

**AMİNOKALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİ VE BİSFENOL-A BİLEŞİĞİ
İLE YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Mukaddes M. CAN TUNÇ

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

**Temmuz, 2006
DENİZLİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Mukaddes M. CAN TUNÇ tarafından Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ yönetiminde hazırlanan “**Aminokaliks[4]Aren Bileşikleri Ve Bisfenol-A Bileşiği İle Yeni Bileşiklerin Sentezi Ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof.Dr./Halil ÇETİŞLİ

Jüri Başkanı



Yrd.Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ

Jüri Üyesi (Danışman)



Prof.Dr. Mustafa ÇENGİZ

Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Mehmet Ali SARIGÖL
Müdür

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ 'ün danışmanlığında hazırlanarak Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda PAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından BAP 2005FBE019 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendirip ve yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Yrd.Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca sentez çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm ve laboratuvar tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam sayın Yrd.Doç.Dr. İzzet ŞENER 'e göstermiş olduğu ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı sayın hocam Prof.Dr. Halil ÇETİŞLİ 'ye ve Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana destek veren değerli arkadaşım Arş.Gör. Özlem ÖZEN ve Uzm. Aykut DEMİRÇALI başta olmak üzere diğer Kimya Bölümü araştırma görevlisi arkadaşlarım ile yüksek lisans ve doktora öğrencilerine teşekkür ederim.

Tezin yazım kurallarına uygunluğunun incelenmesinde emek ve zaman ayıran, yapıcı eleştirilerinden dolayı Enstitü Müdür Yardımcısı sayın Prof.Dr. Aydın YAPAR 'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana her zaman destek olan ve sabır gösteren eşim Turgay TUNÇ ile maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kuralara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza : 
Öğrenci Adı Soyadı : Mukaddes M. CAN TUNÇ

ÖZET

Aminokaliks[4]aren Bileşikleri ve Bisfenol-A Bileşiği İle Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi

TUNÇ CAN, Mukaddes M.
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD
Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

Temmuz 2006, 64 Sayfa

Bu çalışma, amino azokaliks[4]aren ve oligomerik yapıya sahip azokaliks[4]aren bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerin bazı özelliklerinin incelenmesini içermektedir.

Sentez çalışmalarında, literatürde belirtilen yöntemlere göre 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren (**A1**) sentezlendi. Bu bileşik, DMF-MeOH karışımının çözücü olarak kullanıldığı ortamda NaNO₂ ve asetik asit beraberinde Bisfenol-A ile kenetlendi(**A2**). Daha sonra, 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren (**B1**) bileşiği, **A1** bileşiği ile aynı şartlarda, etkileştirilerek elde edildi. Sentezlenen bu bileşiğin (**B**) nitro grupları H₂NNH₂.H₂O – Raney-Ni ile DMF ortamında etkileştirilerek indirgendikten sonra elde edilen **B1** no 'lu bileşik, Bisfenol-A ile reaksiyona sokularak oligomerik yapıdaki bileşik **B2** elde edildi.

Sentezlenen makrosiklik bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (UV, FT – IR ve ¹H – NMR), element analizi ve termal davranışları ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, Azokaliks[4]aren, Bisfenol-A, Polimer kaliksaren, Spektral Özellikler (UV, FT-IR, ¹H-NMR), Termal Özellikler

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ
Prof. Dr. Mustafa CENGİZ
Yard. Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

ABSTRACT**The Synthesis of New Compounds With Aminocalix[4]arene and Bisphenol-A Compounds and Investigation of Some Their Properties**

TUNÇ CAN, Mukaddes M.
M. Sc. Thesis in Chemistry
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

July 2006, 64 Pages

This study comprises synthesis and investigation of some properties of these compounds containing amino azocalix[4]arenes and azocalix[4]arene compounds having oligomeric structures.

In the synthetic work, the synthesis of 25,26,27-tribenzoyloxy-28-hydroxy-5-(4-aminophenylazo)calix[4]arene (**A1**), and its conversion to its Bisphenol-A derivative (**A2**), by the diazo-coupling with Bisphenol-A in DMF-MeOH in the presence of NaNO₂ and acetic acid was made according to the literature methods. After that 25,27-diacetoniloxo-26,28-dihydroxy-5,17-(4-aminophenylazo)calix[4]arene (**B1**) was obtained by the treatment of the same condition with compound **A1**. After the reduction of nitro groups of this synthesized compound **B** with H₂NNH₂.H₂O / Raney-Ni in DMF, compound **B1** was obtained, which was sequentially reacted with Bisphenol-A to obtain compound **B2** with an oligomeric structure.

The molecular structures of the synthesized compounds were characterized by spectroscopic techniques (UV, FT-IR and ¹H-NMR), elemental analysis and thermal behaviours measurements.

Keywords: Calixarene, Azocalix[4]arene, Bisphenol-A, Polymer calixarene, Spectral Properties (UV, FT-IR, ¹H-NMR), Thermal Properties

Prof. Dr. Halil ÇETİŞLİ
Prof. Dr. Mustafa CENGİZ
Asst. Prof. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Yüksek Lisans Tez Onay Formu.....	ii
Teşekkür.....	iii
Bilimsel Etik Sayfası.....	iv
Özet	v
Abstract	vi
İçindekiler.....	vii
Şekiller Dizini	x
Tablolar Dizini	xiii
Simgeler Ve Kısaltmalar	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KALİKSARENLERİN SENTEZİ VE FONKSİYONLANDIRILMASI.....	8
2.1. Çok Basamaklı Sentezi.....	8
2.2. Tek Basamaklı Sentezi.....	10
2.3. Kaliksarenlerin Oluşumuna Etkiyen Faktörler.....	11
2.3.1. Çözücü etkisi.....	11
2.3.2. Baz etkisi.....	11
2.3.3. Sıcaklık etkisi.....	12
2.3.4. Katyon çapının etkisi.....	12
2.4. Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri.....	12
2.4.1. Erime noktası.....	12
2.4.2. Çözünürlük.....	13

