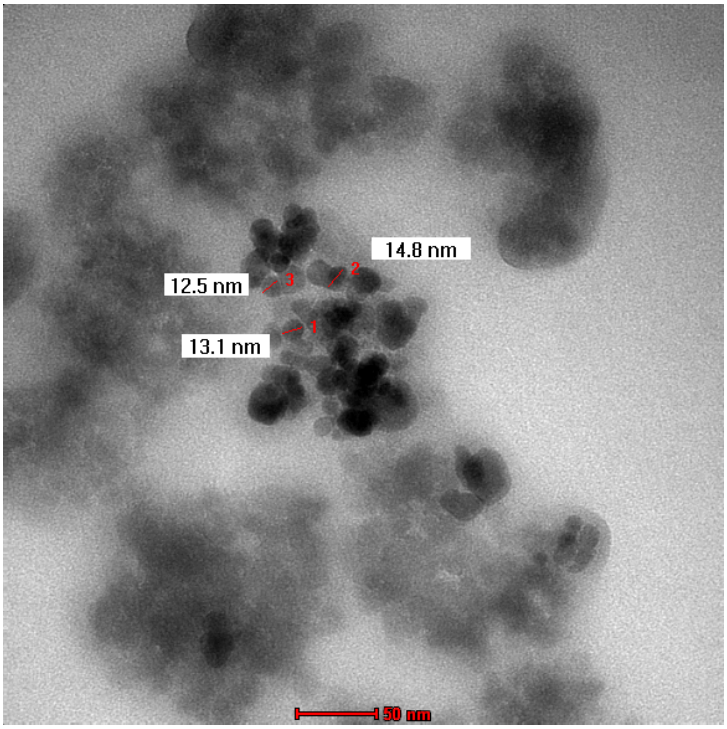
Şekil 4.87. CaC[4]SO_3H-MNP' nin TEM görüntüsü



Şekil 4.88. $P(Ph)_3$C[4]Bu^t-MNP' nin TEM görüntüsü



Şekil 4.89. TMAC[4]Bu^t-MNP' nin TEM görüntüsü



Şekil 4.90. MPFuC[4]OH-MNP' nin TEM görüntüsü

Brönsted tipi asidik karakterli manyetik nanopartiküller (**C[4]SO_3H-MNP**, **PrC[4]SO_3H-MNP**, **CaC[4]SO_3H-MNP**, **C[6]SO_3H-MNP**, **C[8]SO_3H-MNP**) kükürt

içerdikleri için, element analizi yapılarak % kükürt miktarından, 1 gram manyetik nanopartiküle ne kadar kaliksaren türevi bağlandığı bulunabilir. **Tablo 4.1**' den de görüldüğü gibi 1 gram nanopartikül **C[4]SO$_3$H-MNP**' e 0.44 mmol, nanopartikül **C[6]SO$_3$H-MNP**' e 0.88 mmol, nanopartikül **C[8]SO$_3$H-MNP**' e 2.06 mmol, nanopartikül **PrC[4]SO$_3$H-MNP**' e 6.02 mmol ve nanopartikül **CaC[4]SO$_3$H-MNP**' e 0.6 mmol kaliksaren türevinin bağlandığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.1. Brönsted tipi asidik karakterli manyetik nanopartiküllerin element analiz sonuçları

	C(%)	H(%)	S(%)	Bağlanma miktarı (mmol/g)[a]
C[4]SO$_3$H-MNP	8.29	1.84	0.35	0.44
C[6]SO$_3$H-MNP	13.1	2.94	0.47	0.88
C[8]SO$_3$H-MNP	14.0	3.03	0.82	2.06
PrC[4]SO$_3$H-MNP	14.07	3.31	4.817	6.02
CaC[4]SO$_3$H-MNP	11.76	2.72	0.48	0.6

[a]Kükürt (S)' e göre hesaplandı

Lewis tipi asidik karakterli manyetik nanopartiküller (**TMAC[4]Bu^t-MNP** ve **MPFuC[4]OH-MNP**) azot içerdikleri için, element analizi yapılarak % azot miktarından, 1 gram manyetik nanopartiküle ne kadar kaliksaren türevleri bağlandığı bulunabilir. **Tablo 4.2**' den de görüldüğü gibi 1 gram nanopartikül **TMAC[4]Bu^t-MNP**' e 0.28 mmol ve nanopartikül **MPFuC[4]OH-MNP**' e 6.51 mmol kaliksaren türevinin bağlandığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.2. Lewis tipi asidik karakterli manyetik nanopartiküllerin element analiz sonuçları

	C(%)	H(%)	N(%)	Bağlanma miktarı (mmol/g)[a]
TMAC[4]Bu^t-MNP	16.24	3.51	0.19	0.28
MPFuC[4]OH-MNP	28.97	3.85	1.14	6.51

[a]Azot (N)' e göre hesaplandı

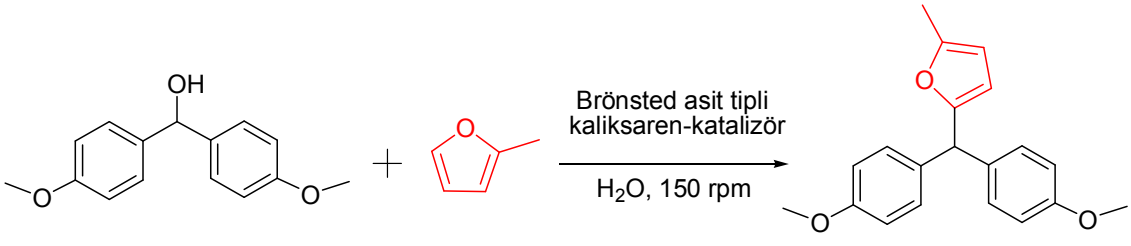
4.2. Kaliks[n]arenlerin kataliz çalışmalarında kullanılması

4.2.1. Brönsted tipi asit karakterli kaliks[n]arenlerin bazı aromatik bileşiklerin alkillenme tepkimesinde kullanılması

Tablo 4.3-4.10' da görüldüğü gibi Brönsted-tipi kaliks[n]aren sülfonik asitler ve bu bileşiklerin manyetik nanopartiküllere immobilize olmuş yapılarının katalitik özelliklerini incelemek amacıyla bu bileşikler 2-metil furan veya 1-metil indol gibi hetero-aromatik bileşiklerin 4,4'-dimetoksibenzhidrol ve/veya trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol ve bazı *sek*-alkoller ile 50 ^{o}C' de çözücü olarak suyun kullanıldığı ortamlarda katalizör olarak kullanıldı. Bu çalışmada kullanılan su miktarı ve reaksiyon sürelerinin verime önemli derecede etki ettiği tablolardan açıkça anlaşılmaktadır.

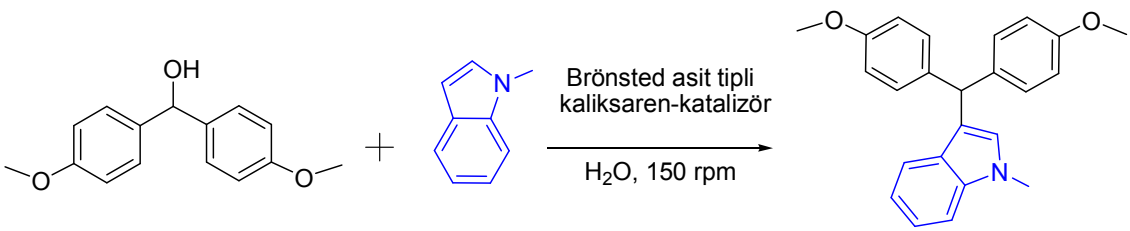
Deneysel kısımda bahsedildiği gibi manyetik özellikli olmayan Brönsted-tipi kaliks[n]aren sülfonik asit katalizörlerini reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırmak için bir kaç kez santrifüjlemek (4000 rpm) gerekmektedir. Oysa bu bileşiklere manyetik özellik kazandırılması ile birlikte ayırma işlemi kolayca bir mıknatıs yardımıyla yapılabilmektedir. Böylece katalizörün uzaklaştırılması ve bir sonraki reaksiyonda tekrar kullanılması kolaylaşmaktadır. Bu yüzden kaliks[n]aren sülfonik asit katalizörlerine manyetik özellik kazandırılması bu bileşiklere olan ilginin daha da artmasına neden olacaktır.

Bu tez çalışmasında Brönsted tipi asit karakterli kaliksaren katalizörleri varlığında sentezlenen bileşik **46-49'** nin yapıları FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, APT-NMR ve element analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik **46-49'** nin FTIR (ATR) spektrumları sırasıyla **Şekil 4.95-4.98** de görülmektedir.



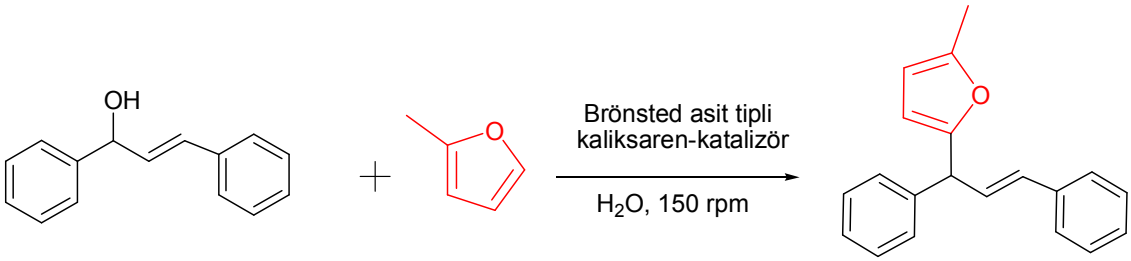
(46)

Şekil 4.91. Bileşik **46** nın Brönsted asit tipli kaliks[n]aren katalizörleri varlığında sentezi



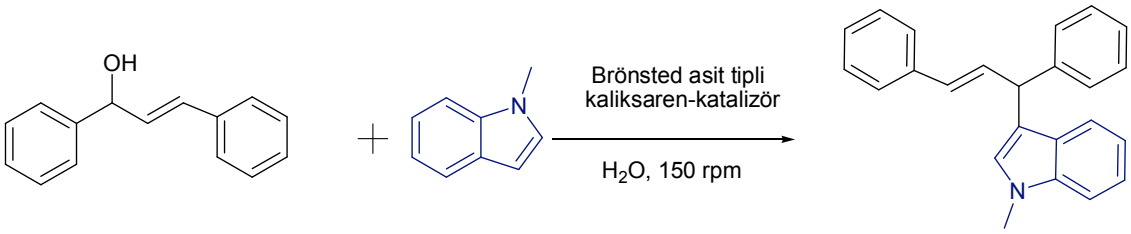
(47)

Şekil 4.92. Bileşik **47'** nin Brönsted asit tipli kaliks[n]aren katalizörleri varlığında sentezi



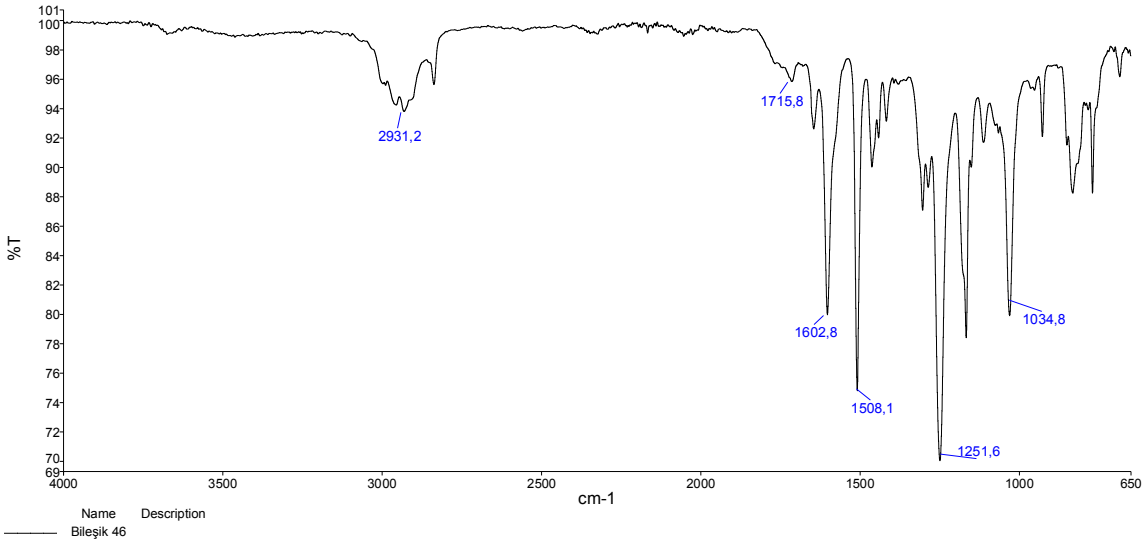
(48)

Şekil 4.93. Bileşik **48'** in Brönsted asit tipli kaliks[n]aren katalizörleri varlığında sentezi

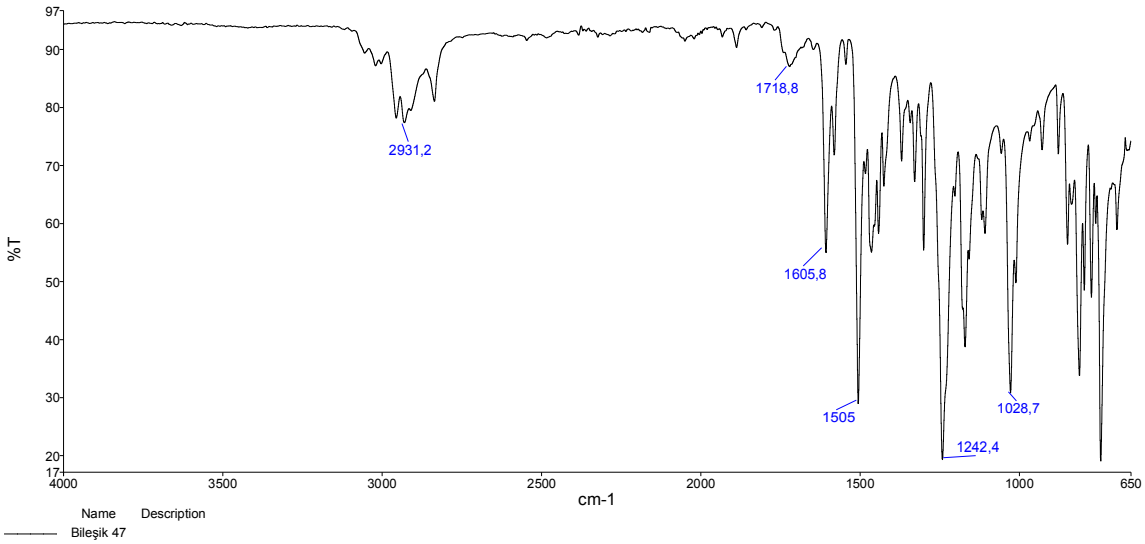


(49)

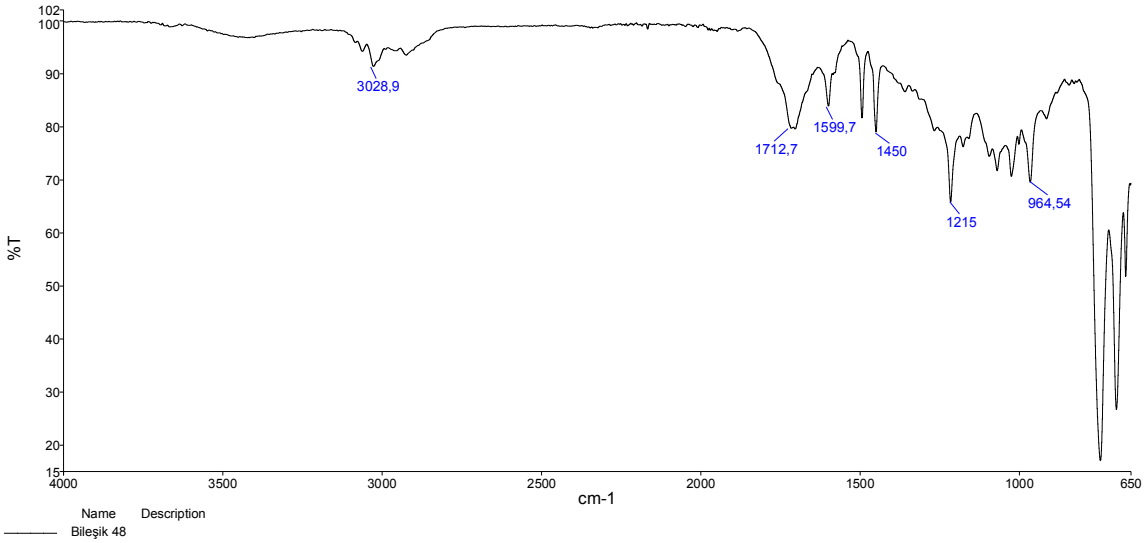
Şekil 4.94. Bileşik **49'** un Brönsted asit tipli kaliks[n]aren katalizörleri varlığında sentezi



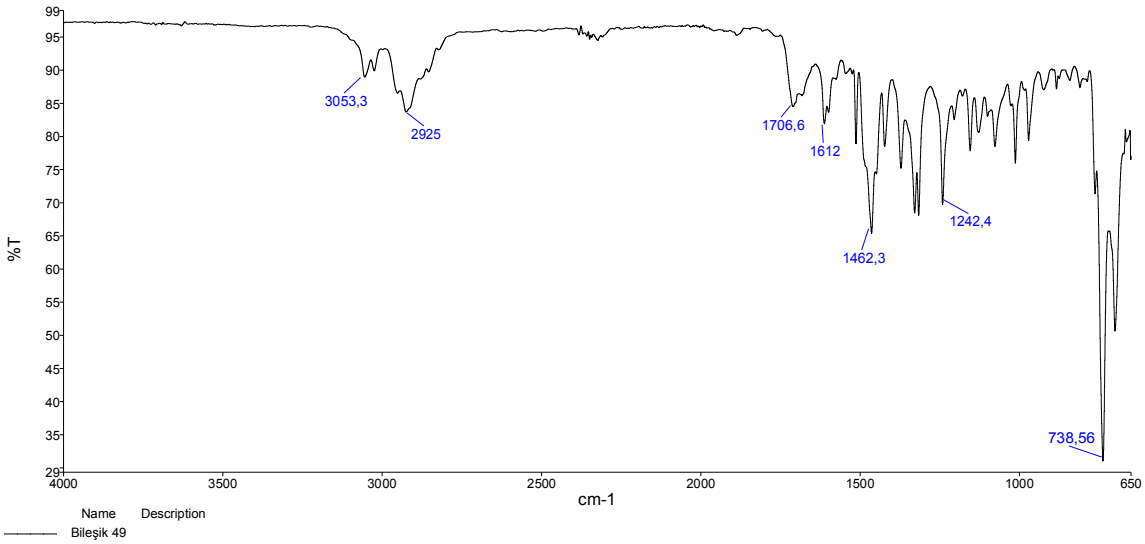
Şekil 4.95. Bileşik **46**' nın FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 4.96. Bileşik **47**' nin FTIR (ATR) spektrumu



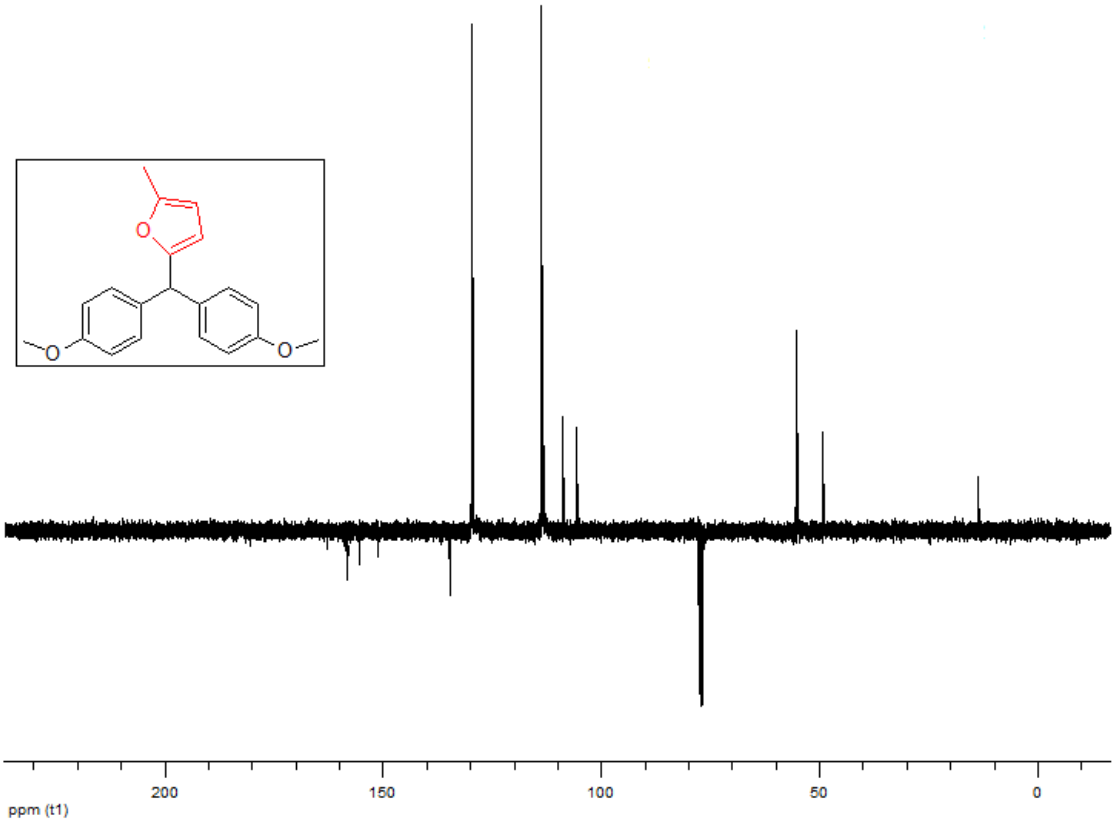
Şekil 4.97. Bileşik **48'** in FTIR (ATR) spektrumu



Şekil 4.98. Bileşik **49** nin FTIR (ATR) spektrumu

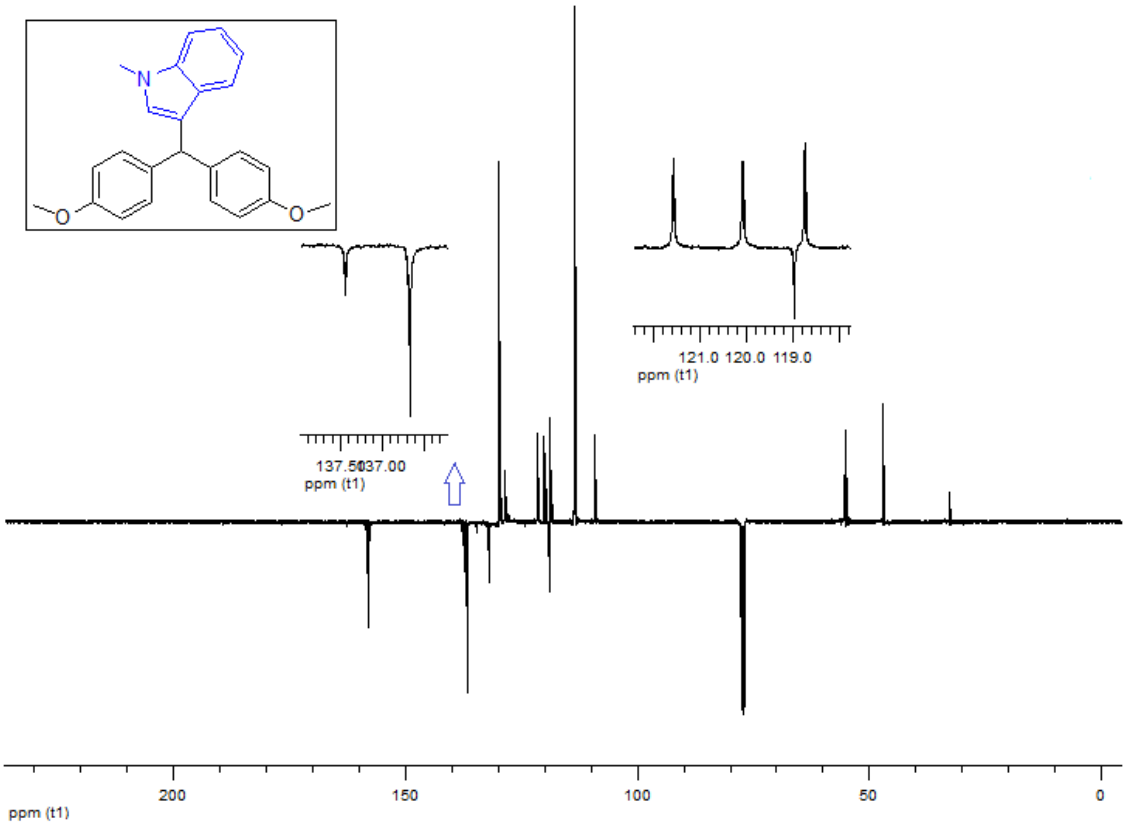
2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)' ın ^{1}H-NMR spektrumunda 2.24 ppm de furan halkasındaki -C*H*$_3$ grubuna ait singlet (3H), benzhidrol halkasındaki O-C*H*$_3$ grubuna ait 6H nin 3.78 ppm de ve aromatik protonlara ait piklerin spektrumda yer almasıyla bileşiğin yapısı aydınlatıldı. Bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda belirleyici pikler olan furan halkasındaki -*C*H$_3$ grubunun 13.69 ppm de, 55.23 ppm de O-*C*H$_3$ grubuna ait pikin ve 158.16 ppm de Ar*C*-O grubuna ait piklerin spektrumda yer alması ^{1}H-NMR spektrumuna destekleyici bilgiler sunmaktadır. Bunun yanısıra ^{13}C-APT spektrumuna bakarak bileşiğin yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir. **Şekil 4.99'** de

görüldüğü gibi *C*H ve *C*H_3 grubuna ait 7 adet sinyalin pozitif bölgede, kuvaterner karbona ait 4 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



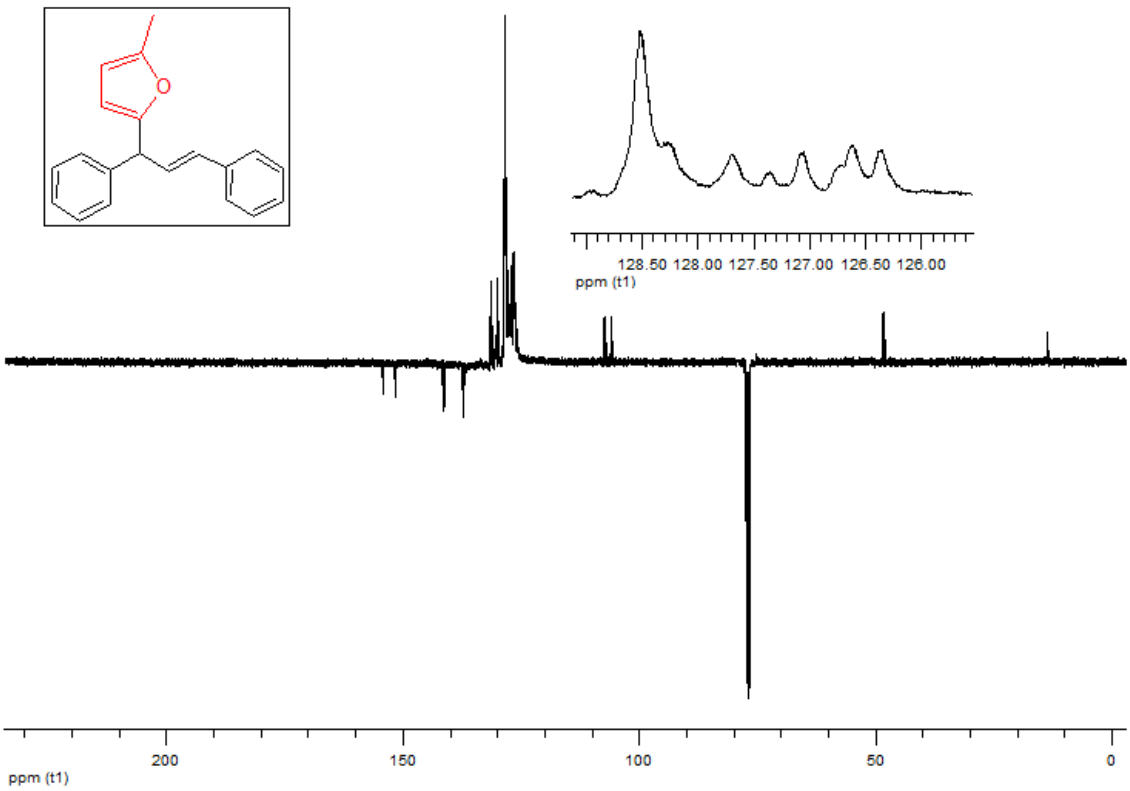
Şekil 4.99. Bileşik **46** nin ^{13}C-APT ($CDCl_3$) spektrumu

1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)' ün ^{1}H-NMR spektrumunda 3.7 ppm de N-C*H*$_3$ (3H), 3.79 ppm de O-C*H*$_3$ grubuna ait 6H ve aromatik protonlara ait piklerin spektrumda yer almasıyla bileşiğin yapısı aydınlatıldı. Bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda N-*C*H_3 grubunun 32.73 ppm de, 55.26 ppm de O-*C*H_3 grubuna ait pikin ve 157.84 ppm de Ar*C*-O grubuna ait piklerin spektrumunda yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C-APT spektrumunda (**şekil 4.100**) *C*H ve *C*H_3 grubuna ait 10 adet sinyalin pozitif bölgede, kuvaterner karbona ait 5 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



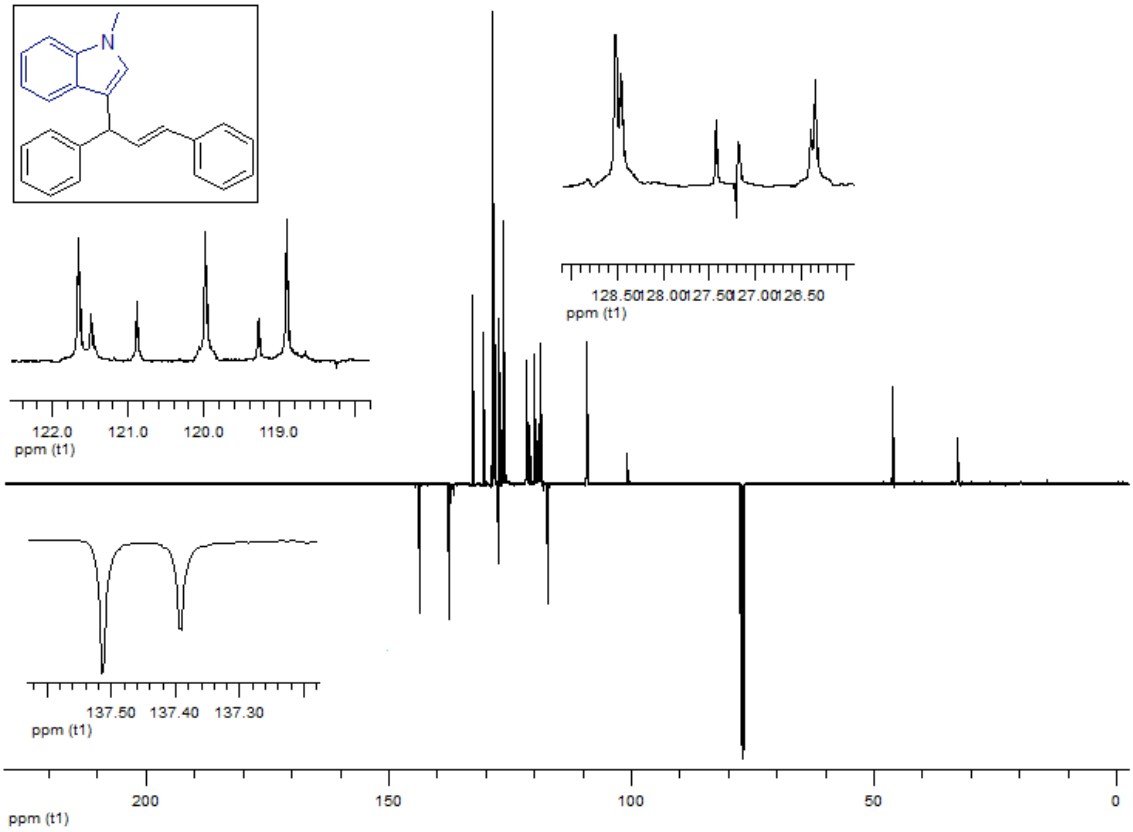
Şekil 4.100. Bileşik **47** nin ^{13}C-APT ($CDCl_3$) spektrumu

(*E*)-2-(1,3-Difenil allil)-5-metilfuran (**48**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 2.26 ppm de -C*H*$_3$ (3H), 4.84 ppm de -C*H* (d, 1H), 6.39 ppm de ArCH=C (d, 1H), 6.56 ppm de C=CH (dd, 1H) ve aromatik protonlara ait piklerin spektrumda yer almasıyla bileşiğin yapısı aydınlatıldı. Bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda -*C*H$_3$ grubunun 13.64 ppm de, 48.42 ppm (-CH) ve aromatik halkadaki karbonlara ait pikler yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C-APT spektrumunda (**Şekil 4.101**) *C*H ve *C*H$_3$ grubuna ait 11 adet sinyalin pozitif bölgede, kuvaterner karbona ait 4 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



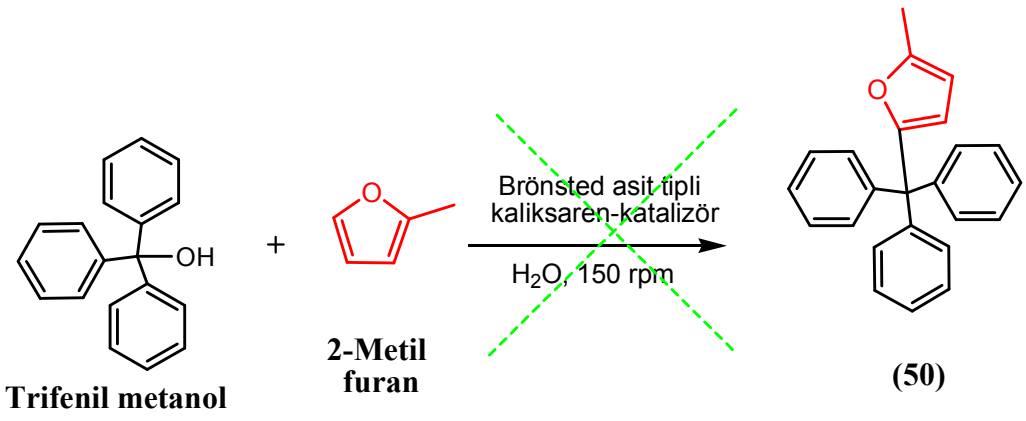
Şekil 4.101. Bileşik **48** nin ^{13}C-APT ($CDCl_3$) spektrumu

(*E*)-3-(1,3-Difenil allil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)' in ^{1}H-NMR spektrumunda 3.75 ppm de -C*H*$_3$ (3H), 5.12 ppm de -C*H* (d, 1H), 6.45 ppm de ArCH=C (d, 1H) ve aromatik protonlara ait piklerin spektrumda yer almasıyla bileşiğin yapısı aydınlatıldı. Bu bileşiğin ^{13}C-NMR spektrumunda -*C*H$_3$ grubunun 32.75 ppm ve 48.42 ppm (-CH) de pikler yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C-APT spektrumunda (**Şekil 4.102**) *C*H ve *C*H$_3$ grubuna ait 13 adet sinyalin pozitif bölgede, kuvaterner karbona ait 5 adet sinyalin negatif alanda görülmesi ile bileşiğin yapısı anlaşıldı.



Şekil 4.102. Bileşik **49** nin ^{13}C-APT ($CDCl_3$) spektrumu

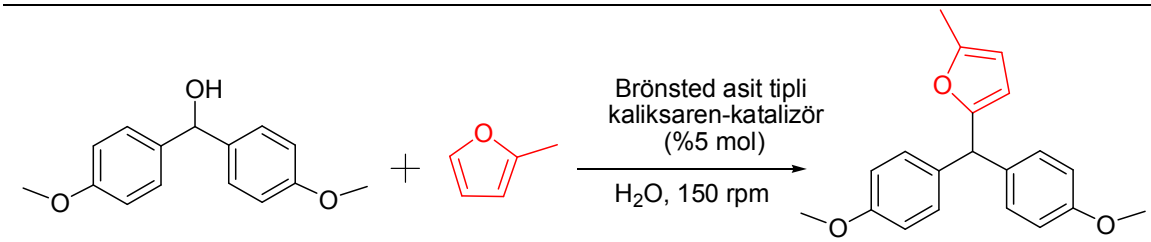
Bu tez çalışmasında Brönsted tipi asit karakterli kaliksarenler 2-metil-5-(trifenilmetan-1-il)furan (**50**)' ın sentezi için katalizör olarak kullanılmasına rağmen bileşik **50**' ün sentezini hiç bir kaliksaren türevi katalizleyemedi.



Şekil. 4.103. 2-Metil-5-(trifenilmetan-1-il)furan (**50**)

Tablo 4.3-4.10 da katalizör çalışmaları sonucu elde edilen sonuçlar yer almakta.

Table 4.3. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)' ın sentezi



(22 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(46)**

Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**13**	15	2	21.7
2	**13**	30	2	31.5
3	**13**	30	1	35.9
4	**14**	15	0.5	46.9
5	**14**	15	1	50
6	**14**	15	2	85.7
7	**14**	30	1	**99.9**
8	**16**	15	0.5	81.5
9	**16**	15	1	88.8
10	**16**	15	2	65.1
11	**16**	30	1	**92**
12	**23**	15	0.5	67.7
13	**23**	15	1	71.5
14	**23**	15	2	84.9
15	**23**	30	1	74.9
16	**26**	15	0.5	39.5
17	**26**	15	1	62
18	**26**	15	2	40
19	**26**	30	1	69.7
20	**28**	15	0.5	45.9
21	**28**	15	1	78.3
22	**28**	15	2	54.2
23	**28**	30	1	83.5
24	**33**	15	0.5	44.6
25	**33**	15	1	**96.6**
26	**33**	15	2	63.1
27	**35**	15	0.5	33.3
28	**35**	15	1	**99.9**
29	**35**	15	2	42
30	SDS[a]	15	2	26.6
31	H_2SO_4[b]	15	2	17
32	-	48	1 veya 2	0

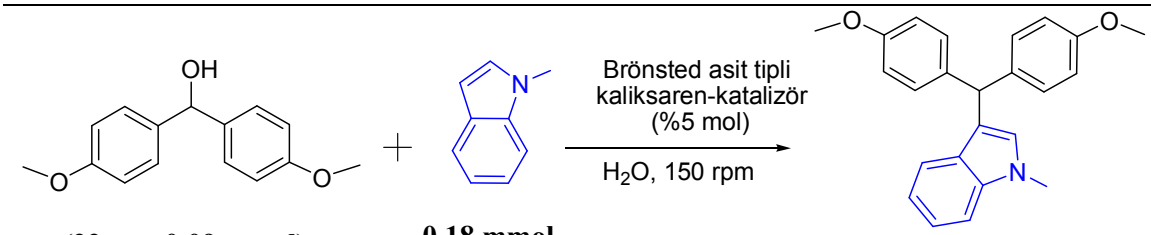
[a]Sodyum dodesil sülfonat (SDS), %8 mol katalizör olarak kullanıldı. [b]H_2SO_4 (%98), %10 katalizör olarak kullanıldı.

Tablo 4.3 de görüldüğü gibi bileşik **46'** nın sentezinde kullanılan kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etki göstermiştir. Kaliksarenin fenolik-O üzerinden sülfonik asit birimleri taşıyan bileşik **13** H_2O (2 mL) içerisinde ve 30 saat sürenin sonunda % 31.5 bir ürün oluşumunu sağlarken, kaliksarenlerin fenolik birimlerin *para*

konumu üzerinden sülfonik asit grupları taşıyan bileşik **14** H_2O (2 mL) içerisinde ve 15 saat sürenin sonunda % 85.7' lik bir verimle bileşik **46'** nın sentezini katalizlemiştir. Kaliks[4]aren tetra sülfonik asit **14**, 1 mL H_2O içinde ve 15 saat lik bir reaksiyon süresini kapsayan katalizör çalışmasında sentezlenmesi hedeflenen bileşik **46** % 50 verimle elde edilirken bu bileşiğin fenolik-O birimleri üzerinde CO_2H grupları ile fonksiyonlu türevi **16'** nın aynı şartlar altında çok daha iyi bir katalizör olduğu elde edilen bileşik **46'** nın veriminden anlaşılmaktadır (% 89). Ayrıca **Tablo 4.3'** den kullanılan kaliksaren sülfonik asitlerin halka sayısı arttıkça izole edilen verimin arttığı hatta bu değerin kaliks[8]aren oktasülfonik asitin katalizör olduğu ortamda en yüksek değere (% 96.6) ulaştığı görülmektedir. Miseller oluşturmada hidrofilik grupların (-SO_3H) dışında hidrofobik gruplarının da önemli olduğu bilinmektedir. Bu amaçla kaliks[4]aren sülfonik asit, kaliks[6]aren sülfonik asit ve kaliks[8]aren sülfonik asitler fenolik-O birimleri üzerinden uzun alkil zincirli dodesil grubu ile fonksiyonlandırılarak katalizör çalışmalarında kullanıldı. **Tablo 4.3'** te görüldüğü gibi dodesil gruplu bileşik katalizör olarak kullanıldığında ürün **46'** nın verimini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir.

Tablo 4.4' te görüldüğü gibi bileşik **47'** nin sentezinde kullanılan kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etki göstermiştir. Kaliksarenin fenolik-O üzerinden sülfonik asit birimleri taşıyan bileşik **13** H_2O (1 mL) içerisinde ve 24 saat sürenin sonunda % 70.6 verimle ürün oluşumunu sağlarken, *p*-sülfonato kaliks[4]aren **14** aynı şartlar altında % 63.4 verim ile bileşik **47'** nin sentezini katalizlemiştir. Bu bulgulardan kaliksarenin fenolik-O pozisyonunda sülfonik asit grubu bulunduran bileşik **13** bileşik **14** den daha iyi bir katalizör olduğu sonucuna varılabilir. Yine aynı şartlar altında *p*-sülfonato kaliks[4]arenin fenolik-O birimleri üzerinde CO_2H grupları ile fonksiyonlu türevi **16** nın çok daha iyi bir katalizör olduğu elde edilen bileşik **47** nin veriminden anlaşılmaktadır (% 80). Ayrıca kaliks[n]aren sülfonik asitlerin alkil zinciri yani hidrofobik kısımlarının artması bileşik **47'** nin veriminin artmasını sağlamıştır.

Table 4.4. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)' ün suda çözünen Brönsted tipi kaliksaren katalizörü varlığında sentezi

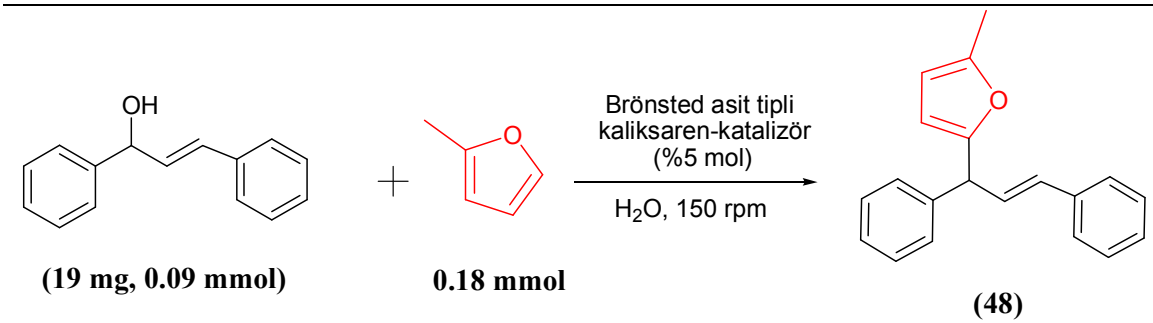


(22 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(47)**

Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**13**	24	1	70.6
2	**13**	24	2	73.8
3	**14**	24	1	63.4
4	**14**	24	2	55.6
5	**16**	24	1	79.6
6	**16**	24	2	66.5
7	**19**	24	1	76.2
8	**19**	24	2	55.3
9	**21**	24	1	87.8
10	**21**	24	2	**99.9**
11	**23**	24	1	91.6
12	**23**	24	2	74.1
13	**26**	24	1	62.5
14	**26**	24	2	58.1
15	**27**	24	1	88.1
16	**27**	24	2	66.2
17	**28**	24	1	84.7
18	**28**	24	2	76.9
19	**33**	24	1	28.4
20	**33**	24	2	11.5
21	**34**	24	1	89.4
22	**34**	24	2	86.9
23	SDS[a]	24	2	18.7
24	-	48	1 veya 2	0

[a]Sodyum dodesil sülfonat (SDS), %8 mol katalizör olarak kullanıldı.

Tablo 4.5. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (**48**)' ın suda çözünen Brönsted tipi kaliksaren katalizörü varlığında sentezi



(19 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(48)**

Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**14**	61	1	52.8
2	**14**	61	2	81.3
3	**14**	86	1	81.3
4	**16**	6	1	76.4
5	**16**	61	1	**98.2**
6	**16**	61	2	75.2
7	**16**	86	1	89.9
8	**19**	6	1	60.6
9	**19**	61	1	87.6
10	**19**	61	2	72.4
11	**19**	86	1	80.1
12	**21**	61	1	77.2
13	**21**	86	1	**99.9**
14	**21**	61	2	**95.1**
15	**23**	61	1	69.2
16	**23**	86	1	78.9
17	**23**	61	2	**91.5**
18	**26**	6	1	82.9
19	**26**	61	1	68.6
20	**26**	86	1	89.1
21	**26**	61	2	85.8
22	**27**	61	1	53.7
23	**27**	86	1	**99.8**
24	**27**	61	2	87
25	**28**	61	1	44.7
26	**28**	86	1	56.9
27	**28**	61	2	87.4
28	**33**	61	1	41.9
29	**33**	86	1	61.4
30	**33**	61	2	56.9
31	**34**	61	1	45.5
32	**34**	86	1	58.1
33	**SDS**[a]	86	1	23.6
34	**H_2SO_4**[b]	86	1	30
33	-	86	1 veya 2	0

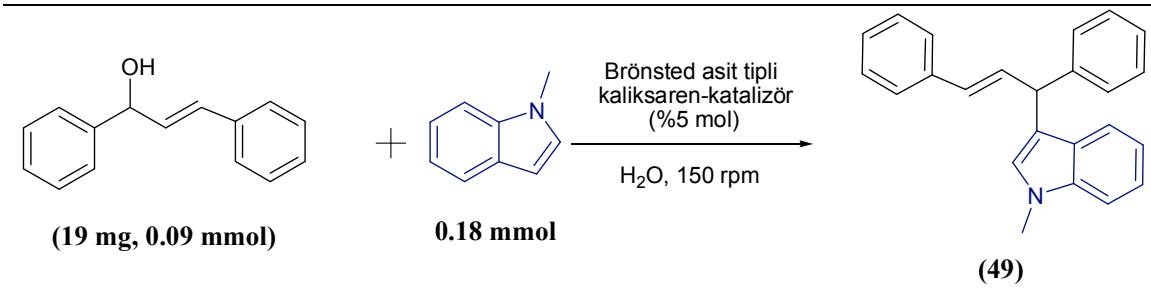
[a]Sodyum dodesil sülfonat (SDS), %8 mol katalizör olarak kullanıldı. [b]H_2SO_4 (%98), %10 katalizör olarak kullanıldı.

Tablo 4.5' te görüldüğü gibi bileşik **48**' in sentezinde kullanılan kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etki göstermiştir. *p*-Sülfonato kaliks[4]aren **14** H_2O (1 mL) içinde 61 saat süre sonunda % 53 verim ile bileşik **48**' in sentezini

gerçekleştirirken, aynı şartlar altında *p*-sülfonato kaliks[4]arenin fenolik-O birimleri üzerinde -CO_2H grupları ile fonksiyonlu türevi **16** bu reaksiyonda katalizör olarak kullanıldığında % 98 verimle bileşik **48'** in sentezini katalizlemiştir. Ayrıca kaliks[4]aren sülfonik asitin di-propil grubu sübstitüe türevi **19'** un bileşik **14**, **21** ve **23'** e göre katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlendi. Diğer yandan, kaliks[6]aren hekza sülfonik asit **26** bu tepkimede katalizör olarak kullanıldığında % 83 verimle **48** in sentezini gerçekleştirirken, bileşik **26'** a hidrofobik gruplar bağlandığında yani bileşik **27** ve **28'** de kaliks[4]aren türevinin aksine bileşik **48'** in veriminin düşmesine neden olmuştur. Kaliks[8]aren okta sülfonik asit **33** bu tepkimede katalizör olarak kullanıldığında ise % 42' lik düşük verimle **48'** in sentezini gerçekleştirmiştir. Kaliks[8]aren türevinin halka boşluğunun büyük olması ve esnek/hareketli bir konformasyona sahip olmasından dolayı düşük bir verimle ürün oluşumunu katalizlemiştir.

Tablo 4.6' da görüldüğü gibi bileşik **49'** un sentezinde kullanılan kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etki göstermiştir. *p*-Sülfonato kaliks[n]aren katalizörlerinin hepsi 61 saat lik reaksiyon süresi sonunda % >98 verimle bileşik **49'** un sentezini gerçekleştirirken, kaliks[4]arenin fenolik-O kısımları üzerinden sülfonik asit grupları içeren bileşik **13'** ün katalitik etkisinin daha düşük olduğu bulundu. Reaksiyon süresi 15 saate düşürüldüğü zaman *p*-sülfonato kaliks[n]aren katalizörlerinin katalitik aktiviteleri açıkça ortaya çıkmaktadır. Bu reaksiyon süresinde *p*-sülfonato kaliks[4]aren **14** H_2O (1 mL) içinde % 96 verim ile bileşik **49'** un sentezini gerçekleştirirken, aynı şartlar altında *p*-sülfonato kaliks[4]arenin fenolik-O birimleri üzerinde CO_2H grupları ile fonksiyonlu türevi **16** bu reaksiyonda katalizör olarak kullanıldığında % 67 verimle bileşik **49'** un sentezini katalizlemiştir. Diğer yandan kaliks[4]aren sülfonik asitin di-propil (**19**) ve/veya tetra-propil (**21**) grubu sübstitüe türevleri % 99.6 ve 99 gibi yüksek verimler ile bileşik **49'** un sentezini gerçekleştirmiştir. Bunlara ilaveten, kaliks[6]aren hekza sülfonik asit **26** bu tepkimede katalizör olarak kullanıldığında 15 saat lik reaksiyon süresi sonunda % 23 verimle **49'** un sentezini gerçekleştirirken, bileşik **26'** a hidrofobik gruplar olan propil grupları ile süsbtitüe olmuş türevi **27** katalizör olarak kullanıldığından katalitik aktivitenin yükselerek bileşik **49** % 85 verimle elde edildi. Aynı durum *p*-oktasülfonato kaliks[8]aren ve onun propil grubu sübstitüe türevi **34** için de gözlendi.