2.4.3. pKa değerleri.....	14
2.4.4. Konformasyonlar.....	15
2.4.5. Kaliks[n]arenlerin spektral özellikleri.....	18
2.5. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	19
2.5.1. Kaliksarenlerin fenolik -OH grubu üzerinden fonksiyonlandırılması...	20
2.5.1.1. Kaliksarenlerin eter türevleri.....	20
2.5.1.2. Kaliksarenlerin ester türevleri.....	23
2.5.2. Kaliksarenlerin <i>p</i> - köşesinden fonksiyonlandırılması.....	25
2.6. Kaliksaren Polimerleri Üzerine Literatür Taraması.....	28
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	37
3.1. Kullanılan Materyaller.....	37
3.2. Deney Yöntemi.....	37
3.2.1. <i>p</i> - <i>tert</i> -bütilkaliks[4]arenin sentezi.....	37
3.2.2. Kaliks[4]aren sentezi.....	38
3.2.3. 2,5,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren sentezi.....	38
3.2.4. 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren sentezi.....	38
3.2.5. 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren sentezi.....	39
3.2.6. 2,2'-(25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-azofenilazo) bisfenol-A kaliks[4]aren) sentezi.....	39
3.2.7. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren sentezi.....	40
3.2.8. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren sentezi.....	41
3.2.9. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-aminofenilazo) kaliks[4]aren sentezi.....	41
3.2.10. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-azofenilazo) kaliks[4]aren bisfenol-A polimerinin sentezi.....	42

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	43
4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	46
4.2. Bileşiklerin Spektral Özelliklerinin İncelenmesi.....	50
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]aren.....	1
Şekil 1.2. <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı.....	2
Şekil 1.3. 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren.....	4
Şekil 1.4. Kaliks[4], [6] ve [8] aren yapıları	5
Şekil 2.1. <i>p</i> -Metilkaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi.....	9
Şekil 2.2. <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]arenin genel eldesi ve <i>tert</i> -bütil grubunun uzaklaştırılması	10
Şekil 2.3. <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]aren 'in oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi.....	11
Şekil 2.4. Suda çözünen kaliksarenler.....	13
Şekil 2.5. Kaliksaren <i>mono</i> anyonunda H-bağı.....	14
Şekil 2.6. Mononitrokaliksarenler, <i>p</i> -sülfonatokaliksarenler, monomer fenoller.....	15
Şekil 2.7. <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları.....	16
Şekil 2.8. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....	20
Şekil 2.9. Kaliksarenlerin eter türevleri.....	21
Şekil 2.10. <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]arenin mono- <i>o</i> -alkillenmesi.....	21
Şekil 2.11. Kaliks[4]arenin di- <i>o</i> -alkillenmesi.....	22
Şekil 2.12. Kaliks[4]arenin tri- <i>o</i> -alkillenmesi.....	22
Şekil 2.13. Kaliks[4]arenin mono esterleşmesi.....	23
Şekil 2.14. Kaliks[4]arenin di esterleşmesi.....	24
Şekil 2.15. Kaliks[4]arenin tri esterleşmesi.....	24
Şekil 2.16. Kaliksarenden <i>p-tert</i> -bütil gruplarının giderilmesi.....	25
Şekil 2.17. Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları.....	26
Şekil 2.18. Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları.....	26
Şekil 2.19. <i>p</i> -Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....	27

Şekil 2.20. <i>p</i> -Kininmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....	27
Şekil 2.21. <i>p</i> -Klormetilleme reaksiyonu.....	28
Şekil 2.22. Bütadien-strien kopolimeri.....	28
Şekil 2.23. Kaliksaren metakrilat polimerinin yapısı.....	30
Şekil 2.24. Dondoni ve çalışma grubunun sentezledikleri kopolimerler.....	30
Şekil 2.25. Kaliks[4]aren kopolimerleri.....	30
Şekil 2.26. Kaliksaren bazlı kopolimerler.....	31
Şekil 2.27. Poliakriloil klorür ile destekli kaliks[4]aren tetraester bileşikleri.....	31
Şekil 2.28. Kaliks[4]crown – 4 içeren polimerler.....	32
Şekil 2.29. Kalixcrown iyonoforları.....	32
Şekil 2.30. Polimer yapıdaki kaliksaren bileşiği.....	33
Şekil 2.31. Polimerik yapıdaki <i>p-tert</i> -butilkaliks[4]aren triketon türevi.....	33
Şekil 2.32. Vinilik kopolimer.....	34
Şekil 2.33. Kaliks[4]aren tetraester iyonoforları.....	34
Şekil 2.34. Poliallilamin polimerinin yapısı.....	35
Şekil 2.35. Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler.....	35
Şekil 2.36. Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-a kopolimerleri.....	36
Şekil 4.1. <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin sentezi.....	43
Şekil 4.2. Sentez akış şeması.....	44
Şekil 4.3. <i>Mono-</i> ve <i>di-</i> azokaliks[4]aren türevleri.....	45
Şekil 4.4. 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren sentezi.....	46
Şekil 4.5. 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(nitrofenilazo) kaliks[4]aren `lerin sentezi.....	46
Şekil 4.6. Amino kaliksarenlerin bozunma şeması.....	47
Şekil 4.7. 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren sentezi.....	48

Şekil 4.8. 2,2'-(25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(aminofenilazo)bisfenol-A kaliks[4]aren) sentezi.....	48
Şekil 4.9. 25,27-Dimetil-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren sentezi.....	49
Şekil 4.10. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren sentezi.....	49
Şekil 4.11. Polimerik azokaliks[4]aren yapısı	50
Şekil 4.12. A1 ve A2 bileşiklerinin UV spektrumu.....	51
Şekil 4.13. B1 ve B2 bileşiklerinin UV spektrumu.....	51
Şekil 4.14. A1 bileşiğinin IR spektrumu.....	52
Şekil 4.15. A2 bileşiğinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.16. B1 bileşiğinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.17. B2 bileşiğinin IR spektrumu.....	53
Şekil 4.18. A1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.19. A2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.20. B1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.21. B2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.22. A1 bileşiğinin DTA-TG spektrumu.....	56
Şekil 4.23. A2 bileşiğinin DTA-TG spektrumu.....	57
Şekil 4.24. B1 bileşiğinin DTA-TG spektrumu.....	58
Şekil 4.25. B2 bileşiğinin DTA-TG spektrumu.....	58