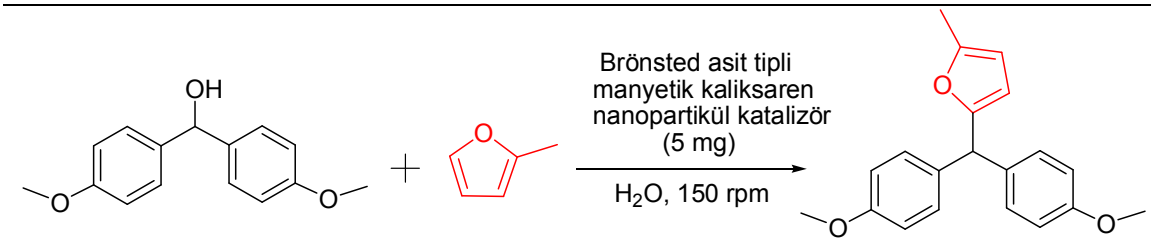
Table 4.6. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)' ın suda çözünen Brönsted tipi kaliksaren katalizörü varlığında sentezi



(19 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(49)**

Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**13**	15	1	82.4
2	**13**	61	1	86.9
3	**13**	61	2	43.1
4	**14**	15	1	**96.2**
5	**14**	61	1	**99.9**
6	**14**	61	2	**99.8**
7	**16**	15	1	67
8	**16**	61	1	**99.8**
9	**16**	61	2	**95.2**
10	**19**	6	1	52.6
11	**19**	15	1	**99.6**
12	**19**	61	1	**99.9**
13	**19**	61	2	**99.9**
14	**21**	6	1	88.7
15	**21**	15	1	**99.2**
16	**21**	61	1	**99.9**
17	**21**	61	2	**99.9**
18	**23**	15	1	82.1
19	**23**	61	1	**99.9**
20	**23**	61	2	**99.9**
21	**26**	15	1	23.4
22	**26**	61	1	**98.8**
23	**26**	61	2	**97.6**
24	**27**	15	1	85.2
25	**27**	61	1	**99.9**
26	**27**	61	2	**99.9**
27	**28**	15	1	48.6
28	**28**	61	1	**99.9**
29	**28**	61	2	**99.9**
30	**33**	15	1	74.2
31	**33**	61	1	**99.8**
32	**33**	61	2	**99.8**
33	**34**	6	1	89.7
34	**34**	15	1	**94.8**
35	**34**	61	1	**99.9**
36	**34**	61	2	**99.9**
37	**-**	86	1 veya 2	0

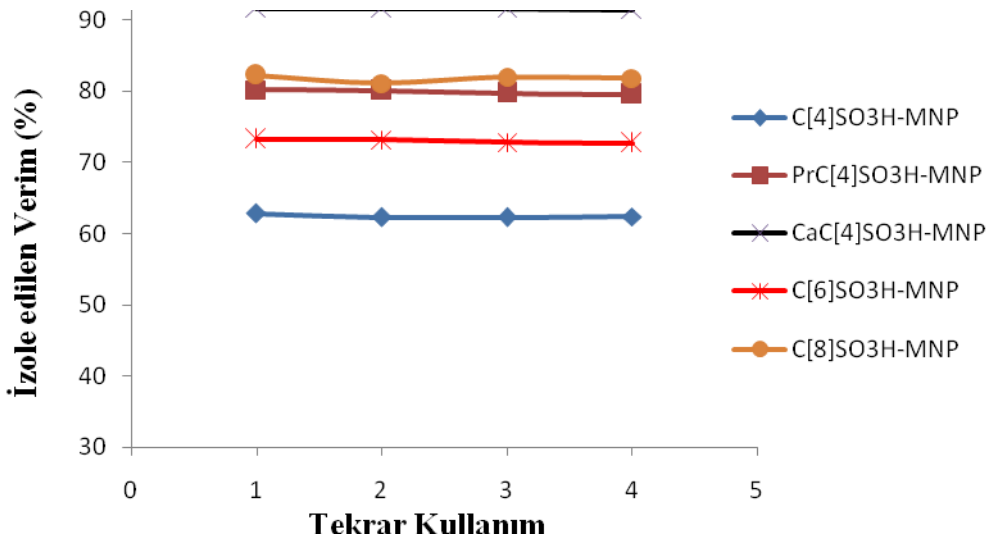
Tablo 4.7. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)' ın Brönsted tipi manyetik kaliksaren nanopartikül katalizörü varlığında sentezi



(22 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(46)**

Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**C[4]SO_3H-MNP**	48	1	62.8
2	**C[4]SO_3H-MNP**	48	2	85.2
3	**PrC[4]SO_3H-MNP**	6	1	77.9
4	**PrC[4]SO_3H-MNP**	48	1	80.2
5	**PrC[4]SO_3H-MNP**	48	2	81.2
6	**CaC[4]SO_3H-MNP**	6	1	69.3
7	**CaC[4]SO_3H-MNP**	48	1	**91.7**
8	**CaC[4]SO_3H-MNP**	48	2	82
9	**C[6]SO_3H-MNP**	48	1	73.3
10	**C[6]SO_3H-MNP**	48	2	67.1
11	**C[8]SO_3H-MNP**	6	1	67.9
12	**C[8]SO_3H-MNP**	48	1	82.3
13	**C[8]SO_3H-MNP**	48	2	86

Tablo 4.7' de görüldüğü gibi bileşik **46**' nın sentezinde kullanılan manyetik nanopartikül immobilize kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etkiye sahiptir. **C[4]SO_3H-MNP** 1 mL H_2O içinde ve 48 saat lik reaksiyon süresi sonunda % 63 verimle bileşik **46**' nın sentezini gerçekleştirirken, aynı koşullar altında kaliks[4]arenin manyetik nanopartikül immobilize türevleri **PrC[4]SO_3H-MNP** ve **CaC[4]SO_3H-MNP** sırasıyla % 80 ve 92 gibi yüksek verimle bileşik **46**' nın sentezini katalizlemişlerdir. Kaliks[4]arenden daha büyük halka boşluğu olan **C[6]SO_3H-MNP** ve **C[8]SO_3H-MNP** aynı şartlar altında katalizör olarak kullanıldığında % 73 ve 82 verimle bileşik **46**' nın sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu sonuçlardan halka büyüklüğünün bu reaksiyon için önemli olduğu ve aynı zamanda hidrofobik grupların katalitik etkiyi arttırdığı söylenebilir.

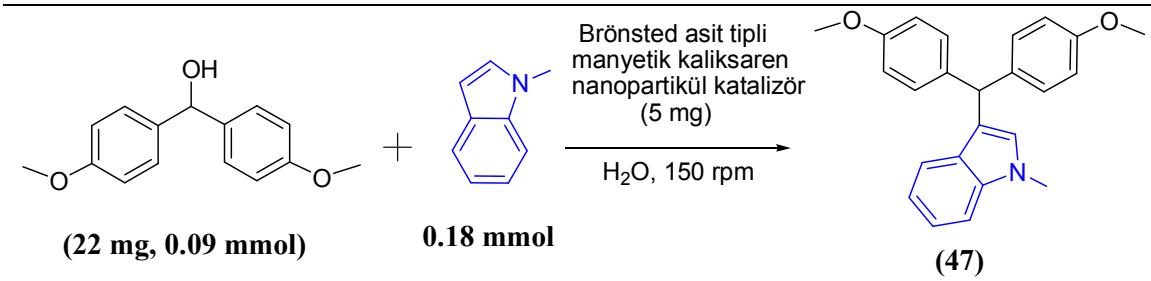


Şekil 4.104. Bileşik **46'** nın sentezinde kullanılan kaliksaren bazlı manyetik nanopartikül katalizörlerinin tekrar kullanımı; reaksiyon şartları: 2-metil furan (0.18 mmol), 4,4'-dimetoksibenzhidrol (22 mg, 0.09 mmol), 5 mg katalizör, 50 ^{o}C de H_2O (1 mL).

Şekil 4.104' te görüldüğü gibi manyetik nanopartikül immobilize Brönsted tipi kaliksaren türevleri katalitik özelliklerini kaybetmeden tekrar tekrar bileşik **46'** nın sentezinde katalizör olarak kullanılabilmektedirler.

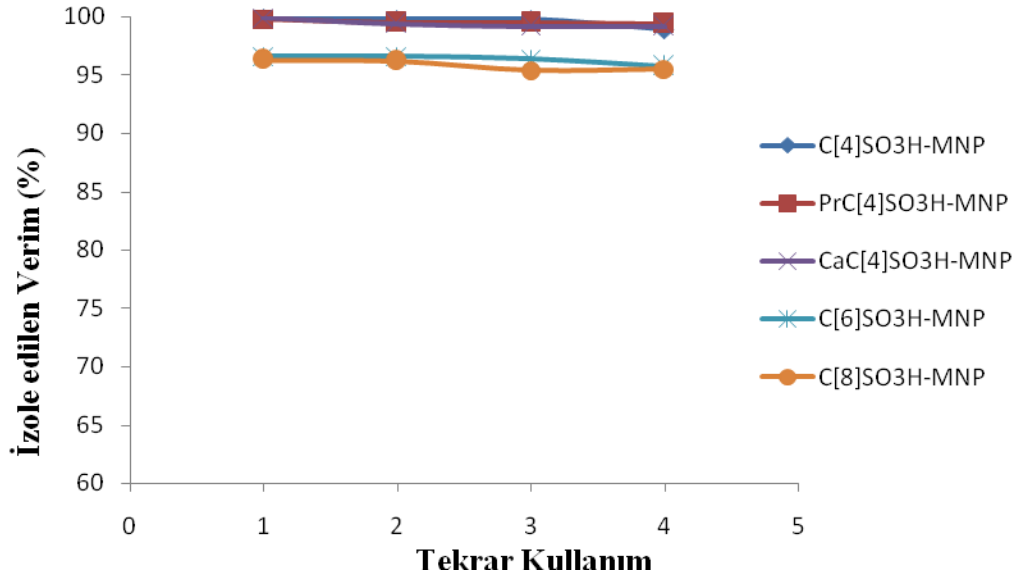
Tablo 4.8' de görüldüğü gibi bileşik **47'** nin sentezinde kullanılan manyetik nanopartikül immobilize kaliks[n]aren sülfonik asitlerin hepsi (**C[4]SO_3H-MNP** **PrC[4]SO_3H-MNP**, **CaC[4]SO_3H-MNP**, **C[6]SO_3H-MNP**, **C[8]SO_3H-MNP**) 1 mL H_2O içinde ve 24 saat lik reaksiyon süresi sonunda % ≥90 gibi yüksek verimle bileşik **47'** nin sentezini gerçekleştirmektedir.

Tablo 4.8. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)' ün Brönsted tipi manyetik kaliksaren nanopartikül katalizörü varlığında sentezi



(22 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(47)**

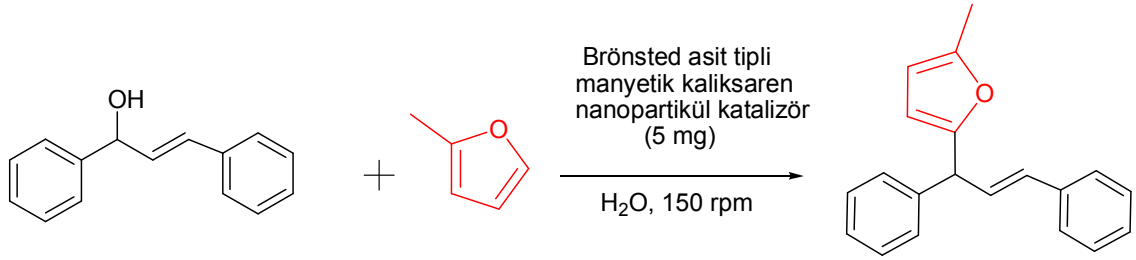
Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**C[4]SO_3H-MNP**	6	1	**98.1**
2	**C[4]SO_3H-MNP**	24	1	**99.9**
3	**C[4]SO_3H-MNP**	24	2	**99.8**
4	**PrC[4]SO_3H-MNP**	3	1	89.4
5	**PrC[4]SO_3H-MNP**	6	1	**98.6**
6	**PrC[4]SO_3H-MNP**	24	1	**99.8**
7	**PrC[4]SO_3H-MNP**	24	2	**99.8**
8	**CaC[4]SO_3H-MNP**	3	1	89.1
9	**CaC[4]SO_3H-MNP**	6	1	**98.4**
10	**CaC[4]SO_3H-MNP**	24	1	**99.9**
11	**CaC[4]SO_3H-MNP**	24	2	**99.4**
12	**C[6]SO_3H-MNP**	24	1	**96.6**
13	**C[6]SO_3H-MNP**	24	2	**95.3**
14	**C[8]SO_3H-MNP**	24	1	**96.3**
15	**C[8]SO_3H-MNP**	24	2	84.4



Şekil 4.105. Bileşik **47**' nin sentezinde kullanılan kaliksaren bazlı manyetik nanopartikül katalizörlerinin tekrar kullanımı; reaksiyon şartları: 1-metil indol (0.18 mmol), 4,4'-dimetoksibenzhidrol (22 mg, 0.09 mmol), 5 mg katalizör, 50 °C de H_2O (1 mL).

Şekil 4.105' te görüldüğü gibi manyetik nanopartikül immobilize Brönsted tipi kaliksaren türevleri (**C[4]SO$_3$H-MNP**, **PrC[4]SO$_3$H-MNP**, **CaC[4]SO$_3$H-MNP**, **C[6]SO$_3$H-MNP**, **C[8]SO$_3$H-MNP**) katalitik özelliklerini kaybetmeden tekrar tekrar bileşik **47**' nin sentezinde katalizör olarak kullanılabilmektedirler.

Tablo 4.9. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (**48**)' ın Brönsted tipi manyetik kaliksaren nanopartikül katalizörü varlığında sentezi



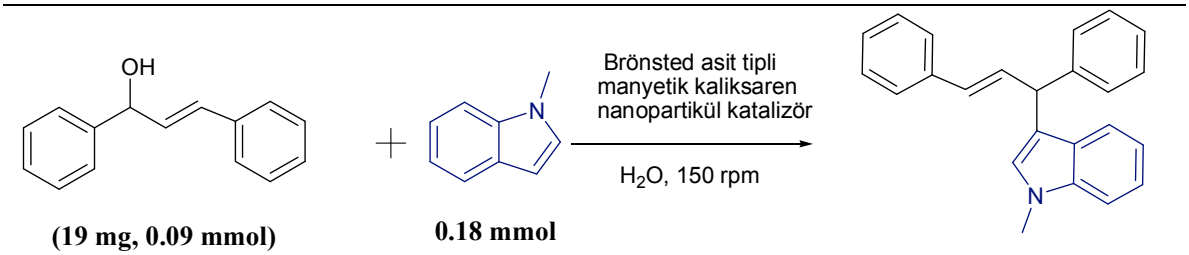
(19 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(48)**

Deney	Katalizör	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**C[4]SO$_3$H-MNP**	6	1	73.2
2	**C[4]SO$_3$H-MNP**	48	1	87.8
3	**C[4]SO$_3$H-MNP**	48	2	85.8
4	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	6	1	84.6
5	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	48	1	88.2
6	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	48	2	**92.7**
7	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	6	1	80.9
8	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	48	1	**95.5**
9	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	48	2	**98.8**
10	**C[6]SO$_3$H-MNP**	48	1	63
11	**C[6]SO$_3$H-MNP**	48	2	89
12	**C[8]SO$_3$H-MNP**	6	1	76.7
13	**C[8]SO$_3$H-MNP**	48	1	**91.9**
14	**C[8]SO$_3$H-MNP**	48	2	**97.6**

Tablo 4.9' da görüldüğü gibi bileşik **48**' in sentezinde kullanılan manyetik nanopartikül immobilize kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etkiye sahiptir. **C[4]SO$_3$H-MNP** 1 mL H_2O içinde ve 48 saat lik reaksiyon süresi sonunda % 88 verimle bileşik **48**' in sentezini gerçekleştirirken, aynı koşullar altında kaliks[4]arenin fenolik-O kısımları üzerinden -COOH sübstitüe manyetik nanopartikül immobilize türevi **CaC[4]SO$_3$H-MNP** % 96 verimle bileşik **48**' in sentezini katalizlemiştir. Diğer taraftan kaliks[4]arenin propil grupları gibi hidrofobik türevi (**PrC[4]SO$_3$H-MNP**) aynı reaksiyon şartlarında sırasıyla % 88 gibi yüksek verimle bileşik **48**' in sentezini katalizledi. Kaliks[4]arenden daha büyük halka boşluğu olan **C[8]SO$_3$H-MNP** aynı şartlar altında katalizör olarak kullanıldığında % 92 verimle bileşik **48**' in sentezini gerçekleştirirken, kaliks[4]arenden daha büyük halka boşluğu olan diğer bir bileşik

C[6]SO$_3$H-MNP aynı şartlarda katalizör olarak kullanıldığında daha düşük verimle (% 63) bileşik **48'** in sentezini gerçekleştirmiştir. Bu sonuçlardan hidrofobik grupları ve -COOH grupları ihtiva eden manyetik nanopartiküle immobilize kaliks[4]aren türevleri ve aynı zamanda **C[8]SO$_3$H-MNP** bileşik **48'** in sentezinde katalitik etkilerinin yüksek olduğu söylenebilir.

Table 4.10. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)' ın Brönsted tipi manyetik kaliksaren nanopartikül katalizörü varlığında sentezi



(19 mg, 0.09 mmol) **0.18 mmol** **(49)**

Deney	Katalizör	Katalizör miktarı (mg)	Süre/saat	H_2O/mL	İzole edilen verim (%)
1	**C[4]SO$_3$H-MNP**	20	61	1	**91.6**
2	**C[4]SO$_3$H-MNP**	10	61	1	**97.5**
3	**C[4]SO$_3$H-MNP**	5	61	1	**98.9**
4	**C[4]SO$_3$H-MNP**	5	24	1	80.1
5	**C[4]SO$_3$H-MNP**	5	24	2	**93.1**
6	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	20	61	1	**98.6**
7	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	10	61	1	85.5
8	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	5	61	1	**90.3**
9	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	5	24	1	87.3
10	**PrC[4]SO$_3$H-MNP**	5	24	2	**94.5**
11	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	20	61	1	**99.4**
12	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	10	61	1	**97.2**
13	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	5	61	1	**91.1**
14	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	5	24	1	**92.8**
15	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	5	12	1	87.4
16	**CaC[4]SO$_3$H-MNP**	5	24	2	**97.3**
17	**C[6]SO$_3$H-MNP**	20	61	1	83.3
18	**C[6]SO$_3$H-MNP**	10	61	1	**98.9**
19	**C[6]SO$_3$H-MNP**	5	61	1	83.8
20	**C[6]SO$_3$H-MNP**	5	24	1	**92.8**
21	**C[6]SO$_3$H-MNP**	5	24	2	**99.9**
22	**C[8]SO$_3$H-MNP**	20	61	1	88.9
23	**C[8]SO$_3$H-MNP**	10	61	1	87.3
24	**C[8]SO$_3$H-MNP**	5	61	1	81.4
25	**C[8]SO$_3$H-MNP**	5	24	1	83.2
26	**C[8]SO$_3$H-MNP**	5	24	2	71.5
27	**EPPTMS-MN**	20	61	1	6.3

Tablo 4.10' da görüldüğü gibi bileşik **49'** un sentezinde kullanılan manyetik nanopartikül immobilize kaliks[n]aren sülfonik asitler farklı katalitik etkiye sahiptir. Ayrıca tablodan su miktarının, reaksiyon süresinin ve kullanılan katalizör miktarının

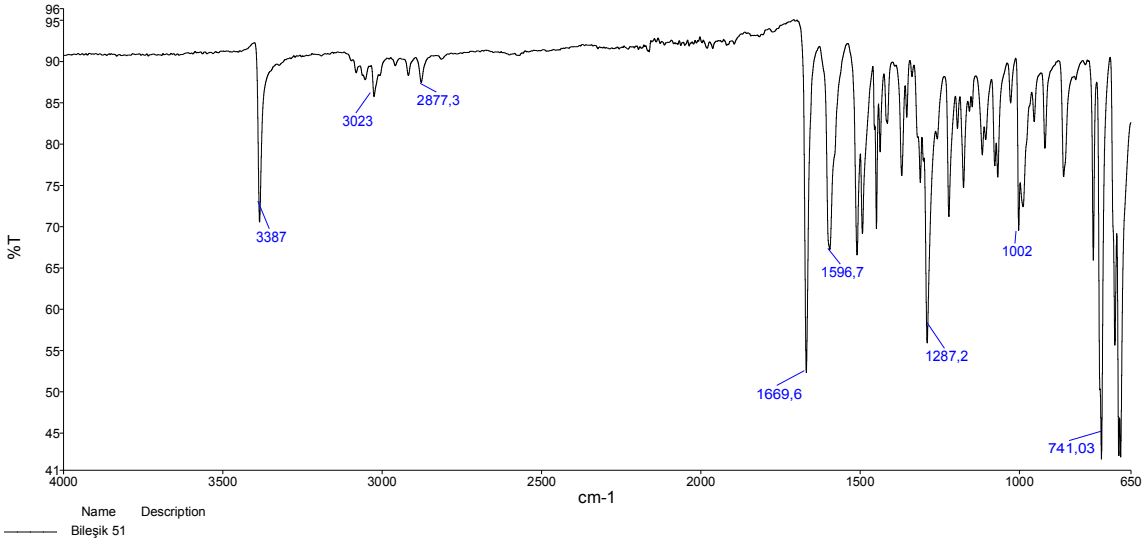
verim üzerine olan etkisi de görülmektedir. Öne çıkan sonuçlardan bazıları, **C[4]SO_3H-MNP** 1 mL H_2O içinde ve 24 saat lik reaksiyon süresi sonunda % 80 verimle bileşik **49'** un sentezini gerçekleştirirken, aynı koşullar altında kaliks[4]arenin fenolik-O kısımları üzerinden -COOH sübstitüe manyetik nanopartikül immobilize türevi **CaC[4]SO_3H-MNP** % 93 verimle bileşik **49'** un sentezini katalizlemiştir. Diğer taraftan kaliks[4]arenin propil grupları gibi hidrofobik alkil zincirleri sübstitüe türevi (**PrC[4]SO_3H-MNP**) aynı reaksiyon şartlarında sırasıyla % 87 gibi yüksek verimle bileşik **49'** un sentezini katalizledi. Kaliks[4]arenden daha büyük halka boşluğu olan **C[8]SO_3H-MNP** ve **C[6]SO_3H-MNP** aynı şartlar altında katalizör olarak kullanıldığında sırasıyla % 83 ve 93 verimle bileşik **49'** un sentezini gerçekleştirmiştir. Bu sonuçlardan hidrofok grupları ve -COOH grupları ihtiva eden manyetik özellikli kaliks[4]aren türevleri ve aynı zamanda daha büyük halka boşluğu olan **C[8]SO_3H-MNP** ve **C[6]SO_3H-MNP** bileşik **49'** un sentezinde katalitik etkilerinin yüksek olduğu söylenebilir.

4.2.2. Lewis asit karakterli kaliks[n]arenlerin Mannich türü reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılması

Mannich reaksiyonu bir aldehit, bir primer veya *sek*-amin ve bir ketondan oluşan üçlü bileşenin bir asit katalizörü varlığında gerçekleşen önemli karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarından birisidir. Bu bilgi ışığında Mannich-tipi reaksiyonunda kullanılabilecek yeni kuvaterner amonyum veya fosfonyum sübstitüe kaliksaren bileşikleri sentezlenerek katalitik özellikleri bu tez çalışmasında incelendi. Ayrıca deneysel kısımda bahsedildiği gibi manyetik özellikli olmayan Lewis asiti yapısında kaliks[n]aren katalizörleri üç bileşenli Mannich türü reaksiyonlarda NaOH ile beraber kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerin manyetik nanopartiküllere immobilize yapıları, bu tür reaksiyonlarda kullanıldı. Bu bileşiklerin manyetik özellikli olmaları katalizörlerin reaksiyon sonunda ortamdan kolayca alınmalarını ve bir sonraki reaksiyonda tekrar kullanılması işlemini oldukça pratik hale getirmektedir. Bu yüzden kaliks[n]aren kuvaterner amonyum katalizörlerine manyetik özellik kazandırılması bu bileşiklere olan ilginin daha da artmasına neden olacaktır.

Bu tez çalışmasında benzaldehit, anilin ve asetofenonun Lewis asit karakterli kaliksaren katalizörleri varlığında etkileştirilerek 1,3-difenil-3-(fenilamin)-1-propanon

(**51**)' un sentezlenmesi hedef alındı. Bileşik **51**' in yapısı FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve element analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik **51**' in FTIR (ATR) spektrumunda 3387 cm^{-1} de -NH ve 1669 cm^{-1} de C=O gerilme titreşim bandları yer almaktadır (**Şekil 4.106**). Ayrıca bu bileşiğin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları da bu bileşiğin yapısının doğruluğunu desteklemektedir (Bkz Ek.). Özellikle ^{13}C-NMR spektrumunda 198.24 ppm de *C*=O grubuna ait pikin yer alması bu bileşikte bir ketonun varlığını gösterir.

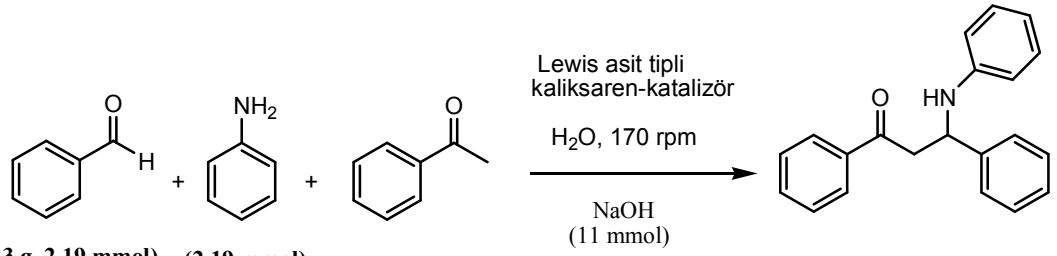


Şekil 4.106. Bileşik **51** ün FTIR (ATR) spektrumu

5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**) ve 5,11,17,23,29,35-hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)methanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' ün katalitik aktiviteleri benzaldehitin anilin ve asetofenon ile olan üç bileşenli Mannich-türü reaksiyon üzerinde araştırıldı. **Tablo 4.11**' den de görüldüğü gibi bir faz transfer katalizörü olarak bilinen tetrabütil amonyum bromür (TBAB) % 10 mol olarak bu reaksiyonda kullanıldığında, 7 günlük reaksiyon süresi sonrasında bileşik **51** elde edilemedi. Bu süreyi 19 gün gibi uzun bir süreye çıkardığımızda ise TBAB, bileşik **51**' in sentezini izole edilemeyecek kadar az bir verimle gerçekleştirdi. Bu reaksiyonda bir kaliks[n]aren türevleri olan **4** veya **30** katalizör olarak kullanıldığında ise kısa sürede ve oldukça yüksek verimle bileşik **51** sentezlendi (**Tablo 4.11**). İlk çalışmamızda bir kaliks[4]aren türevi olan **4** % 0.58 mol olarak alındığında, hedef bileşik olan β-aminokarbonil bileşiği **51** 140 dakikalık bir

reaksiyon süresi sonunda yaklaşık % 100 lük bir verimle sentezlendi. Katalizör **4'** ün miktarını düşürdüğümüzde göreceli olarak verimin de düştüğü gözlendi.

Tablo 4.11. Mannich tip reaksiyonlarda Lewis-tipi kaliksaren katalizörlerinin (**4**, **30**) kullanımı



(0.23 g, 2.19 mmol) **(2.19 mmol)** **(2.19 mmol)** **(51)**

Deney	Katalizör	Katalizör miktarı (% mol)	İlave çözücü	İlave çözücü miktarı (mL)	H_2O (mL)	Süre (saat)	İzole edilen verim (%)
1	-	-	-	-	2	168	-
2	TBAB[a]	10	-	-	2	168	-
3	TBAB[a]	10	-	-	2	456	-
4	**4**	0.072	-	-	2	4	63.3
5	**4**	0.144	-	-	2	3	84.9
6	**4**	0.288	-	-	2	2	**95.4**
7	**4**	0.576	-	-	2	2.3	**99.6**
8	**30**	0.072	-	-	2	3.4	80.7
9	**30**	0.144	-	-	2	3.3	**96.4**
10	**30**	0.288	-	-	2	2.1	**99.9**
11	**30**	0.288	-	-	2	2.1	**99.3**[b]
12	**30**	0.288	-	-	2	2.1	**98.9**[c]
13	**10**	10	-	-	2	168	20.8
14	**4**	0.144	-	-	2	3	84.9
15	**4**	0.144	-	-	4	5.2	**99.9**
16	**4**	0.144	-	-	8	24	**99.9**
17	**30**	0.288	-	-	2	2.1	**99.9**
18	**30**	0.288	-	-	4	5	**94.7**
19	**30**	0.288	-	-	8	9	88.8
20	**4**	0.144	MeOH	0.5	1	3	-
21	**30**	0.288	MeOH	0.5	1	2.1	-
22	**4**	0.144	MeCN	0.5	1	3	-
23	**30**	0.288	MeCN	0.5	1	2.1	47.6
24	**4**	0.144	DMF	0.5	1	3	-
25	**4**	0.144	DMF	1	0.5	3	33.6
26	**30**	0.288	DMF	0.5	1	2.1	36.9
27	**4**	0.144	THF	0.5	1	3	-
28	**30**	0.288	THF	0.5	1	2.1	46.2
29	**4**	0.144	n-hekzan	0.5	1	3	-
30	**30**	0.288	n-hekzan	0.5	1	2.1	34.3

[a]TBAB (tetra-bütil amonyum bromür). [b]İkinci kullanım. [c]Üçüncü kullanım

Kaliksarenlerdeki halka büyüklüğünün bu tip reaksiyonda bir etkisinin olup olmadığını görmek için bileşik **4** ile aynı grupları taşıyan bir kaliks[6]aren türevi **30** katalizör olarak kullanıldı. **Tablo 4.11'** de de görüldüğü gibi **30** % 0.29 mol olarak kullanıldığında 130 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda bileşik **51** i oldukça yüksek

bir verimle (% ~100) katalizledi. Katalizör miktarı (bileşik **30**) % 0.07 mol gibi çok düşük bir değerde kullanılsa bile bileşik **51** % ~81 verimle elde edildiği gözlendi.

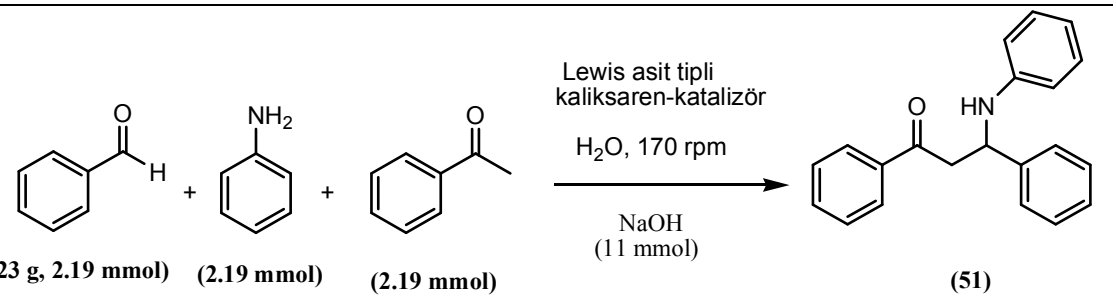
Halkalı yapıda olmayan aynı grupları taşıyan bileşik **10** katalizör olarak bu reaksiyonda kullanıldı. **Tablo 4.11'** de görüldüğü gibi bileşik **10** % 10 mol gibi fazla miktarda alınsa bile bileşik **51** yaklaşık % ~21 gibi düşük verimle elde edildi. Bu bulunan sonuçlar kaliksaren halkasının ve oluşan kooperatif etkinin önemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu reaksiyonun oda sıcaklığında ve su içerisinde gerçekleşen Mannich-türü reaksiyon olması da çevre açısından avantajlı bir yönüdür.

Yukarıdaki bilgilere ilaveten, bu reaksiyonda çözücü olarak kullanılan H_2O' nun yanında reaksiyon ortamına ikinci bir çözücü girdiği zaman kullanılan kaliksaren katalizörlerinin katalitik aktivitelerinde önemli değişiklikler gözlendi (**Tablo 4.11**). Bu bulunan sonuçlardan suyun bu reaksiyonda önemli bir çözücü olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 4.12' de görüldüğü gibi kaliks[4]arenin fenolik kısımların *para* pozisyonundan di ve tetra kuvaterner amonyum gruplarıyla fonksiyonlu diğer türevleri **6** ve **8** üç bileşenli Mannich türü reaksiyonda katalizör olarak kullanıldı. Bulunan sonuçlardan tetra kuvaterner amonyum grubu taşıyan **8**, di kuvaterner amonyum grubu sübstitüe **6'** dan daha iyi bir kataliz etkisinin olduğu gözlendi. Katalizör **6** en iyi 1.8 mL H_2O da % 2 mol alındığında % 63.4 verimle bileşik **51'** in sentezini katalizlerken, katalizör **8** aynı reaksiyon koşullarında % 99.9' luk yüksek bir verimle β-aminokarbonil bileşiği **51** sentezini gerçekleştirdi.

Bu tez çalışmasında sudaki üç bileşenli Mannich türü reaksiyonda şimdiye dek kullanılan Lewis tipi kaliksaren kuvaterner amonyum katalizörleri kaliksarenlerin fenolik grupların *para* pozisyonundan fonksiyonlu türevleriydi. Bilindiği gibi *para* pozisyonu fenolik-O kısımlarından daha büyük hacme sahiptir, ve bu farklılık Mannich reaksiyonlarında değişik sonuçlara bizi götürebilir. Bu amaç doğrultusunda kaliks[4]arenin fenolik-O kısımları üzerinden di-kuvaterner amonyum veya di(trifenil fosfonyum) türevlerinin **11** veya **12** katalitik özellikleri araştırıldı. **Tablo 4.12'** den de görüldüğü gibi di-kuvaterner amonyum türevi **11**, 3.5 mL H_2O içinde % 2 mol alındığında maksimum % 68.7 verimle bileşik **51'** in sentezini katalizlerken, 1.8 mL H_2O içinde di-(trifenil fosfonyum) sübstitüe **12** % 2 mol alındığında maksimum % 76.7 verimle bileşik **51'** in sentezini gerçekleştirdi.

Tablo 4.12. Mannich tip reaksiyonlarda Lewis-tipi kaliksaren katalizörlerinin (**6**, **8**, **11**, **12**) kullanımı



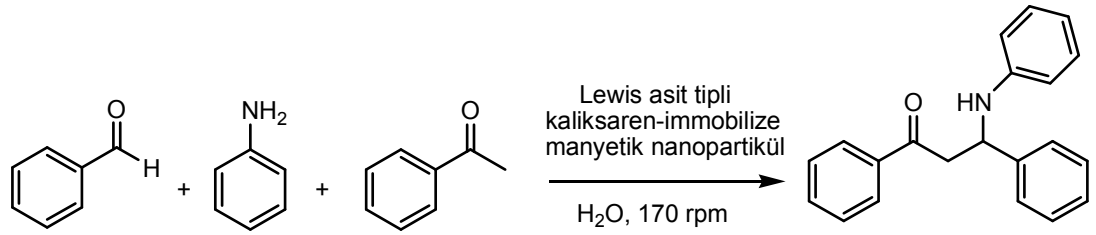
(0.23 g, 2.19 mmol) **(2.19 mmol)** **(2.19 mmol)** **(51)**

Deney	Katalizör	Katalizör miktarı (% mol)	H_2O (mL)	Süre (saat)	İzole edilen verim (%)
1	**6**	0.5	1.8	24	36
2	**6**	1	1.8	24	44.7
3	**6**	2	1.8	24	63.4
4	**6**	5	1.8	24	48
5	**6**	2	1.8	48	53.4
6	**6**	2	0.9	24	-
7	**6**	2	3.5	24	21
8	**8**	0.5	1.8	24	60.8
9	**8**	1	1.8	24	87.9
10	**8**	2	1.8	24	**99.9**
11	**8**	2	0.9	24	24.1
12	**8**	2	3.5	24	**91.1**
13	**8**	2	4.4	24	70.2
14	**8**	1	1.8	48	88.6
15	**8**	1	1.8	12	65.4
16	**8**	1	1.8	6	64.7
17	**11**	0.5	16	6	52.4
18	**12**	0.5	16	6	52.2
19	**11**	1	16	6	56
20	**12**	1	16	6	64.3
21	**11**	2	16	6	35.3
22	**12**	2	16	6	26.7
23	**11**	2	3.5	6	68.7
24	**12**	2	3.5	6	43.4
25	**11**	2	1.8	6	34
26	**12**	2	1.8	6	68
27	**11**	2	0.9	6	34
28	**12**	2	0.9	6	43.5
29	**11**	2	1.8	24	54
30	**12**	2	1.8	24	76.7

Tablo 4.13' de görüldüğü gibi bileşik **51'** in sentezinde kullanılan manyetik nanopartikül immobilize kaliks[4]aren Lewis asit katalizörleri farklı katalitik etkiye sahiptir. Ayrıca tablodan su miktarının, reaksiyon süresinin ve kullanılan katalizör miktarının verim üzerine olan etkisi de görülmektedir. Öne çıkan sonuçlardan bazıları, 5 mg **MPFuC[4]OH-MNP** 1 mL H_2O içinde ve 72 saatlik reaksiyon süresi sonunda % ~100 verimle bileşik **51'** in sentezini katalizledi. Reaksiyon süresini 6 saate

düşürdüğümüzde 5 mg **MPFuC[4]OH-MNP** % 92.6 verimle bileşik **51'** in sentezini gerçekleştirdiği gözlendi.

Tablo 4.13. Mannich tip reaksiyonlarda Lewis-tipi kaliksaren katalizörlerinin (**MPFuC[4]OH-MNP, P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP, TMAC[4]Bu^t-MNP**) kullanımı



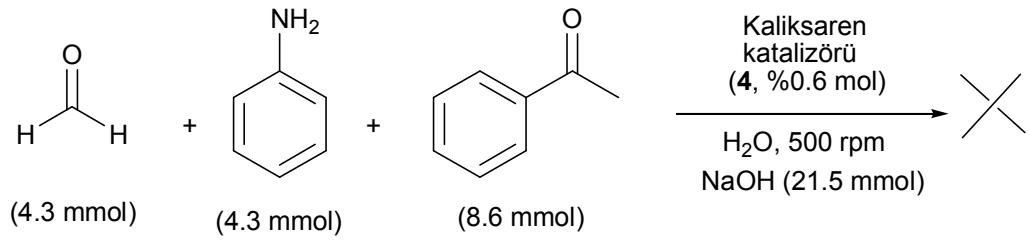
(51µL, 0.5 mmol) **(0.5 mmol)** **(1 mmol)** **(51)**

Deney	Katalizör	Katalizör miktarı (mg)	H_2O (mL)	Süre (saat)	İzole edilen verim (%)
1	**MPFuC[4]OH-MNP**	10	1	6	67.6
2	**MPFuC[4]OH-MNP**	5	1	6	**92.6**, 92.5[a], 92.1[b]
3	**MPFuC[4]OH-MNP**	5	1	72	**99.9**
4	**MPFuC[4]OH-MNP**	5	1	3	68.9
5	**MPFuC[4]OH-MNP**	5	0.5	6	61.5
6	**MPFuC[4]OH-MNP**	5	2	6	44
7	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	10	4	6	59.2
8	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	5	4	6	35.5
9	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	5	2	6	38.4
10	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	5	1	6	61.9, 61.7[a], 61.7[b]
11	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	5	0.5	6	42.5
12	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	5	1	72	**99.9**
13	**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**	5	2	24	**91.7**
14	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	10	4	6	43.8
15	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	5	4	6	35.5
16	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	5	2	6	45.6
17	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	5	1	6	67.9, 67.9[a], 67.7[b]
18	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	5	0.5	6	41.8
19	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	5	1	72	**99.9**
20	**TMAC[4]Bu^t-MNP**	5	2	24	**95.3**
21	**EPPTMS-MN**	5	1	72	11.9

[a]İkinci kullanım. [b]Üçüncü kullanım

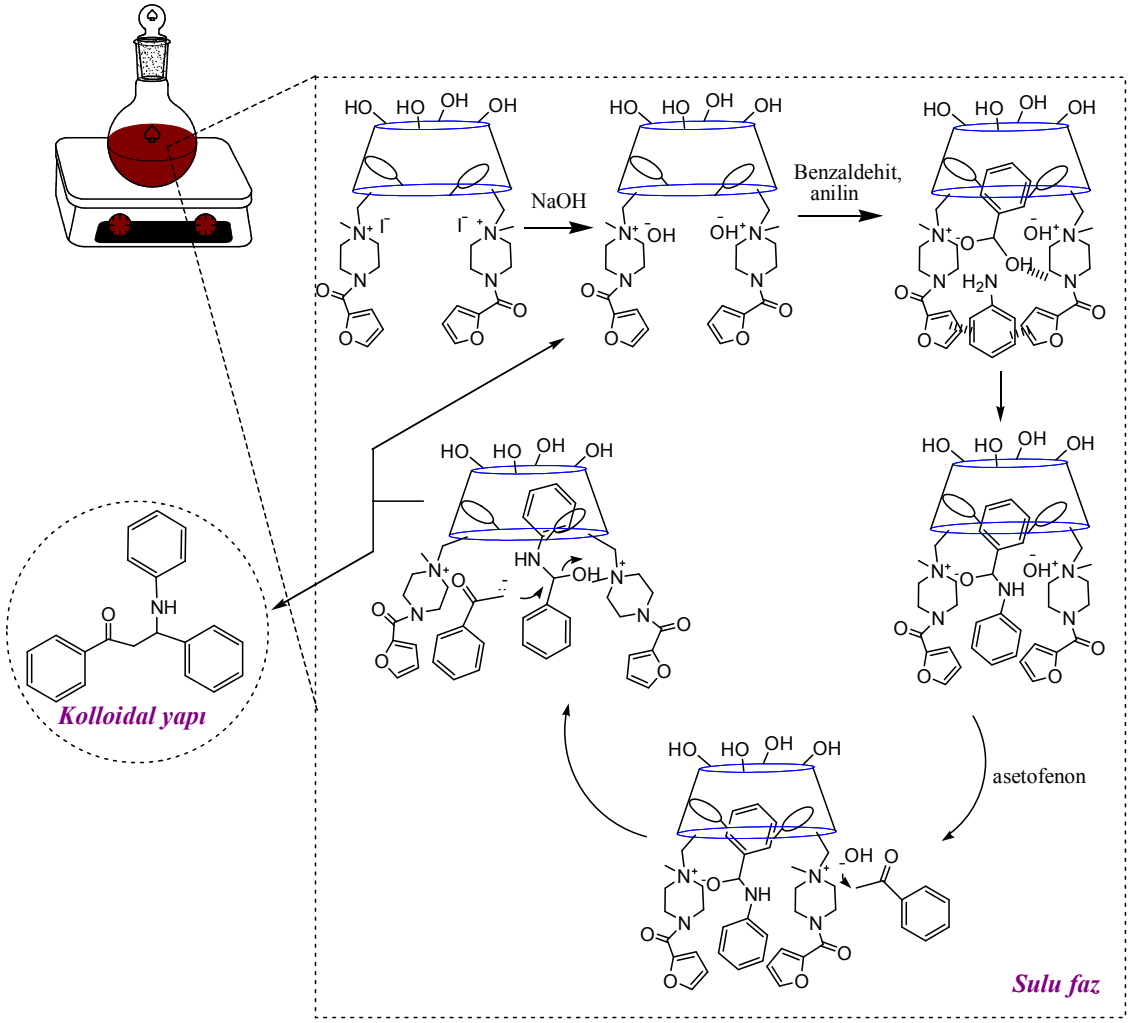
Kaliksarenlerin fenolik-O üzerinden Lewis türü asit gruplarıyla fonksiyonlu türevleri manyetik nanopartiküle immobilize edildikten sonra üç bileşenli Mannich reaksiyonunda kullanıldı. **Tablo 4.13'** den de görüldüğü gibi 5 mg fosfonyum sübstitüe nanopartikül (**P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**) 2 mL H_2O içinde ve 24 saatlik bir reaksiyon süresi sonunda % 92 verimle bileşik **51'** in sentezini katalizlerken, aynı koşullar altında kaliks[4]arenin fenolik-O kısımları üzerinden kuvaterner amonyum sübstitüe manyetik nanopartikül immobilize türevi **TMAC[4]Bu^t-MNP** % 95.3 verimle bileşik **51'** in

sentezini katalizledi. Bu sonuçlardan bütün nanopartiküllerin bu türden üç bileşenli Mannich-tipi reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivitelerinin olduğu söylenebilir.



Şekil 4.107. Su ortamında Mannich-tip reaksiyon. Reaksiyon şartları: katalizör **4** (%0.6 mol), %37 formaldehit (4.3 mmol), anilin (4.3 mmol), asetofenon (8.6 mmol), NaOH, 2 mL H_2O, 168 saat, 500 rpm, 25 ^oC.

Reaksiyon mekanizmasındaki kaliksaren katalizörlerinin rolünü anlamak için benzaldehit, anilin ve asetofenondan oluşan üç bileşenli Mannich reaksiyonunda benzaldehit yerine formaldehit kullanıldı. 7 günlük reaksiyon süresi sonunda Mannich ürünü elde edilemedi. Bu sonuç kaliksarenlerin bu tip reaksiyondaki önemini de göstermektedir. Mekanizma **Şekil 4.108'** de önerildiği gibi ilk önce kaliksaren benzaldehit ile konuk-konak türü kompleks yapar. Daha sonra kaliksarendeki furoil-piperazinyum gibi sübstitüentler koperatif etki sayesinde anilin ve asetofenon ile çok yönlü iyonik, hidrojen bağı ve π-π gibi moleküler arası etkileşmeye girerek kaliksaren-benzaldehit kompleksine yaklaştırır ve sonuçta oluşan bu kompleks aktivasyon enerjisini düşürerek bileşik **51'** in kısa sürede ve yüksek bir verimle sentezlenmesini sağlar.



Şekil 4.108. Su içinde katalizör 4 varlığında benzaldehit, anilin ve asetofenon dan oluşan üç Mannich-tip reaksiyonunun önerilen mekanizması.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak yapılan bu çalışmada sentezlenen 51 adet bileşikten bazıları literatürdeki metotlara göre geri kalan bileşikler **3**, **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **16**, **19**, **20**, **21**, **22**, **23**, **27**, **29**, **30**, **34**, **35**, **38**, **39**, **40**, **41**, **42**, **43**, **44** ve **45** ise ilk kez sentezlendi.
- Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, COSY-NMR, ^{13}C-APT ve elemental analiz teknikleri ile aydınlatıldı.
- Brönsted-tipi kaliks[n]aren sülfonik asitler ve bu bileşiklerin manyetik nanopartiküllere immobilize olmuş yapılarının katalitik özellikleri, 2-metil furan veya 1-metil indol gibi hetero-aromatik bileşiklerin 4,4'-dimetoksibenzhidrol ve/veya trans-1,3-difenil-2-propen-1-ol gibi *sek*-alkollerin 50 ^{o}C de çözücü olarak suyun kullanıldığı ortamlardaki reaksiyonlarda araştırıldı.
- Katalizör ürünlerinin verimleri dikkate alındığında sentezlerde kullanılan Brönsted-tipi katalizörlerden *para* sülfonato kaliksarenin fenolik-O birimleri üzerinde CO_2H grupları taşıyanların çok daha iyi bir katalizör olduğu gözlendi. Ayrıca Brönsted-tipi kaliks[n]aren sülfonik asitlerin alkil zinciri yani hidrofobik kısımlarının da artması katalitik aktiviteyi etkilediği bulundu.
- Manyetik nanopartikül immobilize Brönsted tipi kaliksaren türevleri (**C[4]SO$_3$H-MNP**, **PrC[4]SO$_3$H-MNP**, **CaC[4]SO$_3$H-MNP**, **C[6]SO$_3$H-MNP**, **C[8]SO$_3$H-MNP**) katalitik özelliklerini kaybetmeden tekrar tekrar katalizör çalışmalarında kullanılabilmektedirler.
- Bileşik **46'** nın sentezinde kullanılan Brönsted-tipi kaliksarenlerin manyetik nanopartiküle immobilize olmuş türevlerinden **CaC[4]SO$_3$H-MNP** nin diğer bileşiklere göre oldukça yüksek bir katalitik etkisi olduğu anlaşıldı.
- Bileşik **47'** nin sentezinde kullanılan manyetik nanopartikül immobilize Brönsted-tipi bileşiklerin hepsi (**C[4]SO$_3$H-MNP**, **PrC[4]SO$_3$H-MNP**, **CaC[4]SO$_3$H-MNP**, **C[6]SO$_3$H-MNP**, **C[8]SO$_3$H-MNP**) % ≥90 gibi yüksek verimle bileşik **47'** nin sentezini gerçekleştirdiler.
- Bileşik **48** ve **49'** un sentezinde kullanılan Brönsted-tipi kaliksarenlerin manyetik nanopartiküle immobilize olmuş türevlerinden **CaC[4]SO$_3$H-MNP'** nin diğer bileşiklere göre oldukça yüksek bir katalitik etkisi olduğu bulundu. Ayrıca, **C[4]SO$_3$H-MNP'** den daha büyük halka boşluğu olan Brönsted-tipi **C[8]SO$_3$H-MNP'** nin de katalitik aktivitesinin yüksek olduğu tespit edildi.

- Brönsted-tipi kaliks[n]aren bileşiklerine manyetik özellik kazandırılması ile birlikte ayırma işlemi kolayca bir mıknatıs yardımıyla yapılabilmektedir. Böylece katalizörün uzaklaştırılması ve bir sonraki reaksiyonda tekrar kullanılması sürecini kolaylaştırmaktadır.
- Ayrıca bu tez çalışmasında Lewis asit karakterli kaliksaren katalizörlerinin (**4**, **6**, **8**, **11**, **12**, **30**, **MPFuC[4]OH-MNP**, **P(Ph)$_3$C[4]Bu^t-MNP**, **TMAC[4]Bu^t-MNP**) benzaldehit, anilin ve asetofenondan oluşan üç bileşenli Mannich tipi reaksiyondaki katalitik özellikleri araştırıldı.
- Bu tür Mannich reaksiyonlarında Lewis asit karakterli kaliks[n]aren türevlerinin katalizör olarak kullanıldığında Mannich ürünü bir β-aminokarbonil bileşiği olan 1,3-difenil-3-(fenilamin)-1-propanonun (**51**) kısa sürede ve oldukça yüksek verimle (% ~100) sentezi gerçekleşmektedir.
- Lewis asit karakterli kaliks[4]arenin fenolik-O kısımları üzerinden fonksiyonlu di-kuvaterner amonyum türevi **11'** in di-(trifenil fosfonyum) sübstitüe **12** türevine göre daha düşük katalitik etkisinin olduğu gözlendi. Ayrıca üç bileşenli Mannich tipi reaksiyonda su miktarının, reaksiyon süresinin ve kullanılan katalizör miktarının verim üzerine olan etkisi de araştırıldı.
- Sonuçta kaliksaren halkasının ve oluşan kooperatif etkinin benzaldehit, anilin ve asetofenondan oluşan üç bileşenli Mannich türü reaksiyonda önemli olduğu gözlendi.
- Bu reaksiyon oda sıcaklığında ve su içerisinde gerçekleşen Mannich-tipi bir reaksiyondur. Bu yönüyle çevre açısından büyük bir avantaj sağlar.

KAYNAKLAR

Ak, M., Taban, D. and Deligöz, H., 2008, Transition metal cations extraction by ester and ketone derivatives of chromogenic azocalix[4]arenes. *J. Hazard. Mater.*, 154, 51-54.

Ak, M.S. and Deligöz, H., 2007, Azocalixarenes. 6: Synthesis, complexation, extraction and thermal behavior of four new azocalix[4]arenes. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 59, 115- 123.

Akceylan, E. and Yilmaz, M., 2011, Synthesis of calix[4]arene alkylamine derivatives as new phase-transfer catalysts for esterification reaction. *Tetrahedron*, 67, 6240-6245.

Akceylan, E., Bahadir, M. and Yilmaz, M., 2009, Removal efficiency of a calix[4]arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines. *J. Hazard. Mater.,* 162, 960-966.

Akkuş, U.G., 2002, "Bazı makrosiklik ligandların sentezi ve faz transfer reaksiyonlarda kullanımı". Doktora Tezi, Selçuk Ü. Fen Bil. Ens., Konya.

Akkuş, U.G., Memon, S., Sezgin, M. and Yilmaz, M., 2009, Synthesis of calix(aza)crown and its oligomeric analogue for the extraction of selected metal cations and dichromate anions. *Clean*, 37, 109-114.

Almi, M., Arduini, A., Casnati, A., Pochini, A. and Ungaro, R., 1989, Chloromethylation of calixarenes and synthesis of new water soluble macrocyclic hosts. *Tetrahedron Lett*., 45, 2117-2182.

Arena, G., Cali, R., Lombardo, G.G., Rizzarelli, E., Sciotto, D., Ungaro, R. and Casnati, A., 1992, Water soluble calix[4]arenes. A thermodynamic investigation of proton complex. *Supramol. Chem*., 1, 19-24.

Arena, G., Casnati, A., Contino, A., Mirone, L., Sciotto, D. and Ungaro, R., 1996, Synthesis of new calixcrowns and their anchoring to silica gel for the slective separation of Cs+ and K+. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 19, 2277-2278.

Arena, G., Casnati, A., Mirone, L., Sciotto, D. and Ungaro, R., 1997, A new water-soluble calix[4]arene ditopic receptor rigidified by microsolvation: acid-base and inclusion properties. *Tetrahedron Lett*., 38, 1999-2002.

Arduini, A., Pochini, A., Sicuri, A.R., Secchi, A. and Ungaro, R., 1990, A novel synthesis of p-phenylcalix[4]arenes via tetraiodo derivatives. *Tetrahedron Lett*., 31, 4653-4656.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R. and Ungaro, R., 1991, Selective formylation of calix[4]arenes at the 'upper rim' and synthesis of new cavitands. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 14, 936.

Asfari, Z. and Vicens, J., 1989, Calix[7]arenes from 4-methyl- or 4-ethylphenols and formaldehyde. *Makromol. Chem., Rapid Commun*., 10, 181-183.

Asfari, Z. and Vicens, J., 1988, Preparation of series of calix[6]arenes and calix[8]arenes derived from p-n-alkylphenols. *Tetrahedron Lett*., 29, 2659-2660.

Atwood, J.L., Clark, D.L., Juneja, R.K., Orr, G.W., Robinson, K.D. and Vincent, R.L., 1992, Double partial cone confermation for Na8{calix[6]arene sulfonate}.cntdot.20.5H2O and its parent acid. *J. Am. Chem. Soc*., 114, 7558-7559.

Baeyer, A., 1872, Ueber die verbindungen der aldehyde mit den phenolen und aromatischen kohlenwasserstoffen. *Ber. dtsch. chem. Ges*., 5, 1094-1100.

Baekeland, L.H., 1908, "Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde" U.S. Patent Number(s) 942, 699.

Baldini, L., Bracchini, C., Cacciapaglia, R., Casnati, A., Mandolini, L. and Ungaro, R., 2000, Catalysis of acyl group transfer by a double-displacement mechanismn: The cleavage of aryl esters catalyzed by calixcrown-Ba2+ complexes. *Chem. Eur. J*., 6, 1322-1330.

Bayrakcı, M., Ertul, S. and Yilmaz, M., 2012, Phase solubility studies of poorly soluble drug molecules by using O-phosphorylated calixarenes as drug-solubilizing agents. *J. Chem. Eng. Data*., 57, 233-239.

Bhatti, A., Kamboh, M.A., Solangi, I.B. and Memon, S., 2013, Synthesis of calix[6]arene based XAD-4 material for the removal of reactive blue 19 from aqueous environments. *J. Appl. Polym. Sci.,* 776-785.

Bozkurt, S., Yilmaz, M. and Sirit, A., 2012, Chiral calix[4]arenes bearing amino alcohol functionality as membrane carriers for transport of chiral amino acid methylesters and mandelic acid. *Charility*, 24, 129-136.

Bozkurt, S., Durmaz, M., Yilmaz, M. and Sirit, A., 2008, Calixarene-based chiral phase-transfer catalysts derived from cinchona alkaloids for enantioselective synthesis of α-amino acids. *Tetrahedron: Asymm.,* 19, 618-623.

Böhmer, V., Ferguson, G., Gallagher, J.F., Lough, A.J., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Philiphd, J. and Williams, G., 1993, Synthesis and x-ray molecular structures of p-tert-butylcalix[4]arenes with diamides bridges spanning the 1,3-(distal) positions on the lower rim. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*., 152.

Bras, J.L. and Muzart, J., 2007, Brönsted-acid-catalyzed coupling of electron-rich arenes with substituted allylic and secondary benzylic alcohols. *Tetrahedron*, 63, 7942-7948.

Breslow, R., 1980, Biomimetric control of chemical selectivity. *Acc. Chem. Res*., 13, 170-177.

Bukhaltsev, E., Frish, L., Cohen, Y. and Vigalok, A., 2005, Single-site catalysis by bimetallic zinc calixarene inclusion complexes. *Organic. Lett*., 7, 5123-5126.

Casnati, A., 2013, Calixarenes and cations: a time-lapse photography of the big-bang. *Chem. Commun*., 49, 6827-6830.

Chen, H., Gu, L., Yin, Y., Koh, K. and Lee, J., 2011, Molecular recognition of arginine by supramolecular complexation with calixarene crown ether based on surface plasmon resonance. *Int. J. Mol. Sci*., 12, 2315-2324.

Cordova, A., 2004, The direct catalytic asymmetric Mannich reaction. *Acc. Chem. Res*., 37, 102-112.

Cornforth, J.W., Morgan, E.D., Potts, K.T. and Rees, R.J.W., 1973, Preparation of antituberculous polyoxyethylene ethers of homogeneous structure. *Tetrahedron*, 29, 1659-1667.

Cornforth, J.W., Hart, P.D., Nicholls, G.A., Rees, R.J.W. and Stock, J.A., 1955, Antituberculous effects of certain surface-active polyoxyethylene ethers. *Brit. J. Pharmacol*., 10, 73-86.

Cuřínová, P., Pojarová, M., Budka, J., Lang, K., Stibor, I. and Lhoták, P., 2010, Binding of neutral molecules by p-nitrophenylureido substituted calix[4]arenes. *Tetrahedron*, 66, 8047-8050.

Deligöz, H. and Ercan, N., 2002, The synthesis of some new derivatives of calix[4]arene containing azo groups. *Tetrahedron*, 58, 2881-2884.

Demirtas, H.N., Bozkurt, S., Durmaz, M., Yilmaz, M. and Sirit, A., 2009, Chiral calix[4]azacrowns for enantiomeric recognition of amino acid derivatives. *Tetrahedron*, 65, 3014-3018.

Demirel, A., Dogan, A., Canel, E., Memon, S., Yilmaz, M. and Kilic, E., 2004, Hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4. *Talanta,* 62, 123–129.

Dhawan, B., Chen, S-I. and Gutsche, C.D., 1987, Calixarenes, 19(th) studies of the formation of calixarenes via condensation of p-alkylphenols and formaldehyde. *Makromol. Chem*., 188, 921-950.

Dong, F., Zhenghao, F. and Zuliang, L., 2009, Functionalized ionic liquid as the recyclable catalyst for Mannich-type reaction in aqueous media. *Catal. Commun*., 10, 1267-1270.

Dudič, M., Lhoták, P., Petříčková, H., Stibor, I., Lang, K. and Sýkora, J., 2003, Calixarene-based metalloporphyrines: molecular tweezers for complexation of DABCO. *Tetrahedron,* 59, 2409-2415.

Dumazet, I., Ehlinger, N., Vocanson, F., Lecocq, S., Lamartine, R. and Perrin, M.J., 1997, p-tert-Butylcalix[5]arene: a new synthetic pathway and crystal structure of the N,N-dimethylformamide complex. *J. Incl. Phenom*., 29, 175-185.

Durmaz, M., Yilmaz, M. and Sirit, A., 2011, Synthesis of chiral calix[4]arenes bearing aminonaphthol moieties and their use in the enantiomeric recognition of carboxylic acids. *Org. Biomol. Chem*., 9, 571-580.

Durmaz, M. and Sirit, A., 2013, Calixarene-based highly efficient primary amine-thiourea organocatalysts for asymmetric Micheal addition of aldehydes to nitrostyrenes. *Supramol. Chem*., 25, 292-301.

Duthaler, R.O., 2003, proline-catalyzed asymmetric α-amination of aldehydes and ketones-an astonishingly simple access to optically active α-hydrazino carbonyl compounds. *Angew. Chem. Int. Ed*., 42, 975-978.

Elçin, S. and Deligöz, H., 2013, Di-substituted azocalix[4]arenes containing chromogenic groups: sythesis, characterization, extraction, and thermal behavior. *Tetrahedron*, 69, 6832-6838.

Erdemir, S. and Yilmaz, M., 2009, Synthesis of calix[n]arene-based silica polymers for lipase immobilization. *J. Mol. Cat. B: Enzym*., 58*,* 29-35.

Erdemir, S. and Yilmaz, M., 2012, Catalytic effect of calix[n]arene based sol-gel encapsulated or covalent immobilized lipases on enantioselective hydrolysis of (R/S)-naproxen methyl ester. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 72, 189-196.

Erdemir, S., Bahadir, M. and Yilmaz, M., 2009, Extraction of carcinogenic aromatic amines from aqueous solution using calix[n]arene derivatives as carrier. *J. Hazard. Mater*., 168, 1170-1176.

Erdemir, S. and Yilmaz, M., 2010, Preparation of a new 1,3-alternate-calix[4]arene-bonded HPLC stationary phase for the separation of phenols, aromatic amines and drugs. *Talanta*, 82, 1240-1246.

Gebauer, S., Friebe, S., Gubitz, G. and Krauss, G.L., 1998, HPLC on calixarene bonded silica gels. II. Separation of regio- and stereoisomers on p-tert-butylcalix[n]arene phases. *J. Chromatogr. Sci*., 36, 383-387.

Gibbs, C.G., Wang, J.-S. and Gutsche, C.D., 2000, "Calixarenes for separations", ACS Symposium series 757; Lunetta, G.J., Rogers, R.D. and Gopalan, A.S. eds., 313.

Gibbs, C.G., Sujeeth, P.K., Rogers, J.S., Stanley, G.C., Krawiec, M., Watson, W.H. and Gutsche, C.D., 1995, Syntheses and conformations of the p-tert-butylcalix[4]arenethiols. *J. Org. Chem*., 60, 8394-8402.

Gotta, M.F. and Mayr, H., 1998, Kinetics of the Friedel-Crafts alkylations of heterocyclic arenes: comparison of the nucleophilic reactivities of aromatic and nonaromatic π-systems. *J. Org. Chem*., 63, 9769-9775.

González-Delgado, A.M., Giner-Casares, J.J., Brezesinski, G., Regnouf-de-Vains, J.-B. and Camacho, L., 2012, Langmuir monolayers of an inclusion complex formed by a new calixarene derivative and fullerene. *Langmuir*, 28, 12114-12121.

Grootenhuis, P.D.J., Kollman, P.A., Groenen, I.C., Reinhoudt, D.N., van Hummel, G.J., Ugozzoli, F. and Andreetti, G.D., 1990, Computational study of the structural, energetical, and acid-base properties of calix[4]arenes. *J. Am. Chem. Soc*., 112, 4165-4176.

Groenen, L.C., Ruel, B.H.M., Casnati, A., Timmerman, P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R. and reinhoudt, D.N., 1991, Syn-1,2-dialkylated calic[4]arenes: general intermadiates in the NaH/DMF tetraalkylation of calix[4]arenes. *Tetrahedron Lett*., 32, 2675-2678.

Guang-Yan, Q., Zhi-Hong, C., Feng, W., Xi, Y., Ling-Zhi, M. and Yong-Bing, H., 2008, Calix[4]arene-based enantioselective fluorescent sensors for the rcognition of N-acetyl-aspartate. *Chin. J. Chem*., 26, 721-728.

Gutsche, C.D. and Mukhukrishnan, R., 1978, "Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produce by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with p-substituted phenols". *J. Org. Chem*., 43, 4905-6.

Gutsche, C.D. and Nam, K.C., 1988, Calixarenes. 22. synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes. *J. Am. Chem. Soc*., 110, 6153-6162.

Gutsche, C.D., Iqbal, M. and Stewart, D., 1986, Calixarenes. 18. synthesis procedures for p-tert-butylcalix[4]arene. *J. Org. Chem.*, 51, 742-745.

Gutsche, C.D., 1990, Single step synthesis and properties of calixarenes. Eds., Vicens, J., Böhmer, V., Calixarenes: a versatile class of macrocyclic compounds. *Topics in Inclusion Science*, 3, 3-37.

Gutsche, C.D., 1983, Calixarenes. *Acc. Chem. Res.*, 16, 161-170.

Gutsche, C.D. and Bauer, L.J., 1985, Calixarenes. 14. The conformational properties of the ethers and esters of the calix[6]arene and calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc*., 107, 6059-6063.

Gutsche, C.D., Dhawan, B., No, K.H. and Muthukrishnan, R., 1981, "Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of calixarenes from p-tert-butylphenol". *J. Am. Chem. Soc*., 103, 3782-3792.

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levine, J.A., No, K.H. and Bauer, L., 1983, Calixarenes 9: Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes. *Tetrahedron*, 39, 409-426.

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Leonis, M. and Stewart, D., 1989, p-tert-Butylcalix[6]arene. *Org. Syn*., 68, 238-242.

Gutsche, C.D. and Iqbal, M., 1990, p-ter-Butylcalix[4]arene. *Org. Syn.,* 68, 234-237.

Gutsche, C.D., Kung, T.C. and Hsu, M-I., 1975, Abstracts of 11th Midwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Carbondale, IL-USA, No. 517.

Gutsche, C.D. and Lin, L.-G., 1986, Calixarenes. 12. The synthesis of functionalized calixarenes. *Tetrahedron*, 42, 1633-1640.

Gutsche, C.D., Levine, J.A. and Sujeeth, P.K., 1985, Calixarenes. 17. functionalized calixarenes: the claisen rearrangement route. *J. Org. Chem*., 50, 5802-5806.

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

Gutsche, C. D., 1989, Calixarenes, monographs in supramolecular chemistry; Stoddart, J.F., Ed.; *The Royal Society of Chemistry: Cambridge*, Vol. 1

Hamada, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W, Zhang, H. and Atwood, J.L., 1990, Thiocalix[4]arenes. 1. Synthesis and structure of ethylthiocalix[4]arene methyl-ether and the related structure of bromocalix[4]arene methyl-ether. *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem*., 9, 195-206.

Högberg, A.G.S., 1980, Cyclooligomeric phenol-aldehyde condensation products. 2. Stereoselective synthesis and DNMR study of two 1,8,15,22-tetraphenyl[14]metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octols. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6046-6050.

Högberg, A.G.S., 1980, The stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products. *J. Org. Chem*., 45, 4498-4500.

Hui-Jie, S., Xian-Fa, S., Tian-Ming, Y. and Liang-Nian, J., 2008, Study of the molecular recognition of nucleotides and bases by a novel calixarene derivative containing uracil. *Chin. J. Chem*., 26, 170-174.

Ibrahem, I., Casas, J. and Córdova, A., 2004, Direct catalytic enantioselective α-aminomethylation of ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6528-6531.

Iimura, S., Nobutou, D., Manabe, K. and Kobayashi, S., 2003, Mannich-type reactions in water using a hydrophobic polymer-supported sulfonic acid catalyst. *Chem. Commun*., 1644-1645.

Ishikawa, Y., Kunitake, T., Matsuda, T., Otsuka, T. and Shinkai, S., 1989, Formation of calixarene monolayers which selectively respond to metal ions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 736-738.

Izatt, S.R., Hawkins, R.T., Christensen, J.J. and Izatt, R.M., 1985, Cation transport from multiple alkali cation mixtures using a liquid membrane system containing a series of calixarene carriers. *J. Am. Chem. Soc*., 107, 63-66.

Iwamoto, K., Ikeda, A., Araki, K., Harada, T. and Shinkai, S., 1993, "Cone"-"Partial-cone" isomerism in tetramethoxycalix[4]arenes. Influence of solvent polarity and metal ions. *Tetrahedron Lett.*, 49, 9937-9946.

Iwamoto, K. and Shinkai, S., 1992, Synthesis and ion selectivity of all conformational isomers of tetrakis[(ethoxycarbonyl)methoxy]calix[4]arene. *J.Org.Chem.,* 57, 7066-7073.

Iwamoto, K., Araki, K. and Shinkai, S., 1994, Improved synthesis of 5,11,17,23,29-penta-t-butylcalix[5]arene-31,32,33,34,35-pentol and immobilization of the conformation by *O*-alkylation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 1499-1502.

Jacobsen, C.J.H., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I. and Carlsson, A., 2000, Mesoporous zeolite single crystalts. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7116-7117.

Jaime, C., Mendoza, J. de, Prados, P., Nieto, P.M. and Sanchez, C., 1991, Carbon-13 NMR chemical shifts. A single rule to determine the conformation of calix[4]arenes. *J. Org. Chem.*, 56, 3372-3376.

Ji, H.-F., Finot, E., Dabestani, R., Thundat, T., Brown, G.M. and Britt, P.F., 2000, A novel self-assembled monolayer (SAM) coated microcantilever for low level caesium detection. *Chem. Commun.*, 457-458.

Jin, C., Zhang, M., Deng, C., Guan, Y., Gong, J., Zhu, D. and Jiang, J., 2013, Novel calix[4]arene-based receptors with bis-squaramide moieties for colorimetric sensing of anions via two different interaction modes. *Tetrahedron Lett.*, 54, 796-801.

Kanamathareddy, S. and Gutsche, C.D., 1992, Calixarenes. 29. Aroylation and arylmethylation of calix[6]arenes. *J.Org.Chem.,* 57, 3160-3166.

Kobayashi, S. and Ishitani, H., 1999, Catalytic enantioselective addition to imines. *Chem. Rev.*, 99, 1069-1094.

Komoto, I. and Kobayashi, S., 2001, Lewis acid catalysis in a supercritical carbon dioxide (scCO2)-poly(ethylene gylcol) derivatives (PEGs) system: remarkable effect of PEGS as additives on reactivity of Ln(OTf)3-catalyzed Mannich and aldol reactions in scCO2. *Chem. Commun.*, 1842-1843.

Lynam, C., 2002, Fluorescent calixarenes as molecular receptors. Ph. D. Thesis, Dublin City University, School of Chemical Sciences, Dublin, 222-pages.

Kämmerer, H. and Happel, G., 1980, Stufenweise darstellung eines cycloheptamers aus p-kresol, 4-tert-butylphenol und formaldehyd. Vergleich mit einem phenolischen, heptanuklearen kettenoligomer. *Makromol. Chem.*, 181, 2049-2062.

Kämmerer, H., Happel, G. and Caesar, F., 1972, Die spektroskopische untersuchung einer cyclischen, tetrameren verbindung aus p-kresol und formaldehyd. *Makromol. Chem.,* 162, 179-197.

List, B., Pojarliev, Biller, W.T. and Martin, H.J., 2002, The proline-catalyzed direct asymmetric three-component Mannich reaction: scope, optimization, and application to the highly enantioselective synthesis of 1,2-amino alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 827-833.

Leverd, P.C. and Nierlich, M., 2000, Reactions of UCl4 with t-Bu-calix[4,5 and 6]arenes: The first "Non-Uranyl" calixarene complexes of uranium. *Eu. J. Inor. Chem.*, 2000, 1733-1738.

Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q. and Liu, M., 2004, Study on the chromatographic behavior of water-soluble vitamins on p-tert-butyl-calix[8]arene-bonded silica gel stationary phase by HPLC. *Talanta*, 64, 373-379.

Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q. and Liu, M., 2004, Preparation and evaluation of a new calix[4]arene-bonded stationary phase for HPLC. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, 27, 2167-2188.

Liu, Y. L., Liu, L., Wang, Y. L., Han, Y. C., Wang, D. and Chen, Y. J., 2008, Calix[n]arene sulfonic acids bearing pendant aliphatic chains as recyclable surfactant-type brönsted acid catalysts for allylic alkylation with allyl alcohols in water. *Green Chem.*, 635-640.

Loh, T.P. and Chen, S.L., 2002, InCl3-catalyzed three-component asymmetric Mannich-type reaction in methanol. *Org. Lett.*, 4, 3647-3650.

Luo, J., Zheng, Q.-Y., Chen, C.-F. and Huang, Z.-T., 2005, Facile synthesis and optical resulation of inherently chiral fluorescent calix[4]crowns: enantioselective recognition towards chiral leucinol. *Tetrahedron*, 61, 8517-8528.

Ma, Z.-H., Han, H.-B., Zhou, Z.-B. and Nie, J., 2009, SBA-15-supported poly(4-styrenesulfonyl(perfluorobutylsulfonyl)imide) as heterogenous brönsted acid catalyst for synthesis of diindolylmethane derivatives. *J. Mol. Catal. A., Chem.*, 311, 46-53.

Maksimov, A.L., Buchneva, T.S. and Karakhanov, E.A., 2004, Supramolecular calixarene-based catalytic systems in the Wacker-oxidation of higher alkenes. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 217, 59-67.

Manabe, K., Mori, Y. and Kobayashi, S., 2001, Three-component carbon-carbon bond-forming reactions catalyzed by a brönsted acid-surfactant-combined catalyst in water. *Tetrahedron*, 57, 2537-2544.

Mannich, C. and Krösche, W., 1912, Ueber ein kondensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin. *Archiv der Pharmazie*, 250, 647-667.

Memon, S., Roundhill, D. M. and Yilmaz, M., 2004, Remediation and liquid-liquid phase transfer extraction of chromium(VI). *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69, 1231-1250.

Memon, S., Uysal, G. and Yilmaz. M., 2001, Syntheses and binding properties of polymeric calix[4]crown-4. *React. Funct. Polym*., 47, 165-174.

Miao, F., Zhou, J., Tian, D. and Li, H., 2012, Enantioselective recognition of mandelik acid with (R)-1,1-bis-2-naphthol-linked calix[4]arene via fluorescence and dynamic light scattering. *Org. Lett.,* 14, 3572-3575.

Mitsumori, S., Zhang, H., Cheong, P.H.Y., Houk, K.N., Tanaka, F. and Barbas III, C.F., 2006, Drect asymmetric anti-Mannich-type reactions catalyzed by a designed amino acid. *J. Am. Chem. Soc*., 128, 1040-1041.

Monnereau, L., Semeril, D., Matt, D. and Toupet, L., 2010, Cavity-shaped ligands: Calix[4]arene-based monophosphanes for fast Suzuki-Miyaura cross-coupling. *Chem. Eur. J*., 16, 9237-9247.

Morzherin, Y., Rudkevich, D.M., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N., 1993, Chlorosulfonylated calix[4]arenes-precursors for neutral anion receptors with a selective for hydrogen sulfate. *J. Org. Chem*., 58, 7602-7605.

Muthukrishnan, R. and Gutsche, C.D., 1979, Calixarenes. 3. Preparation of the 2,4-dinitrophenyl and camphorsulfonyl derivatives of the calix[8]arene from p-tert-butylphenol. *J. Org. Chem*., 44, 3962-3964.

Munch, J.H. and Gutsche, C.D., 1989, p-tert-Butylcalix[8]arene. *Org. Syn*., 68, 243-246.

Nagasaki, T., Tajiri, Y. and Shinkai, S., 1993, New water-soluble calixarenes modified with amino acids at the upper rim. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 112, 407-411.

Nakamoto, Y. and Ishida, S-I., 1982, Calix[7]arene from 4-tert-butylphenol and formaldehyde. *Makromol. Chem., Rapid Commun*., 3, 705-707.

Niederl, J.B. and Vogel, H.J., 1940, Aldehyde-resorcinol condensations. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2512-2514.

Ninagawa, A. and Matsuda, H., 1982, Formaldehyde polymers, 29. Isolation and characterization of calix[5]arene from the condensation product of 4-tert-butylphenol with formaldehyde. *Makromol. Chem., Rapid Commun*., 3, 65-67.

Nomura, E., Taniguchi, H., Kawaguchi, K. and Otsuji, Y., 1993, Catalytic ability of flexible octopus-type calix[6]arene in ester-forming reactions and its structural properties. *J. Org. Chem*., 58, 4709-4715.

Notestein, J.M., Iglesia, E. and Katz, A., 2004, Grafted metallocalixarenes as single-site surface organometallic catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 16478-16486.

Oh, S.W., Moon, J.D., Lim, H.J., Park, S.Y., Kim, T., Park, J., Han, M.H., Snyder, M. and Choi, E.Y., 2005, The FASEB Journal, express article 10.1096/fj.04-2098fje.

Okur, S., Kuş, M., Özel, F. and Yilmaz, M., 2010, Humidity adsorption kinetics of water soluble calix[4]arene derivatives measured using QCM technique. *Sens. Actuators B*, 145, 93-97.

Otsuka, H. and Shinkai, S., 1996, Stereochemical conrol of calixarenes useful as rigid and conformationally diversiform platforms for molecular design. *Supramol. Sci*., 3, 189-205.

Ozcan, F., Ersoz, M. and Yilmaz, M., 2009, Preparation and application of calix[4]arene-grafted magnetite nanoparticles for removal of dichromate anions. *Mater. Sci. Eng. C*, 29, 2378-2383.

Pappalardo, S., Giunta, L., Foti, M., Ferguson, G., Gallagher, J.F. and Kaitner, B., 1992, Functionalization of calix[4]arenes by alkylation with 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride. *J. Org. Chem*., 57, 2611-2624.

Pei, Z.-K., Zheng, Y., Nie, J. and Ma., J.-A., 2010, Chiral brönsted acid-catalyzed regio- and enantioselective arylation of α,β-unsaturated trifluoromethyl ketones. *Tetrahedron Lett*., 51, 4658-4661.

Qazi, M.A., Ocak, Ü., Ocak, M. and Memon, S., 2013, An excellent copper selective chemosensor based on calix[4]arene framework. *Anal. Chim. Acta*, 761, 157-168.

Qazi, M.A., Ocak, Ü., Ocak, M., Memon, S. and Solangi, I.B., 2013, Bifunctional calix[4]arene sensor for Pb(II) and Cr2O72- ions. *J. Fluoresc*., 23, 575-590.

Qureshi, I. and Memon, S., 2012, Synthesis and application of calixarene-based functional material for arsenic removal from water. *Appl. Water Sci*., 2, 177-186.

Rudershausen, S., Grüttner, C., Frank ,M., Teller, J. and Westphal, F., 2002, Mutifunctional superparamagnetic nanoparticles for life science application. *European Cells and Mater.,* 3, 81-83.

Sahin, O., Erdemir, S., Uyanik, A. and Yilmaz, M., 2009, Enantioselective hydrolysis of (R/S)-naproxen methyl ester with sol-gel encapsulated lipase in presence of calix[n]arene derivatives. *Appl. Catal. A-Gen.,* 369, 36-41.

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

Sayin, S., Ozcan, F. and Yilmaz, M., 2010, Synthesis and oxoanions (dichromate/arsenate) sorption study of N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto poly[(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde]. J. Incl. Phenom. Macro., 67, 385-391.

Sayin, S., Yilmaz, E. and Yilmaz, M., 2011, Improvement of catalytic properties of Candida Rugosa lipase by sol-gel encapsulation in the presence of magnetic calix[4]arene nanoparticles. *Org. Biomol. Chem.*, 9, 4021-4024.

Sayin, S., Ozcan, F. and Yilmaz, M., 2013, Two novel calixarene functionalized iron oxide magnetite nanoparticles as a platform for magnetic separation in the liquid-liquid/solid-liquid extraction of oxyanions. *Mater. Sci. Eng. C*, 33, 2433-2439.

Sayin, S., Yilmaz, M. and Tavasli, M., 2011, Syntheses of two diamide substituted 1,3-distal calix[4]arene-based magnetite nanoparticles for extraction of dichromate, arsenate and uranyl ions. *Tetrahedron*, 67, 3743-3753.

Sayin, S., Ozcan, F. and Yilmaz, M., 2010, Synthesis of calix[4]arene bearing pyridinium units supported silica gel for sorption of arsenate and dichromate anions. *Desalination*, 262, 99-105.

Sayin, S., Akkuş, G.U., Cibulka, R., Stibor, I. and Yilmaz, M., 2011, Synthesis of flavin-calix[4]arene conjugate derivatives. *Helv. Chim. Acta*, 94, 481-486.

Sayin, S., Ozcan, F. and Yilmaz, M., 2010, Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.,* 178, 312-319.

Sayin, S., 2008, Flavin grubu taşıyan kaliks[4]aren türevinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyonkarahisar.

Sirit, A., Kocabas, E., Memon, S., Karakucuk, A. and Yilmaz, M., 2005, Synthesis and metal ion recognition properties of a novel chiral calix[4](azoxa)crown-7. *Supramol. Chem*., 17, 251-256.

Sahoo, S., Joseph, T. and Halligudi, S.B., 2006, Mannich reaction in brönsted acidic ionic liquid: a facile synthesis of β-amino carbonyl compounds. *J. Mol. Catal. A., Chem.,* 244, 179-182.

Sanz, R., Martínez, A., Miguel, D., Álvarez-Gutiérrez, J.M. and Rodríguez, F., 2006, Brönsted acid-catalyzed nucleophilic substiyution of alcohols. *Adv. Synth. Catal*., 348, 1841-1845.

Scharff, J.-P., Mahjoubi, M. and Perrin, R., 1991, Synthesis and acid-base properties of calix[4], calix[6] and calix[8]arene p-sulfonic acids. *New J. Chem*., 15, 883-887.

Silva, D. L., Tavares, E. C., Conegero, L. S., Fatima, A., Pilli, R. A. and Fernandes, S. A, 2011, NMR studies of inclusion complexation of the pyrrolizidine alkaloid retronecine and p-sulfonic acid calix[6]arene. *J. Incl. Phenom. Macrocyl. Chem*., 69, 149-155.

Shen, W., Wang, L.-M. and Tian, H., 2008, Quaternary ammonium salt gemini surfactants containing perfluoroalkyl tails catalyzed one-pot Mannich reactions in aqueous media. *J. Fluorin. Chem*., 129, 267-273.

Shimizu, S., Suzuki, T., Shirakawa, S., Sasaki, Y. and Hirai, C., 2002, Water-soluble calixarenes as new inverse phase-transfer catalysts. Their scope in aqueous

biphasic alkylations and mechanistic implications. *Adv. Synth. Catal*., 344, 370-378.

Shinkai, S., Mori, S., Tsubaki, T., Sone, T. and Manabe, O., 1984, New water-soluble host molecules derived from calix[6]arene. *Tetrahedron Lett.,* 24, 5315-5318.

Shinkai, S., Araki, K., Shibata, J., Tsugawa, D. and Manabe, O., 1989, Diazo-coupling reactions with calix[4]arene-pKa determination with chromophoric azocalix[4]arenes. *Chem. Lett*., 6, 931-934.

Shinkai, S., Koreishi, H., Ueda, K., Arimura, T. and Manabe, O., 1987, Molecular design of calixarene-based uranophiles which exhibit remarkably high stability and selectivity. *J. Am. Chem. Soc*., 109, 6371-6376.

Shinkai, S., Kawabata, H., Matsuda, T., Kawaguchi, H. and Manabe, O., 1990, Synthesis and inclusion properties of neutral water-soluble calixarenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1272-1274.

Shinkai, S., Araki, K., Tsubaki, T., Arimura, T. and Manabe, O., 1987, New syntheses of calixarene-p-sulphonates and p-nitrocalixarenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2297-2299.

Shinkai, S., Araki, K., Grootenhuis, P.D.J. and Reinhoudt, D.N., 1991, pKa determination of water-soluble calix[4]arenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1883-1886.

Shinkai, S., Arimura, T., Araki, K. and Kawabata, H., 1989, Syntheses and aggregation properties of new water-soluble calixarenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2039-2045.

Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tusubaki, T. and Manabe, O., 1986, Hexasulfonated calix[6]arene derivatives: a new class of catalysts, surfactants, and host molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2409-2416.

Shimizu, S., Shimada, N. and Sasaki, Y., 2006, Mannich-type reactions in water using anionic water-soluble calixarenes as recoverable and reusable catalysts. *Green Chem*., 8, 608-614.

Shimuzu, S., Ishizaka, T. and Sasaki, Y., 2006, 'Water-soluable Calixarenes as new inverse phase-transfer catalysts. Kinetic of cyanide displacement on 4-tert-butylbenzyl bromide in aqueous biphasic medium'. Report of the research institute of industrial technology, Nihon University Number 87, p. 1-16.

Shirakawa, S. and Kobayashi, S., 2007, Surfactant-type brönsted acid catalyzed dehydrative nucleophilic substitutions of alcohols in water. *Org. Lett*., 9, 311-314.

Saenger, W., 1980, Cyclodextrin inclusion compounds in research and industry. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*., 19, 344-362.

Sessler, J.L., Gale, P.A. and Genge, J.W., 1998, Calix[4]pyrroles: new solid-phase HPLC supports for the separation of anions. *Chem. Eur. J.*, 4, 1095-1099.

Sliwka-Kaszynska, M., Gorczyca, G. and Slebioda, M., 2010, Characterization of 1,3-alternate calix[4]arene-silica bonded stationary phases and their comparison to selected commercial columns by using principal component analysis. *J. Chromatogr. A,* 1217, 329-336.

Sliwka-Kaszynska, M., Jaszczolt, K., Hoczyk, A. and *J. Rachon,* 2006, Preparation and evaluation of 1,3-alternate 25,27-dibenzyloxy-26,28-bis-[3-propyloxyl-calix[4]arene-bonded silica stataionary phase for high performance liquid chromatography. *Chem. Anal. (warsaw)*, 51, 123-133.

Sliwka-Kaszynska, M., Jaszczolt, K., Witt, D. and *J. Rachon,* 2004, High-performance liquid chromatography of di- and trisubstituted aromatic positional isomers on 1,3-alternate 25,27-dipropoxy-26,28-bis[3-propoxy]-calix[4]arene-bonded silica gel stationary phase. *J. Chromatogr. A,* 1055, 21-28.

Stewart, D.R. and Gutsche, C.D., 1993, The one-step synthesis of p-tert-butylcalix[5]arene. *Org. Prep. Proced. Int.*, 25, 137-139.

Stewart, D.R., Krawiec, M., Kashyap, R.P., Watson, W.H. and Gutsche, C.D., 1995, Conformational characteristics of ethers and esters of p-tert-butylcalix[5]arene. *J.Am. Chem. Soc*., 117, 586-601.

Stibor, I., Budka, J., Michlova, V. and Tkadlecova, M., 2008, Systematic approach to new ligands for anion recognition based on ureido-calix[4]arenes. New J. Chem., 32, 1597-1607.

Tabakci, B., Yilmaz, M. and Beduk, A.D., 2012, Novel calix[4]arene-based polymeric catalysts as acyltransferase enzyme mimics. *J. Appl. Polym. Sci*., 125, 1012-1019.

Takahashi, E., Fujisawa, H. and Mukaiyama, T., 2004, Lithium acetate-catalyzed Mannich-type reaction between trimethylsilyl enolates and aldimines in water-containing DMF. *Chem. Lett*., 33, 936-937.

Tian, H.-Y., Li, H.-J., Chen, Y.-J., Wang, D. and Li, C.-J., 2002, Development of highly effective encapsulating surfactants for Mukaiyama aldol reactions in water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4523-4527.

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

Van der Veen, N.J., Flink, S., Deij, M.A., Egberink, R.J.M., van Veggel, F.C.J.M. and Reinhoudt, D.N., 2000, Monolayer of Na+-selective fluoroioniphore on glass: Connecting the fields of monolayers and optical detection of metal ions. *J. Am. Chem. Soc*., 122, 6112-6113.

Van Loon, J.-D., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N., 1992, Selective functionalization and conformational properties of calix[4]arenes, a review. *Org. Prep. Proc. Int*., 24, 437-462.

Verboom, W., Durie, A., Egberink, R.J.M., Asfari, Z. and Reinhoudt, D.N., 1992, Ipso nitration of p-tert-butylcalix[4]arenes. Ipso nitration of p-tert-butylcalix[4]arenes. *J. Org. Chem*., 57, 1313-1316.

Vocanson, F., Lamartine, R., Lanteri, P., Longeray, R. and Gauvrit, I., 1995, A one-step synthesis of p-tert-butylcalix[7]arene is proposed-optimization is carried out by the method of experimental plants. *New. J. Chem*., 19, 825-829.

Wang, L.M., Han, J.W., Sheng, J., Fan, Z.Y. and Tian, H., 2005, Yb(OTf)3 catalyzed Mannich reaction of acetophe-none with aromatic aldehydes and aromatic amines: three component one-pot synthesis of β-amino ketone derivatives. *Chin. J. Org. Chem*., 25, 591-594.

Wheate, N.J., Abbott, G.M.,Tate, R.J., Clements, C.J., Edrada-Ebel, R. and Johnston, B.F, 2009, Side-on binding of p-sulphonatocalix[4]arene to the dinuclear platinum complex trans-$[(PtCl(NH_3)_2)_2\mu\text{-dpzm}]^{2+}$ and its implications for anticancer drug delivery. *J. Inorg. Biochem*., 103, 448-454.

Wong, M.S., Xia, P.F., Lo, P.K., Sun, X.H., Wong, W.Y. and Shuang, S., 2006, Synthesis of oligophenylene-substituted calix[4]crown-4s and their silver(I) ion-induced nanocones formation. *J. Org. Chem*., 71, 940-946.

Xiao, Y.X., Xiao, X.Z., Feng, Y.Q., Wang, Z.H. and Da, S.L., 2001, HPLC of some nucleosides and based on p-tert-butyl-calix[6]arene-bonded silica gel stationary phase. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol*., 24, 2925-2942.

Yasuda, M., Somyo, T. and Baba, A., 2006, Direct carbon-carbon bond formation from alcohols and active methylenes, alkoxyketones, or indoles catalyzed by indium trichloride. *Angew. Chem. Int. Ed*., 45, 793-796.

Yi, L., Lei, H., Zou, J. and Xu, X., 1991, The Mannich reaction between aromatic ketones, aromatic aldehydes and aromatic amines. *Synthesis*, 717-718.

Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M., 2002, Synthesis and study of allosteric effects on extraction behavior of novel calixarene-based dichromate anion receptors. *Tetrahedron,* 58, 7735-7740.

Yong, Y., Bai, Y., Li, Y., Lin, L., Cui, Y. and Xia, C., 2008, Preparation and application of polymer-grafted magnetic nanoparticles for lipase immobilization. J. *Magn. Magn. Mater.*, 320, 2350-2355.

Yoshida, I., Yamamoto, N., Sagara, F., Ishii, D., Ueno, K. and Shinkai, S., 1992, Re-evaluation of the acid dissocition constants of the hydroxyl groups in tetrasodium 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene-5,11,17,23-tetrasulfonate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1012-1015.

Zeng, L., Luo, K. and Gong, Y., 2005, Preparation and characterization of dendritic composite magnetic particles as a novel enzyme immobilization carrier. *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, 38, 24-30.

Zinke, A. and Ziegler, E., 1944, "Zur kenntnis des hartungs-prozesses von phenol-formaldehyd-harzen, X. Mitteilung". *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 77, 264.

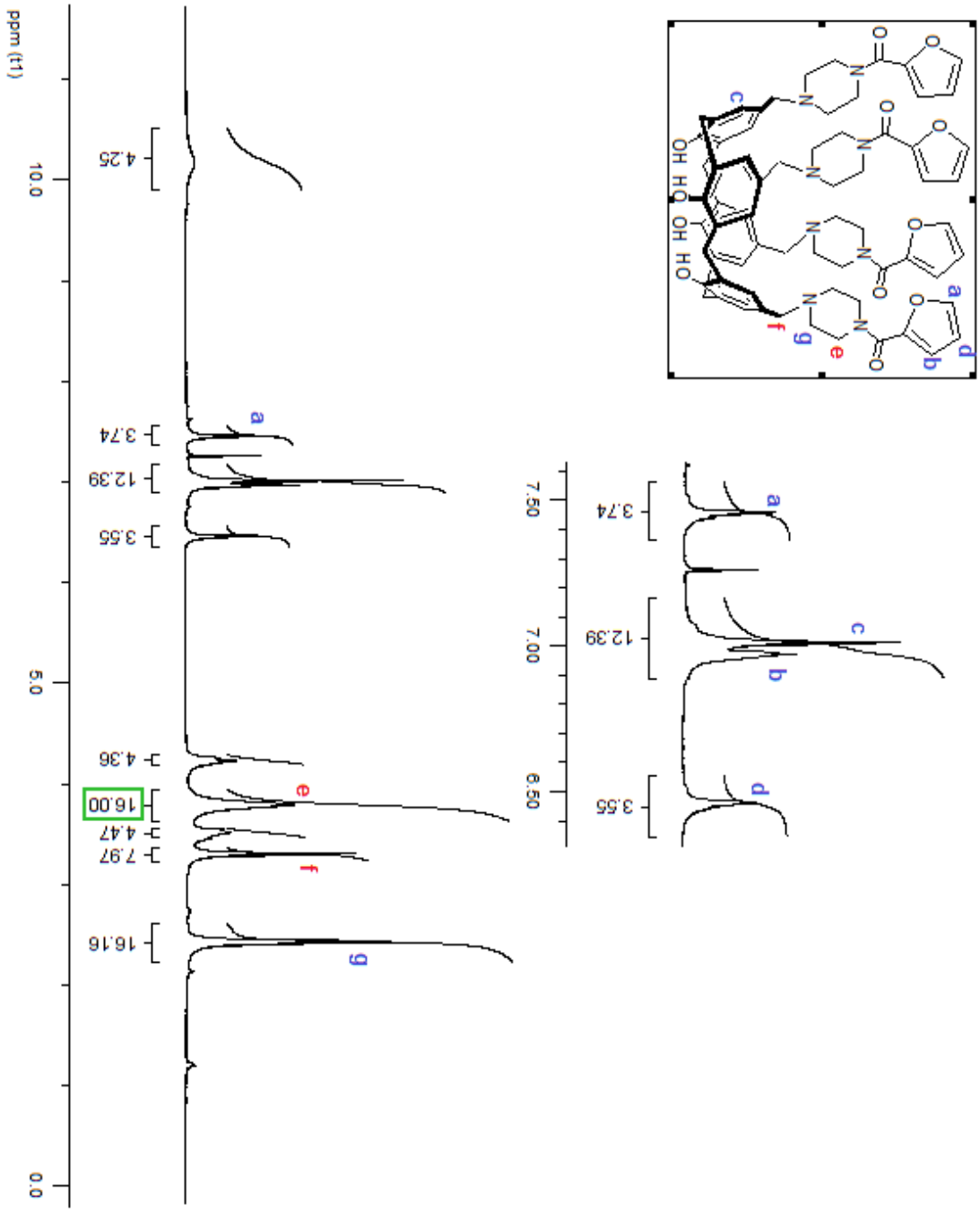
Zlatušková, P., Stibor, I., Tkadlecová, M. and Lhoták, P., 2004, Novel anion receptors based on thiacalix[4]arene derivatives. *Tetrahedron,* 60, 11383-11390.

Zhang, W.-C. and Huang, Z.-T., 1997, Synthesis of 4-tert-butylcalix[4]arenes bearing two schiff-base units at the lower rim. *Synthesis*, 1073-1076.

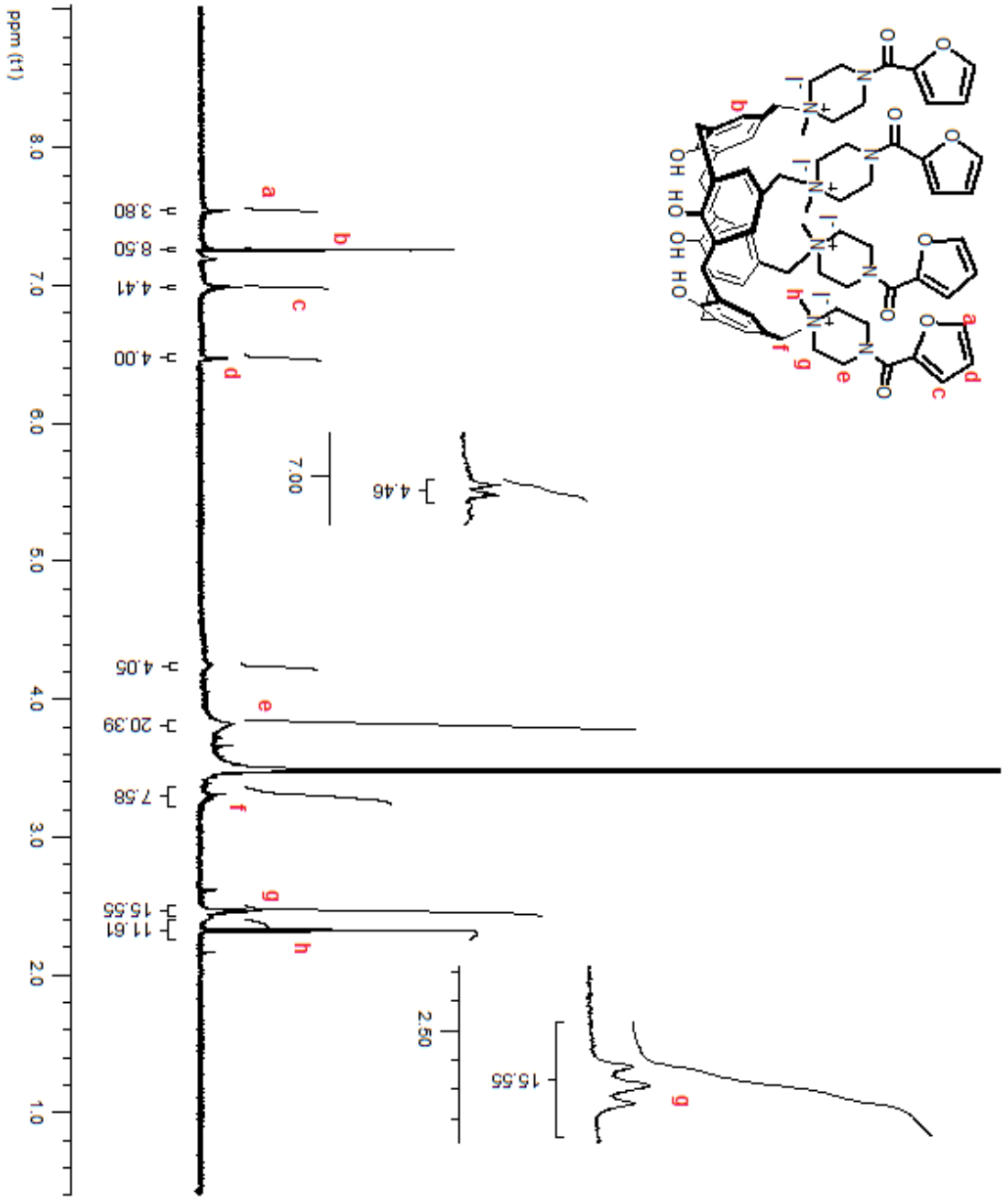
Zhou, W., Xu, L.-W., Yang, L., Zhao, P.-Q. and Xia, C.-G., 2006, Novel brönsted acid-catalyzed Micheal-type Friedel-Crafts reactions of indoles and acetalization of aldehydes. *J. Mol. Catal. A., Chem.,* 249, 129-134.