TABLolar DİZİNİ

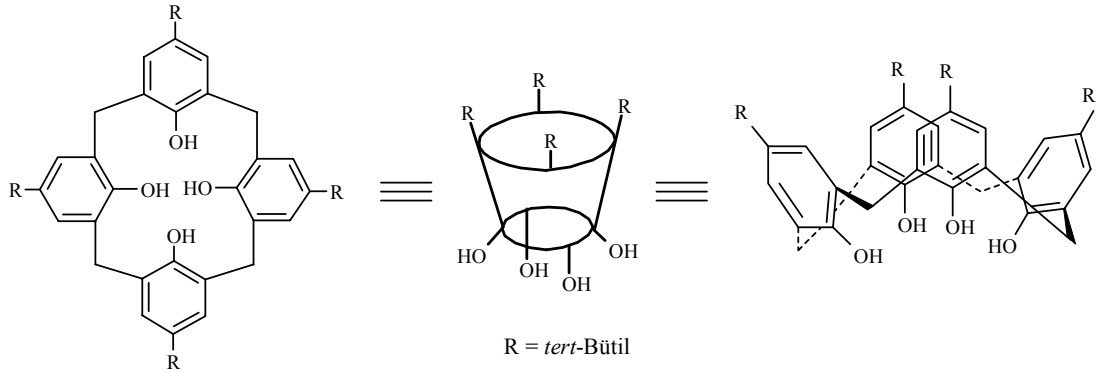
	Sayfa
Tablo 2.1. Alkali metal hidroksitlerin kaliksaren verimi üzerine etkisi.....	11
Tablo 2.2. Kaliksarenlerin ve monomer fenollerin pKa değerleri.....	15
Tablo 2.3. Kaliks[4]arenlerinin konformasyonlarının ¹ H NMR spektrumları.....	17
Tablo 2.4. 280 ve 288 nm dalga boyunda bazı kaliksarenlerin absorpsiyon katsayıları....	19

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
λ_{mak}	Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
ε	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Dalga sayısı
Kısaltmalar	
e.n.	Erime noktası
ml	Mililitre
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
g	Gram
nm	Nanometre
$^1\text{H-NMR}$	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
UV-VIS	Ultraviole Visible Spektroskopisi
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran
MeOH	Metil alkol
<i>tert-</i>	Tersiyer
<i>o-</i>	Orto
<i>p-</i>	Para
<i>m-</i>	Meta

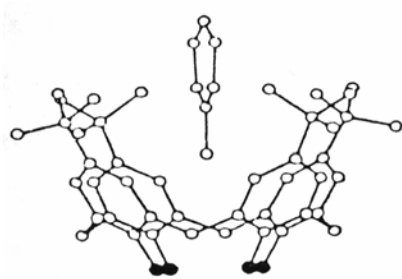
1. GİRİŞ

Pedersen' in taç eterleri keşfetmesiyle başlayan supramoleküler bileşikler üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça yoğunluk kazanmıştır. Kaliksarenler taç eterler ve siklodekstrinlerden sonra, üçüncü kuşak bileşikler olarak supramoleküler kimyanın çatısı altındadır. Makrosiklik bileşiklerin günümüzde kullanım alanları genişledikçe önemi de artmaktadır. Siklodekstrinler, taç eterler ve kriptantlar gibi makrosiklik bileşiklere bir örnek olan **kaliksarenler** de birçok alanda karşımıza çıkmaktadır (Knop ve Plato 1985). Toluene içinde kristallendirildiğinde kupa şeklinde olduğu ifade edilen kaliksarenler, formaldehit ile *p*-süstitüe fenoller arasında bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonuyla oluşturulan, hidroksil gruplarına göre *orto* köşesinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Şekil 1.1) (Deligöz 1994).



Şekil 1.1 *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren

Kaliksarenler halkalı yapıda buldukları için metal katyonlarını taşıma özelliğine sahiptirler (Gutsche 1989a). Ayrıca boşluklu yapılarında nötral organik (toluene, kloroform, metanol, v.b.) bileşikleri tutabilmekte, metal (alkali, toprak alkali ve geçiş) katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Bu özellikleriyle kaliksarenler birçok araştırmacının dikkatini üzerinde toplamış ve son otuz yılda yüzlerce makale yayınlanmıştır (Şekil 1.2) (Gutsche 1990a, Gutsche 1989b).



Şekil 1.2 *p-tert*-Bütikaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı

Bunlardan *p-tert*-bütikaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen ile; *p-tert*-bütikaliks[6]aren kloroform, metanol ile; *p-tert*-bütikaliks[8]aren kloroform ile moleküler kompleks vermektedir (Gutsche vd 1990). Bu komplekslerin daha sonraki yıllarda konuk-konakçı (host-guest) tipi birer kompleks olduğu ifade edilmiştir. Komplekslerde tutulan moleküllerin 250 °C 'nin üzerinde ısıtılmakla bile uzaklaştırılmaması, bu komplekslerin çok sağlam olduklarını göstermektedir. Kaliks[8]aren kloroformu atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken, kaliks[6]aren 1 mm-Hg basınç ve 257 °C sıcaklık ve 6 günlük süre içinde bırakmaktadır (Gutsche vd 1990, Memon vd 2000).

Gutsche ve çalışma grubu, *p*-(2-aminoetil)kaliks[4]arenin *p*-brombenzen sülfonatını sentezleyerek Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{2+} komplekslerini de incelemiştir (Gutsche 1983).

Kararlı komplekslerin sentezinin yanı sıra, sulu fazdan organik faza solvent ekstraksiyon çalışmaları da vardır. Bu çalışmalarda organik faz olarak genellikle CHCl_3 ve CH_2Cl_2 kullanılmıştır. Diğer faz ise metal katyonunun bulunduğu sulu fazdır (McKervey vd 1986).

Fenol ve formaldehit reaksiyonları ile ilgili çalışmalar çok eskiye dayanmaktadır. Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarla *p*-süstitüe fenoller ile formaldehitin verdiği kondenzasyon reaksiyonlarının yapısını aydınlatmaya çalışmış ve kaliksaren kimyasının temelini ortaya çıkarmıştır.

◆ 1872 yılında “Adolph Von Baeyer” yaptığı çalışmalarda kristallenmeyen reçinemsî yapı elde etmiş, fakat bu ticari ve teknik olarak kullanılamamıştır.

◆ 1905-1909 yıllarında Leo Hendrick Baekeland “*bakalit prosesi*” olarak bilinen çalışmayı gerçekleştirmiş ve *bakalit* denilen plastiği elde etmeyi başarmıştır (Gutsche vd 1982).

◆ Halkalı yapıdaki fenolik bileşiklerin varlığı ilk olarak 1912 ’de Rasching tarafından ortaya çıkarılmıştır, fakat karakterize edilememiştir (Gutsche vd 1986).

◆ Zinke ve Ziegler isimli bilim adamları “*bakalit prosesi*” üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Bu araştırmacılar *p-tert*-bütilfenol, sulu formaldehit ve sodyum hidroksiti önce 50-55 °C ’de, sonra 110-120 °C ’de 2 saat etkileştirmişlerdir. Süspansiyon oluşturan bu maddeyi bezir yağı içinde 200 °C ’ye kadar birkaç saat ısıttıklarında erime noktası yaklaşık 340 °C olan bir madde elde etmişlerdir. Elde edilen bu ürünlerin *p*-alkilfenolün sadece iki *orto* köşesi ile formaldehitin reaksiyonu sonucunda oluşan lineer bir polimerin halkalaşması ile elde edilen saf bir bileşik olduğunu iddia etmişlerdir (Zinke ve Ziegler 1944, Zinke vd 1958).

Fakat daha sonraki yıllarda Gutsche ve arkadaşları, bu ürünün gerçekte bir tetramer olmayıp, tetramer, hekzamer, oktamer ve bir miktarda doğrusal oligomer karışımı olduğunu ispatlamışlardır (Gutsche vd 1981, Gutsche 1983).

Kaliksaren bileşikleri gelişen zaman içerisinde, farklı araştırmacılar tarafından değişik isimlerle isimlendirilmişlerdir.

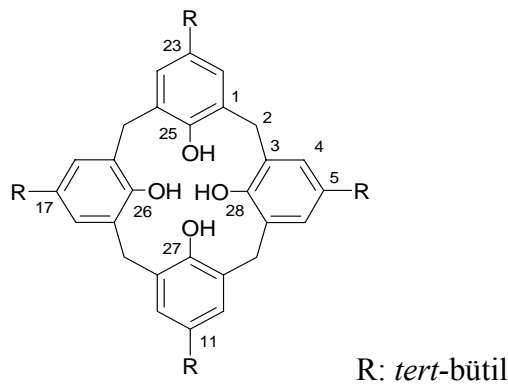
“Cyclischen Mehrkern Methylenephenol Verbindungen”

“Tetra Hydroxycyclotetra-*m*-benzylenes”

“Cyclic Tetranuclear Novalaks”

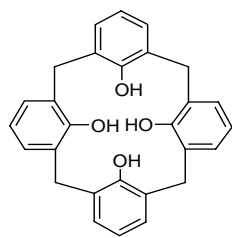
“Metacyclophans”

Kısa isimlendirme şekli C.D. Gutsche tarafından teklif edilmiş olan **kaliks[n]aren** terimi yunanca taç anlamına gelen “*Chalice*” ve organik kimyadaki halkayı ifade eden “*aren*” kelimeleri ile fenolik birimlerin miktarını ifade eden “*n*” sayısının birleştirilmesinden oluşmaktadır. Kaliks[n]aren ismini Gutsche, 1978 yılındaki IUPAC kongresinde teklif etmiş ve kabul edilmiştir (Gutsche 1989). Gutsche ayrıca aromatik halka üzerindeki süstitüsyonun yerini ve türünü belirtmek için uygun örnek bileşikler kullandı. Böylece *p-tert*-bütilfenol ve metilen birimlerinden oluşan bir siklik tetramer en kolay şekilde ***p-tert*-bütilkaliks[4]aren** olarak isimlendirildi. Aynı bileşik IUPAC isimlendirilmesine göre **5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren** şeklinde isimlendirilmiştir (Şekil 1.3).

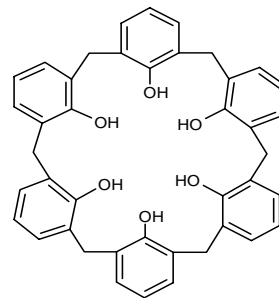


Şekil 1.3 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

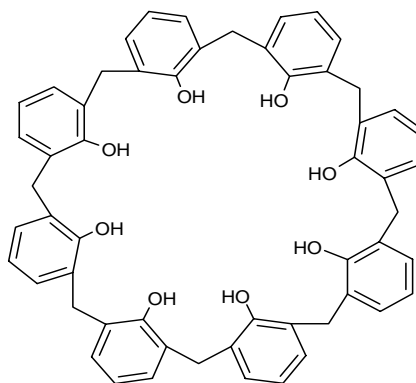
Kaliksarenlerin oldukça kararlı (rigid) tetramerik kaliks[4]aren `den daha büyük hacimli ve daha esnek oktametik kaliks[8]arene kadar, bir dizi bilinen beş üyesi daha vardır. Bunlardan en yaygın olanları tetramer, hekzamer ve oktamer üyeleridir. Aynı zamanda pentamer ve 9-20 aril halkası içeren çok daha büyük hacimli kaliksarenler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Stewart ve Gutsche 1993, Dumazet vd 1997, Leverd vd 2000) (Şekil 1.4). Son yıllarda kaliksarenler oldukça fazla sayıdaki araştırmacının dikkatini çekmiş ve bu konuda çok sayıda makale, derleme ve kitap yayınlanmıştır (McKervey vd 1997, Gutsche 1998, Asfari vd 2001).