EKLER

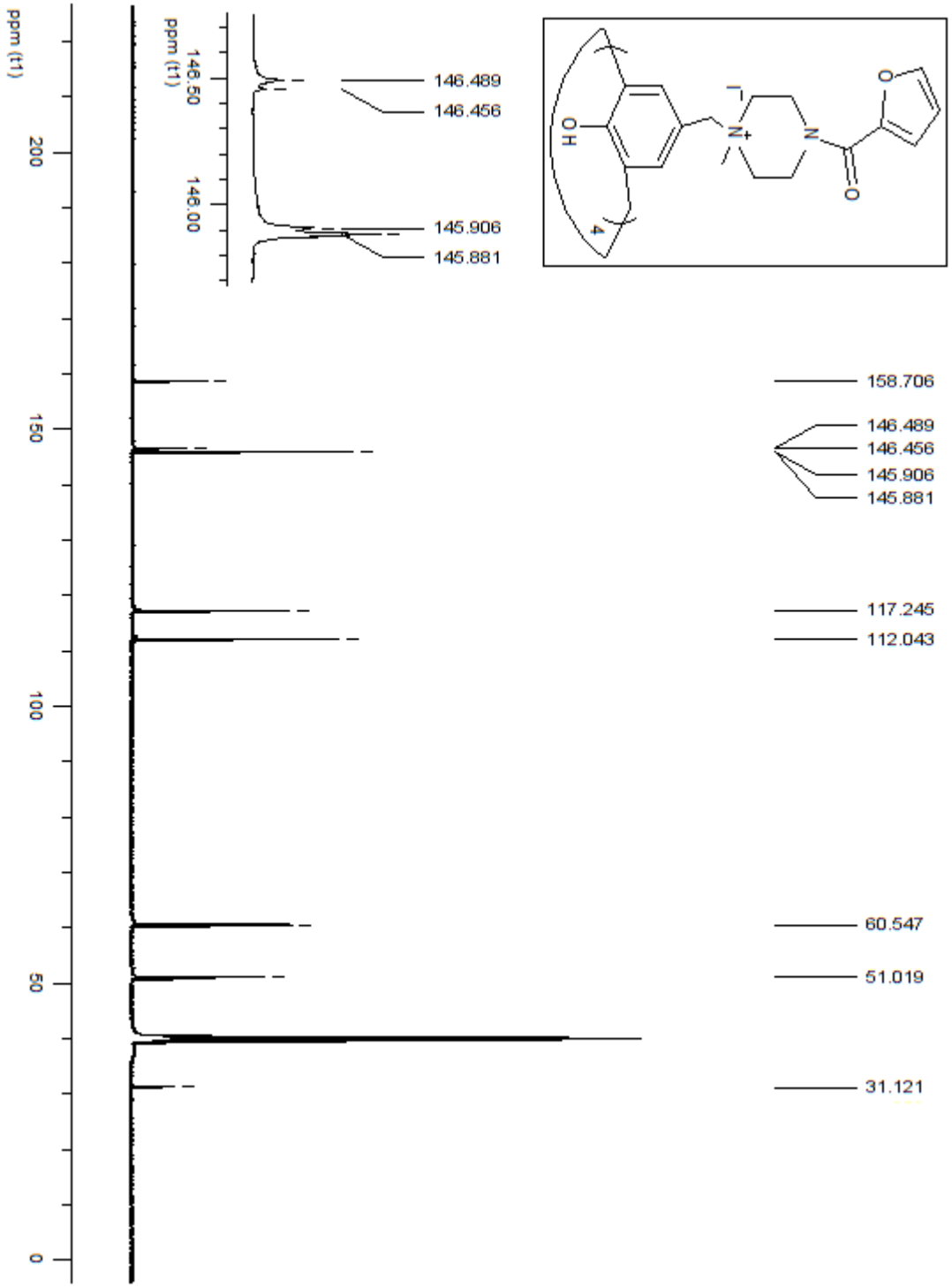
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN NMR SPEKTRUMLARI



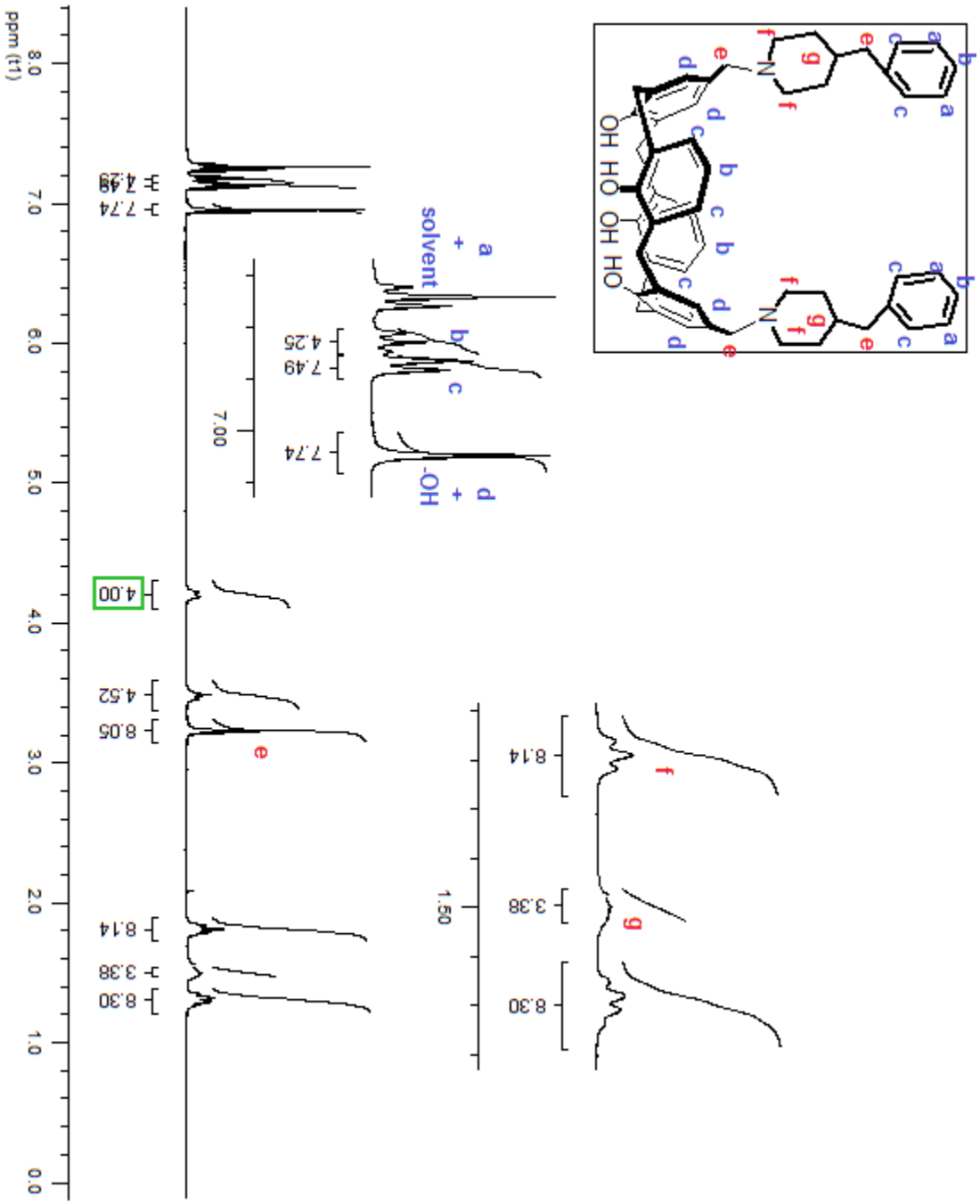
EK-1. 5,11,17,23-Tetra-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**3**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



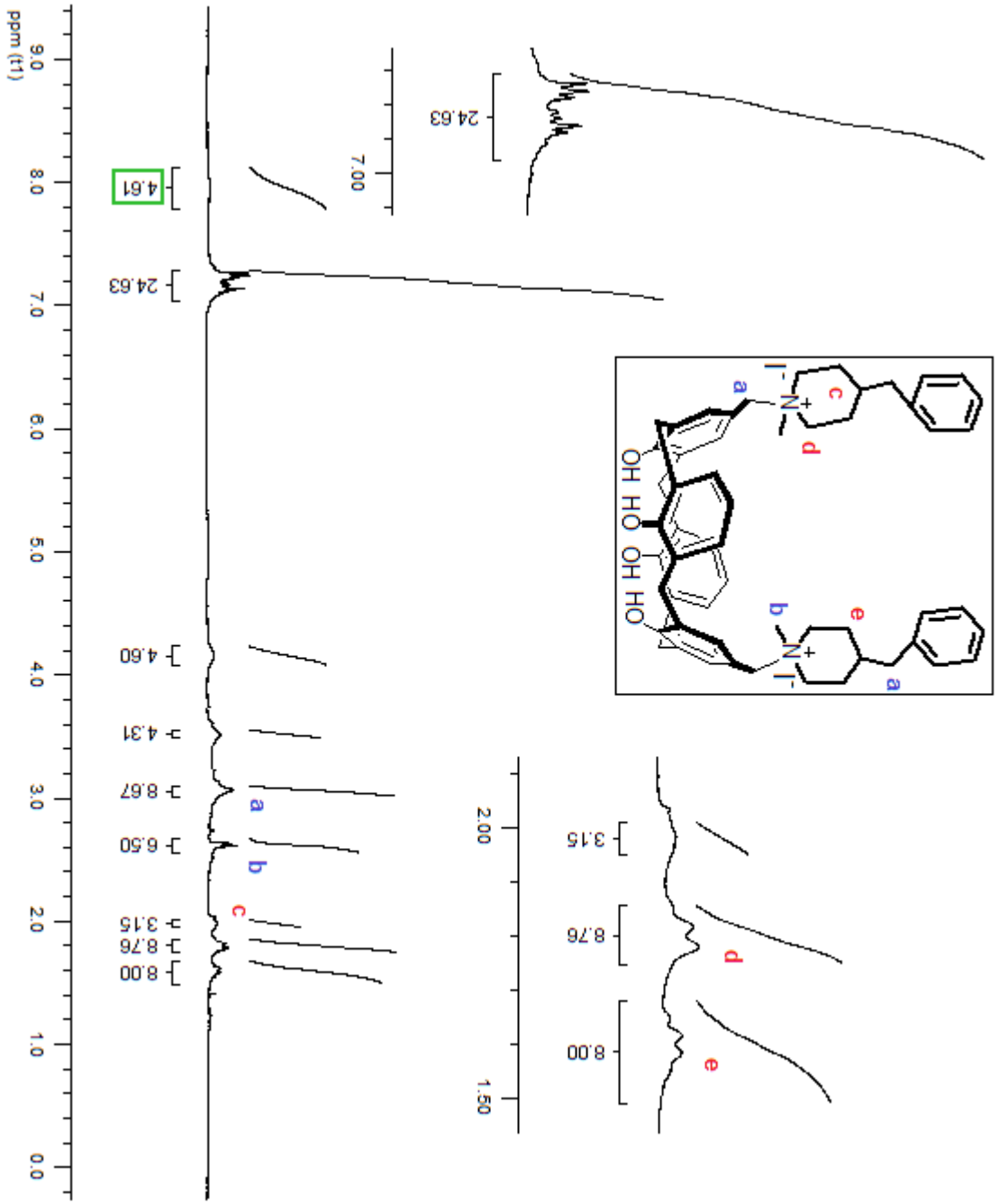
EK-2. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' ün ^{1}H-NMR spektrumu



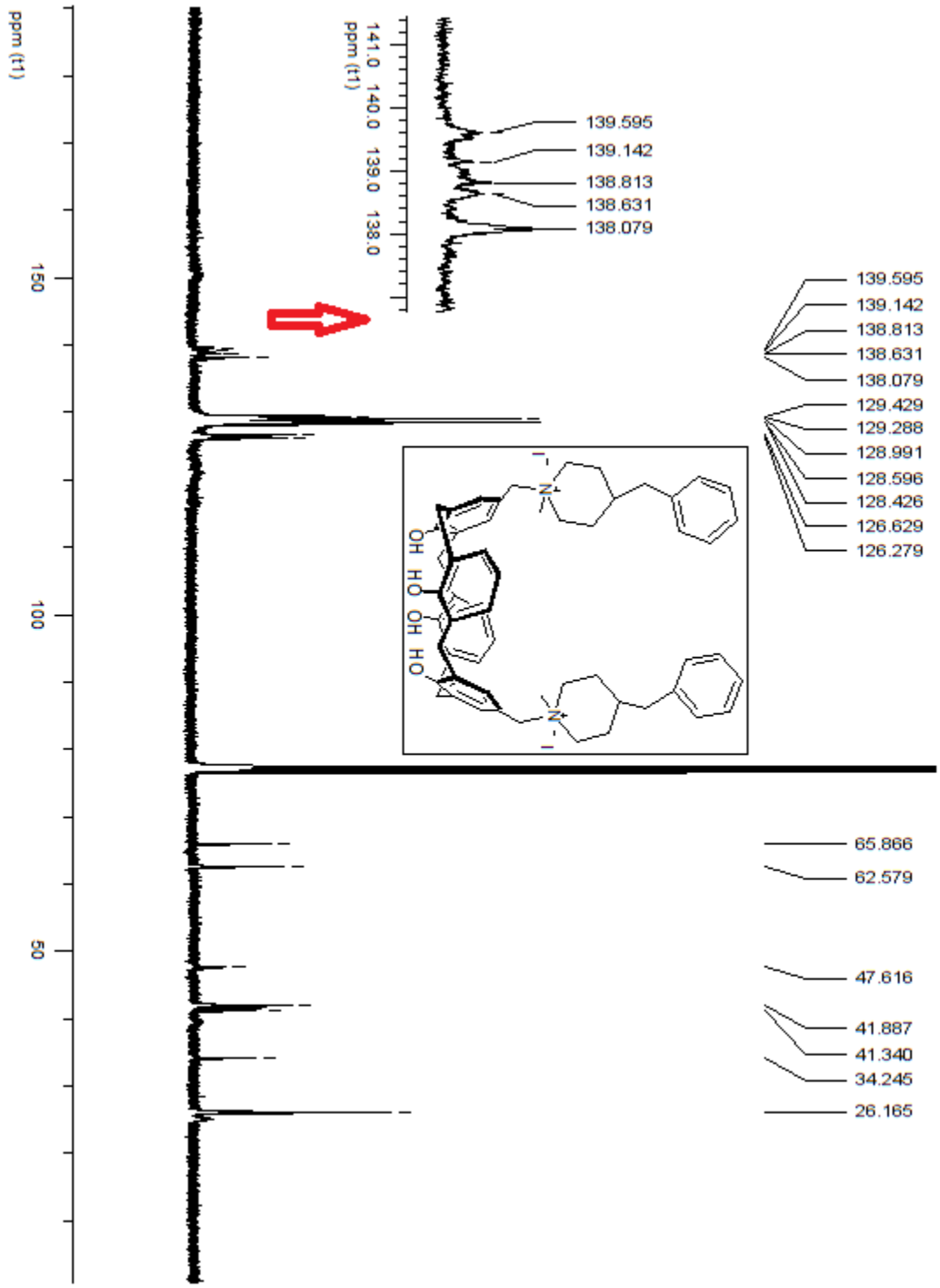
EK-3. 5,11,17,23-Tetra-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**4**)' ün ^{13}C-NMR spektrumu



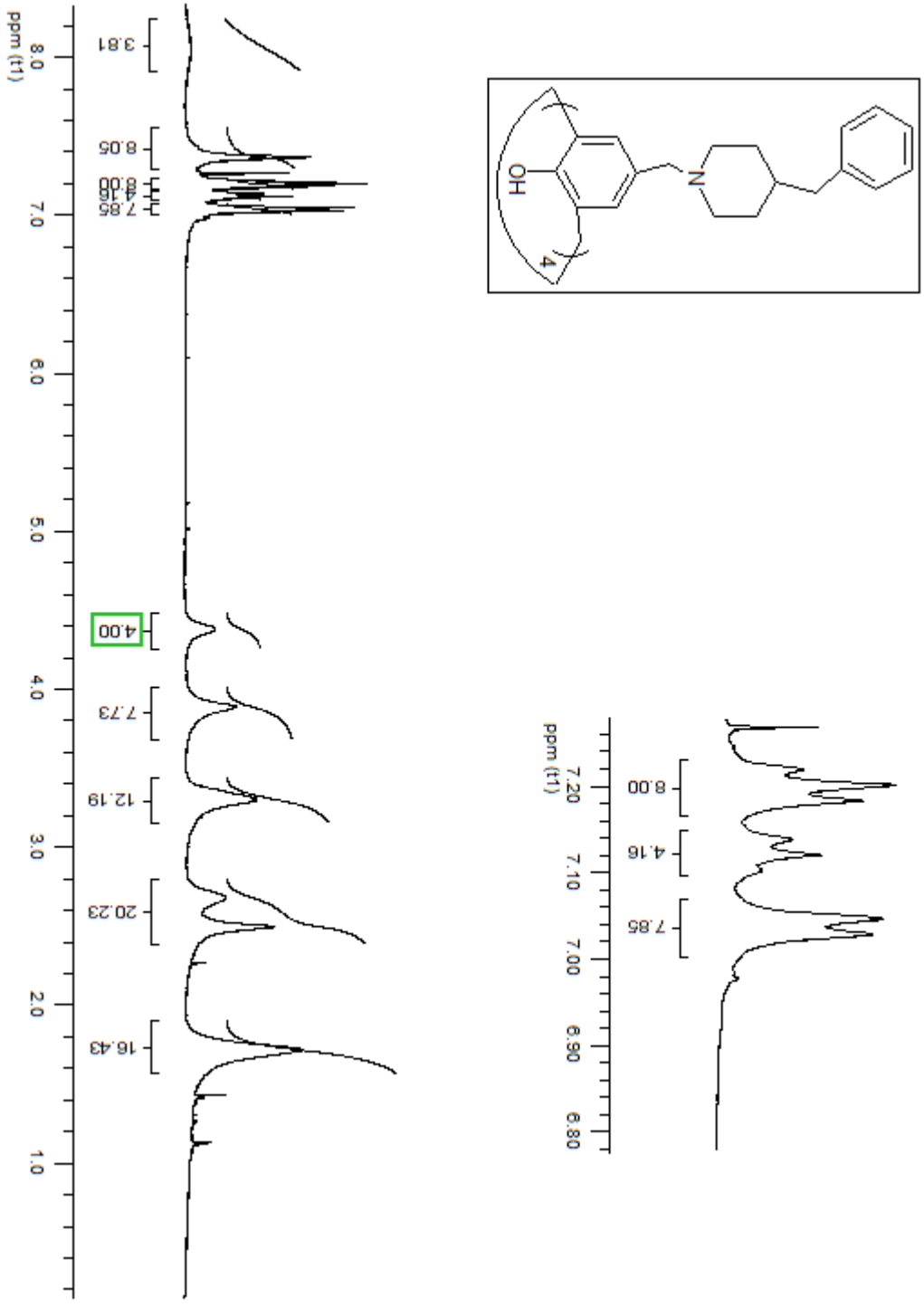
EK-4. 5,17-Bis-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**5**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



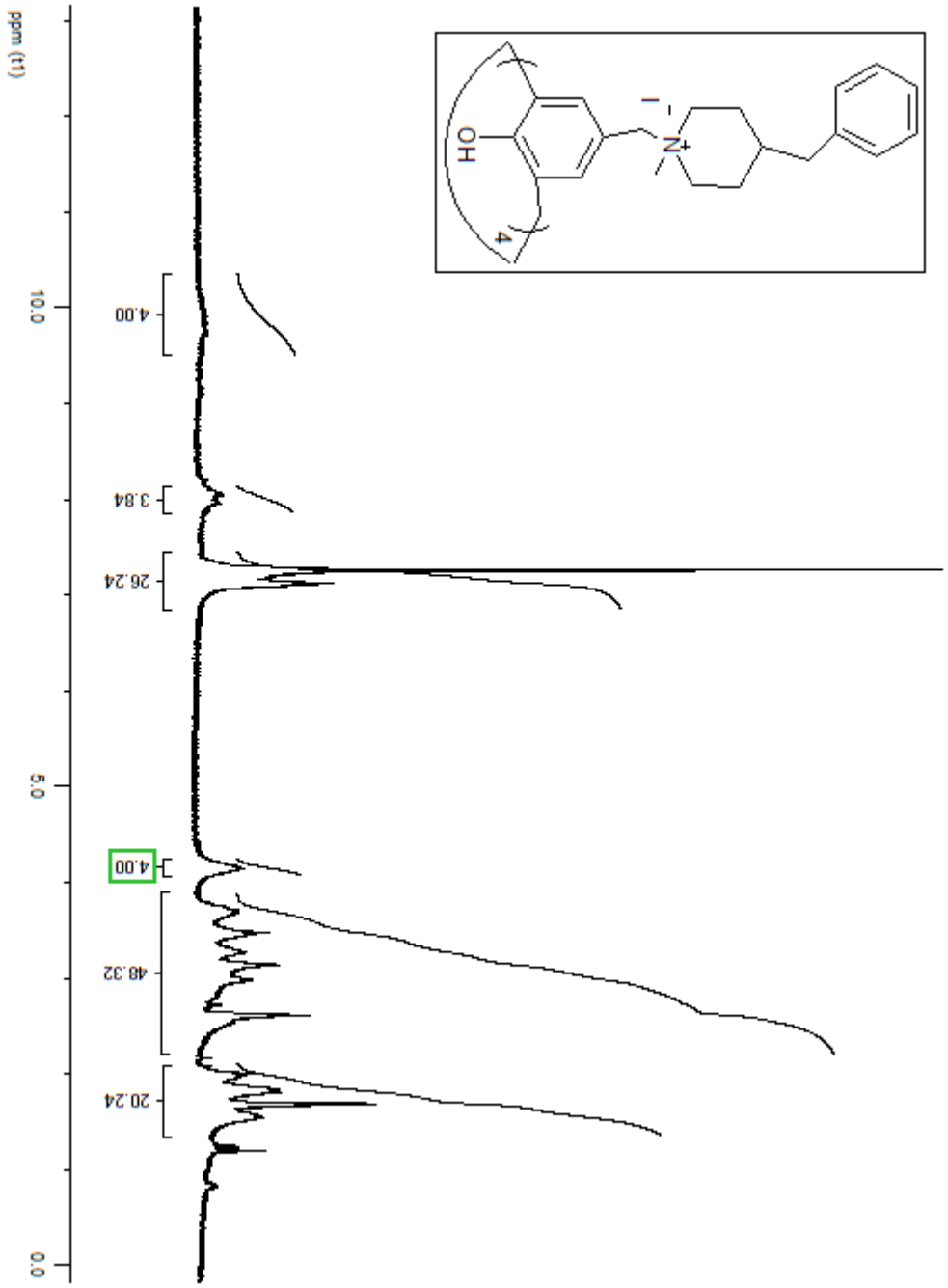
EK-5. 5,17-Bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (**6**)' ün ^{1}H-NMR spektrumu



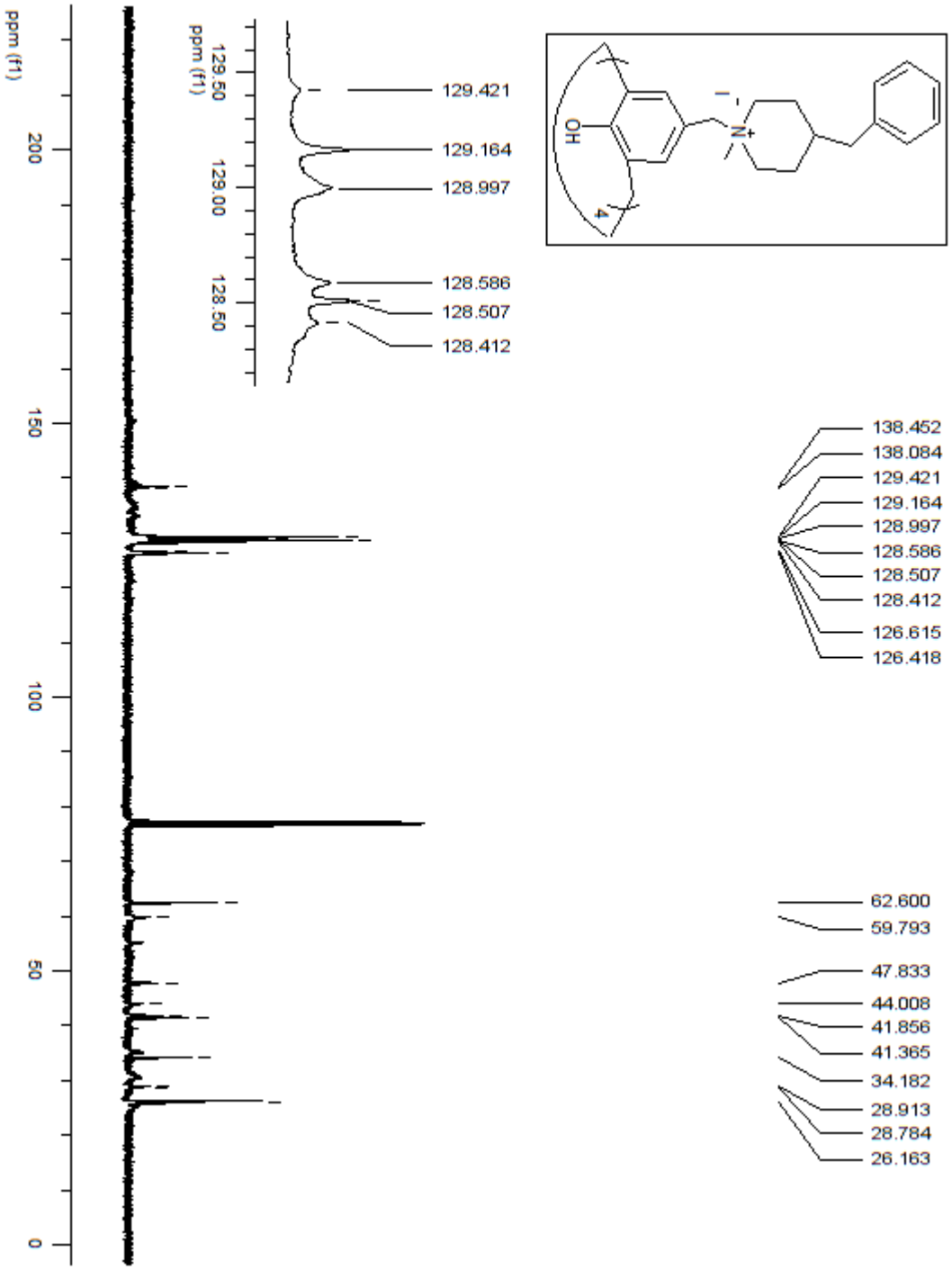
EK-6. 5,17-Bis-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren diiyodür (**6**)' ün ^{13}C-NMR spektrumu



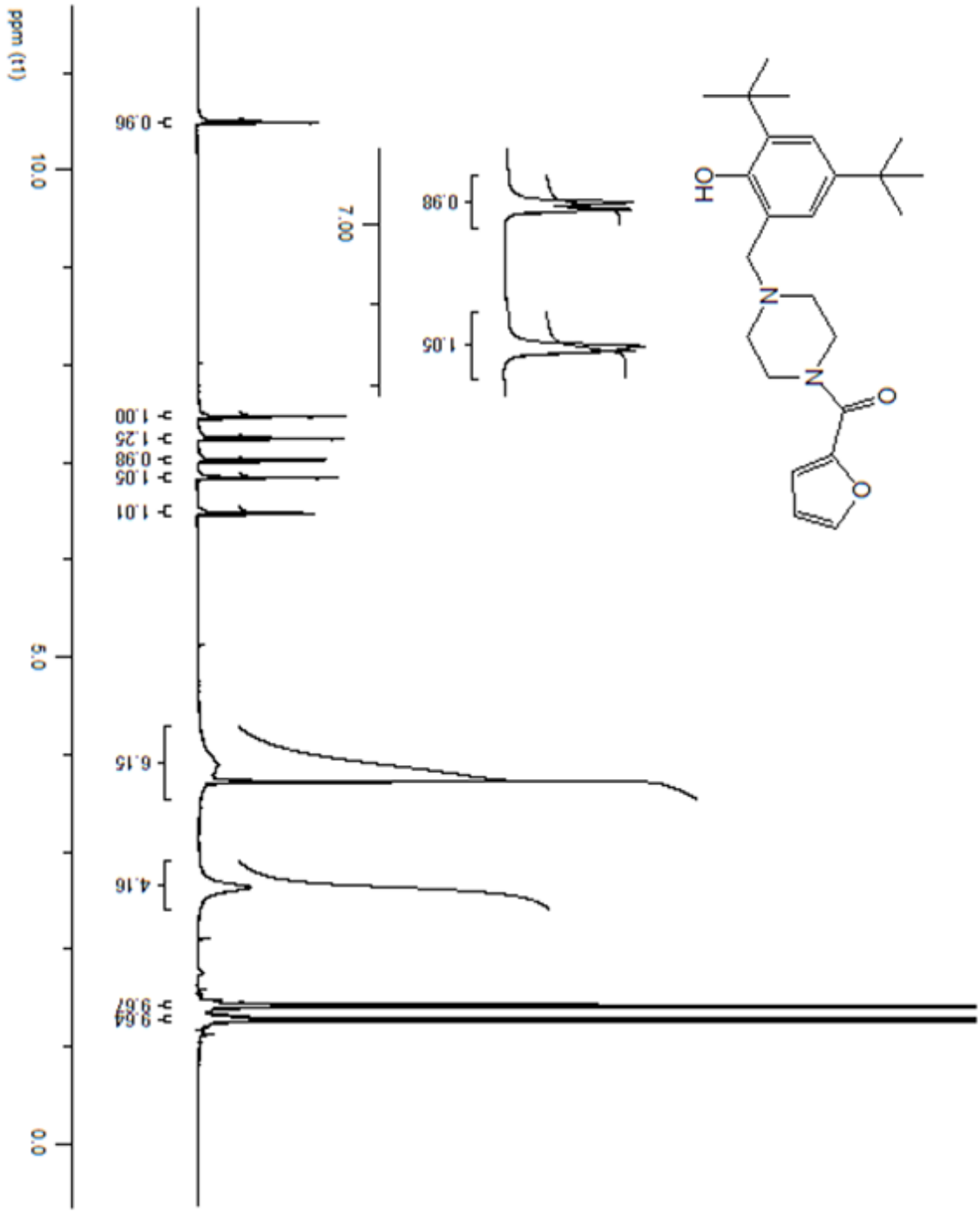
EK-7. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzilpiperidin)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (**7**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



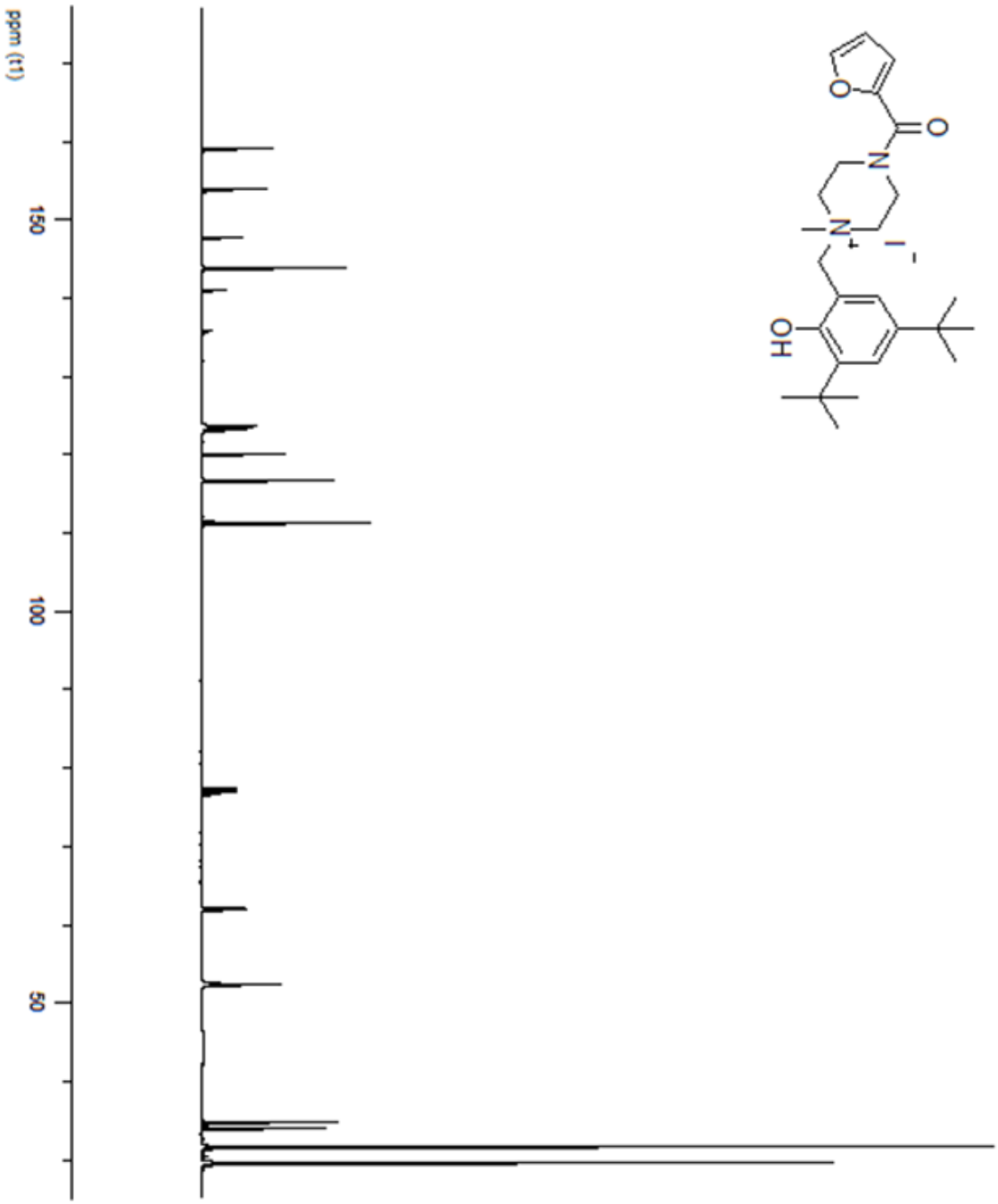
EK-8. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**8**)' ün ^{1}H-NMR spektrumu



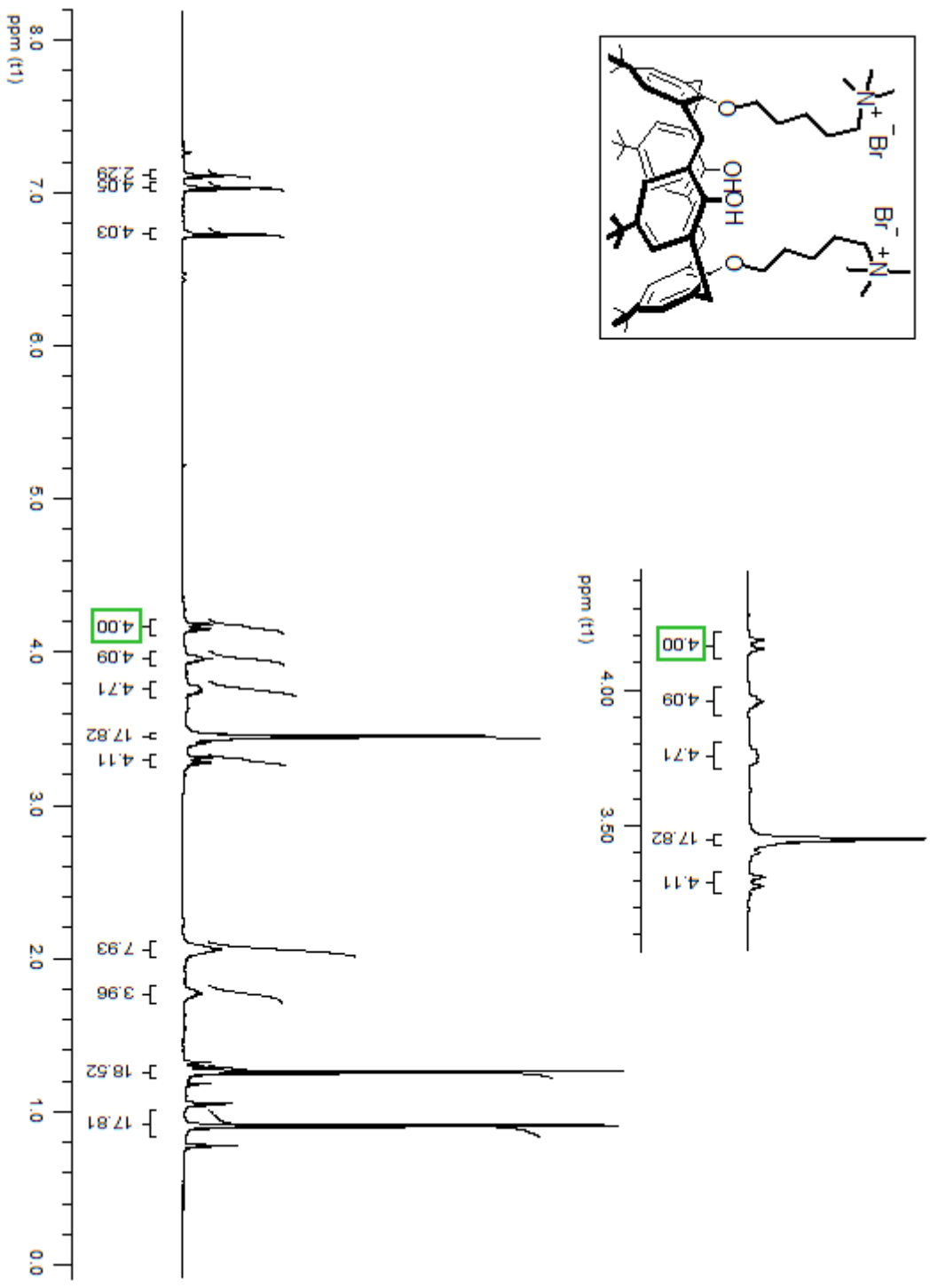
EK-9. 5,11,17,23-Tetra-[(4-benzil-(*N*-metilpiperidinyum)metil)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren tetraiyodür (**8**)' ün ^{13}C-NMR spektrumu



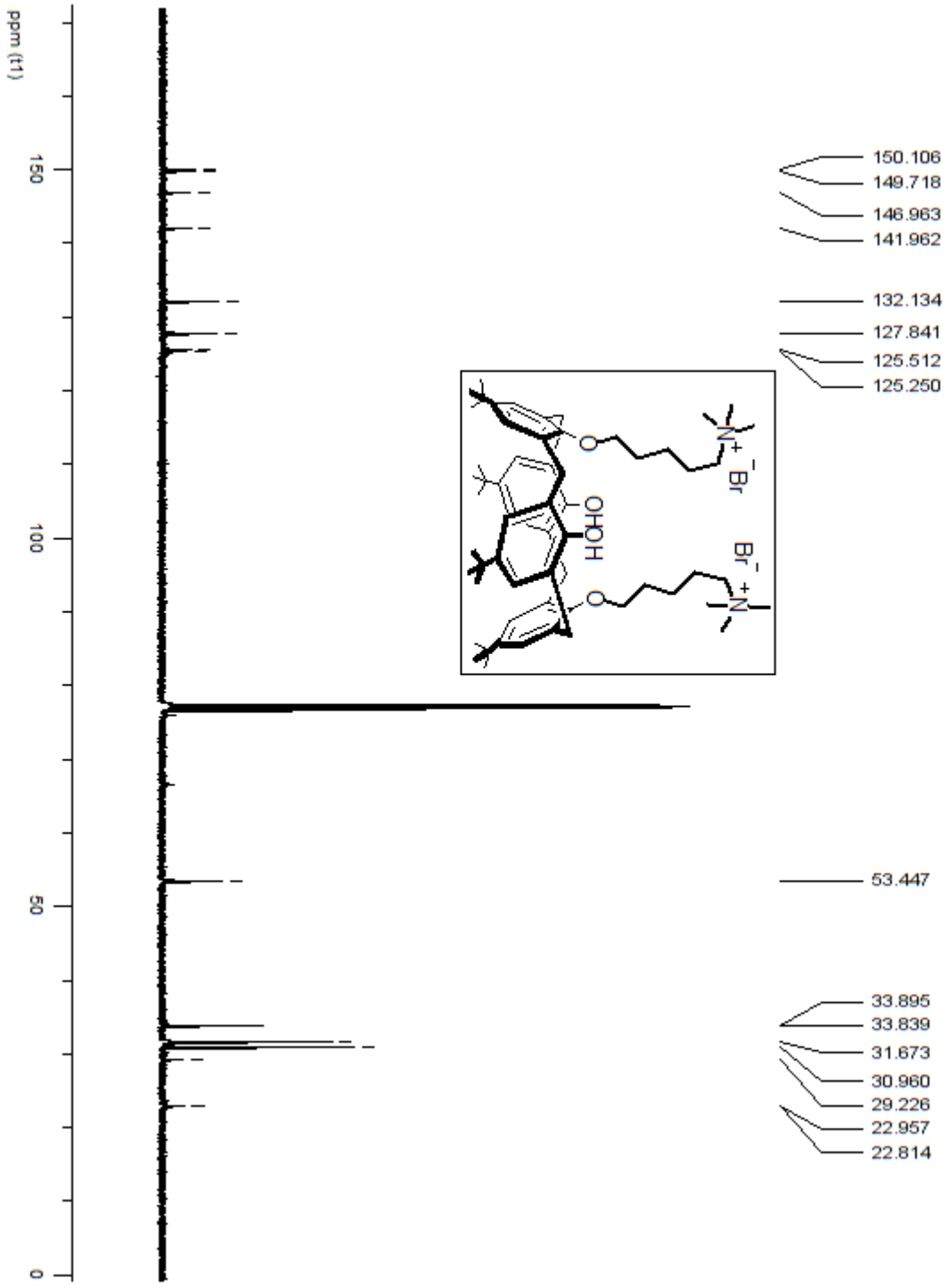
EK-10. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen fenol (**9**)' ün ^{1}H-NMR spektrumu



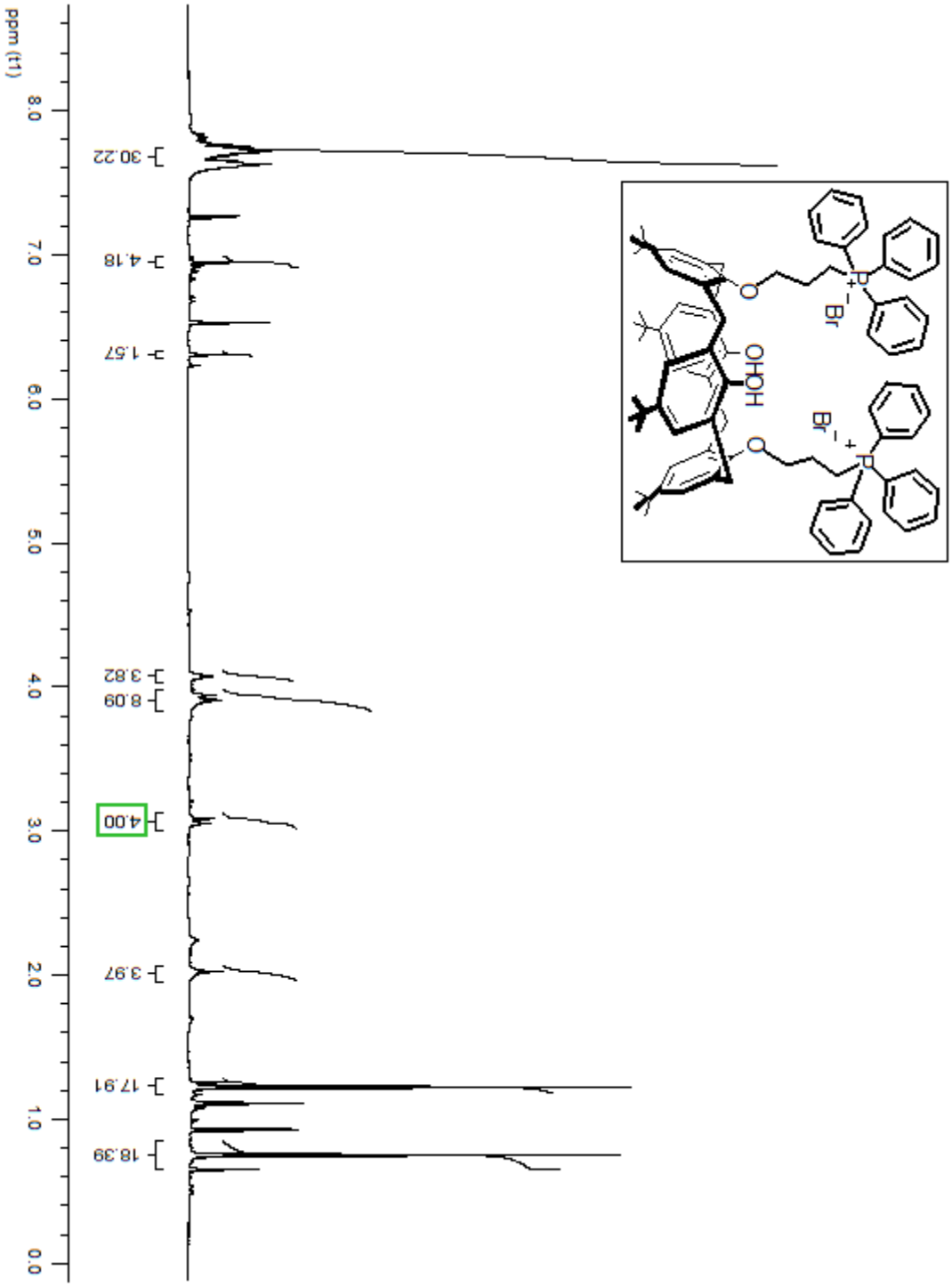
EK-11. 2,4-Di-*ter*-bütil-6-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen fenol (**10**)' ün ^{13}C-NMR spektrumu



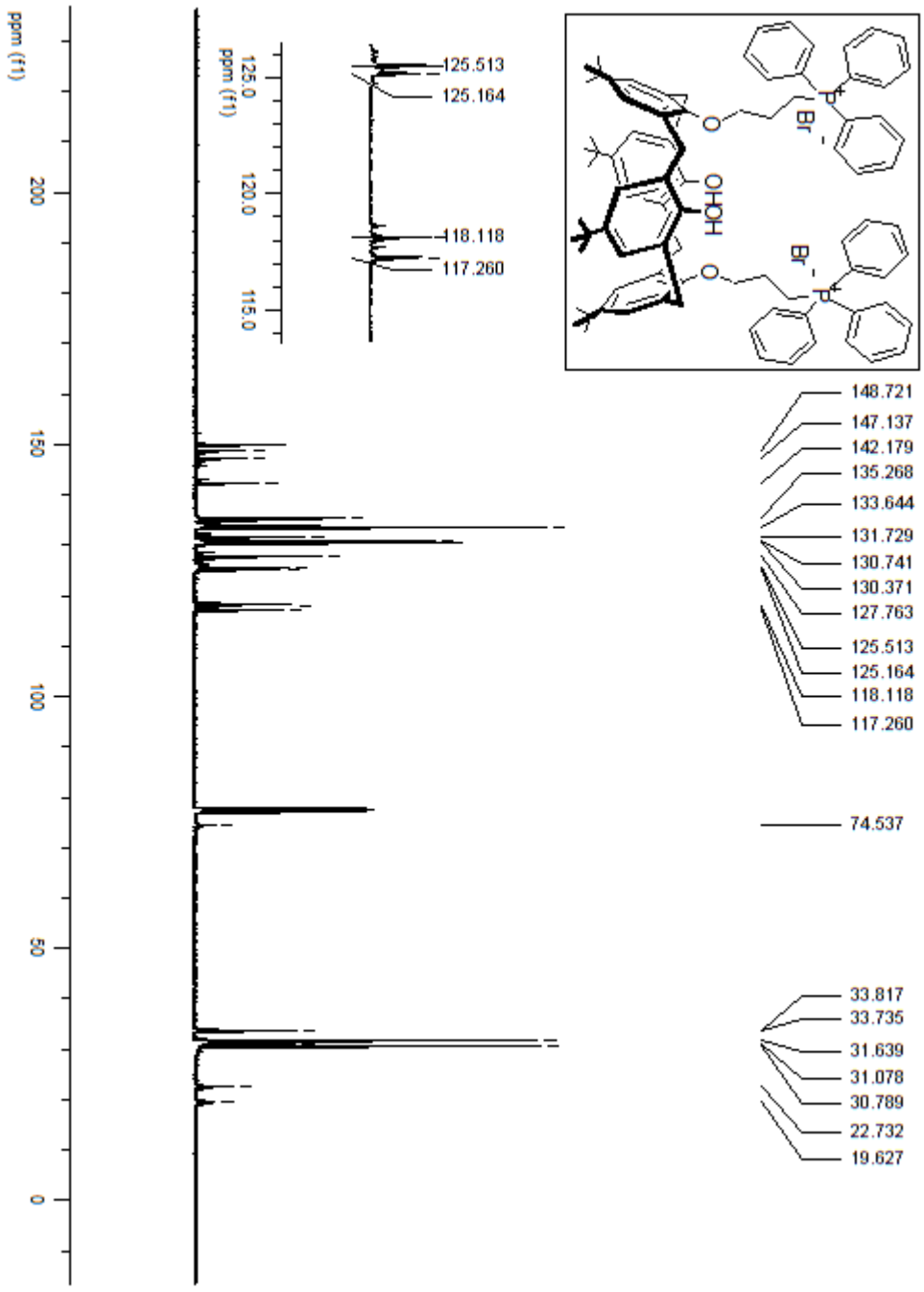
EK-12. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



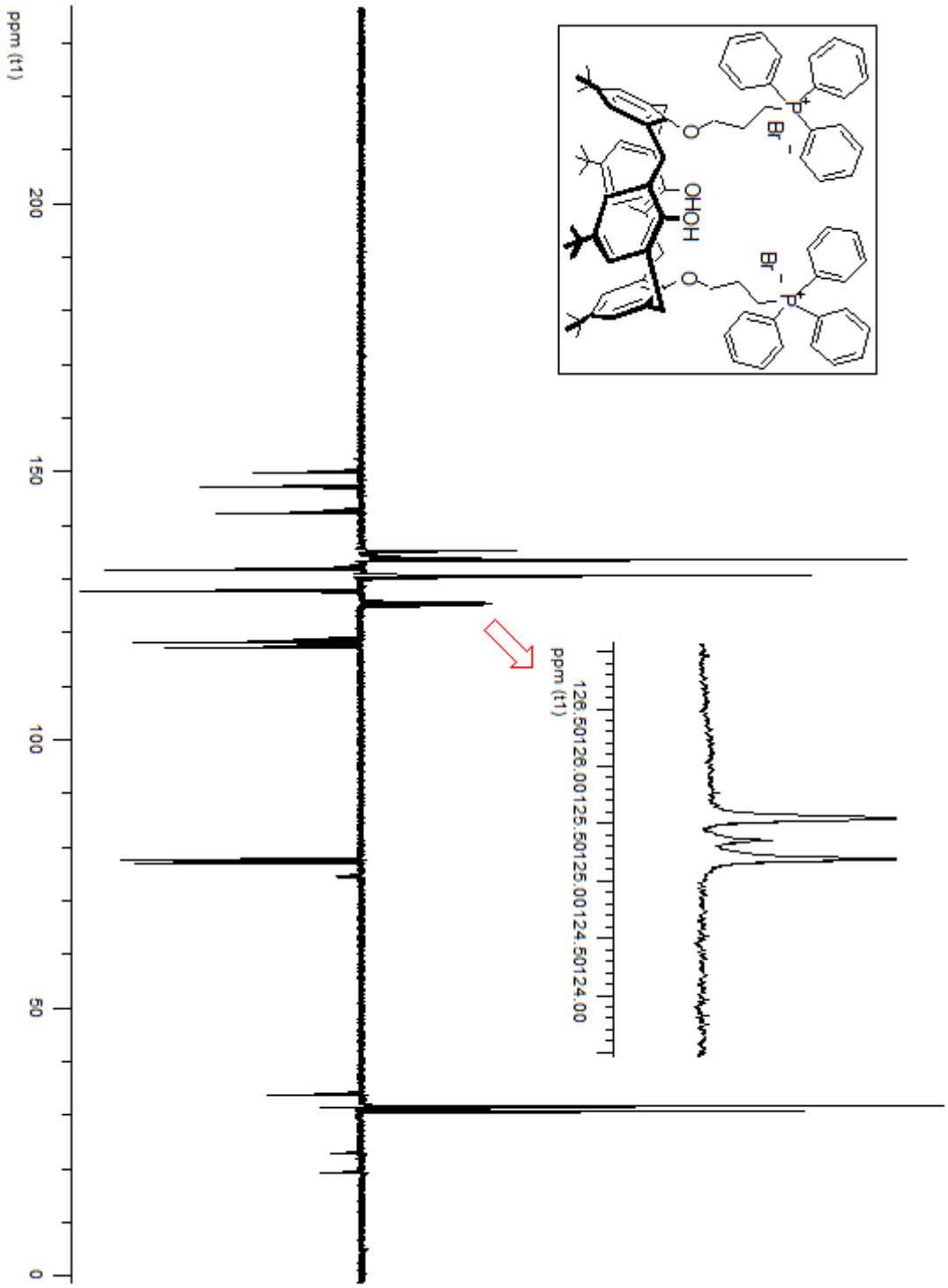
EK-13. 25,27-Bis[5-(trimetil amonyum bromür)pentiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**11**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



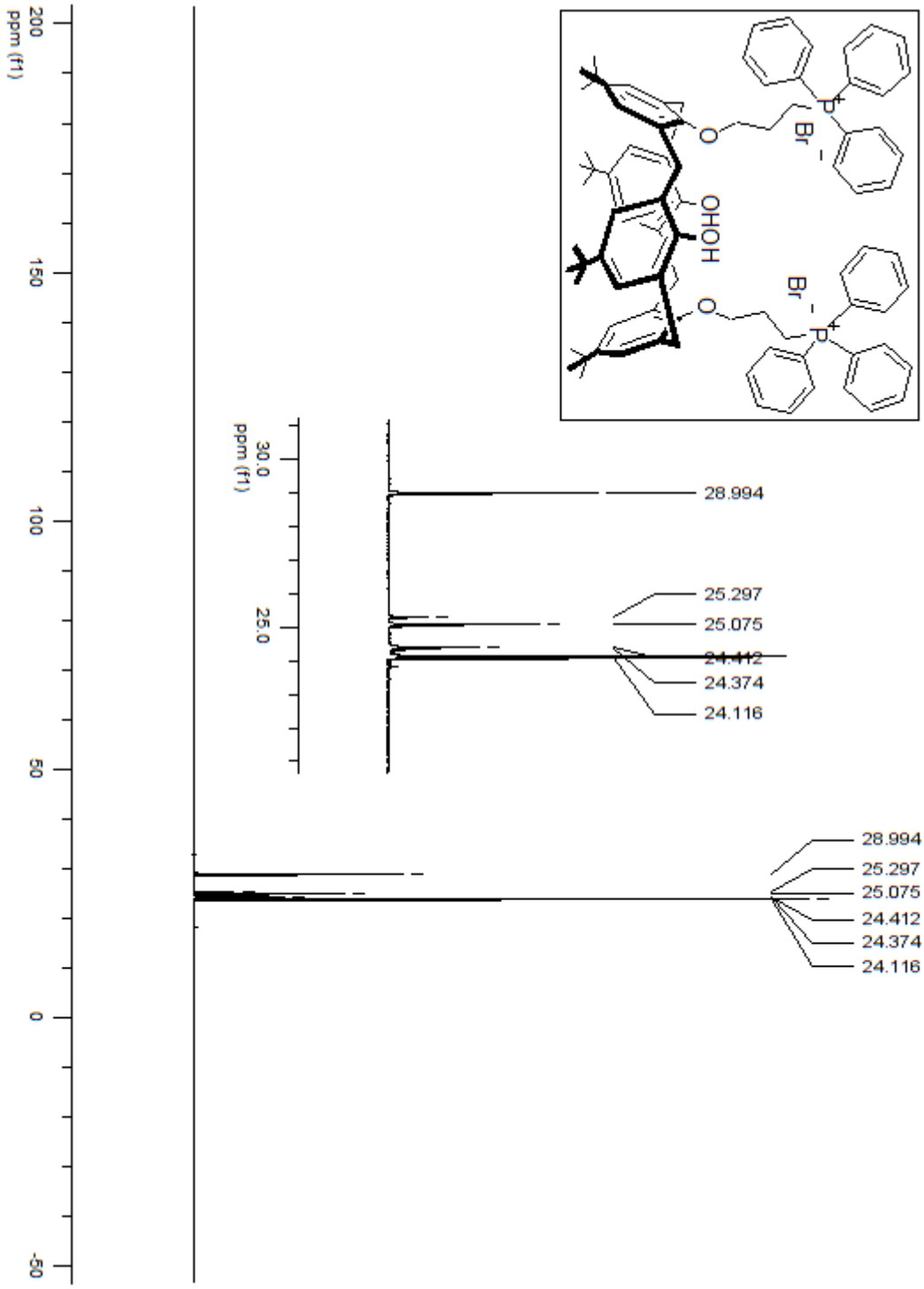
EK-14. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