Kaliks[4]aren



Kaliks[6]aren



Kaliks[8]aren

Şekil 1.4 Kaliks[4], [6] ve [8]aren yapıları

Saf kaliksaren elde etmeyi ilk olarak Cornforth ve çalışma grubu başarmıştır. *p-tert*-Bütilfenol ve formaldehitin bazık ortamdaki kondenzasyonu ile *p-tert*-bütil kaliks[4]aren 'i saf olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmalar, kullanılan baz miktarına bağlı olarak kaliksaren verimini arttırmaya yöneliktir. Daha sonra kaliksarenin hegzameri ve oktameri olan kaliks[6]aren ile kaliks[8]areni ayrı ayrı saf olarak elde etmeyi başarmışlardır (Gutsche 1990b, Cornforth vd 1973). Gutsche ve grubu daha sonraki çalışmalarında kaliksarenlerin fonksiyonlandırılabilceğini göstermişlerdir (Gutsche vd 1983).

Izatt ve arkadaşları sıvı membran içinde *p-tert*-bütil ve *p-tert*-pentil kaliks[n]arenleri 1A grubu metallerinin hidroksitleri ile etkileştirmişlerdir. Bu kaliksaren türevleri özellikle seçimli olarak Cs^+ kationunu tutmuştur (Izatt vd 1983).

Arnaud-Neu ve grubu yaptığı çalışmalarda, kaliks[n]arenlerin değişik ester ve keton türevlerini sentezleyerek 1A grubu metalleriyle ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir (Arnaud-Neu vd 1995).

Glennon ve arkadaşları kaliksarenin florlu ve kükürtlü türevlerini, süperkritik akışkan olan CO₂ ile altını (Au) ekstrakte etmekte kullanmışlardır. Ayrıca, ekstraksiyon sırasında organik çözücü kullanmadan yüksek verimle altın ekstrakte edilebileceğini gözlemlemişlerdir (Glennon vd 1999).

Shinkai vd 1984 'de suda çözünen kaliksarenleri sentezlemiş ve ayrıca UO₂²⁺ kationunun seçimli ekstraksiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kaliks[6]aren ve özellikle ester türevini kullanarak UO₂²⁺ kationunu seçimli olarak ekstrakte etmeyi başarmışlardır. Bir başka çalışmalarında kaliks[6]aren 'i polietilenimin ile etkileştirilerek polimerik türevini elde ettikten sonra, bu polimeri kullanarak deniz suyundan UO₂²⁺ 'yi izole etmeyi başarmışlardır. Sonuçta bu polimer ile 7 günde, akış hızının 80 ml/dak olduğu bir sistemde 0,1 g polimere karşılık 108 µg uranyumu deniz suyundan elde etmişlerdir (Shinkai vd 1987, Deng vd 1989).

Fulleren türevleri HIV virüsü inhibe etme özelliğine sahiptir. Ancak fullerenlerin sudaki çözünürlüğünün düşük olması klinik olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. C₆₀, kaliksarenlerin boşluklu yapılarında 1:1, 1:2 oranında kompleks oluşturmaktadır. Suda çözünen kaliksarenlerin C₆₀ kompleksi fullerenlerin sudaki çözünürlüğünü artırmaktadır. Böylece fullerenlerin insan vücudunda kullanımı kolaylaşmaktadır (Otwinski ve Minor 1997).

Kaliksarenlerin gümüş iyonu kompleksi *E.coli*, **uçuk** (*herpes simpleks*) virüsü ve HIV-1 'e karşı etkilidir. Kaliksaren gümüş kupaları; ağızdan ve lokal antimikrobiyal uygulamalarda, ayrıca mutfak aletlerinin, ameliyat aletlerinin ve kapkacağın gümüş kaplanması denemişlerdir. Hatta bunlar, boya ile karıştırıldığında antimikrobiyal aktivite göstermektedirler (Solomons 2002).

Kaliks[6]arenin karboksilik asit türevi çeşitli amino asitler için ekstraktant olarak kullanıldı. Kaliks[6]arenin karboksilik grubu organik moleküllere karşı yüksek affiniteye sahiptir. Kaliks[6]arenin karboksilik asit türevleri kullanılarak sıvı-sıvı

ekstraksiyon sistemleriyle triptofan metil eter amino asidi ekstrakte edildi (Oshima vd 2004).

Monomerik kaliksarenlerin kompleksleşme çalışmalarına gösterilen ilgiye nazaran kaliksaren içeren polimer üzerinde yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bu tip polimerler kimyasal sensör, iyon seçici elektrot, membran ve antioksidant katkı maddelerinin yapımında kullanılabilir.

Memon ve arkadaşları kaliks[4]arenlere tiyoeterler bağladıktan sonra, Merrifield reçinesini bağlayarak polimer elde etmiştir. Bu polimer ekstraksiyon ile ağır metal katyonlarına ve dikromat anyonuna karşı seçicilik göstermiştir (Memon vd 2005)

Tabakçı ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,27-bis-(4-aminobenziloksi)kaliks[4]aren-tiyacrown-4 'den oligomerik kaliks[4]aren-tiyacrown-4 içeren polimer elde etmiştir. Daha sonra sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerine göre kompleksleşme çalışmaları yapmışlardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmasında, bu polimerin Cu^+ , Hg^+ , Pb^{2+} katyonlarına karşı seçici davrandığı gözlenmiştir (Tabakçı vd 2004a).

Yapılmakta olan çalışmaların bir parçası olarak devam eden bu çalışmayla, yeni bileşikler literatüre kazandırılacaktır. Sunulan bu çalışmada, *mono-* ve *di-*aminoazokaliks[4]aren sentezlendi, elde edilen bu iki bileşik ile bisfenol-A bileşiği kenetlenerek kaliks[4]arenin *bis-* ve polimer türevleri oluşturuldu ve özellikleri araştırıldı.

2. KALIKSARENLERİN SENTEZİ VE FONKSİYONLANDIRILMASI

2.1 Çok Basamaklı Sentez

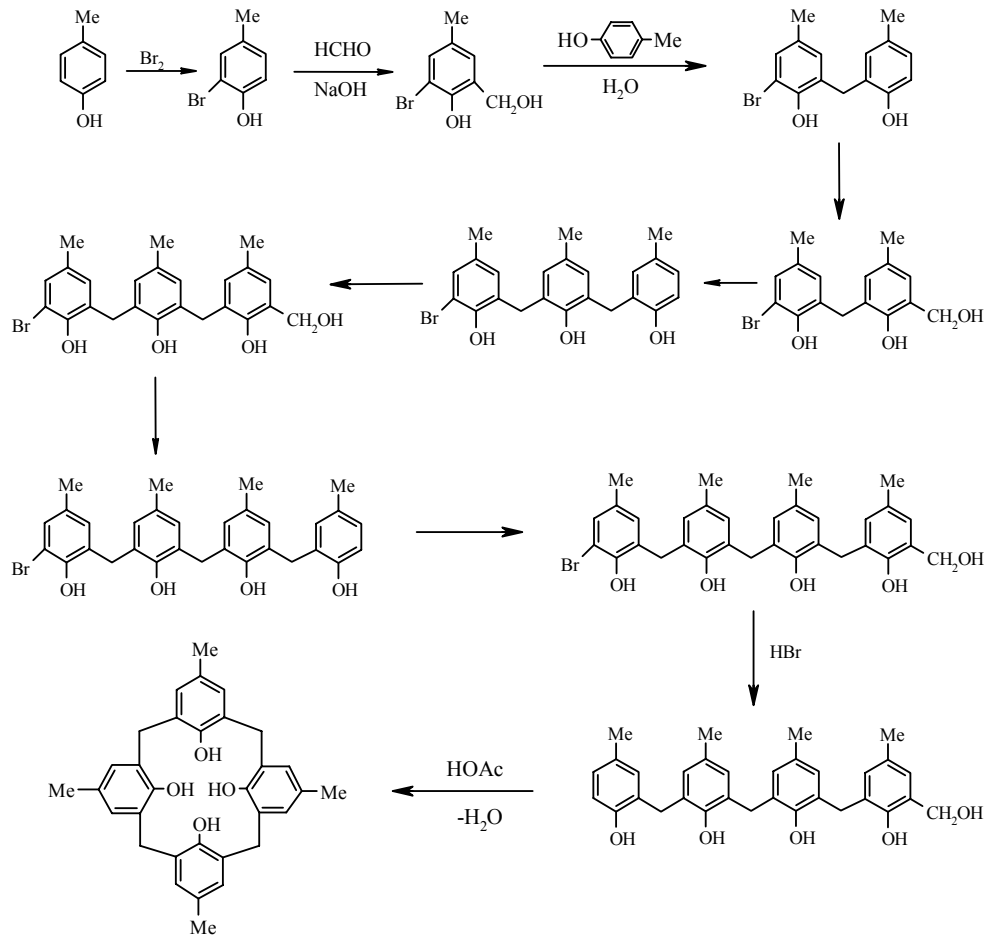
Metasiklofan sınıfına ait makrosiklik oligomerlerden olan kaliksarenler, ilk kez Adolph Von Baeyer 'in fenol ile formaldehitten sert, reçinemsiz ve kristal yapılu maddeden şüphelenmesiyle başlar. Avusturyalı Alois Zinke 'nin 1944 yılında çözünürlüğü az, yüksek molekül ağırlıklı ve erime noktası 340 °C olan maddeyi halkalı tetramer yapıda olduğunu iddia etti.

Bu çalışmalardan sonra, yüksek erime noktalı bu maddenin üzerinde yapı aydınlatma çalışmaları başlatılmıştır. Cornforth ve arkadaşları Zinke 'nin yöntemleriyle yapılan maddenin saf tetramerik yapıda değil, ürünün karışım olduğunu açıklamıştır. Son yıllarda Gutsche spektroskopik teknikler de kullanarak yaptığı çalışmada, bu karışım reaksiyon şartlarına göre değişik halka büyüklüğüne sahip halkalı oligomerlerden ve bir miktarda lineer oligomerlerden oluştuğunu ortaya koymuştur.

Hayes ve Hunter çok basamaklı yöntem ile önce lineer bir oligomer meydana getirip, daha sonra da halkalaşmayı sağlamışlardır. Çeşitli fonksiyonel grupların bağlandığı bileşikler bu şekilde saf olarak ancak %2-5 gibi düşük verimle elde edilebilmiştir (Hayes ve Hunter 1958).

Kammerer ve arkadaşları 1956-1978 yılları arasında Hayes ve Hunter 'in yöntemi ile çeşitli fonksiyonlanmış kaliksarenler sentezlemişlerdir. 1978 'den itibaren Gutsche ve arkadaşları tek basamakta %50 gibi yüksek verimle kaliksarenlerin sentezlenebileceğini göstermişlerdir (Kammerer vd 1958). Kaliksarenlerin halojenli türevleri ise fizyolojik olarak *anti*-bakteriyel özellik gösterdiğini gözlemişlerdir (Gutsche 1989a).

p-Metilkaliks[4]aren sentezi için, başlangıç maddesi olarak *orto* köşelerinden biri bromla korunan *p*-kresol kullanılır. Birbirini takip eden “hidroksimetilleme” ve “arilleme” işleminden sonra doğrusal lineer bir tetramer elde edilir. Oluşan doğrusal yapıdaki tetramerin hidrojenlenmesi ve debromlanması işlemi yapıldıktan sonra seyreltik asit ortamda halkalaşma işlemi sonucu *p*-metilkaliks[4]aren elde edilir (Şekil 2.1).