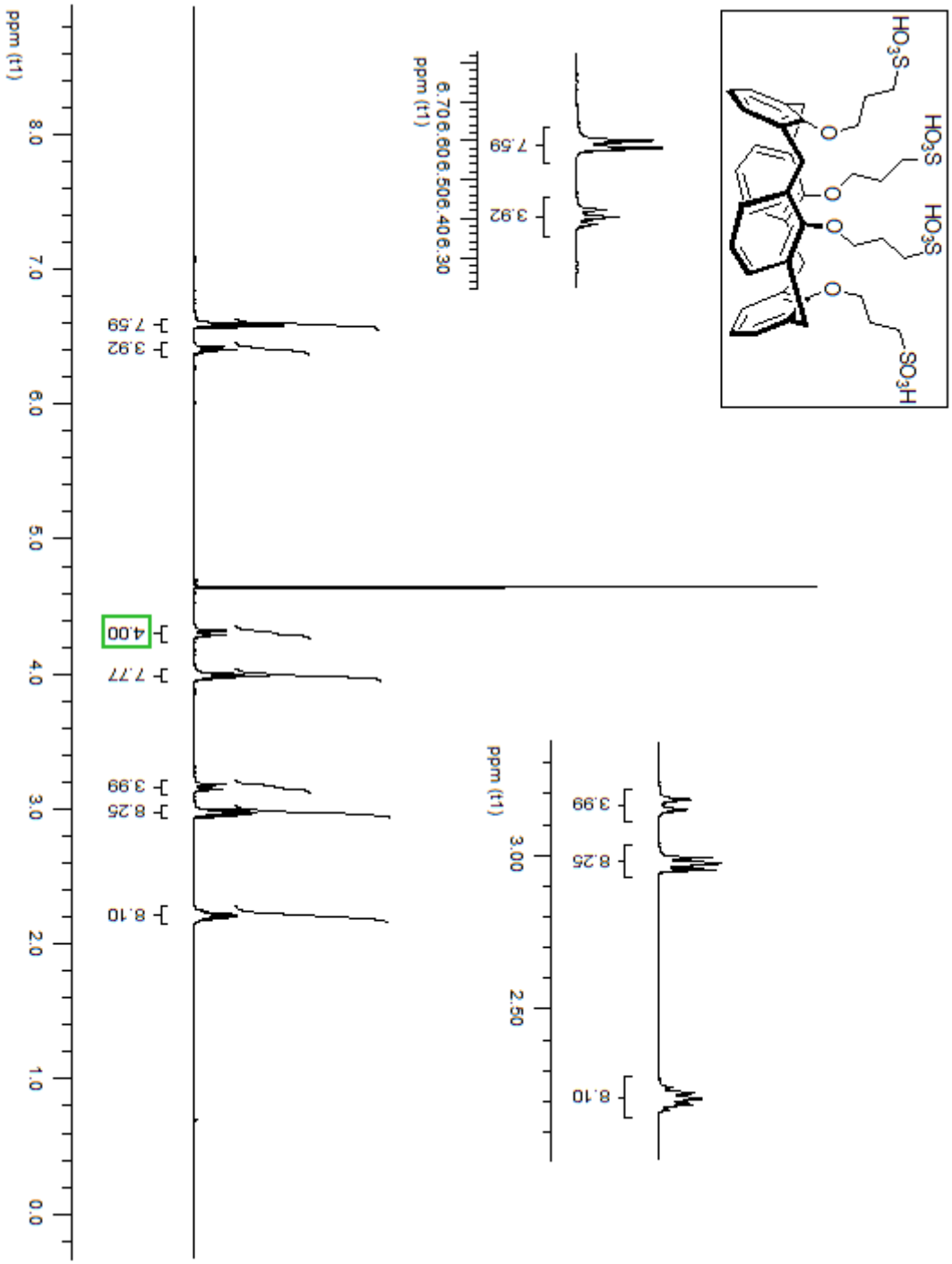
EK-15. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



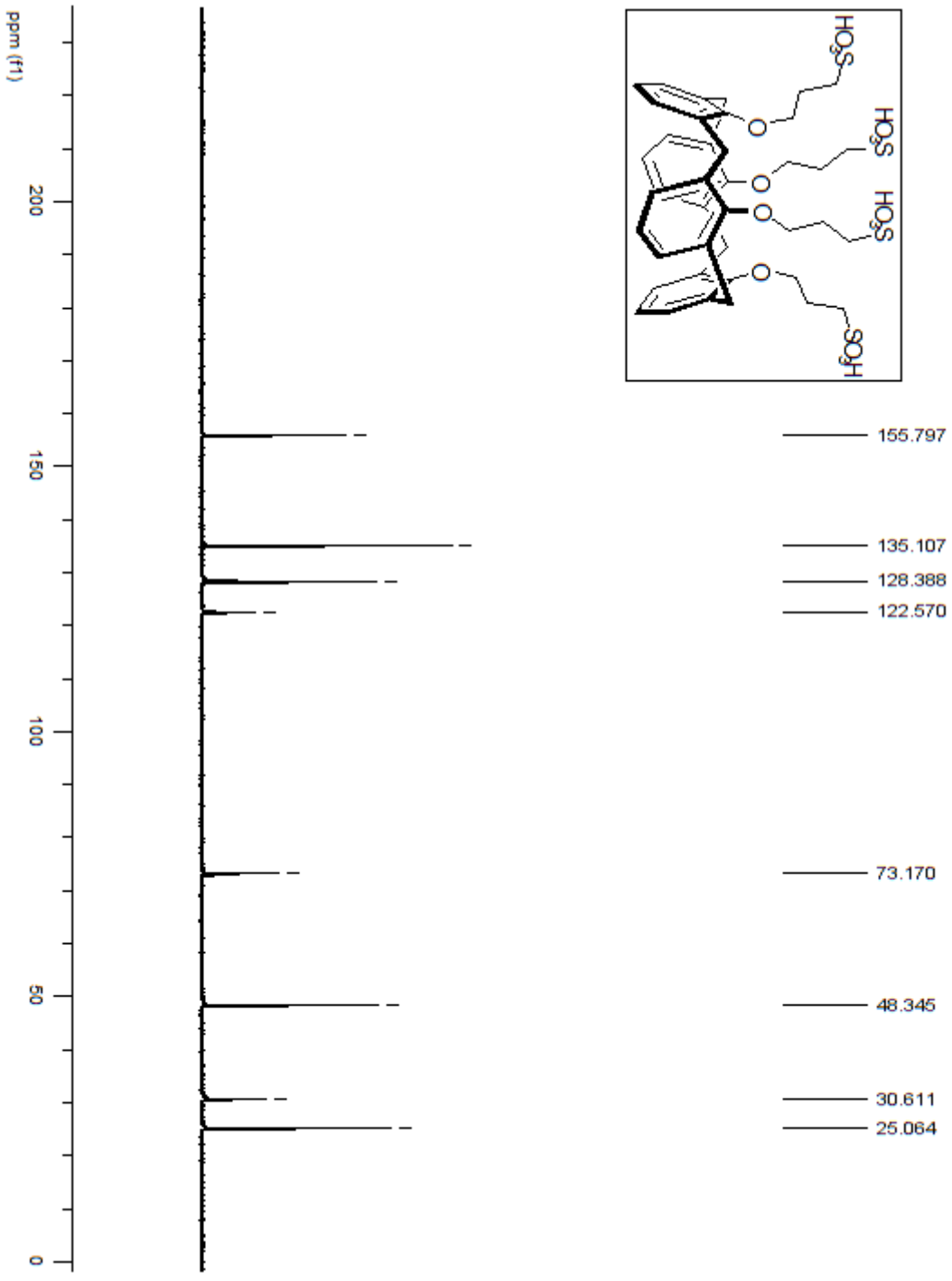
EK-16. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in ^{13}C-APT spektrumu



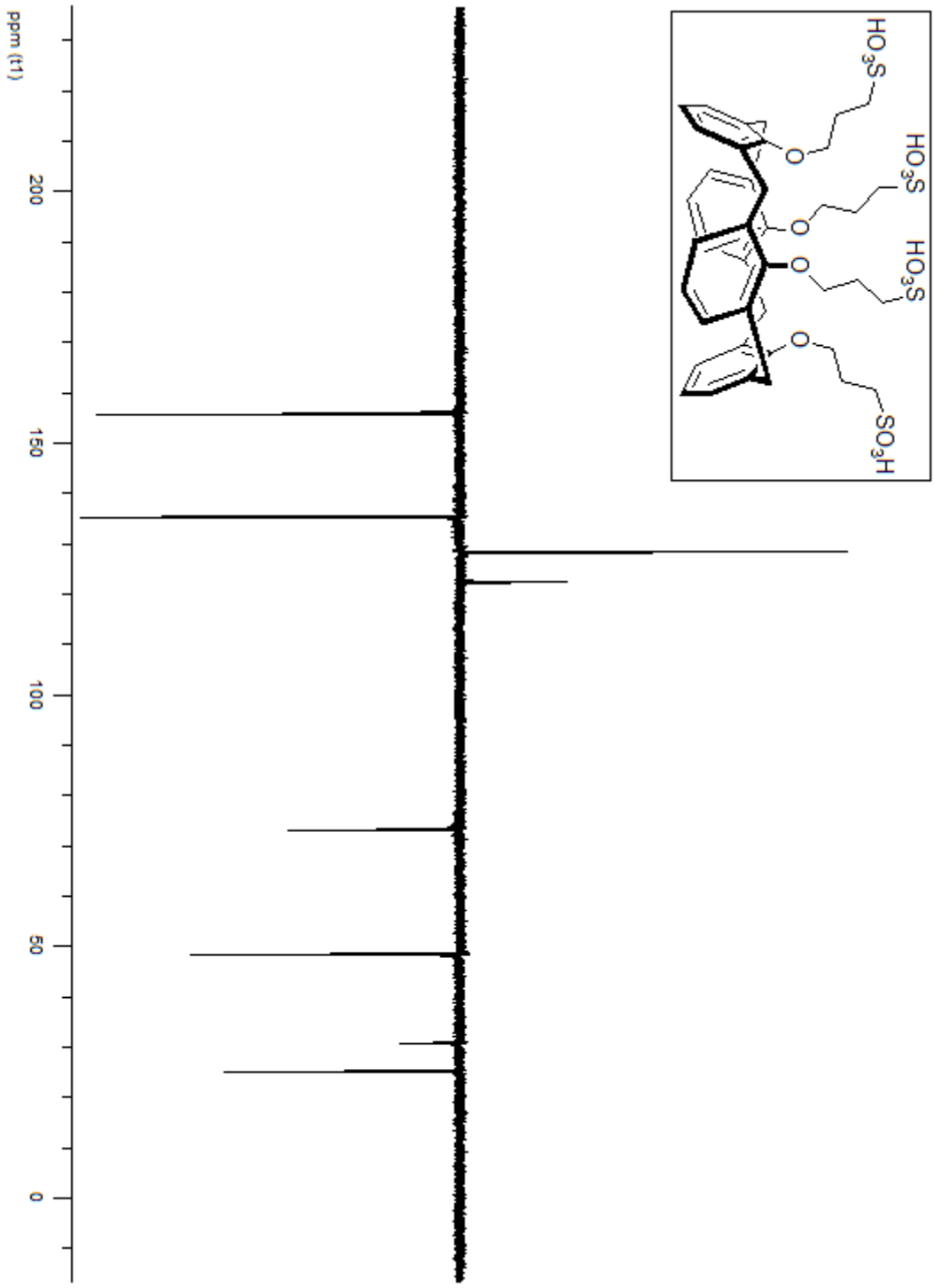
EK-17. 25,27-Bis[3-(trifenil fosfonyum bromür)propiloksi]-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**12**)' in ^{31}P-NMR spektrumu



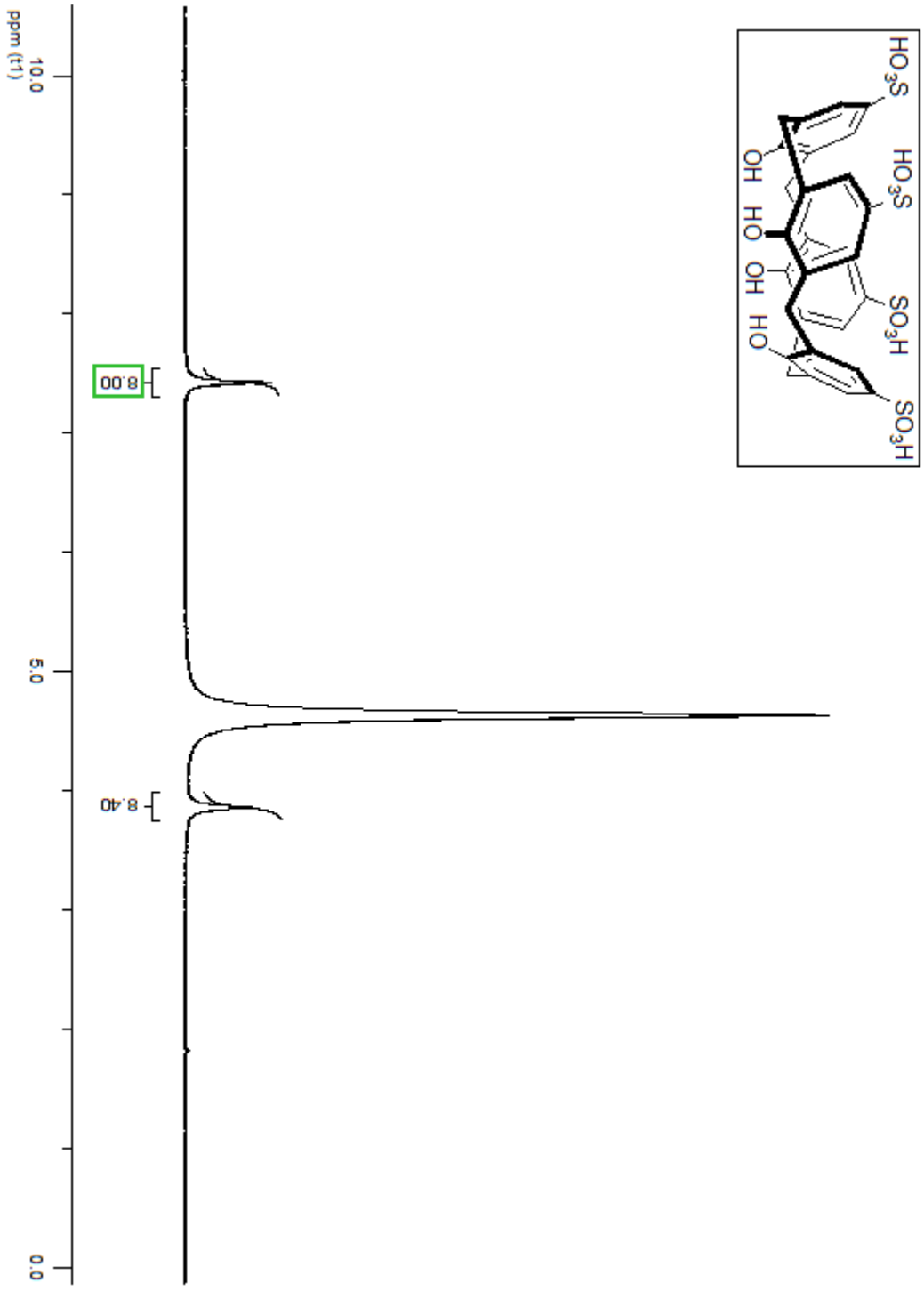
EK-18. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



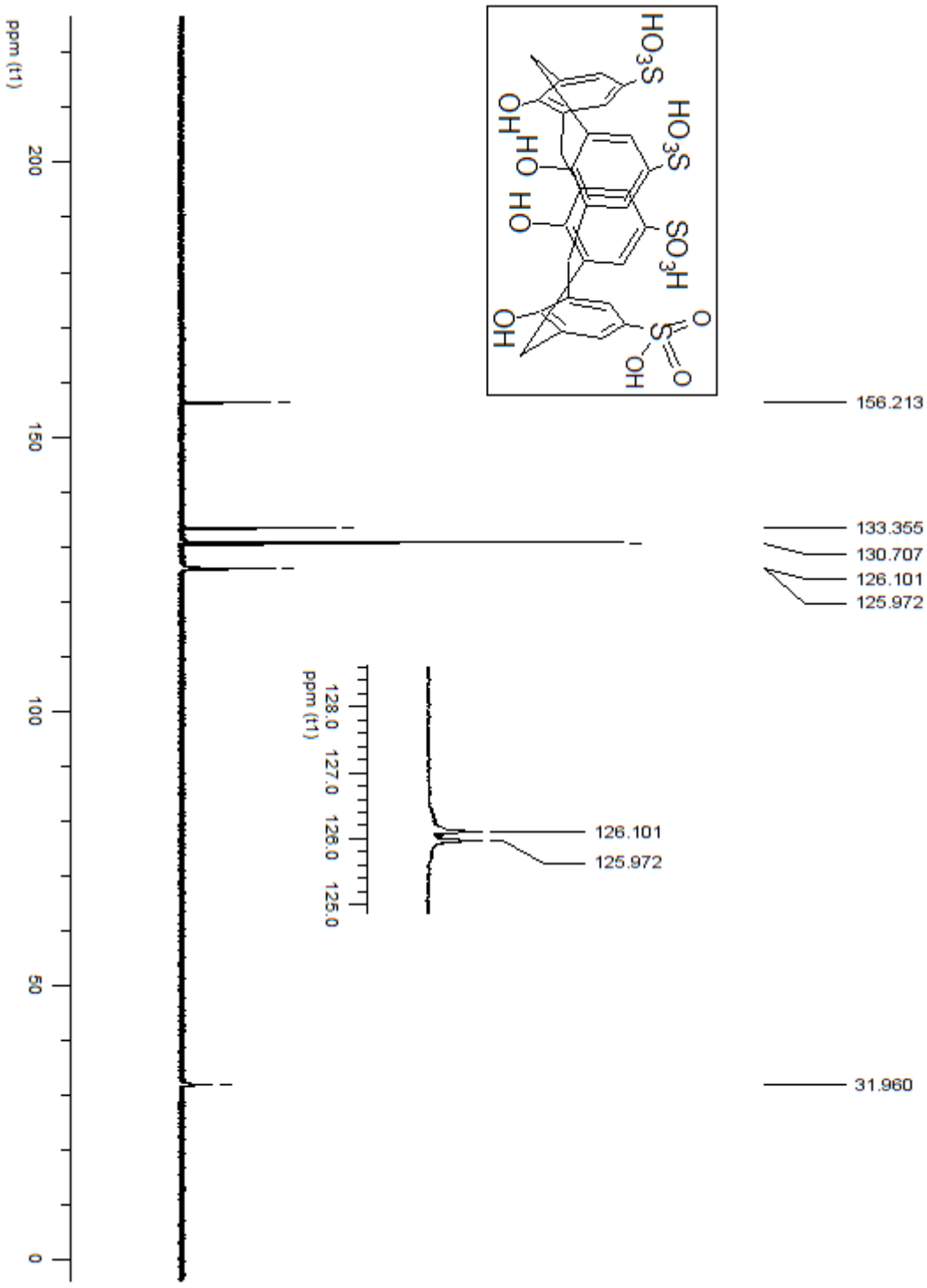
EK-19. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



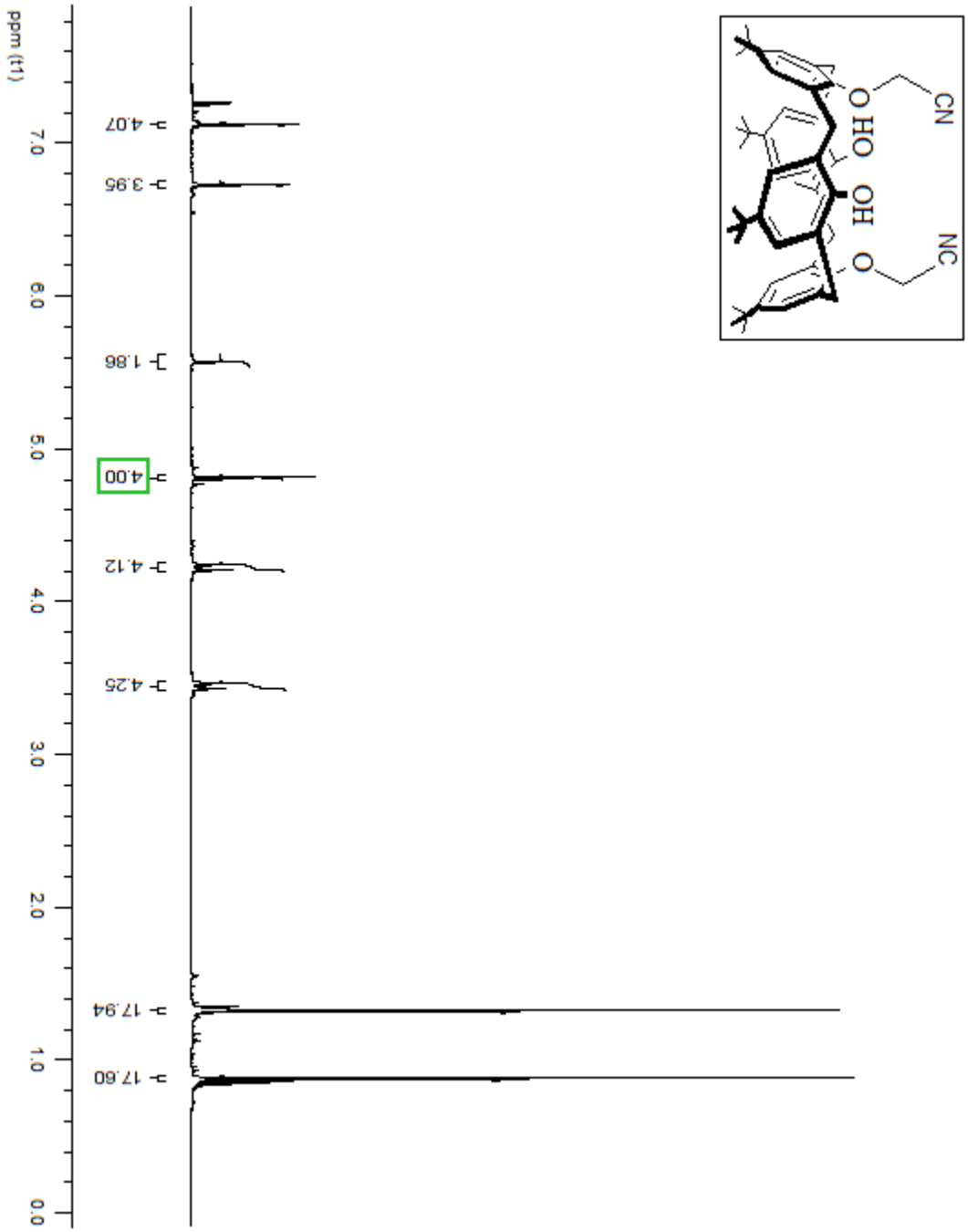
EK-20. Kaliks[4]ariloksi-25,26,27,28-tetrakis(propan-3-sülfonik asit) (**13**)' in ^{13}C-APT spektrumu



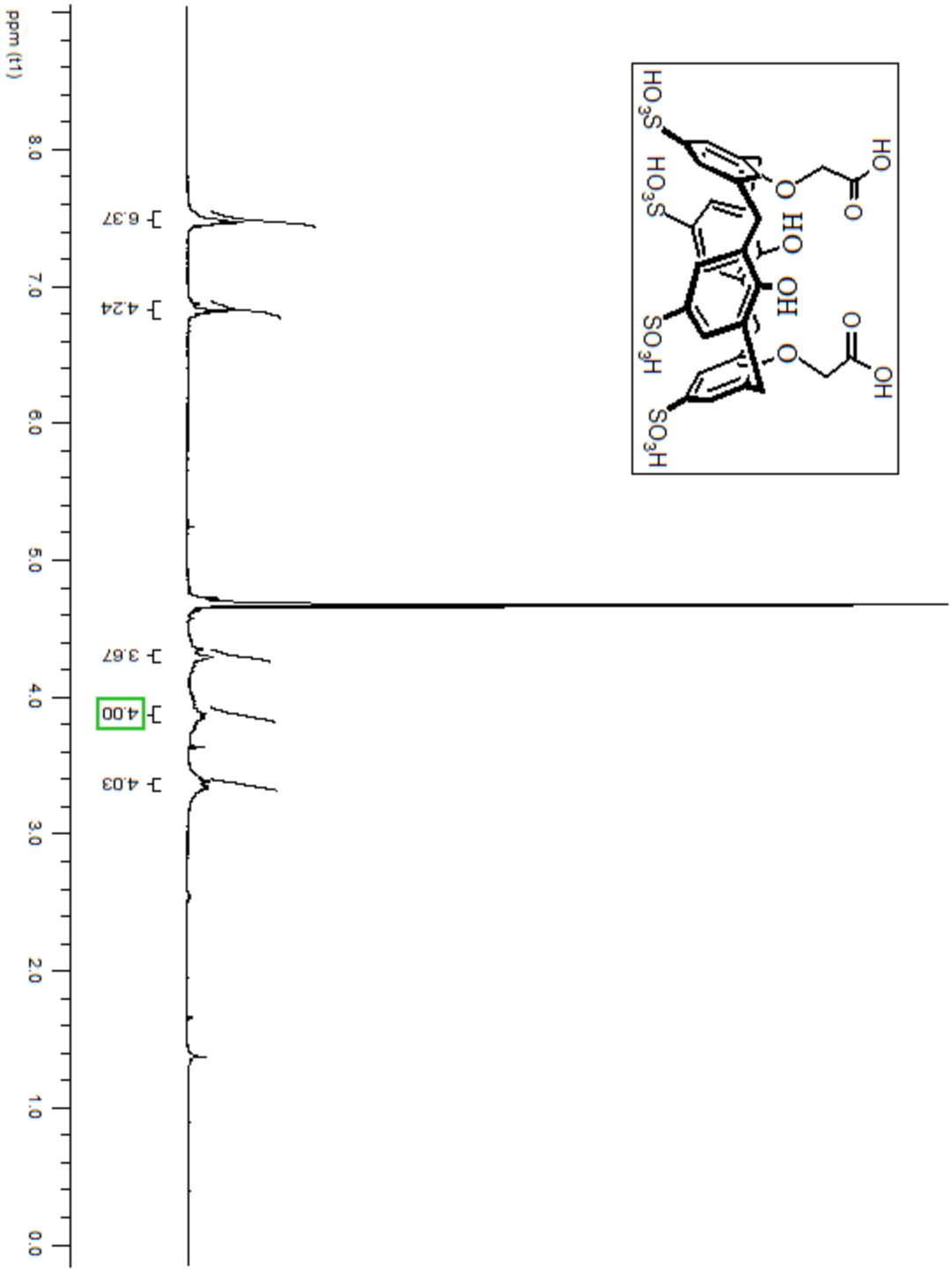
EK-21. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



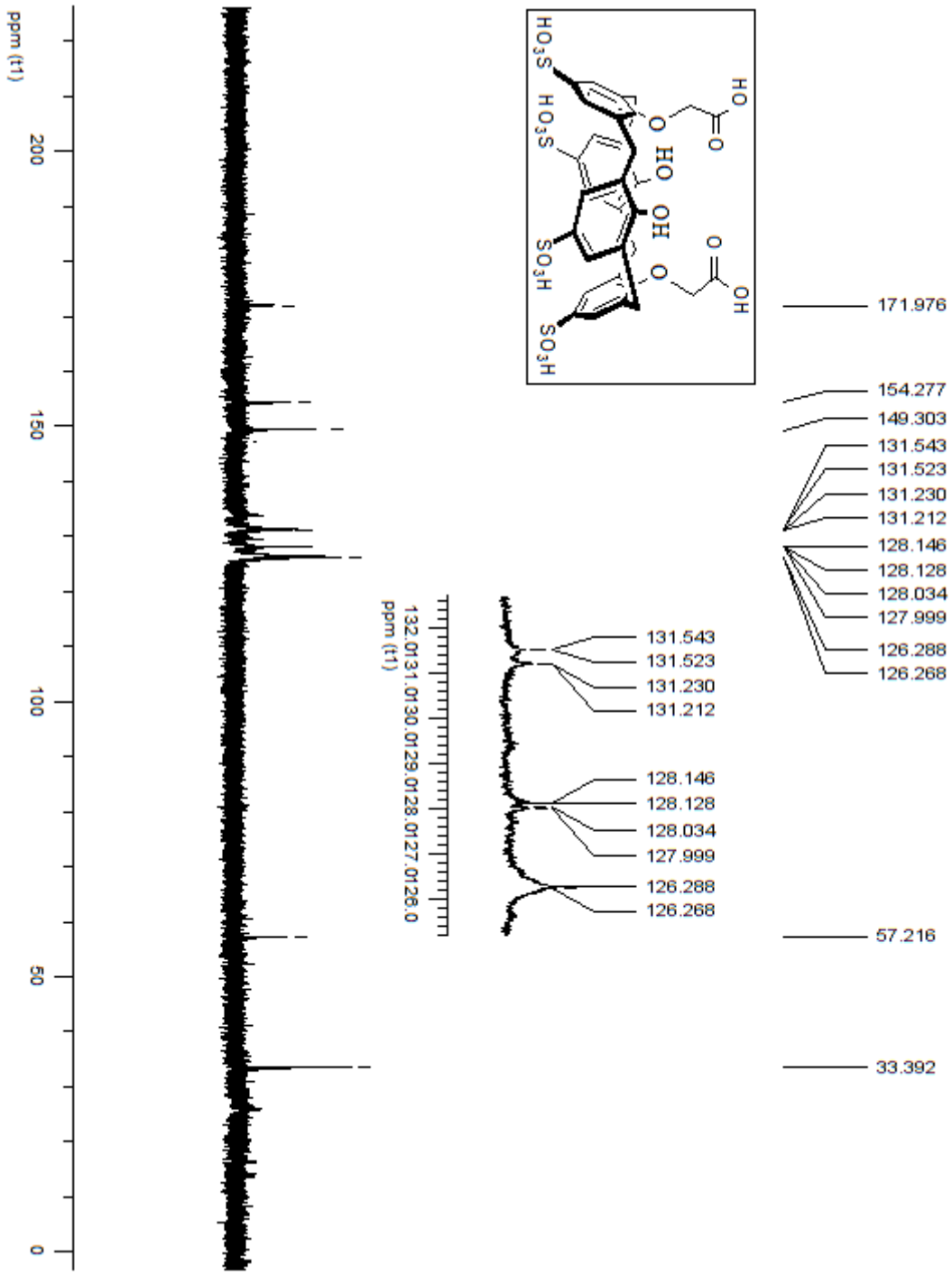
EK-22. Kaliks[4]aren-*p*-tetrasülfonik asit (**14**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



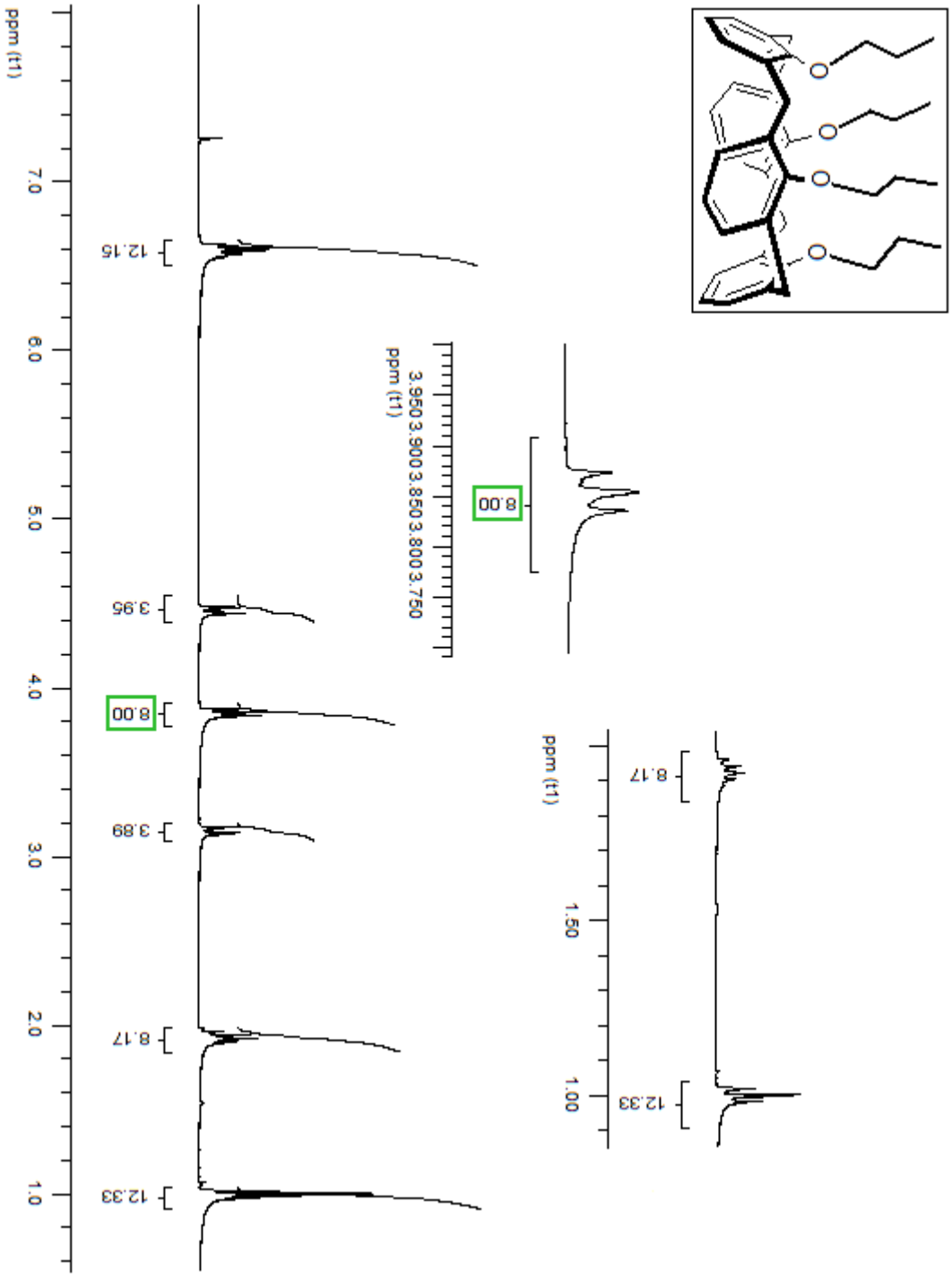
EK-23. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-Bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**15**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



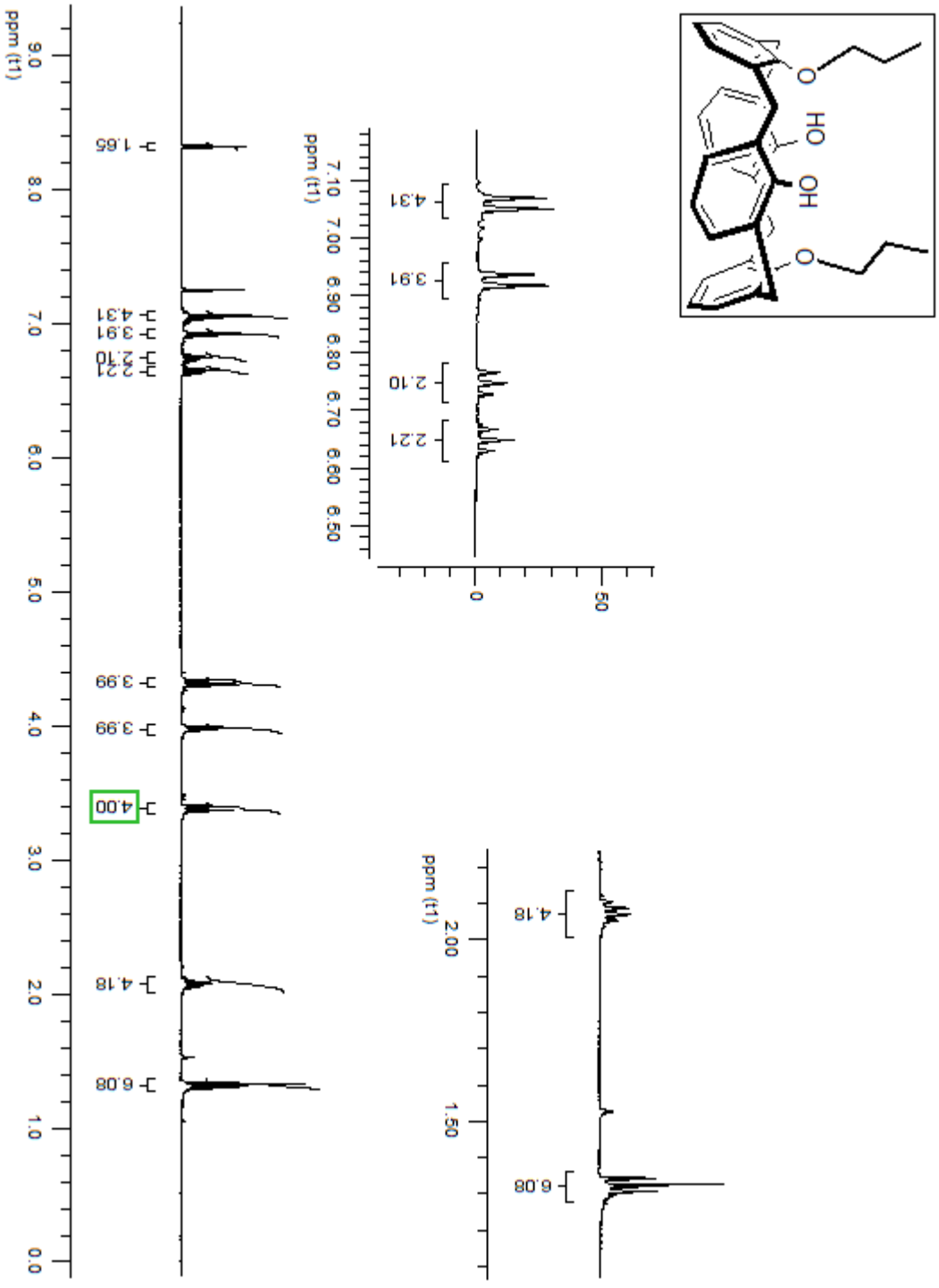
EK-24. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



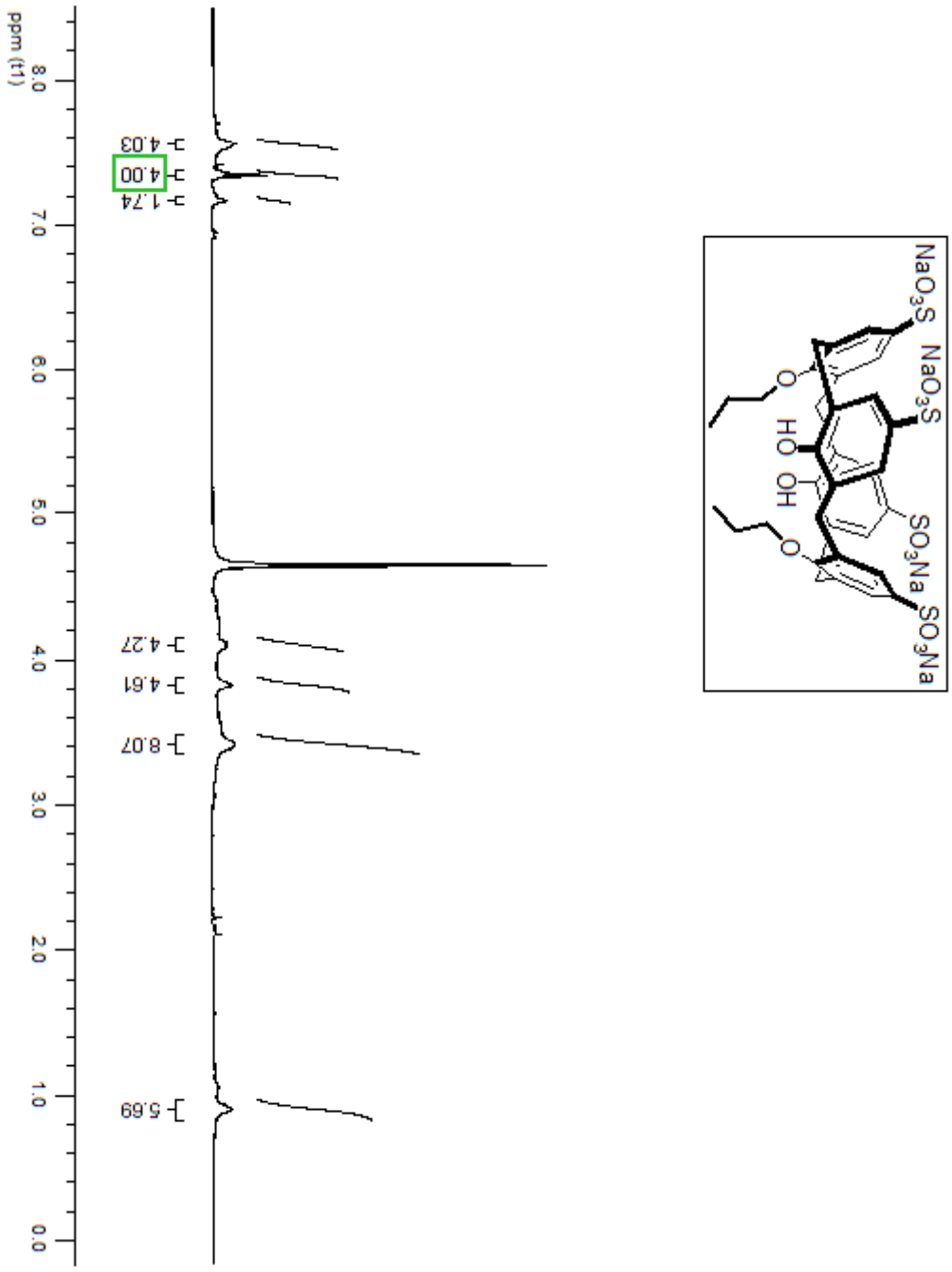
EK-25. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(karboksimetoksi)kaliks[4]aren (**16**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



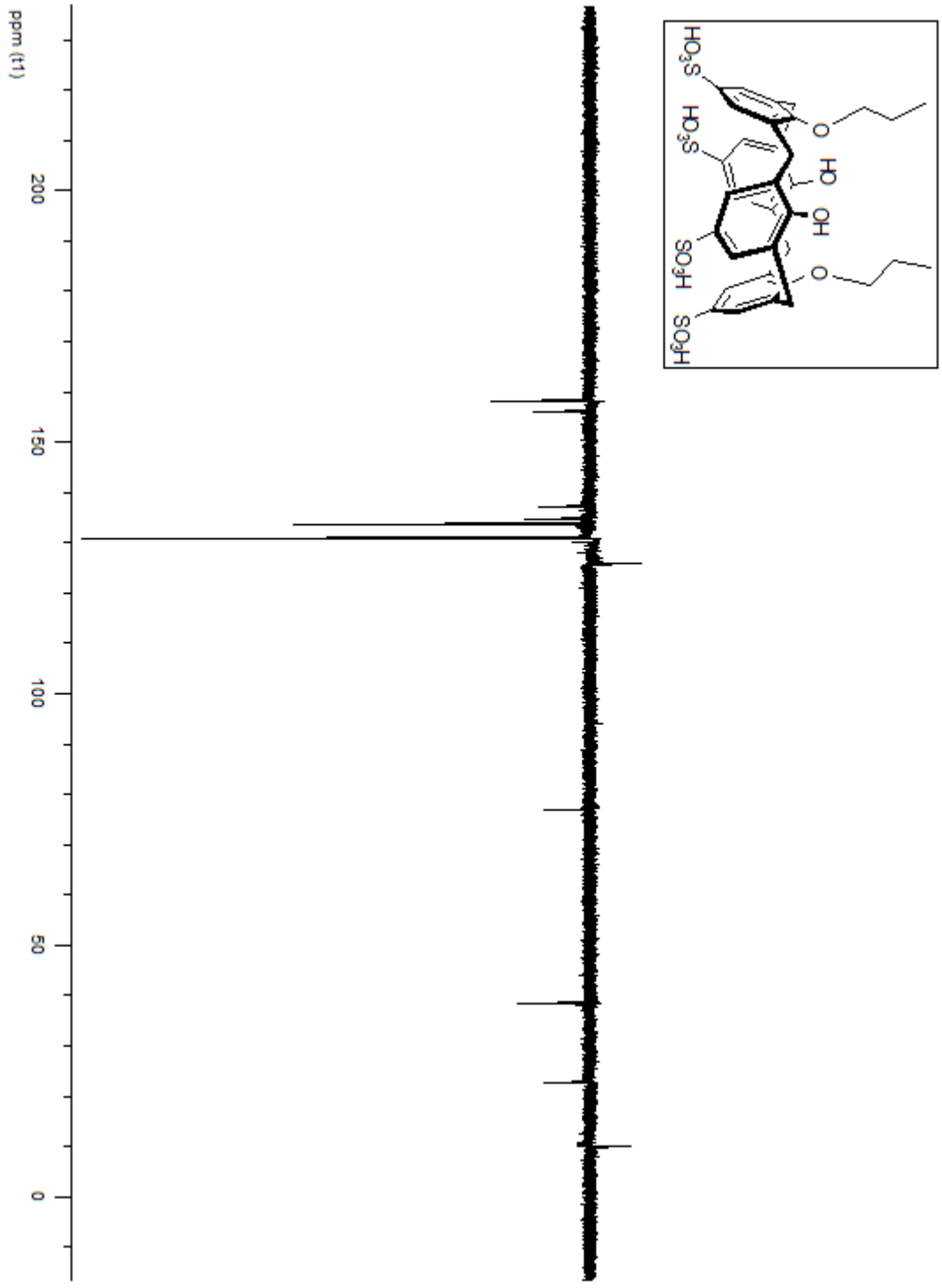
EK-26. 25,26,27,28-Tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**17**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



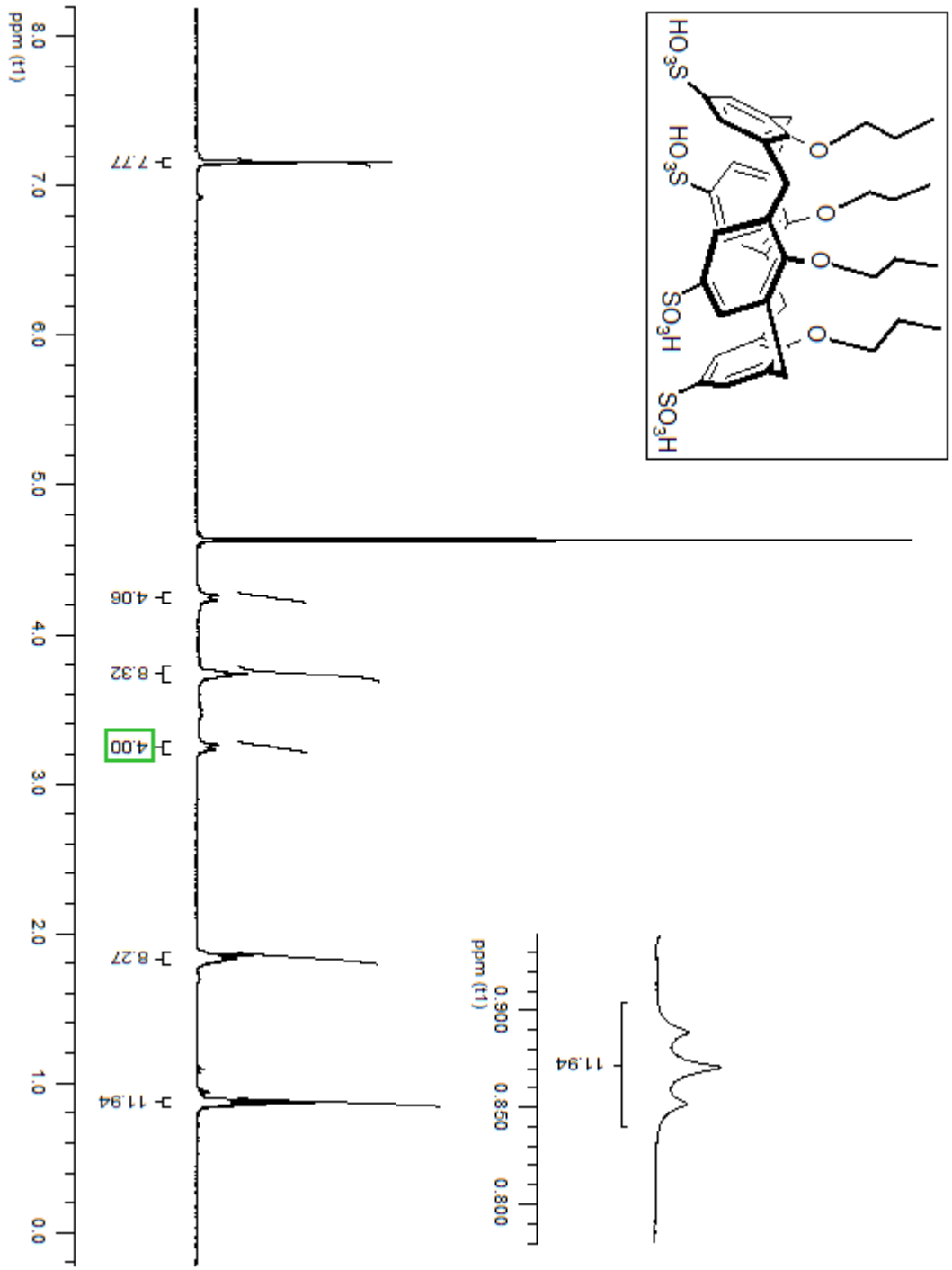
EK-27. 25,27-Bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**18**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