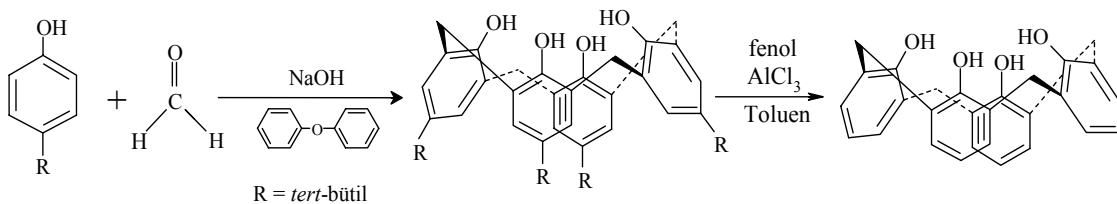


Şekil 2.1 *p*-Metilkaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi

Bu reaksiyonda ardışık reaksiyonların olumsuz yönü, toplam verimin %10-20 gibi daha küçük olmasına neden olmasıdır (Gutsche 1989a). Ayrıca işlemin uzun ve yorucu olması dolayısıyla pek tercih edilmemektedir. Ancak bu metotta verim düşükse de halojen ve nitro grubu gibi elektron çekici gruplar bulunduran fenolik bileşiklerden oluşan kaliksarenlerin sentezlenmesi de mümkündür (Knop ve Plato 1985).

2.2 Tek Basamaklı Sentez

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *para* köşesinde değişik fonksiyonel grup bulunduran fenoller kullanmıştır. 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirildiğinde bu fenollerden sadece *p-tert*-bütil fenolden saf ürünler izole edilebileceğini, bunun dışında fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürünler oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer avantajlı yanı da bu alkil grubunun kolaylıkla dealkilleme reaksiyonu ile kaliksarenden uzaklaştırılabilmesidir (Şekil2.2) (Gutsche vd 1986, Gutsche ve Lin 1986).



Şekil 2.2 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin genel eldesi ve *tert*-bütil grubunun uzaklaştırılması

Gutsche kaliksarenlerin halka sayısının kullanılan metal hidroksitin fenole oranı ile değiştiğini bulmuştur (Gutsche 1989b, Gutsche ve Lin 1986).

p-tert-Bütilkaliks[4]aren ise 2 basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Bunun için *p-tert*-bütilfenol, formaldehit ve NaOH karışımı önce 45 dakika 50-55 °C 'de ısıtılır, sonra karışım 110-120 °C 'de 2 saat ısıtılırsa, sarı renkli bir ürün meydana gelir. Oluşan ürün HCl ile nötrleştirilir ve sıcak su ile yıkanarak 110-120 °C 'de kurutulup, daha sonra difenil eter ile karıştırılarak azot atmosferinde 250-256 °C 'de 2 saat ısıtılarak %62 verimle *p-tert*-bütilkaliks[4]aren elde edilir (Gutsche vd 1986, Gutsche 1990a).

Kaliksarenlerin oluşumu için değişik reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Bir siklik hekzamer olan *p-tert*-bütilkaliks[6]arenin RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "**template etki**" 'nin bir sonucudur. Kaliksarenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8 Å, siklik hekzamerde 2,0-2,9 Å ve siklik oktamerde ise 4,5 Å kadardır. Bu değerler ile Tablo 2.1 'de verilen alkali metal katyonlarının

iyon çapları karşılaştırıldığında siklik hekzamerin boşluğuna KOH ve RbOH 'in çok rahat yerleşeceği beklenebilir (Tablo 2.1) (Gutsche ve Dhawan 1981).

Tablo 2.1 Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi

Alkali Hidroksit	Katyon Çapı (Å)	% Hekzamer	% Oktamer
LiOH	1,36	-	60
NaOH	1,94	-	23
KOH	2,66	56	-
RbOH	2,94	70	-
CsOH	3,34	40	5

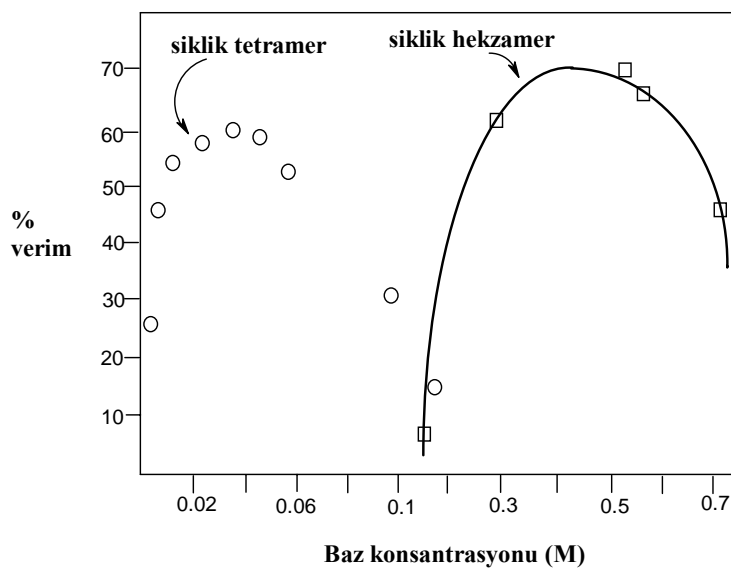
2.3 Kaliksarenlerin Oluşumuna Etkiyen Faktörler

2.3.1 Çözücü etkisi

Apolar çözücüler (ksilen, difenileter, tetralin) kaliksaren oluşumu için daha çok tercih edilirken, polar çözücülerin çoğunluğu (kinolin) ise kaliksaren oluşumunu inhibe ettiği için kullanılmaz.

2.3.2 Baz etkisi

Burada Şekil 2.3 'de gösterildiği gibi *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin üretimi için uygun sodyum hidroksit miktarları incelenmiştir. Ürün verimi baz oranının yaklaşık 0.03-0.04 eşdeğer oranda olduğunda maksimuma ulaştığı ve bunların dışında ise azaldığı



Şekil 2.3 *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren 'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

görülmektedir. Bazın az veya fazla olması siklik tetramerin verimini düşürür, sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Eğer baz ilavesine devam edilecek olursa ürün siklik hegzamer olmaya başlar. Siklooligomerizasyon prosesinde bazın miktarı, verimi önemli ölçüde etkiler. Siklik tetramerin eldesi için katalik miktarda, siklik hegzamer için ise stokiometrik oranda baz kullanımı tercih edilir (Gutsche ve Dhawan 1981).