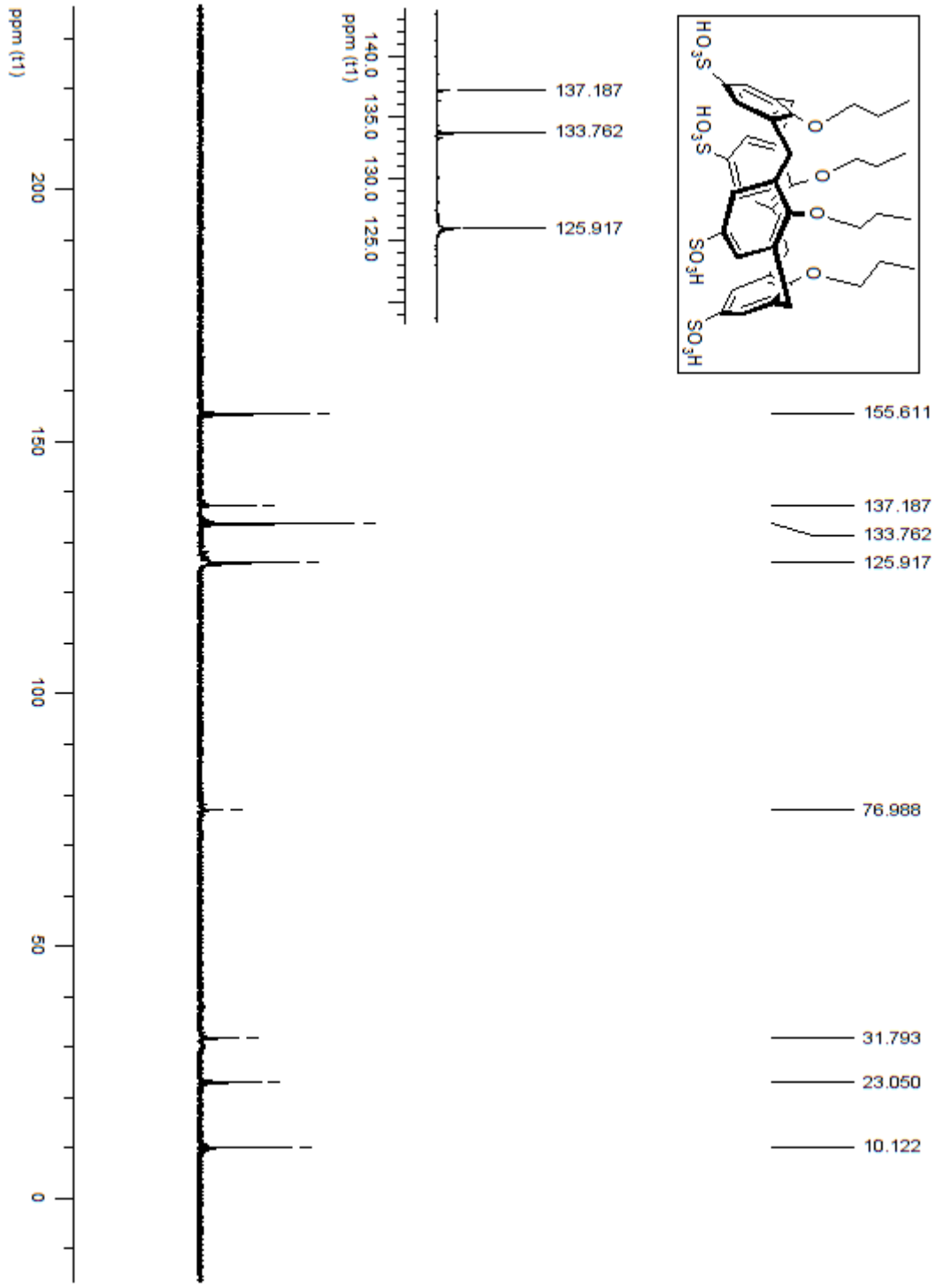
EK-28. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**20**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



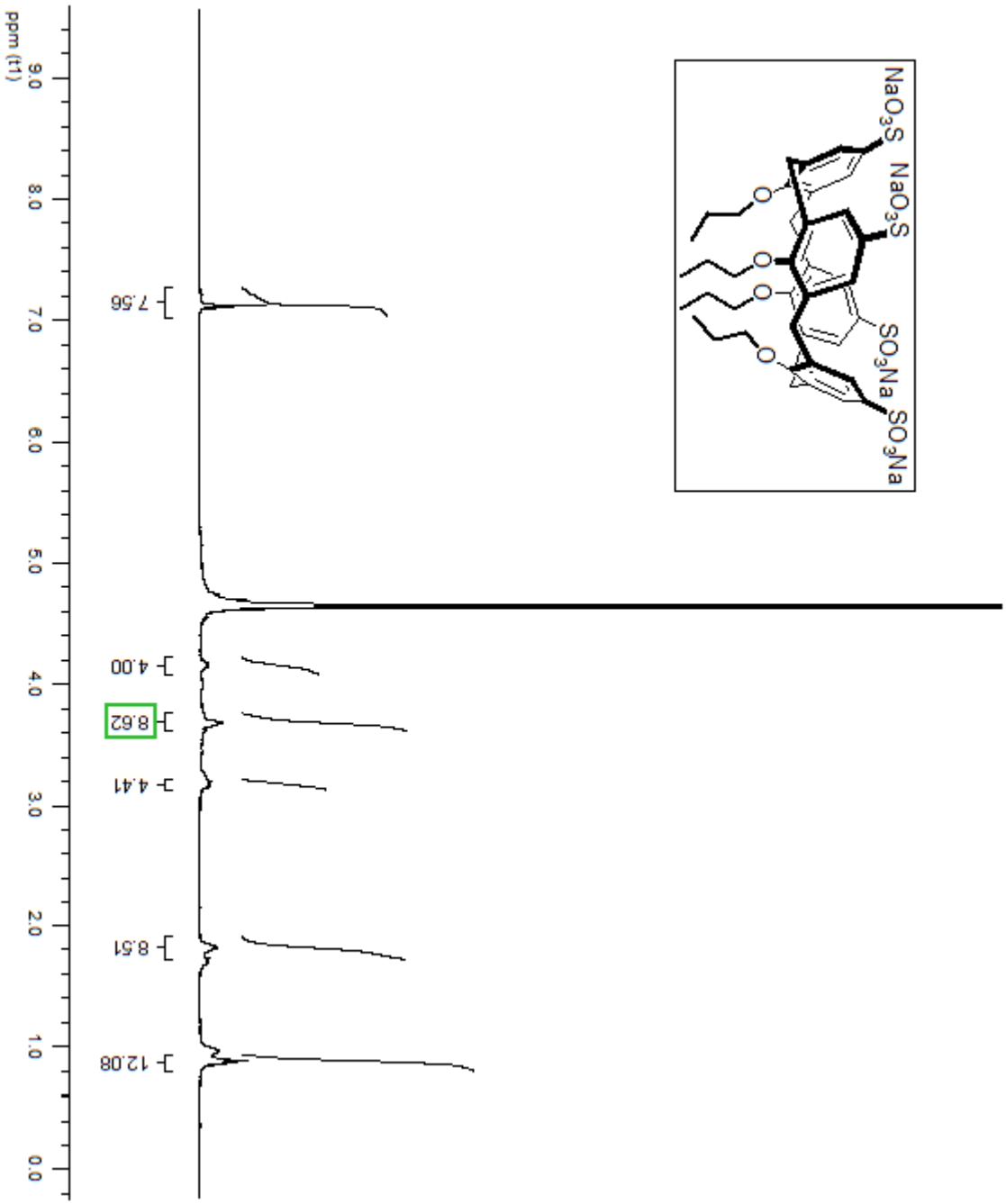
EK-29. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,27-bis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**19**)' in ^{13}C-APT spektrumu



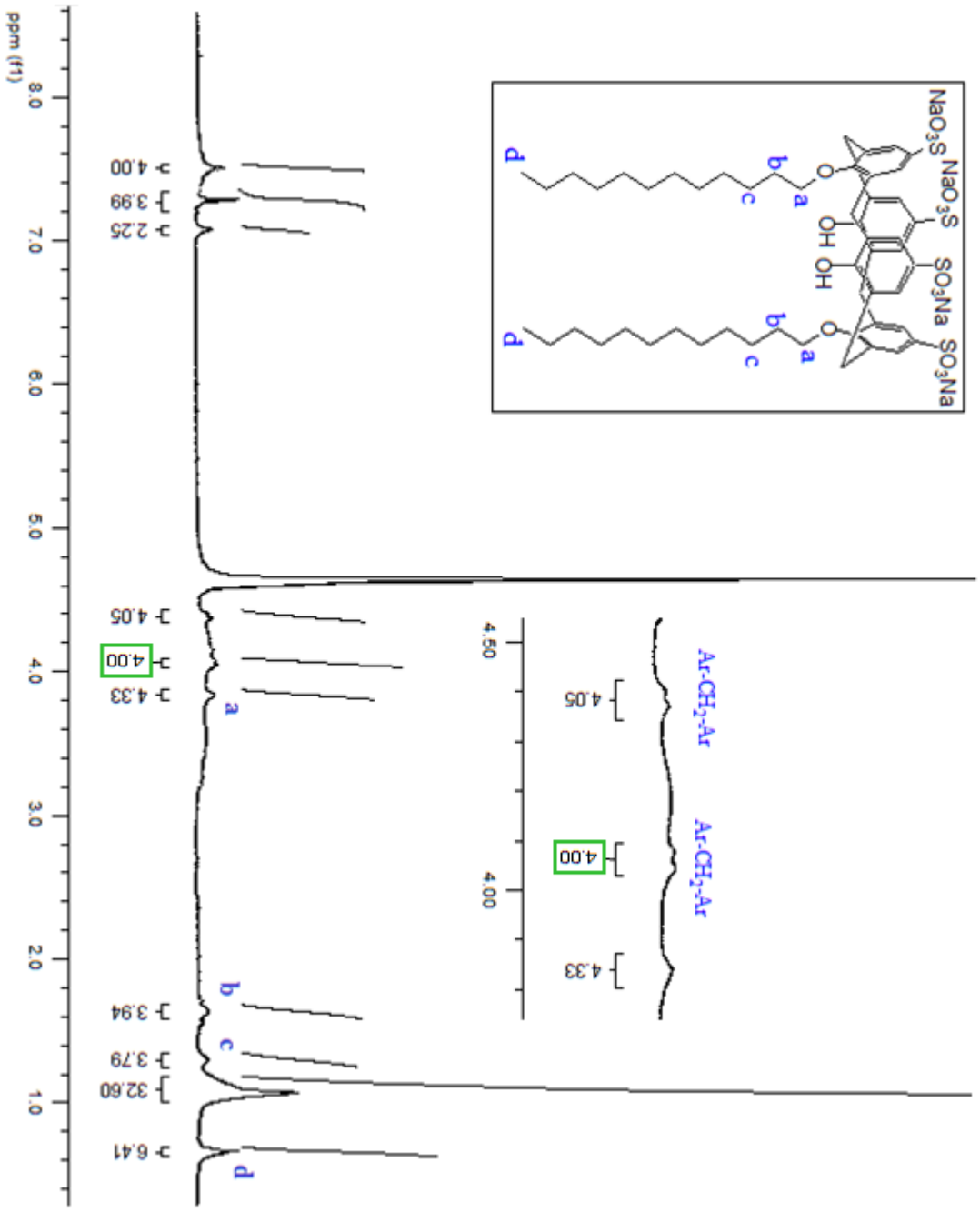
EK-30. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



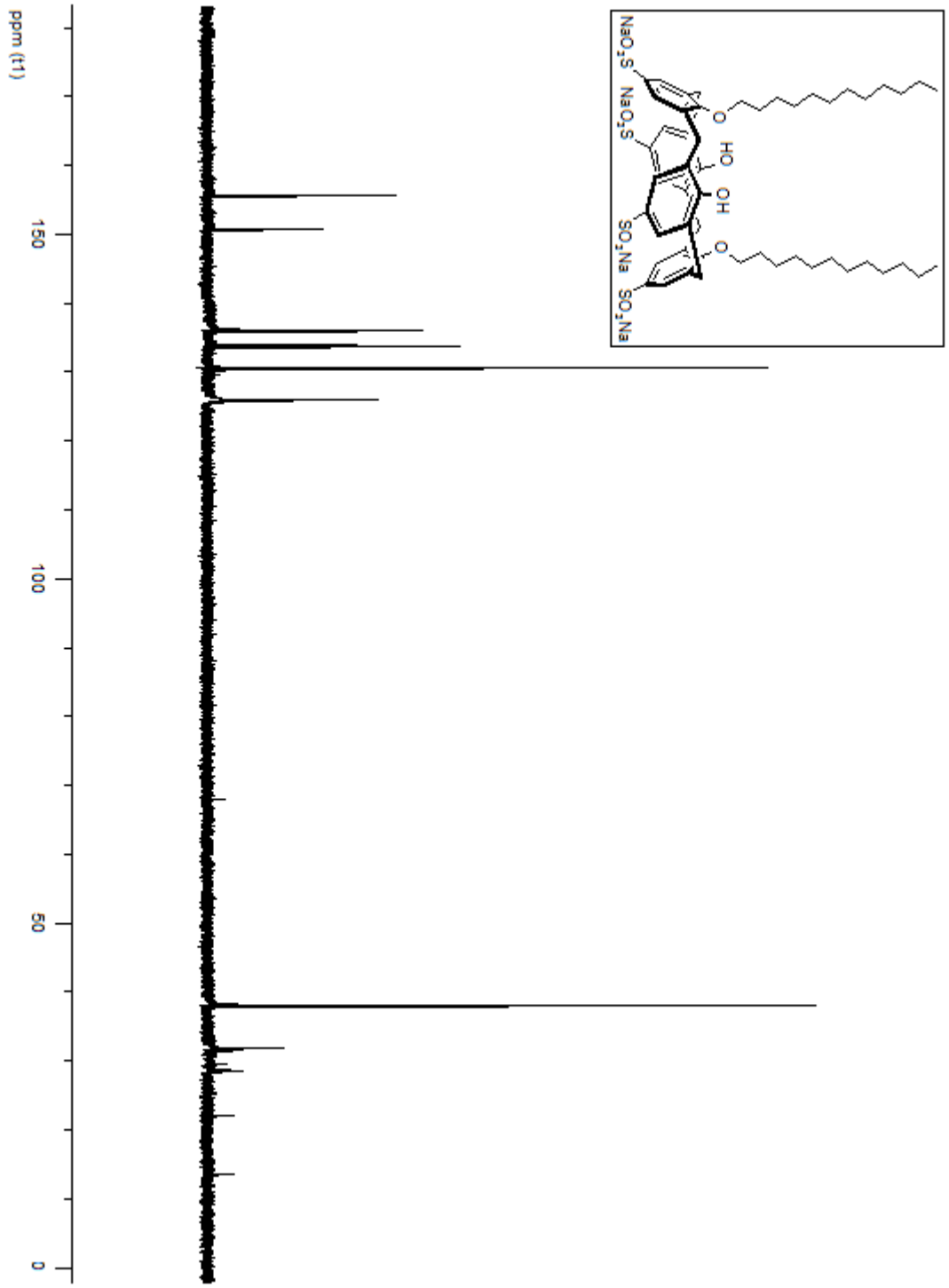
EK-31. 5,11,17,23-Tetrasülfonik-asit-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**21**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



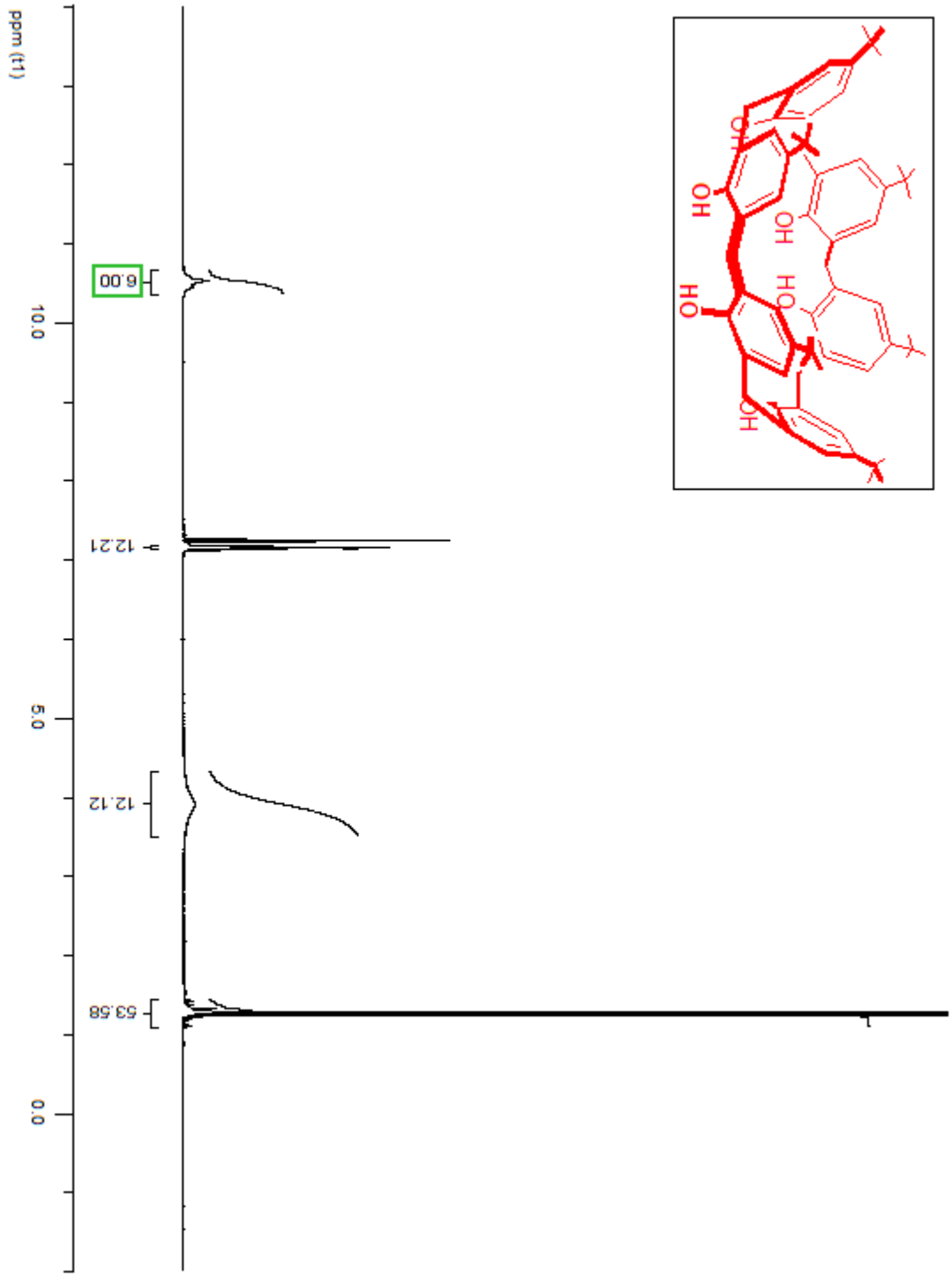
EK-32. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,26,27,28-tetrakis(propil-oksi)kaliks[4]aren (**22**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



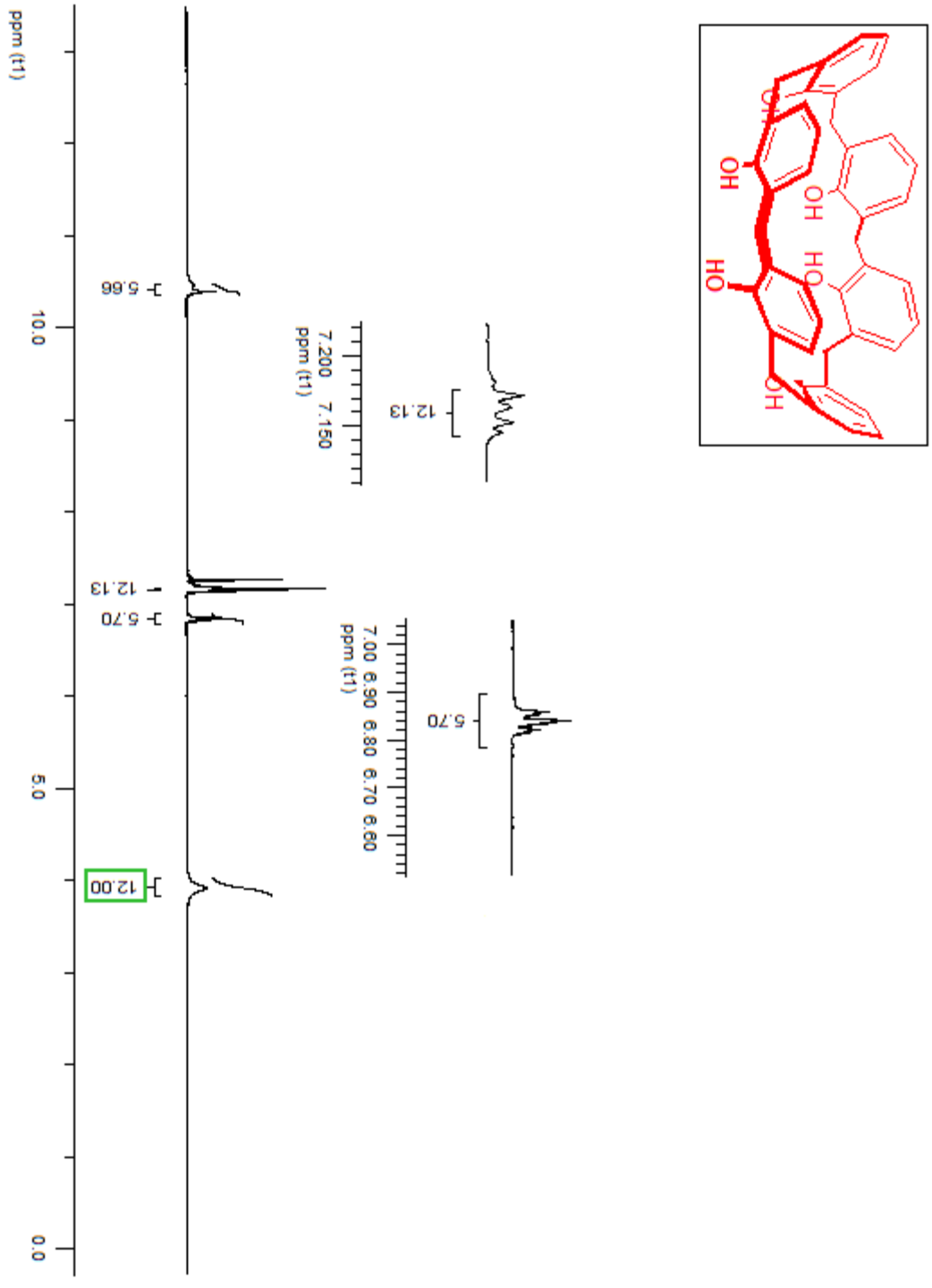
EK-33. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



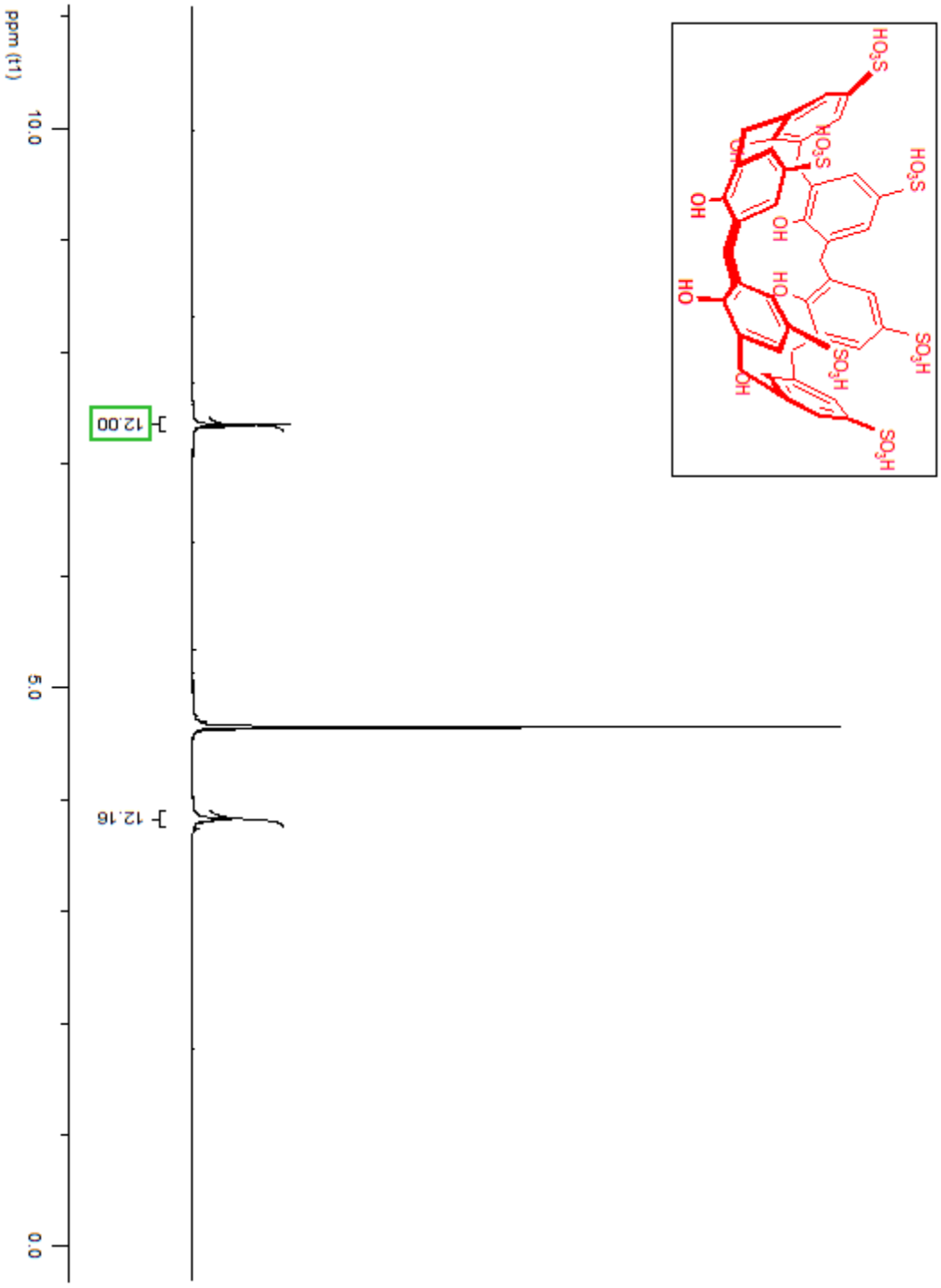
EK-34. 5,11,17,23-Tetrasülfonato-25,27-bis(dodesil-oksi)kaliks[4]aren (**23**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



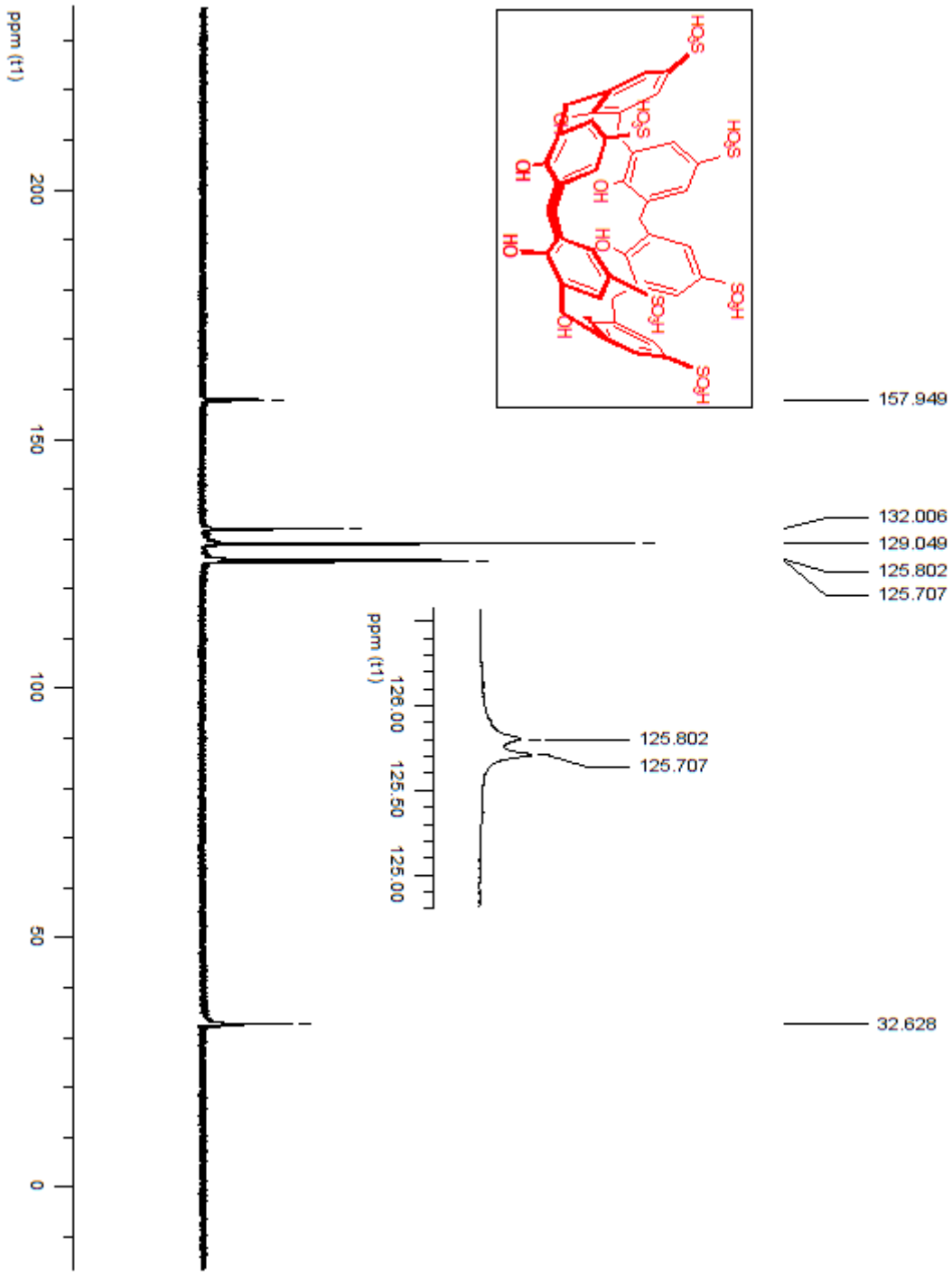
EK-35. 5,11,17,23,29,35-Hekzakis-(*ter*-bütil)-37,38,39,40,41,42-hekzakis (hidroksi)kaliks[6]aren (**24**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



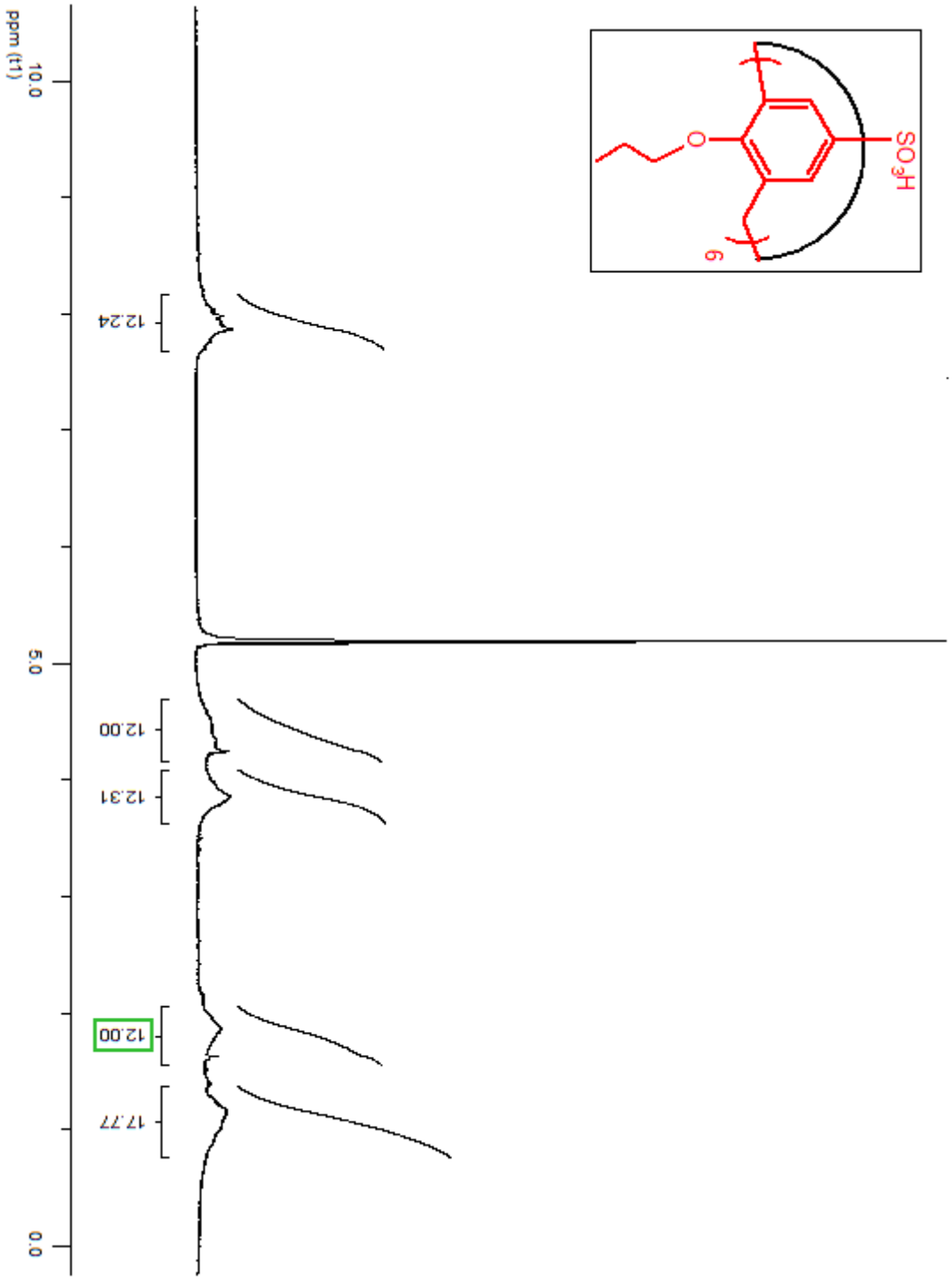
EK-36. 37,38,39,40,41,42-Hekzakis (hidroksi)kaliks[6]aren (**25**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



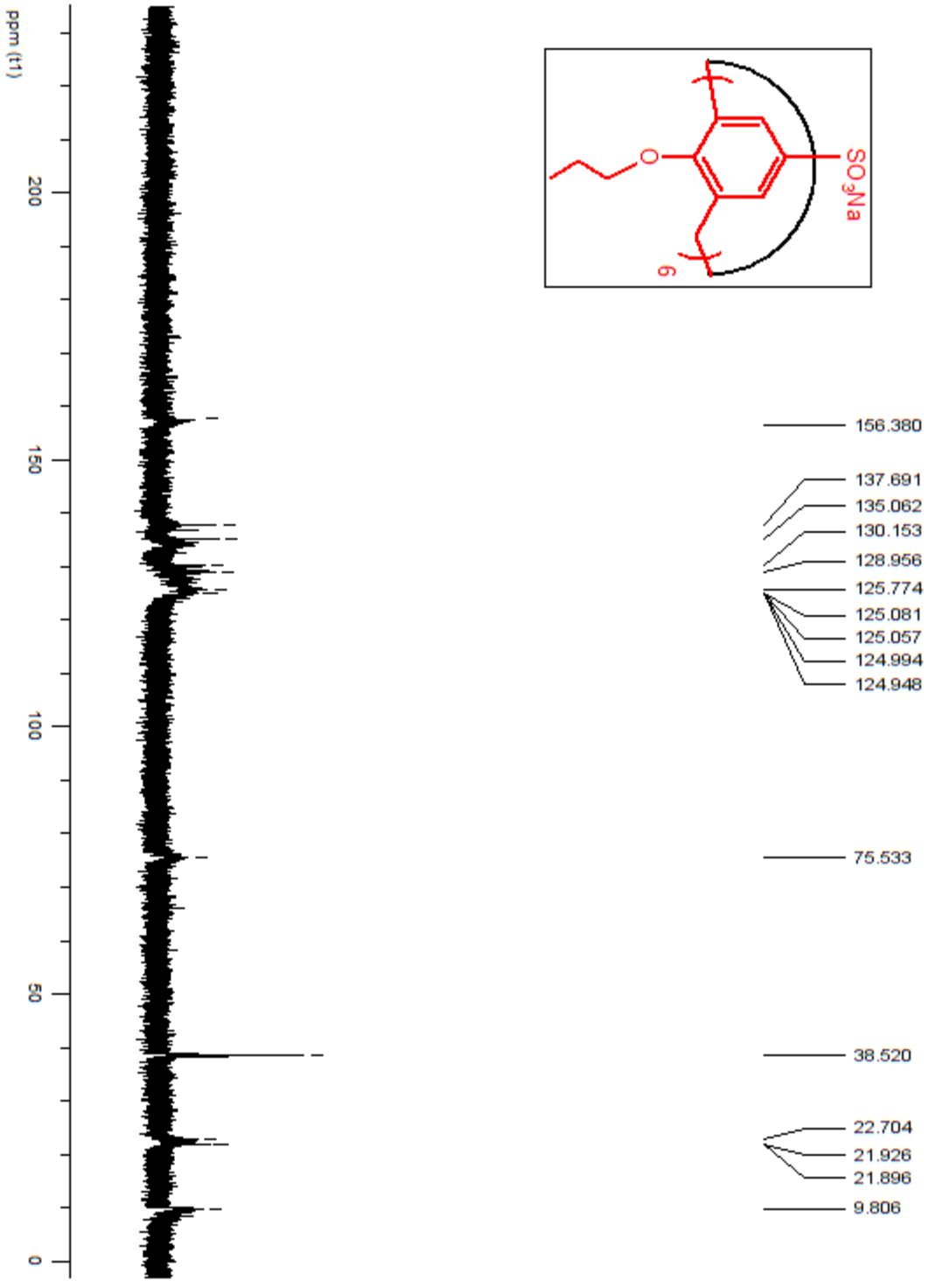
EK-37. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



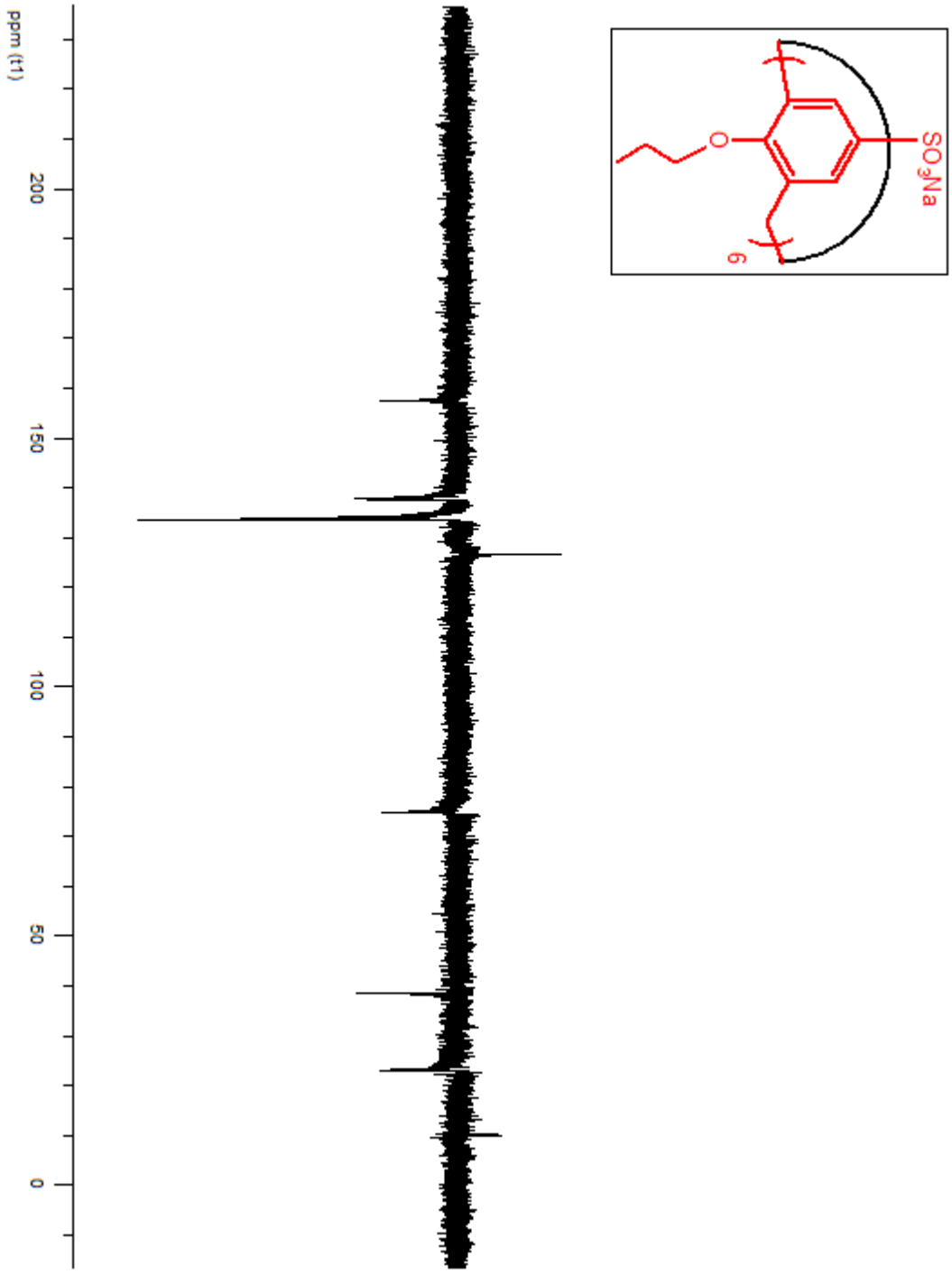
EK-38. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren (**26**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



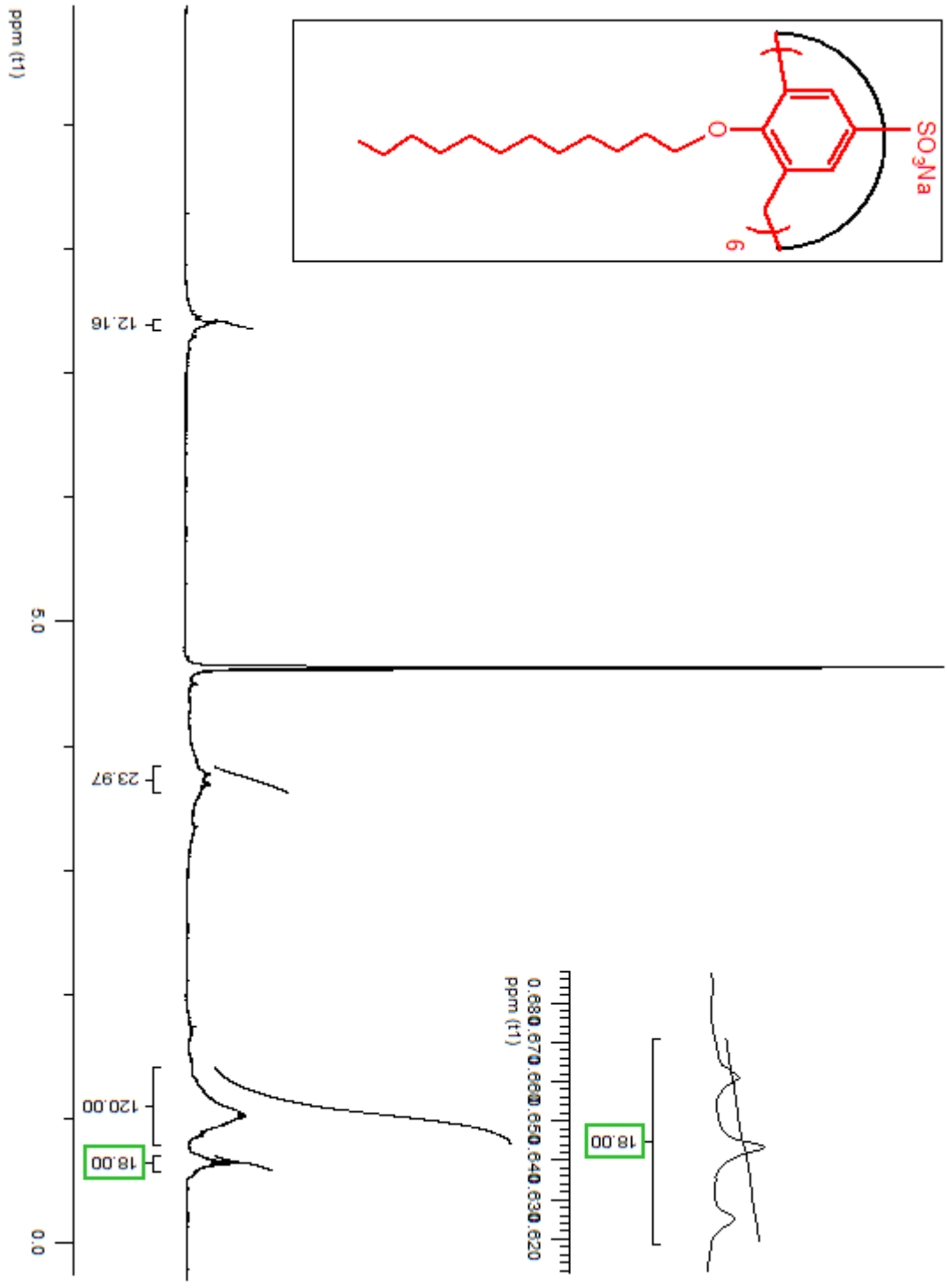
EK-39. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



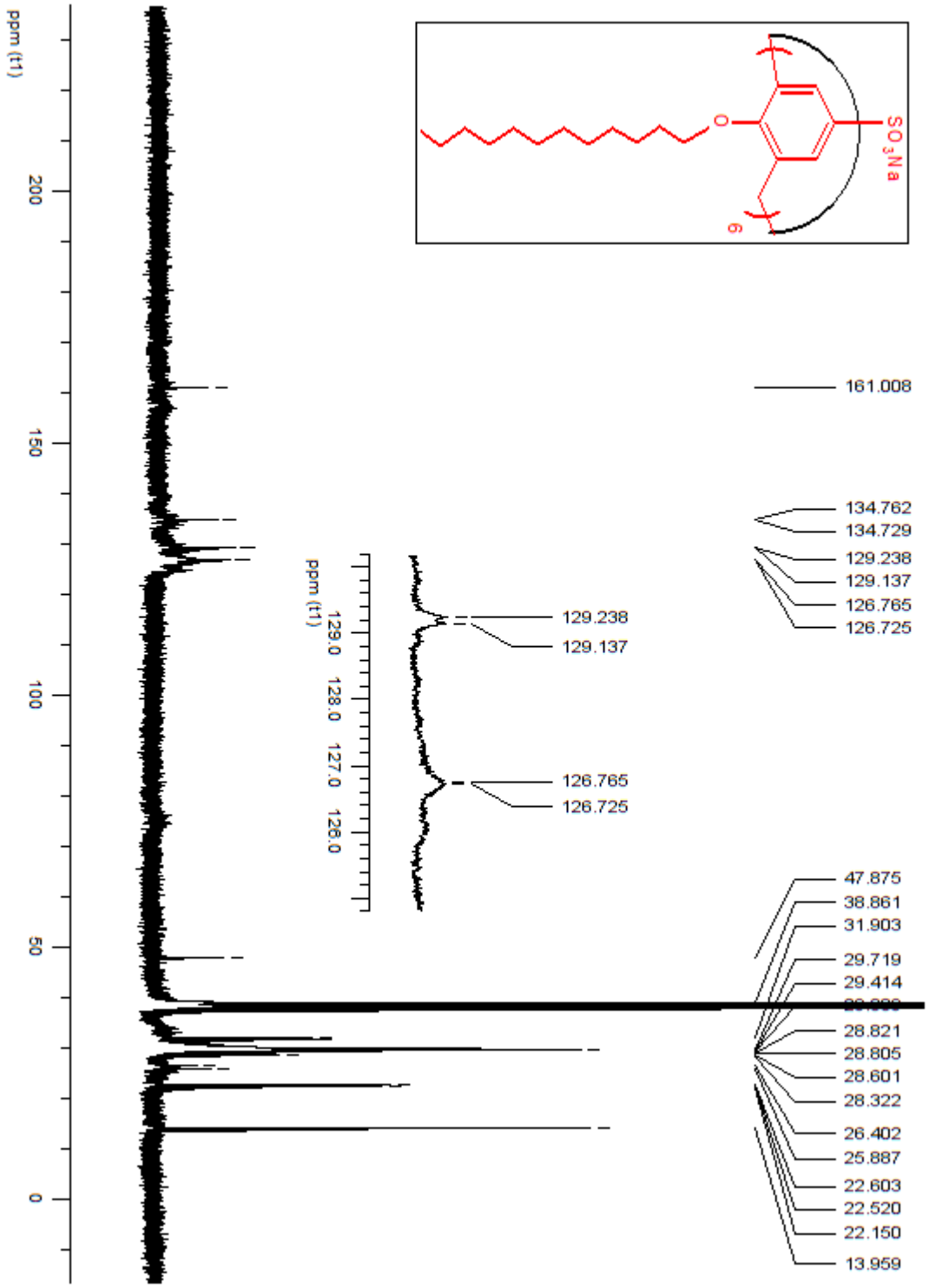
EK-40. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



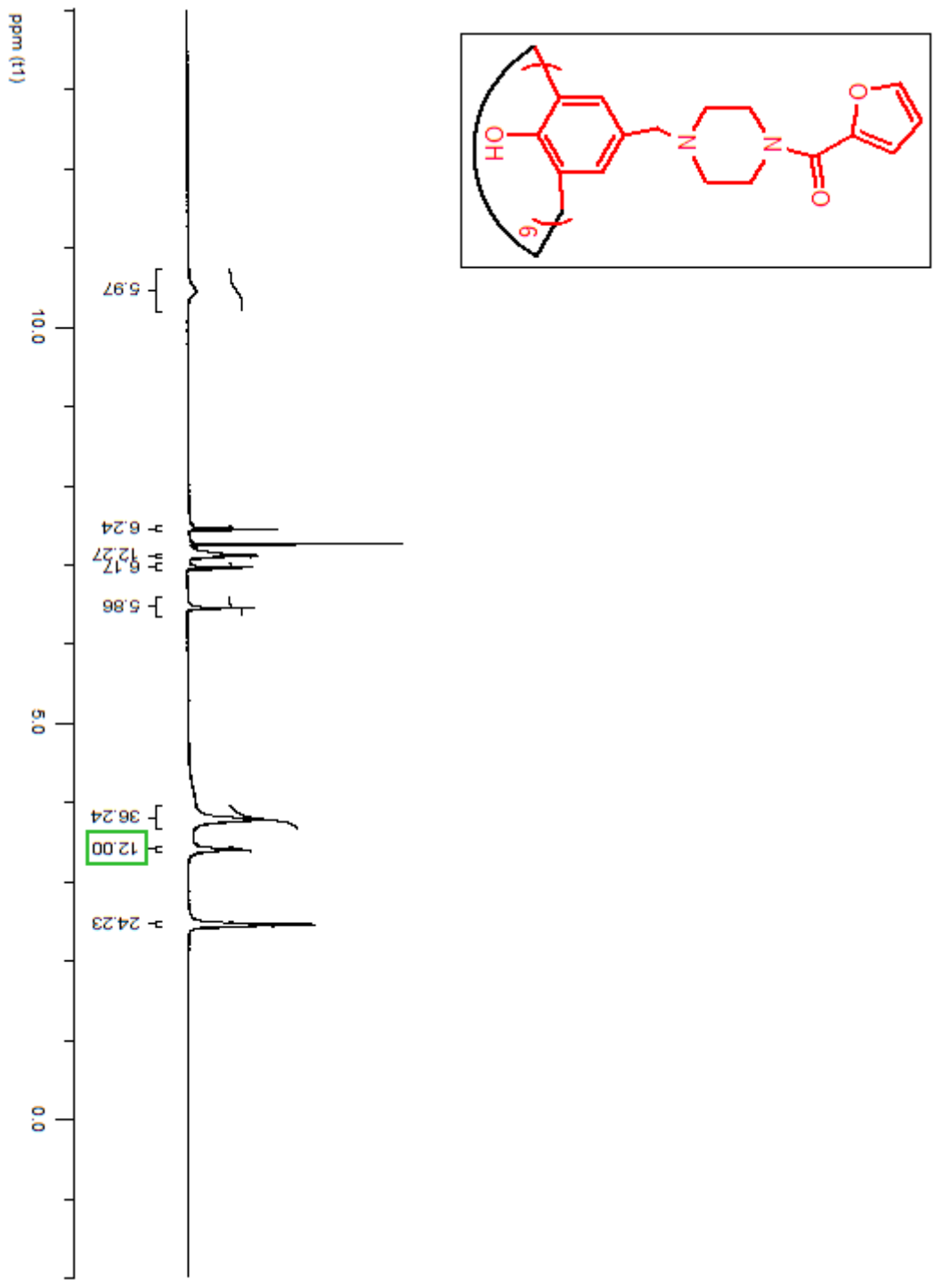
EK-41. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(propil-oksi)kaliks[6]aren (**27**)' in ^{13}C-APT spektrumu



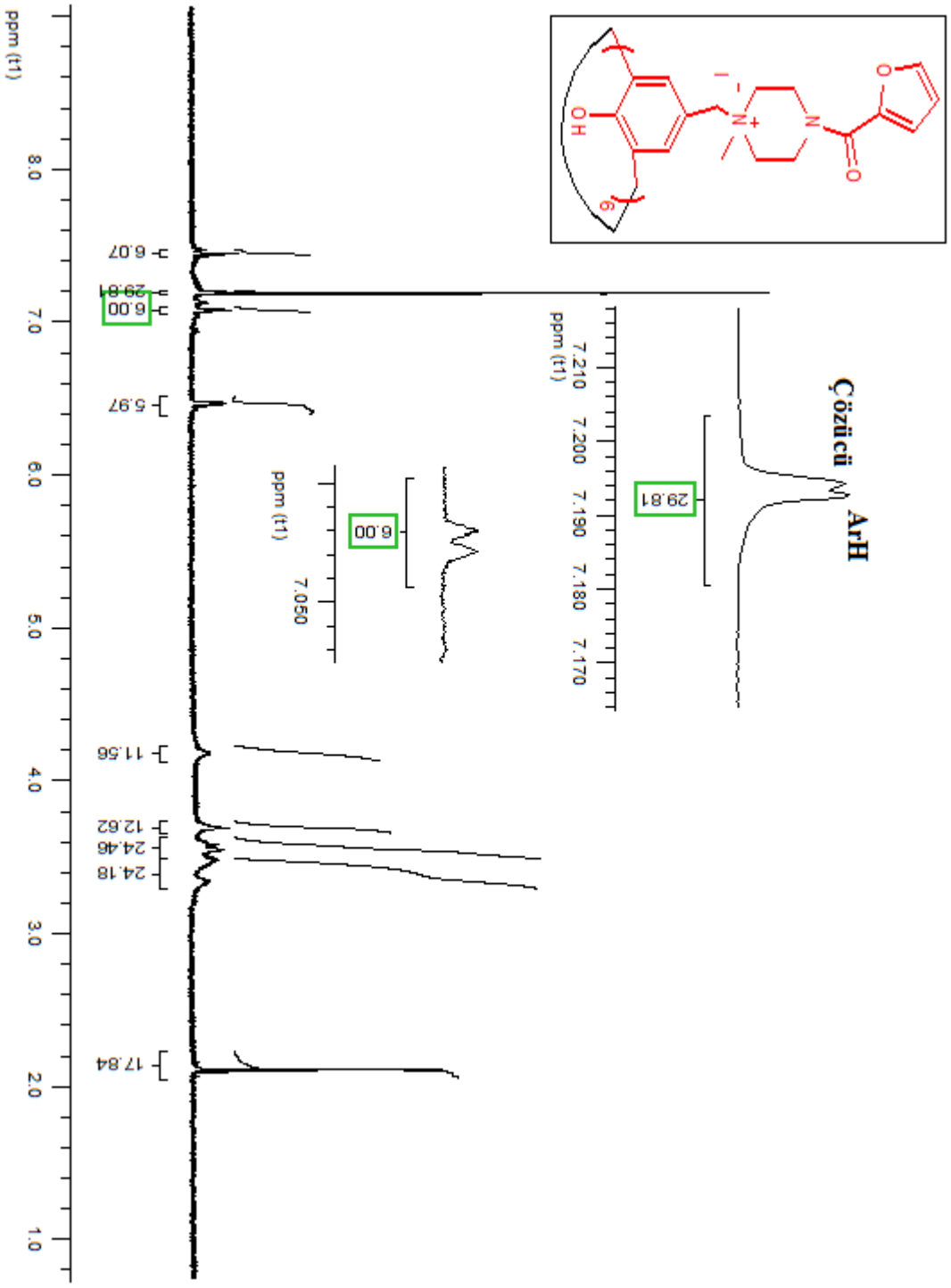
EK-42. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



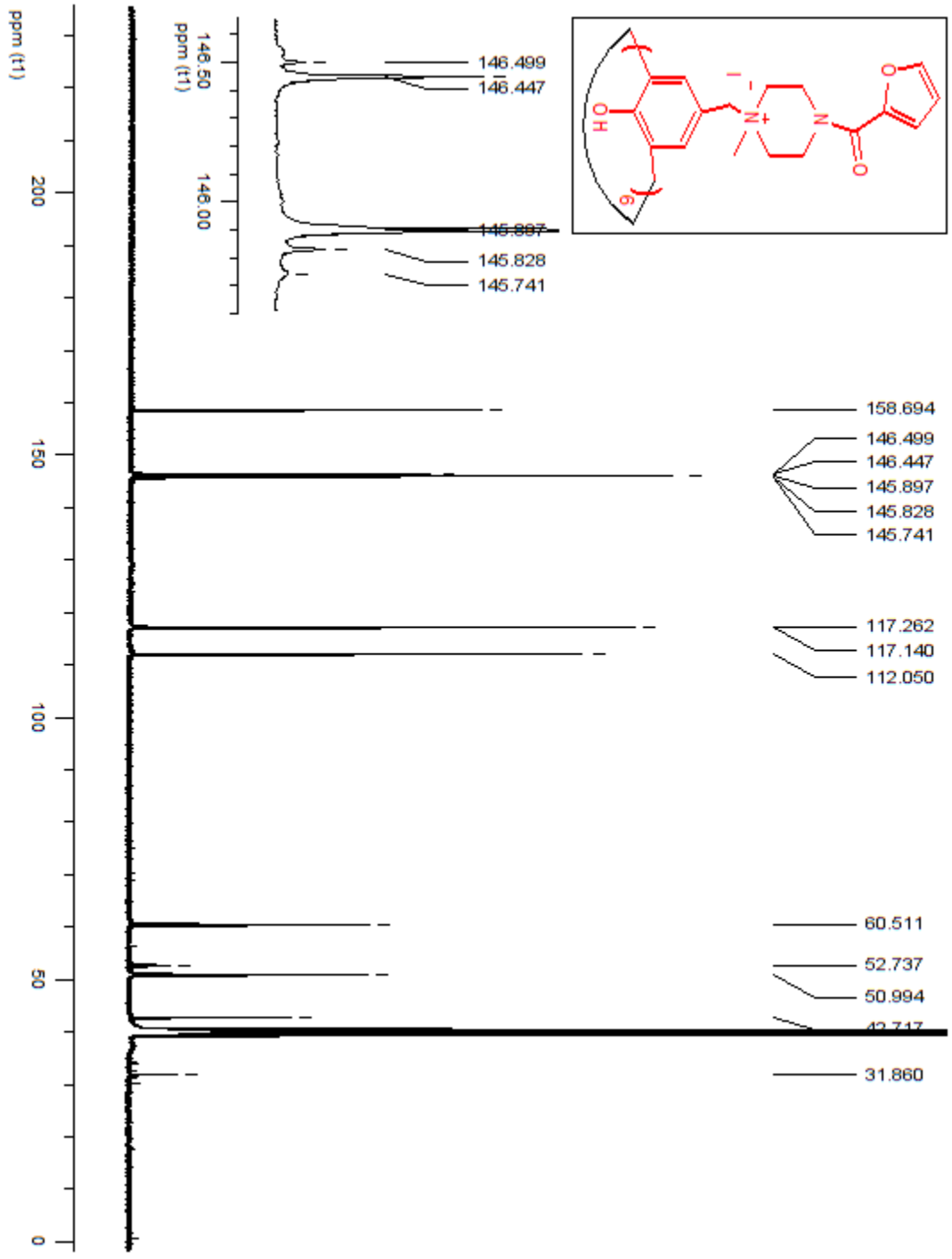
EK-43. 5,11,17,23,29,35-Hekzasülfonato-37,38,39,40,41,42-hekzakis(dodesil-oksi)kaliks[6]aren (**28**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



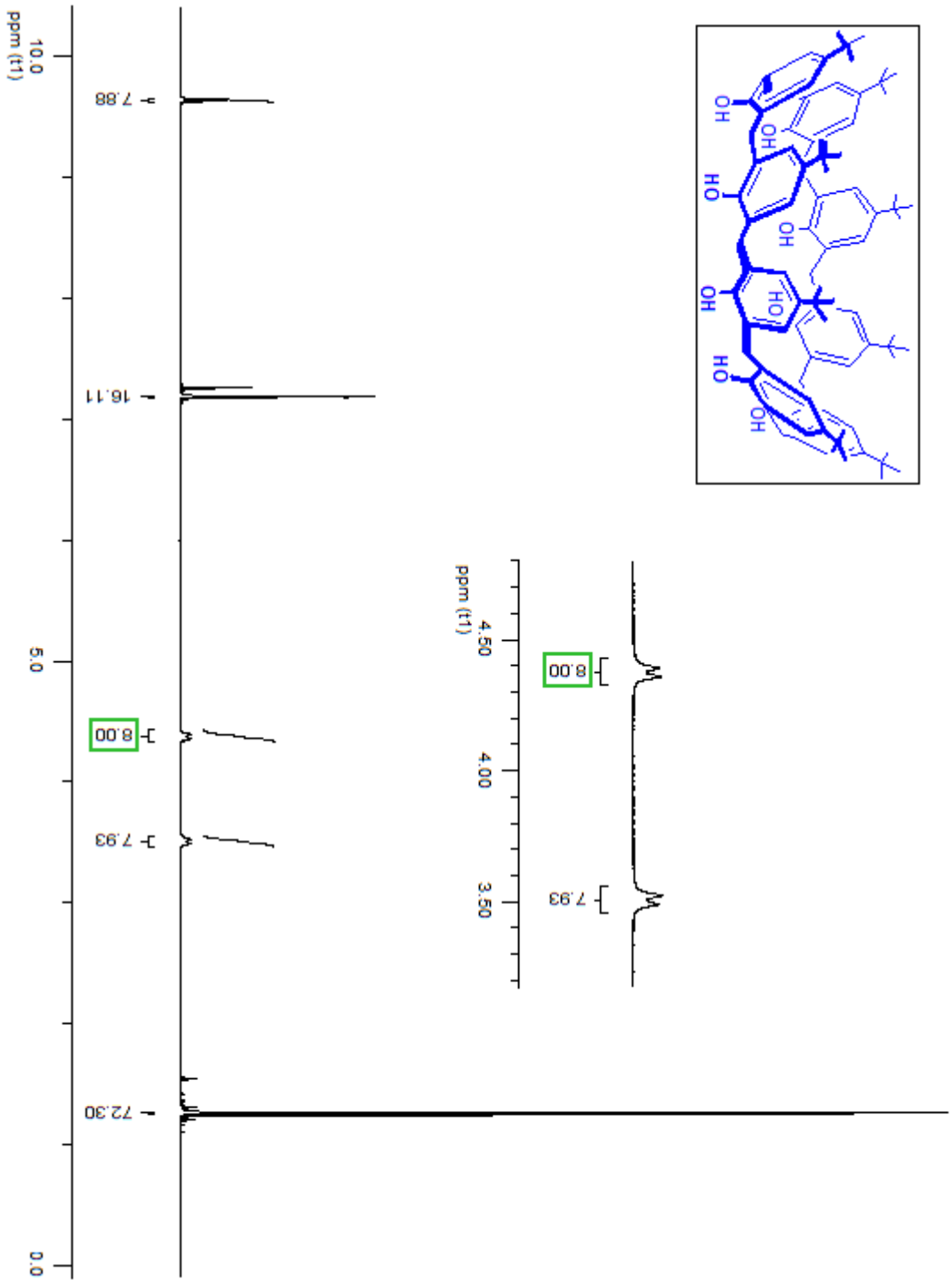
EK-44. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren (**29**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



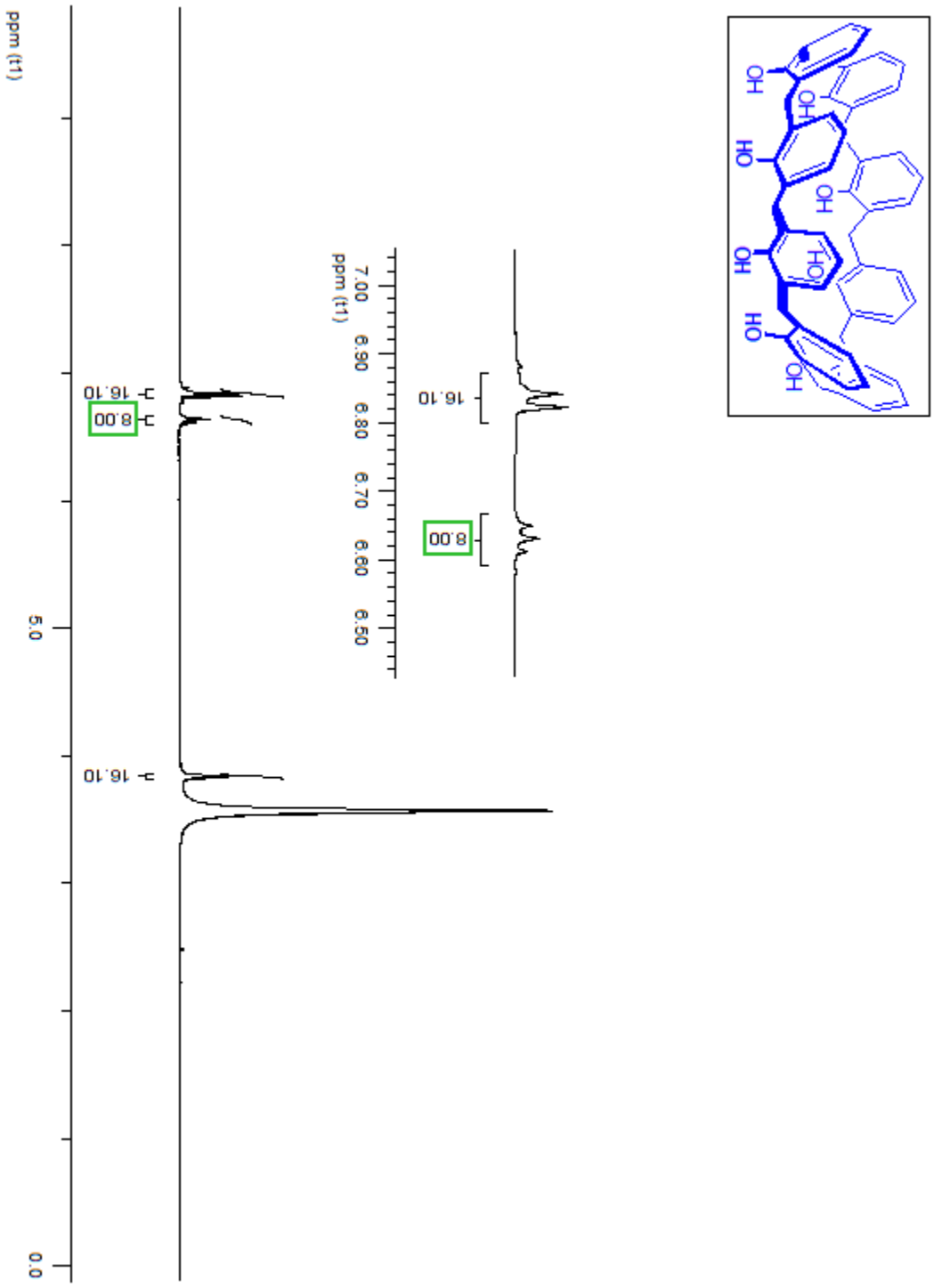
EK-45. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



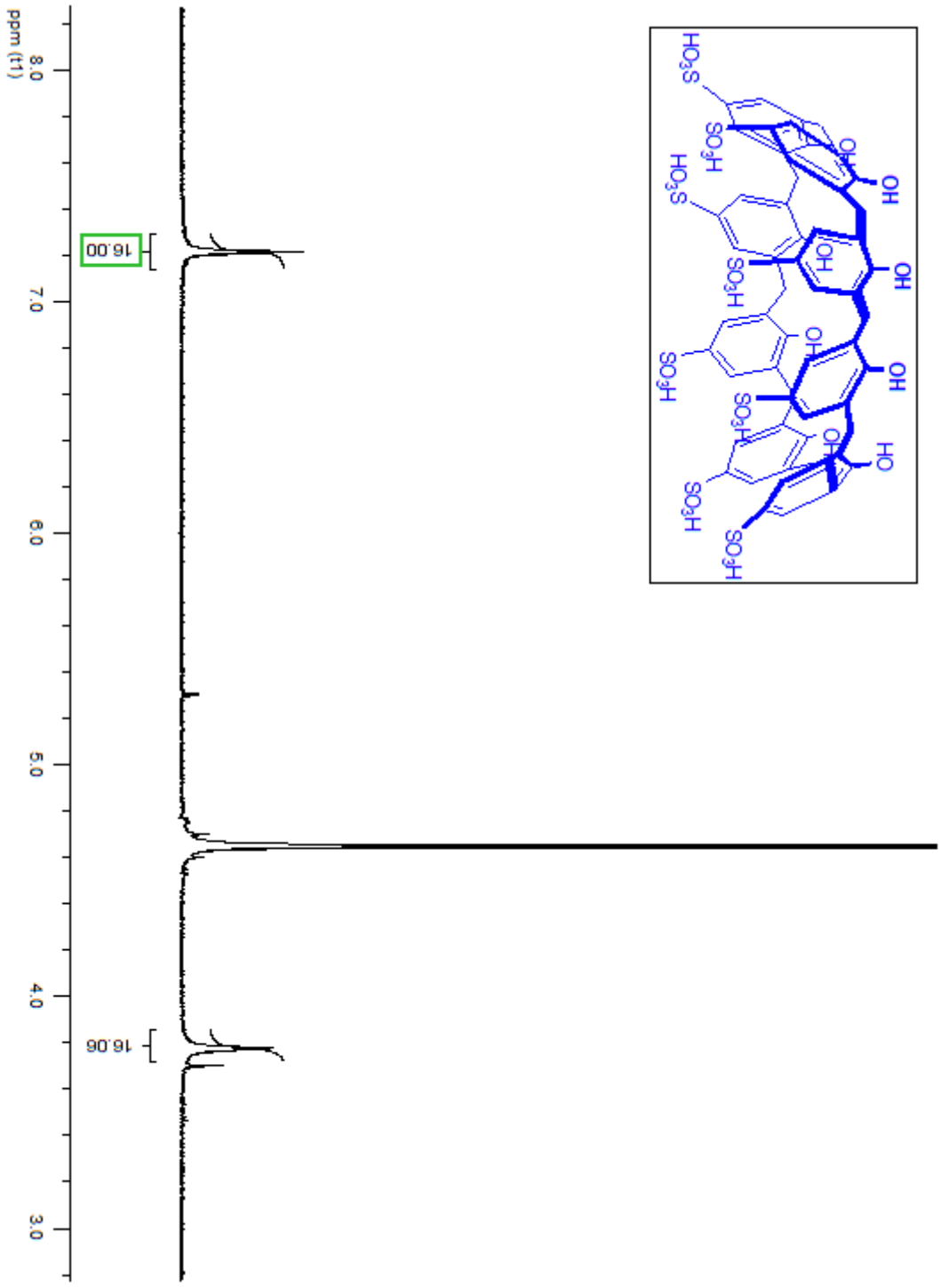
EK-46. 5,11,17,23,29,35-Hekza-[(4-metilpiperazinyum-1-il)(furan-2-il)metanon]metilen-37,38,39,40,41,42-hekza-hidroksi kaliks[6]aren hekza-iyodür (**30**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



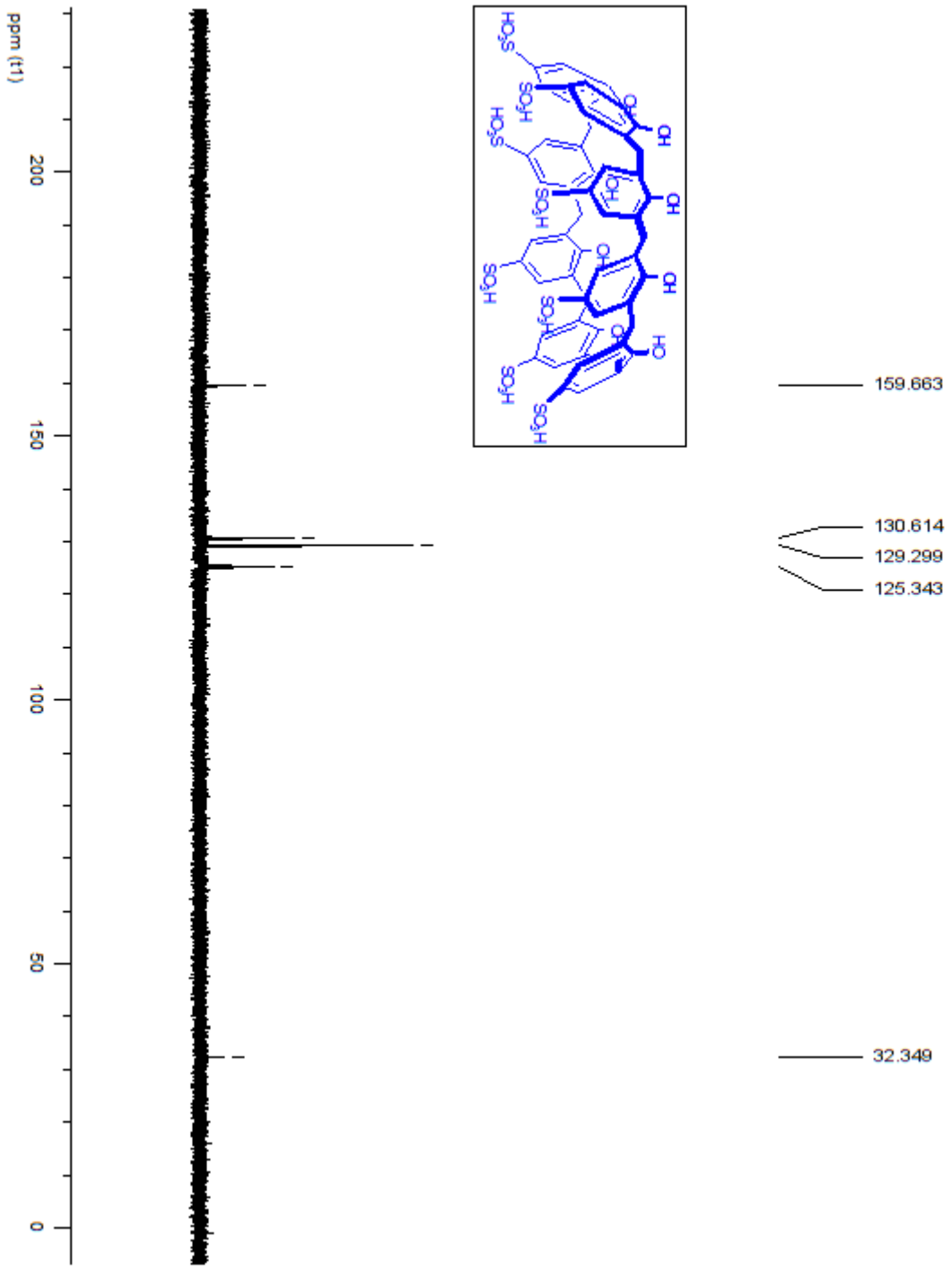
EK-47. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktakis(ter-bütil)-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (**31**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



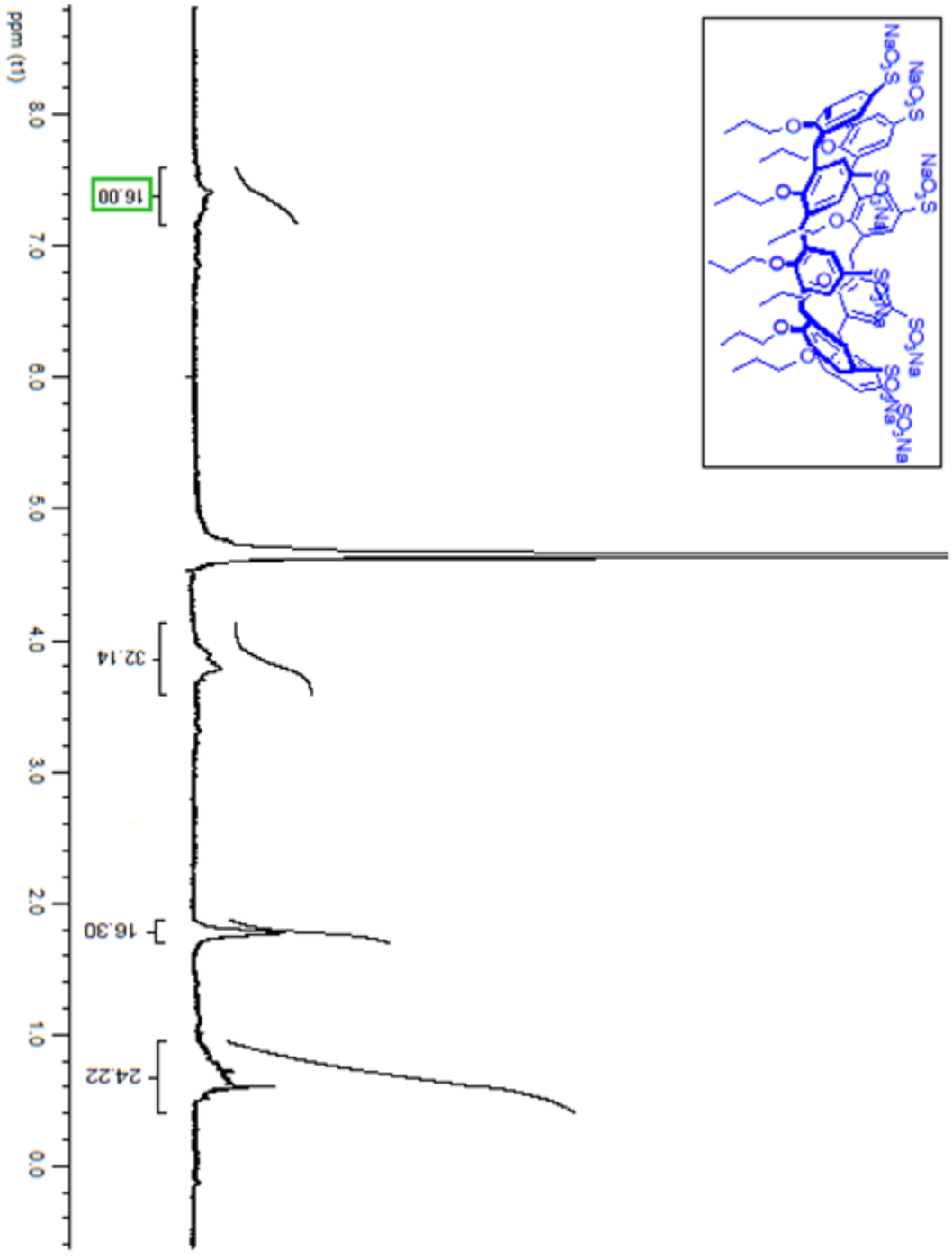
EK-48. 49,50,51,52,53,54,55,56-Oktakis(hidroksi)kaliks[8]aren (**32**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



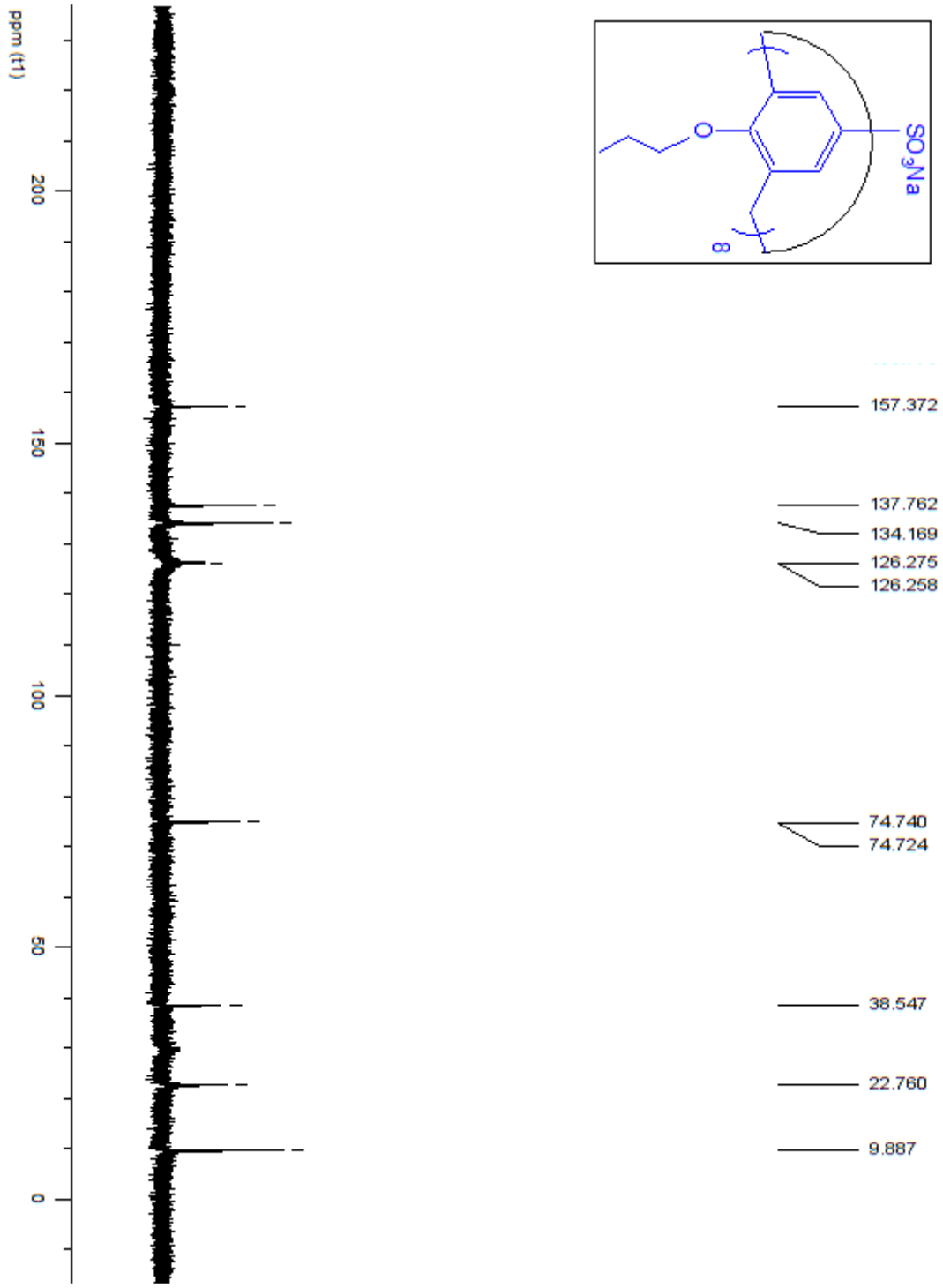
EK-49. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (**33**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



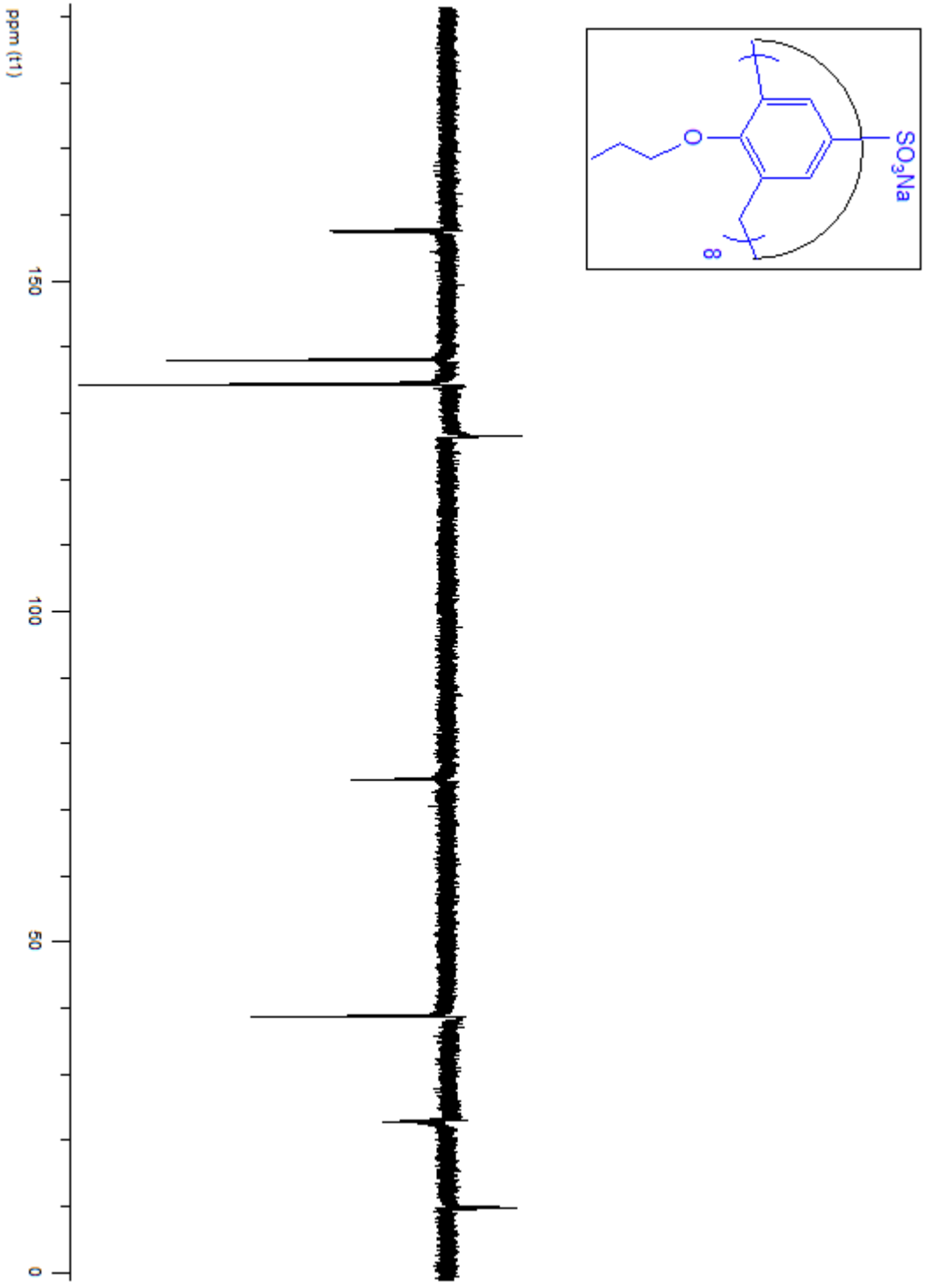
EK-50. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksikaliks[8]aren (**33**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



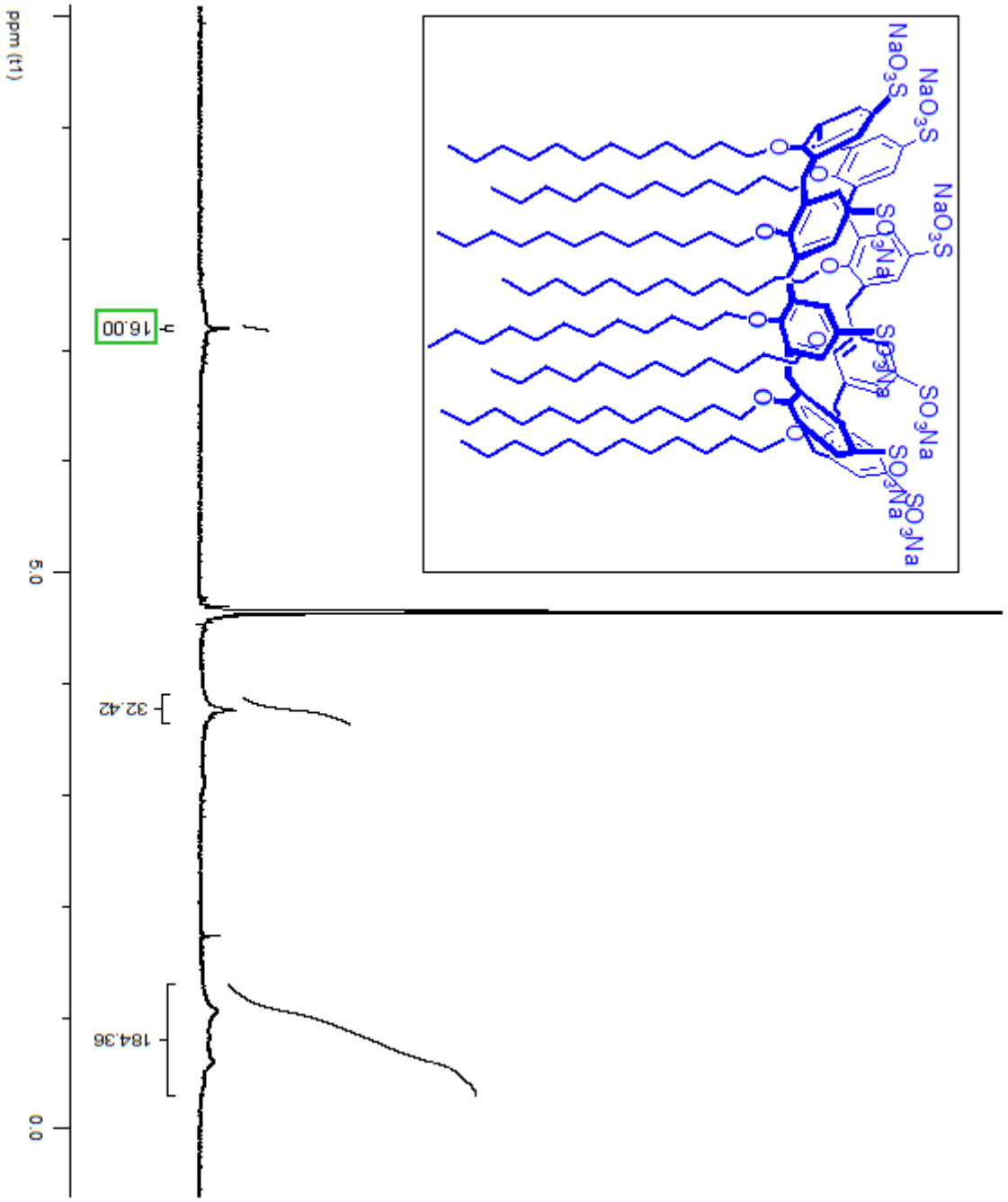
EK-51. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



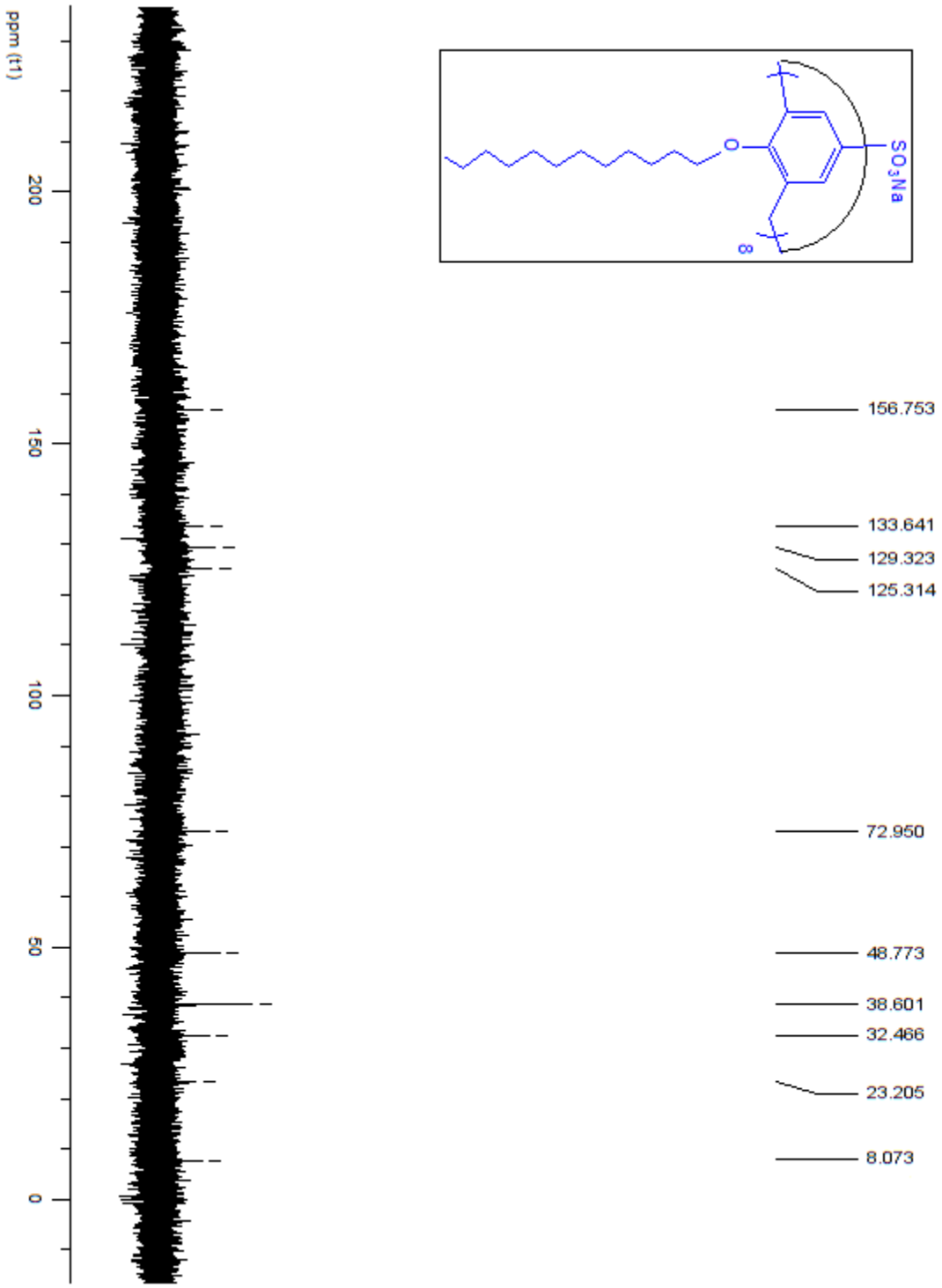
EK-52. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



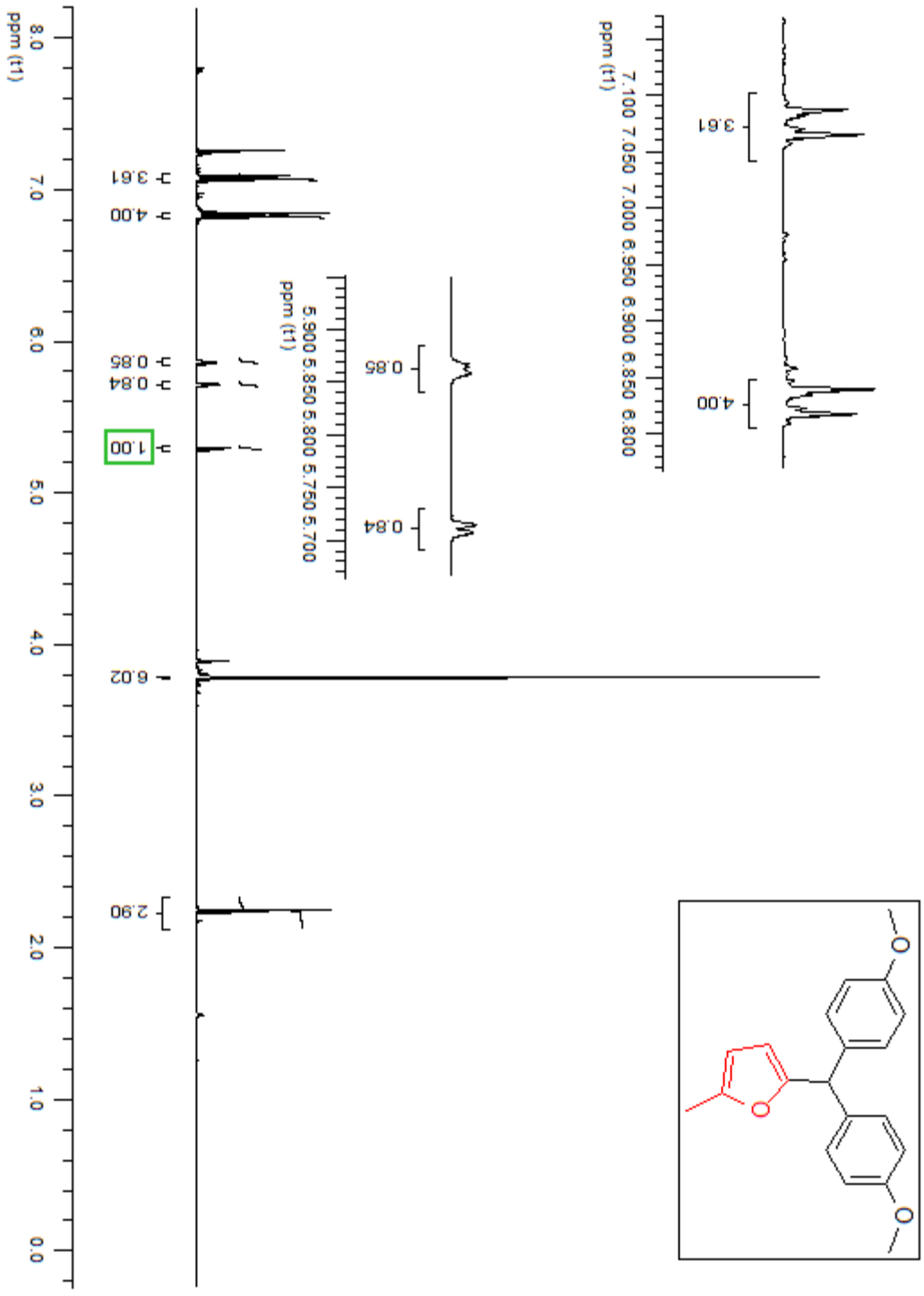
EK-53. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(propil-oksi)kaliks[8]aren (**34**)' in ^{13}C-APT spektrumu



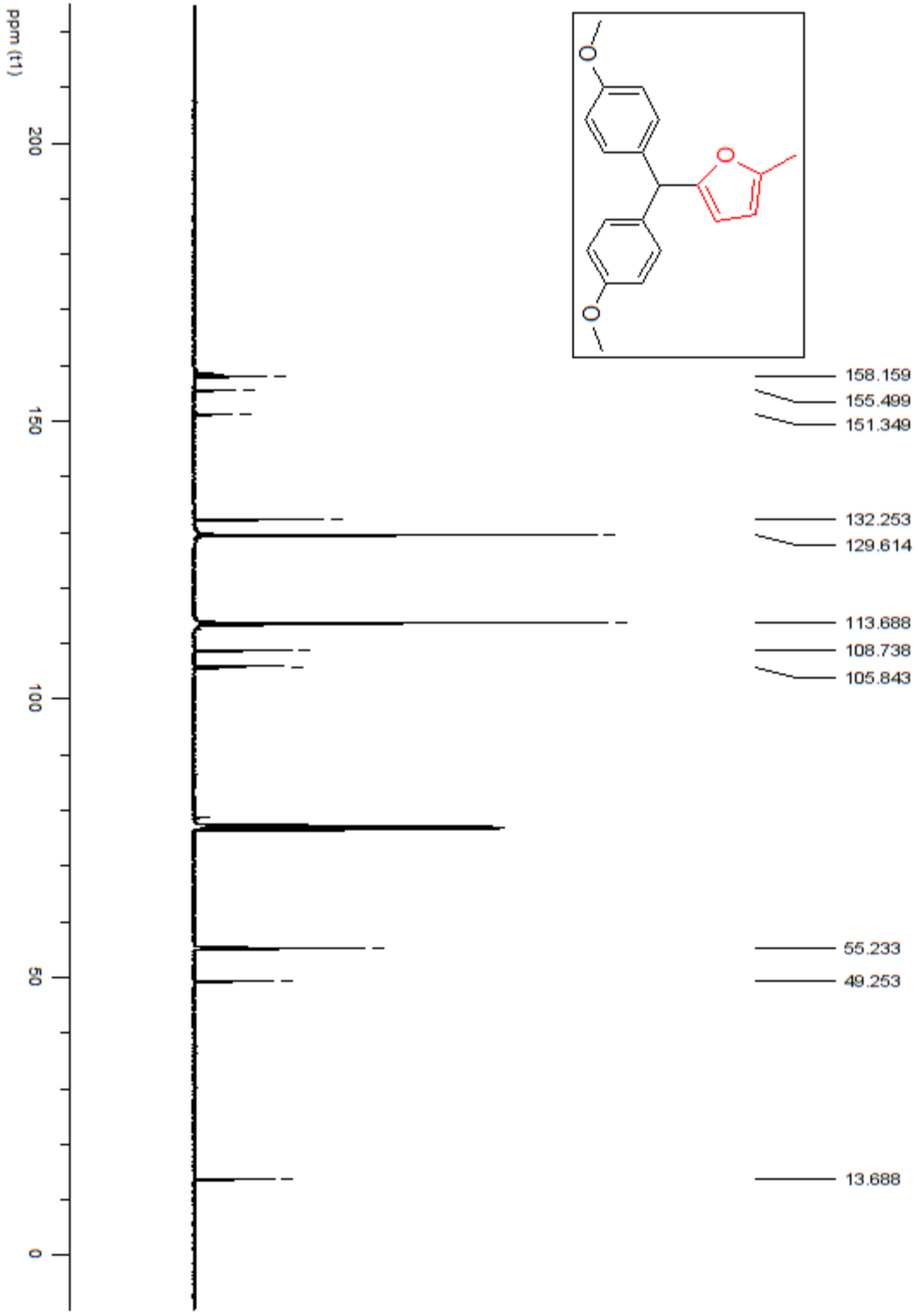
EK-54. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



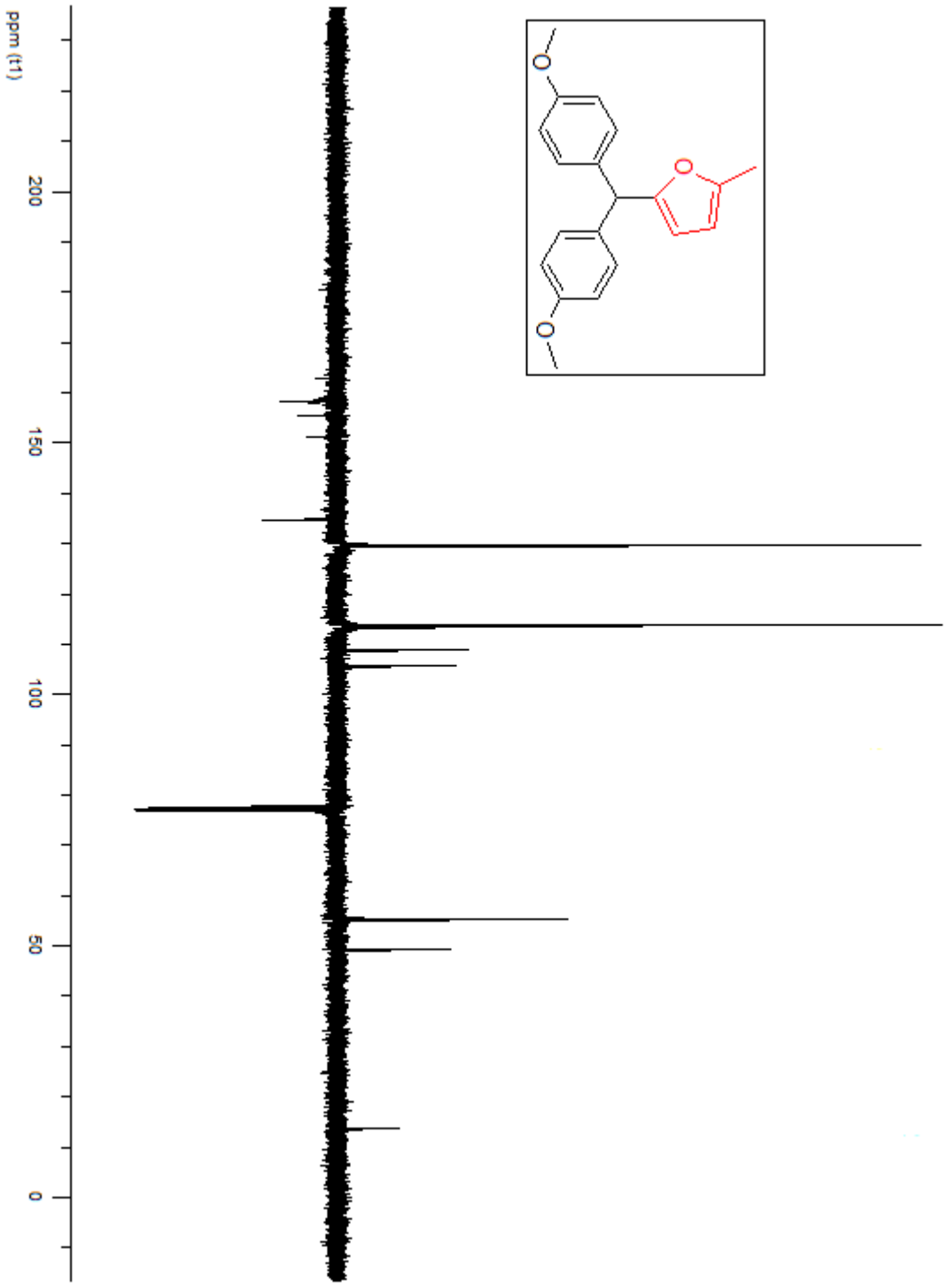
EK-55. 5,11,17,23,29,35,41,47-Oktasülfonato-49,50,51,52,53,54,55,56-oktakis(dodesil-oksi)kaliks[8]aren (**35**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



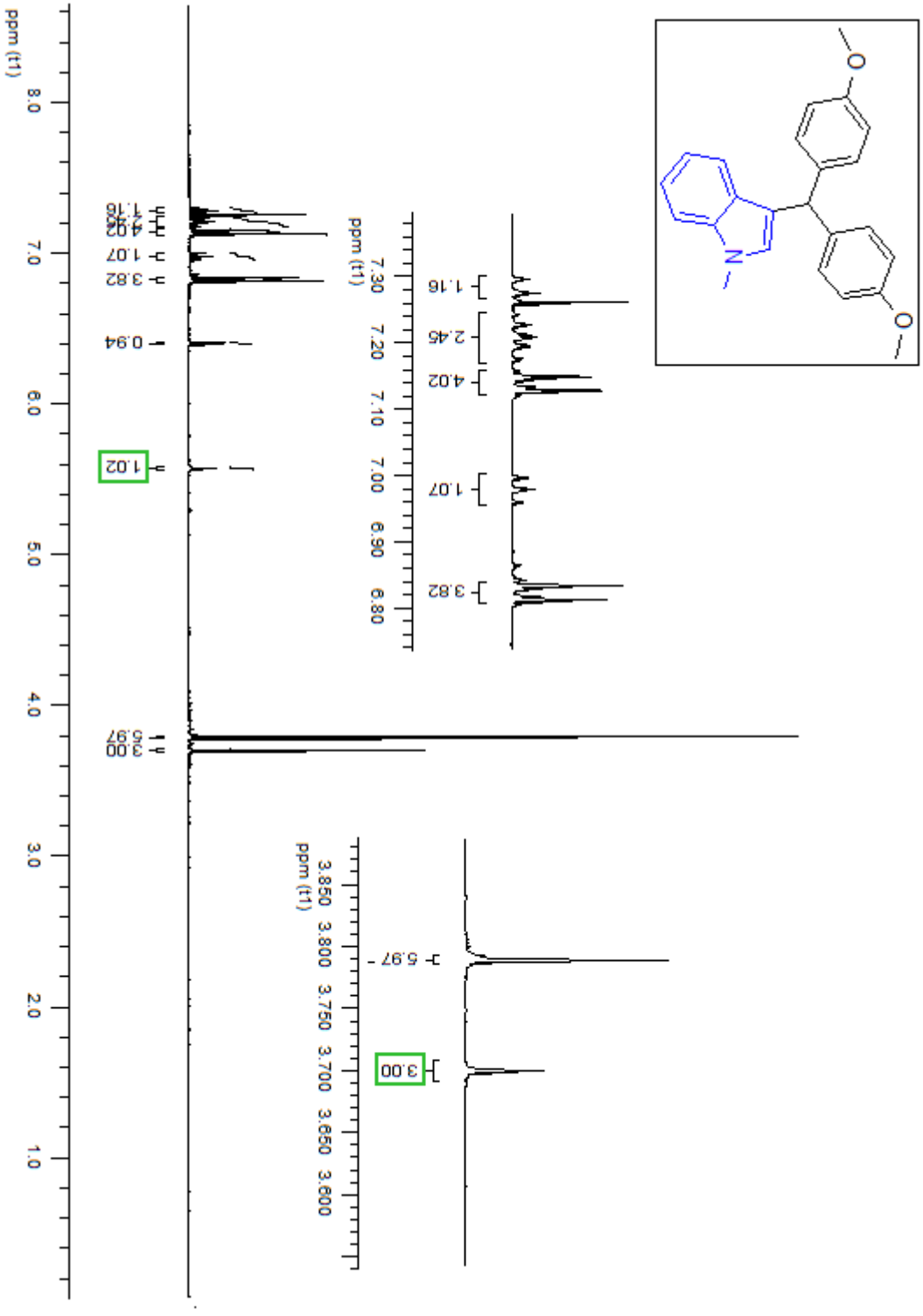
EK-56. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



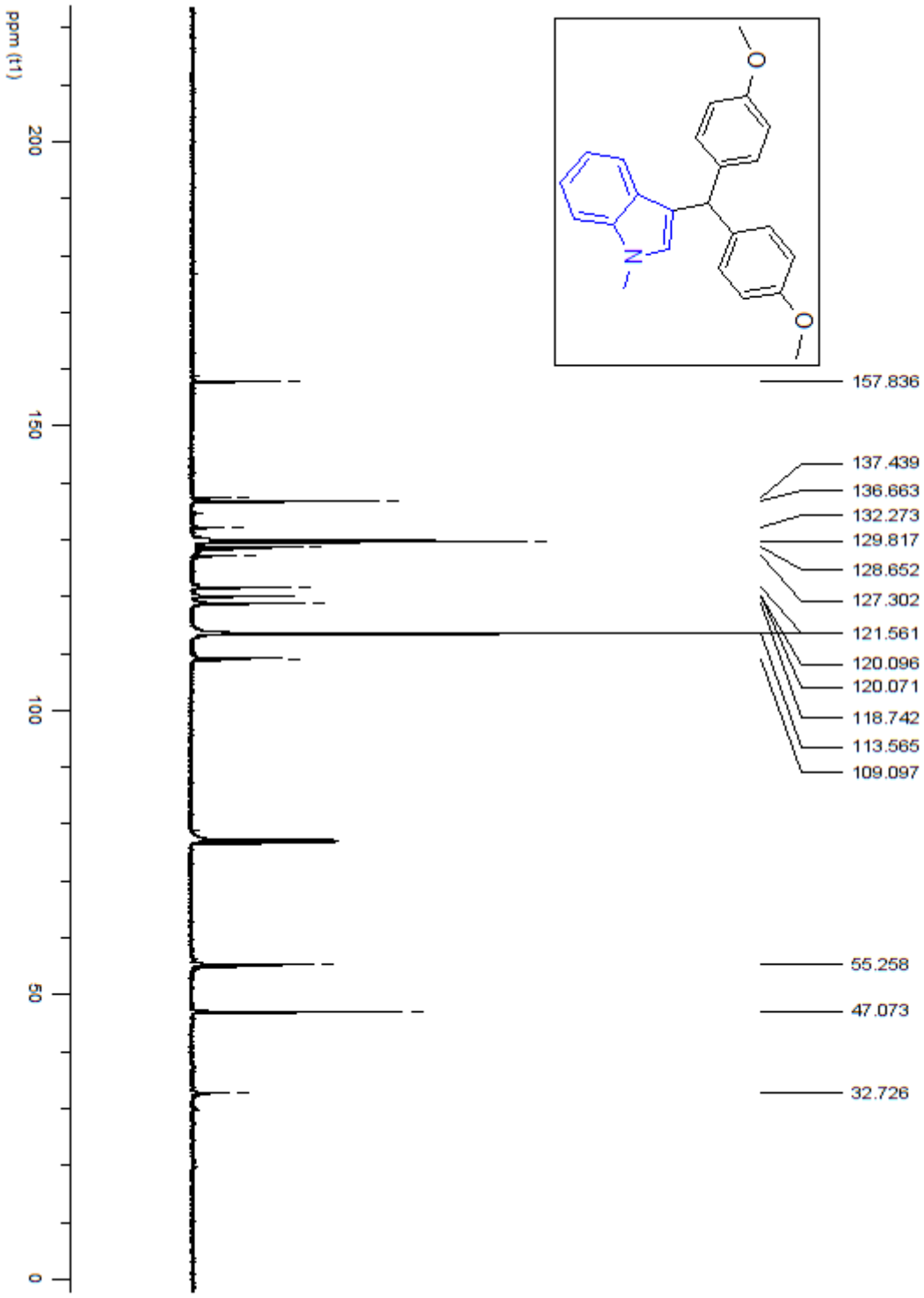
EK-57. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



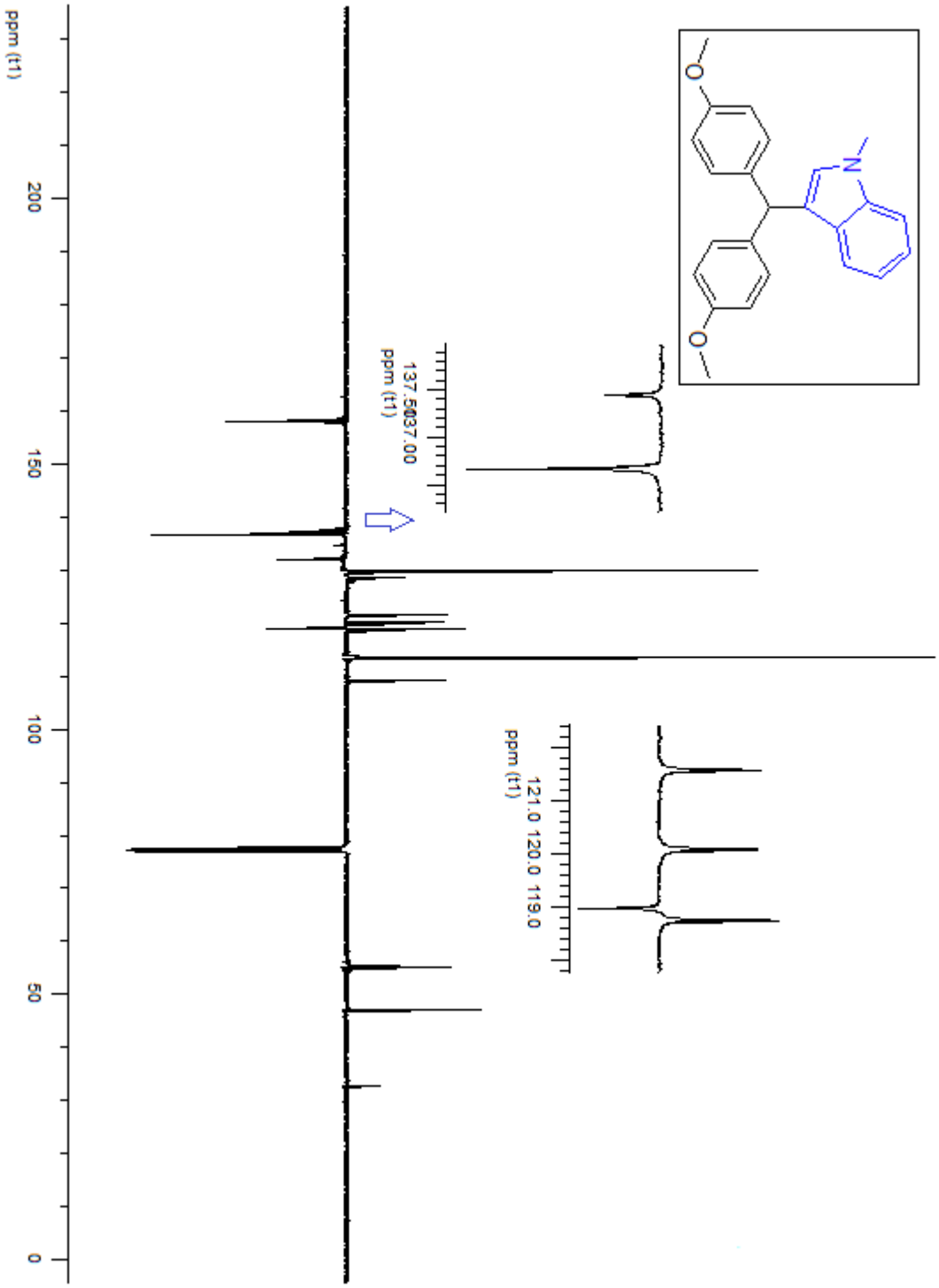
EK-58. 2-[Bis(4-metoksifenil)metil]-5-metilfuran (**46**)' in ^{13}C-APT spektrumu



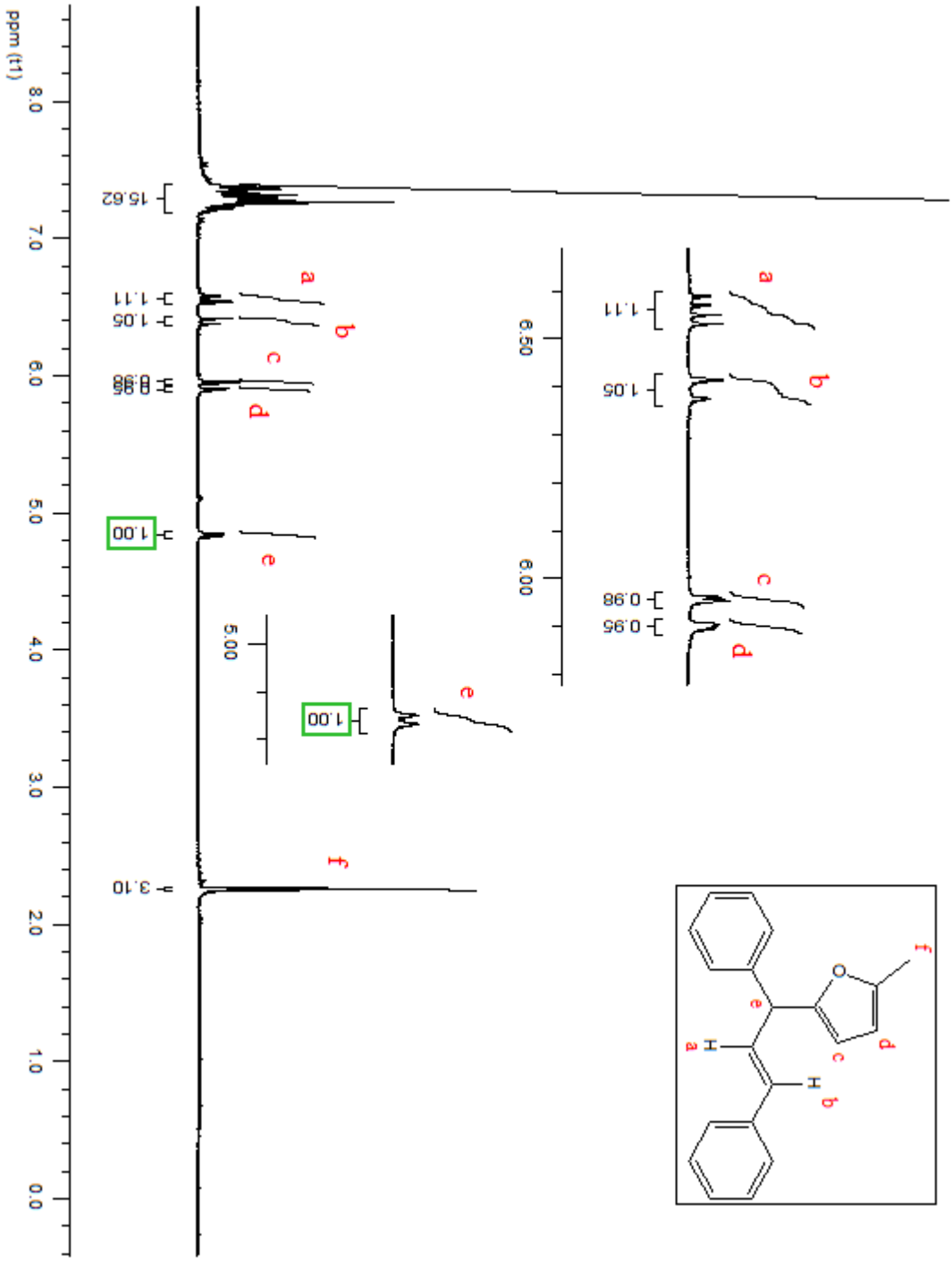
EK-59. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



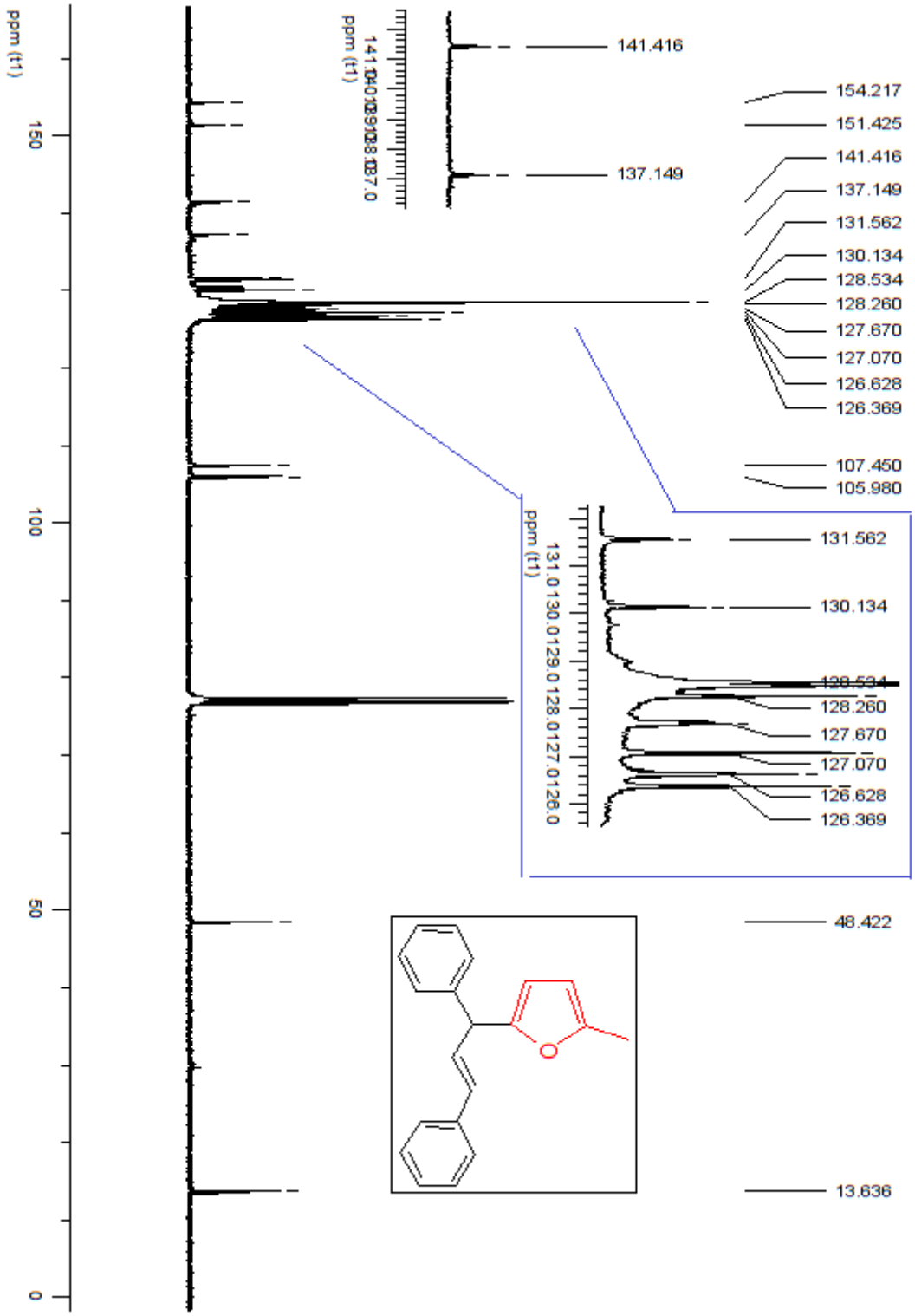
EK-60. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



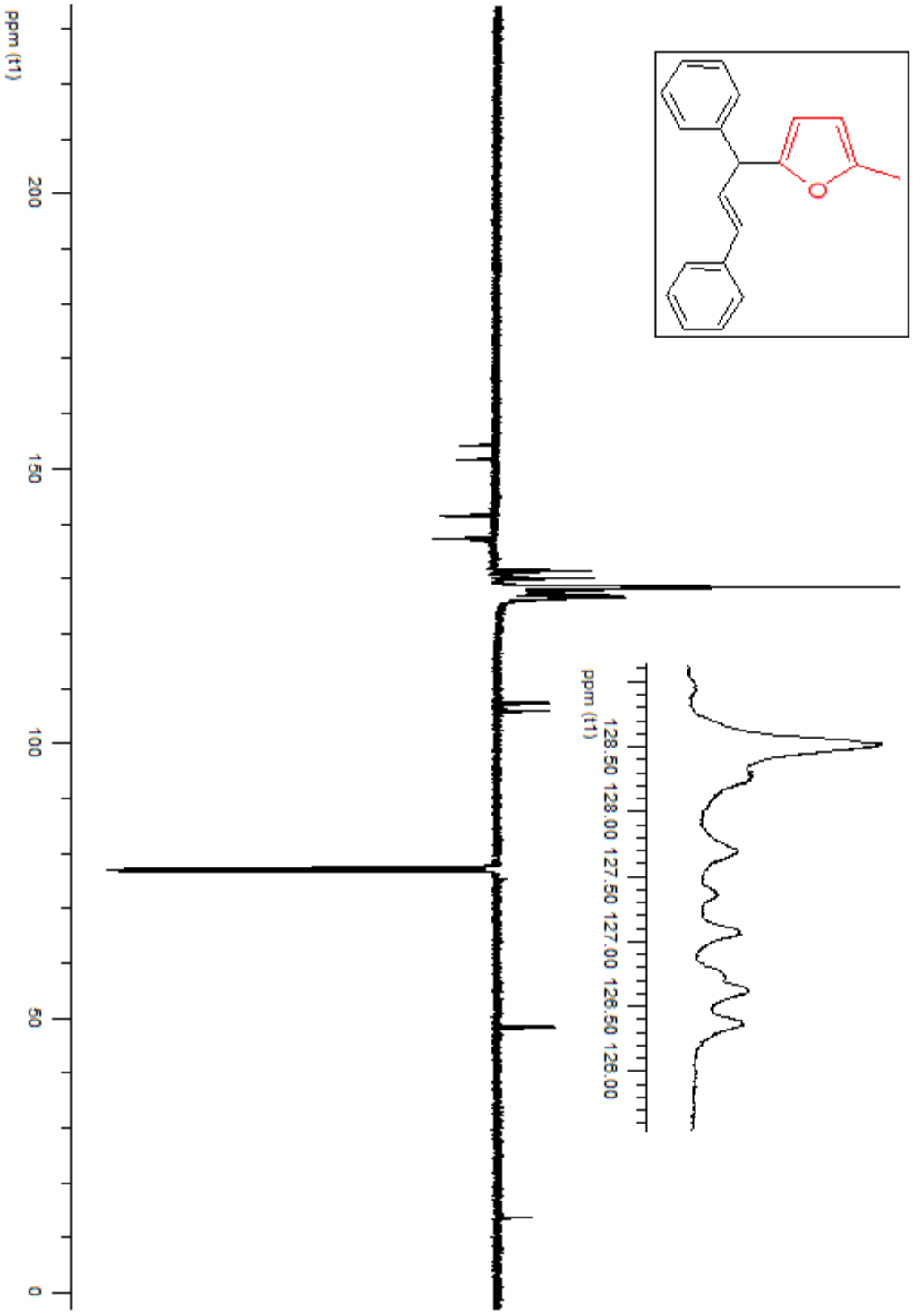
EK-61. 1-Metil-3-(di(4-metoksifenil)metil)-1*H*-indol (**47**)' in ^{13}C-APT spektrumu



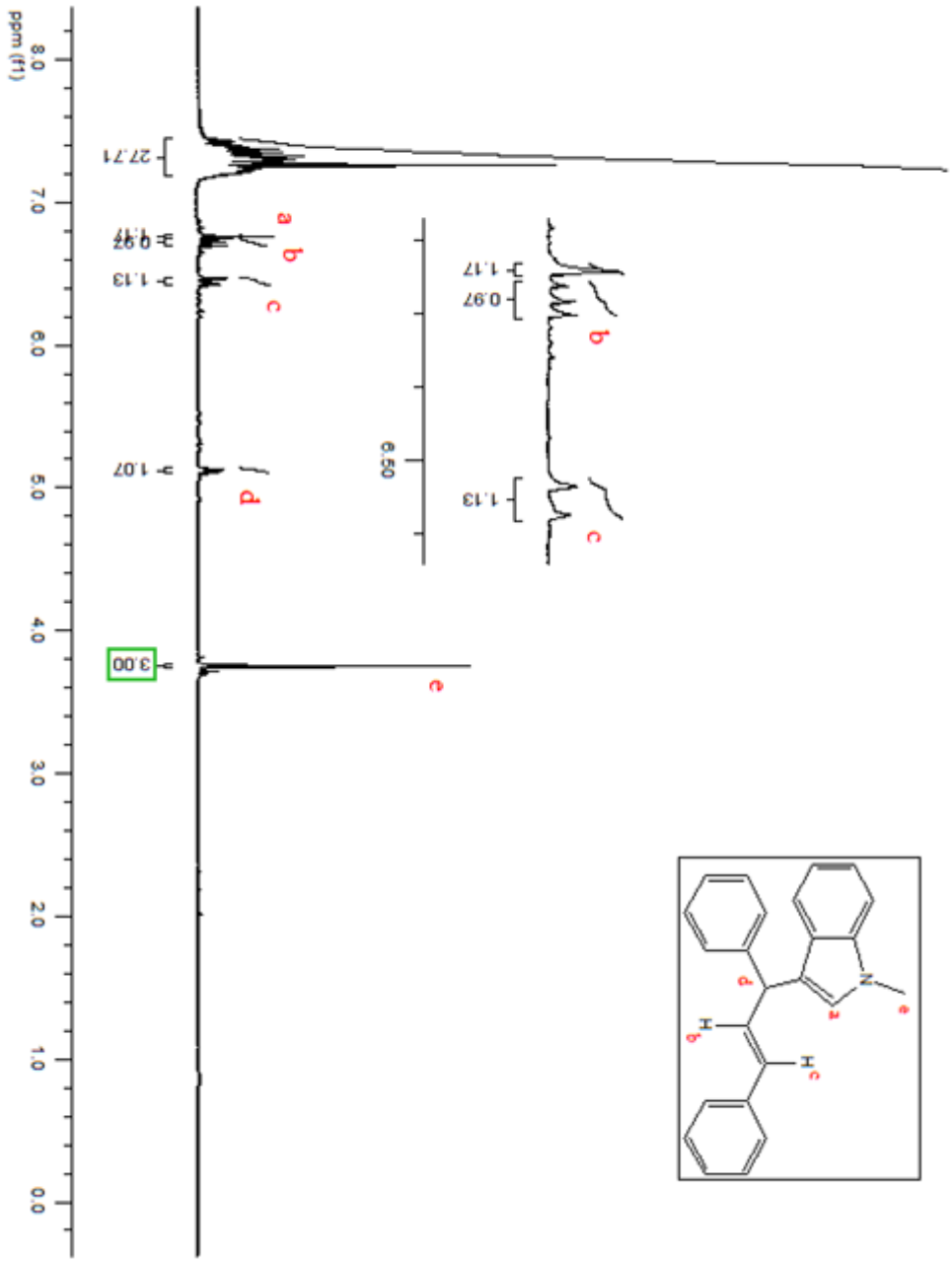
EK-62. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (**48**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



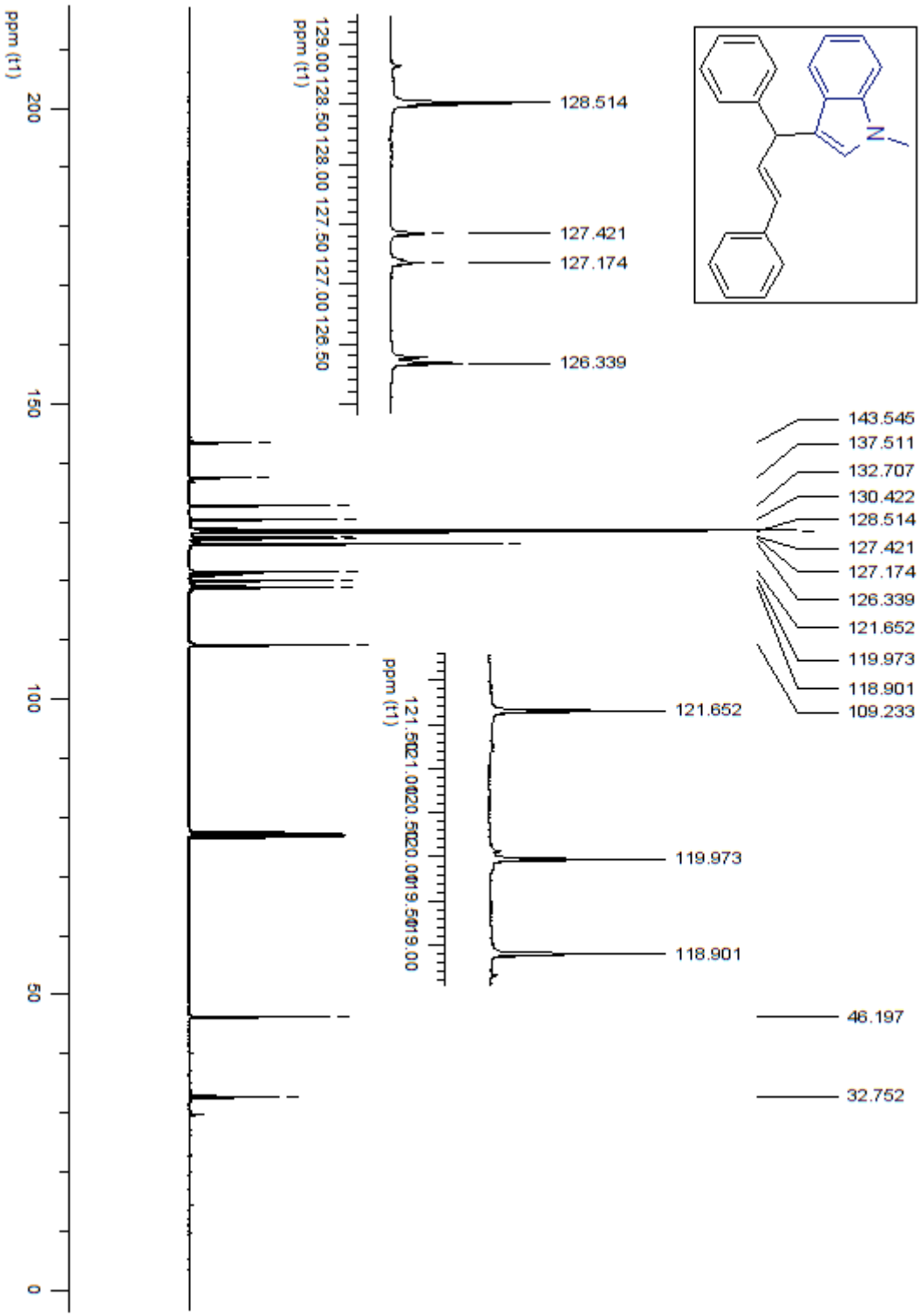
EK-63. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (**48**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



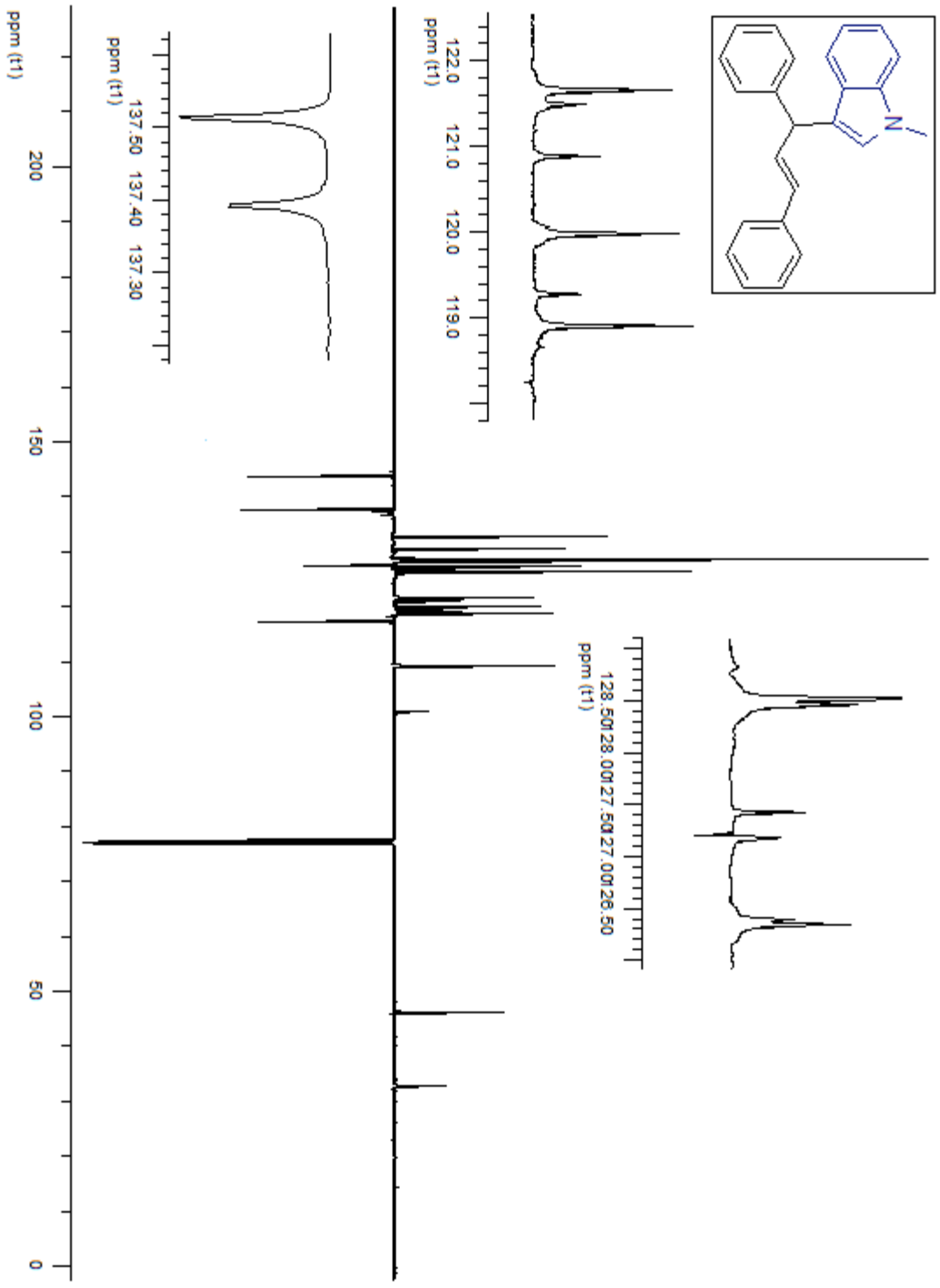
EK-64. (*E*)-2-(1,3-Difenilallil) 5-metilfuran (**48**)' in ^{13}C-APT spektrumu



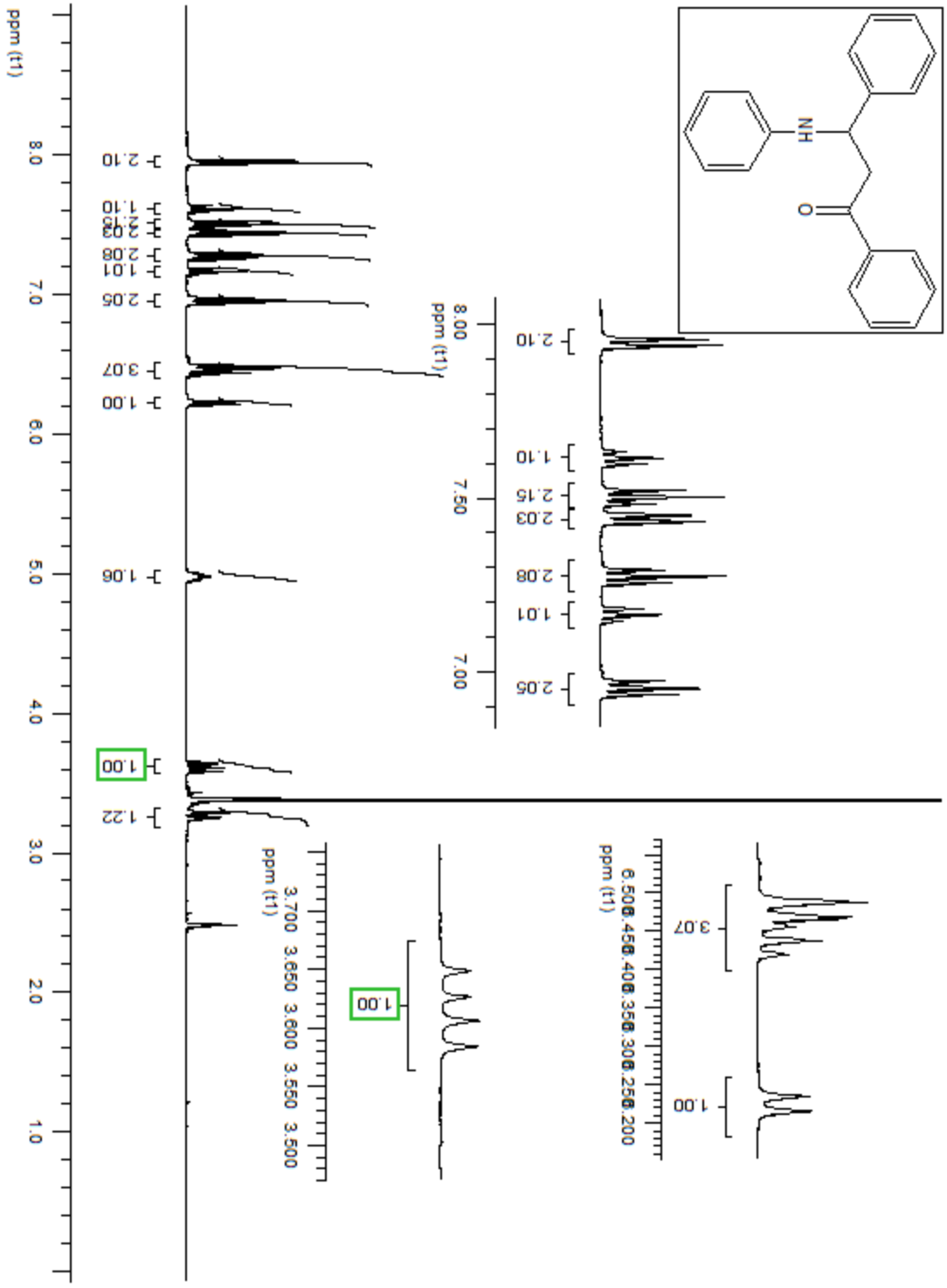
EK-65. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



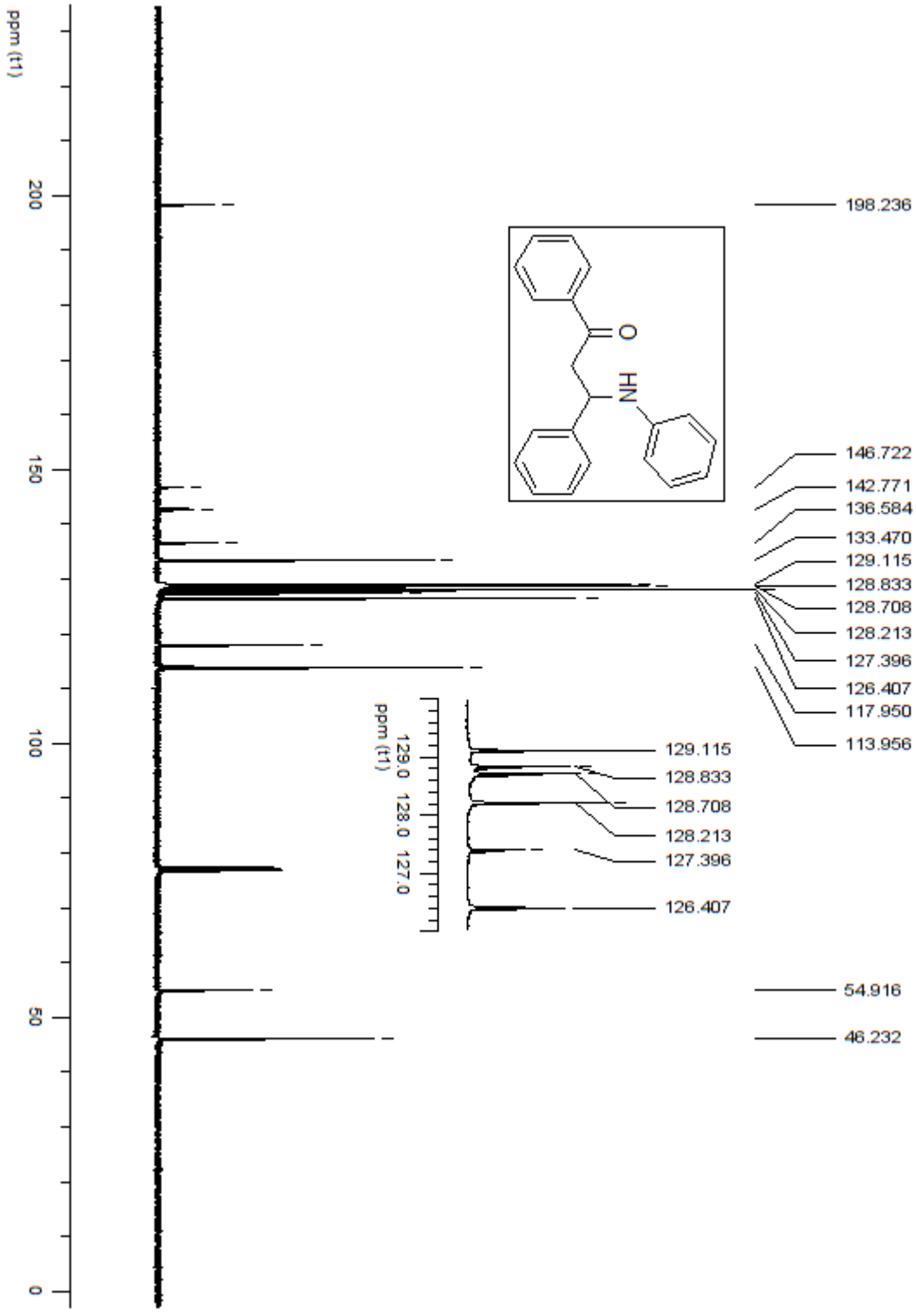
EK-66. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)' in ^{13}C-NMR spektrumu



EK-67. (*E*)-3-(1,3-Difenilallil)-1-metil-1*H*-indol (**49**)' in ^{13}C-APT spektrumu



EK-68. 1,3-Difenil-3-(fenilamin)-1-propanon (**51**)' in ^{1}H-NMR spektrumu



EK-69. 1,3-Difenil-3-(fenilamin)-1-propanon (**51**)' in ^{13}C-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Serkan SAYIN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	IĞDIR, 1984
Telefon	**:**	05438790609
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	saynserkan@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Kazım Karabekir Anadolu Öğrt. Lisesi, Susuz, Kars**	**2001**
Üniversite	:	**Atatürk Üni. Ağrı Eğitim Fak., Fen Bilgisi Öğrt., Ağrı**	**2005**
Yüksek Lisans	:	**Afyon Kocatepe Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Böl., Afyonkarahisar**	**2008**
Doktora	:	**Selçuk Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Böl., Selçuklu, Konya**	**2013**

AKADEMİK ve MESLEKİ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2007-2008 (8 Ay)	Department of Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prag-Çek Cumhuriyeti	Erasmus Bursiyeri
2011-2012 (1 Yıl)	Department of Chemistry, University of Massachusetts Amherst, Amherst-Amerika Birleşik Devletleri	TÜBİTAK 2214-Yurt Dışı Araştırma Burs Programı (Doktora Bursiyeri)

UZMANLIK ALANI

KİMYA (ORGANİK KİMYA, SUPRAMOLEKÜLER KİMYA, NANOPARTİKÜL, KATALİZ)

YABANCI DİLLER

İNGİLİZCE

YAYINLAR

1. **Serkan Sayin**, F. Ozcan, M. Yilmaz. Two novel calixarenes functionalized iron oxide magnetite nanoparticles as a platform for magnetic separation in the liquid-liquid/solid-liquid extraction of oxyanions. *Material Science and Engineering C*, **2013**, *33*, 2433-2439.

2. **Serkan Sayin**, I.H. Gubbuk, M. Yilmaz. Preparation of calix[4]arene based sporopollenin and examination of its dichromate sorption ability. *J. Incl. Phenom.* **2013**, *75*, 111-118.

3. M. Arslan, **Serkan Sayin**, M. Yilmaz. Removal of carcinogenic azo dyes from water by new cyclodextrin-immobilized iron oxide magnetic nanoparticles. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1527.

4. E. Ozyilmaz, **Serkan Sayin**. Preparation of new calix[4]arene-immobilized biopolymers for enhancing catalytic properties of candida rugosa lipase by sol-gel encapsulation. *Appl. Biochem. Biotechnol*., **2013**, *170*, 1871-1884.

5. M. Arslan, **Serkan Sayin**, M. Yilmaz. Enantioselective sorption of some chiral carboxylic acids by various cyclodextrin-grafted iron oxide magnetic nanoparticles. *Tetrahedron Asymm*., **2013**, *24*, 982-989.

6. E. Ozyilmaz, **Serkan Sayin**. A magnetically separable biocatalyst for resolution of racemic naproxen methyl ester. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* **2013**, In Press.

7. E. Ozyilmaz, **Serkan Sayin**, M. Arslan, M. Yilmaz. Improving catalytic hydrolysis reaction efficiency of sol-gel-encapsulated candida rugosa lipase with magnetic β-cyclodextrin nanoparticles. *Colloid Surf. B Biointerfaces*, **2013**, Accepted.

8. H.B. Yildiz, D.O. Demirkol, **Serkan Sayin**, M. Yilmaz, O. Koysuren, M. Kamaci. New amperometric cholesterol biosensors using poly(ethyleneoxide) conducting polymers. *J. Macromol. Sci. A*, **2013**, *50*, 1075-1084.

9. M. Kurt, M. Karabacak, S.Okur, **Serkan Sayin**, M. Yilmaz, N. Sundaraganesan. Synthesis, FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman and NMR spectroscopic study of a host molecule which potential applications in sensor devices. *Spectrochim Acta A*, **2012**, *94*, 126-133.

10. O. Mermer, S. Okur, F. Sumer, C. Ozbek, **Serkan Sayin**, M. Yilmaz. Gas sensing properties of carbon nanotubes modified with calixarene molecules measured by QCM techniques. *Acta Physica Polonica A*, **2012**, *121*, 240-242.

11. **Serkan Sayin**, M. Yilmaz. Preparation and uranyl ion extraction studies of calix[4]arene-based magnetite nanoparticles. *Desalination*, **2011**, *276*, 328-335.

12. **Serkan Sayin**, M. Yilmaz, M. Tavasli. Syntheses of two diamine substituted 1,3-distal calix[4]arene-based magnetite nanoparticles for extraction of dichromate, arsenate and uranyl ions. *Tetrahedron,* **2011**, *67*, 3743-3753.

13. **Serkan Sayin**, M. Yilmaz. Synthesis of A New Calixarene Derivative and Its Immobilization Onto Magnetic Nanoparticles Surface for Excellent Extractants Towards Cr(VI) and As(V) As Well As U(VI). *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, *56*, 2020-2029.

14. **Serkan Sayin**, G. U. Akkus, R. Cibulka, I. Stibor, M. Yilmaz. .Synthesis of Flavin-Calix[4]arene conjugate derivatives. *Helv. Chim. Acta.* **2011**, *94*, 481-486.

15. **Serkan Sayin**, F. Ozcan, M. Yilmaz. Preparation and application of calix[4]arene derivatives bearing pyridinium units-grafted magnetite nanoparticles for removal of dichromate and arsenate anions. *J. Macromol. Sci. A*, **2011**, *48*, 365-372.

16. **Serkan Sayin**, E. Yilmaz, M. Yilmaz. Immobilization of *Candida rugosa* Lipase on *N*-methylglucamin-based Magnetic Calix[4]arene Nanoparticles and Evaluation Its Enantioselective Hydrolysis Activity Towards Rasemic Naproxen Methyl Ester. *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 4021-4024.

17. **Serkan Sayin**, F. Ozcan, M. Yilmaz. Synthesis of calix[4]arene bearing pyridinium units supported silica gel for sorption of arsenate and dichromate anions. *Desalination*, **2010**, *262*, 99-105.

18. **Serkan Sayin**, F. Ozcan, S. Memon, M. Yilmaz. Synthesis and oxoanions (dichromate/arsenate) sorption study of N-methylglucamine derivative of

calix[4]arene immobilized onto poly[(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde *J. Incl. Phenom. Macro.* **2010**, *67*, 385-391.

19. **Serkan Sayin**, F. Ozcan, M. Yilmaz, A. Tor, S. Memon, Y. Cengeloglu. Synthesis of calix[4]arene-grafted magnetite nanoparticles and evaluation of their arsenate as well as dichromate removal efficiency. *Clean-Soil Air Water*, **2010**, *38*, 639-648.

20. **Serkan Sayin**, F. Ozcan, M. Yilmaz. Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178*, 312-319.
21. R. Cibulka, L. Baxová, H. Dvořáková, F. Hampl, P. Ménová, V. Mojr, B. Plancq, **Serkan Sayin**. Catalytic effect of alloxazinium and isoalloxazinium salts on oxidation of sulfides with hydrogen peroxide in micellar media. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, *74* (6) 973-993.

KİTAPLAR

1. M. Yilmaz, **Serkan Sayin**. "Organic Based Magnetic Nanoparticles-Polymers and Various Calixarene Based Magnetic Nanoparticles". In: B. Acklin, E. Lautens (Eds), "Magnetic Nanoparticles: Properties, Synthesis and Applications". Nova Science Publishers, **2012**, pp. 95-134.