2.3.3 Sıcaklık etkisi

Siklik oktamer ve siklik hegzamer için düşük sıcaklık tercih edilirken (ksilen içinde geri soğutucu altında kaynatılır, ~140 °C), siklik tetramer için ise yüksek sıcaklık gereklidir (difenileter içinde geri soğutucu altında kaynatılır, ~256 °C).

2.3.4 Katyon çapının etkisi

Siklik oktamer ve siklik tetramer elde etmek için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, siklik hegzamer için ise büyük çaplı (RbOH, CsOH) katyonlar tercih edilir.

2.4 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

2.4.1 Erime noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-tert*-Bütil kaliks[4]aren 342–344 °C `de, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren 380-381 °C `de ve *p-tert*-bütil kaliks[8]aren ise 411-412 °C `de erir.

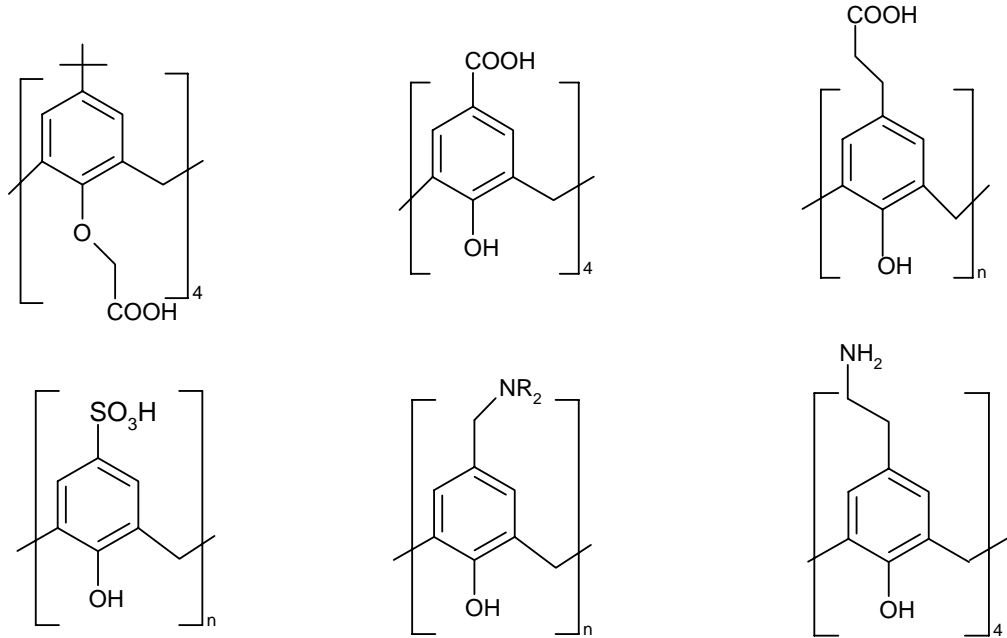
Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenilkaliks[4]aren 407-409 °C `de, *p*-fenilkaliks[8]aren ise 450 °C `nin üzerinde erimektedir. Kaliksarenlerin ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela, *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin tetrametil ve tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228 °C ve 230-231 °C `dir (Gutsche 1989, Gutsche vd 1990c).

2.4.2 Çözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünür. Para köşesindeki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı $^1\text{H-NMR}$ çalışmalarında *p*-oktil bileşiklerini *p-tert*-bütil bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır (Gutsche 1989a, Gutsche 1987)

Yapılarında eter, ester gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüklerini artırır. Bundan dolayı araştırmacılar, karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada, türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolunu tercih etmektedirler. Örneğin; bir karışımda *p*-fenilkaliks[6]aren ile *p*-fenilkaliks[8]aren sürekli ekstraksiyonla birbirinden ayrılabilir (Gutsche 1989a).

Ester, sülfonat ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar kaliksarenlerin su içerisindeki çözünürlüğünü artırır (Şekil 2.4). Suda çözünen kaliksarenler ilk defa 1984 yılında Ungaro ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu araştırma grubu, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetra karboksil türevini sentezlediler (Arduini vd 1984).

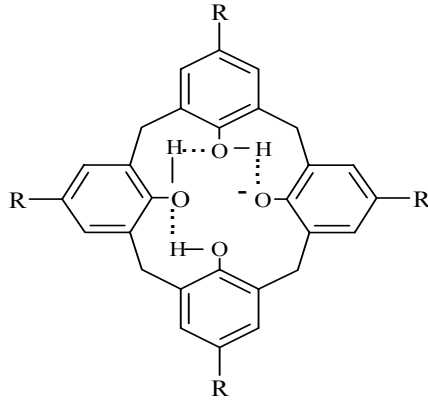


Şekil 2.4 Suda çözünen kaliksarenler

Gutsche ve arkadaşları *para* köşelerinde karboksil grubu taşıyan 4-8 aromatik halkalı kaliksarenleri sentezlediler. Bunlar 10^{-3} M sulu baz çözeltisinde çözünürlüğü ispat ettiler (Gutsche vd 1986). 1984 yılında Shinkai ve arkadaşları karboksi kaliksarenlerden daha fazla çözünürlüğe sahip olan kaliks[4], [6] ve [8]aren'lerin sülfonat türevlerini sentezlediler (Gutsche 1989b).

2.4.3 pKa değerleri

Potansiyometrik olarak yapılan titrasyon çalışmalarında susuz çözücülerde (etilen diamin veya benzen/izopropil alkol) *o,o'*-dihidroksi difenil metanın en yüksek asitliğe sahip olduğu, benzer izomerlerin karşılaştırılmasıyla gözlenmiştir. Bu etki lineer *orto* bağlanmış *tri-* veya *tetra-* nükleer bileşikler için daha da belirgindir ve bu özellik "*hiperasidite*" olarak tanımlanmıştır. Bu durum molekül içerisindeki *mono* anyonu dengelenen hidrojen bağıyla kolayca açıklanabilir (Gutsche 1989a, Knop ve Plato 1985).

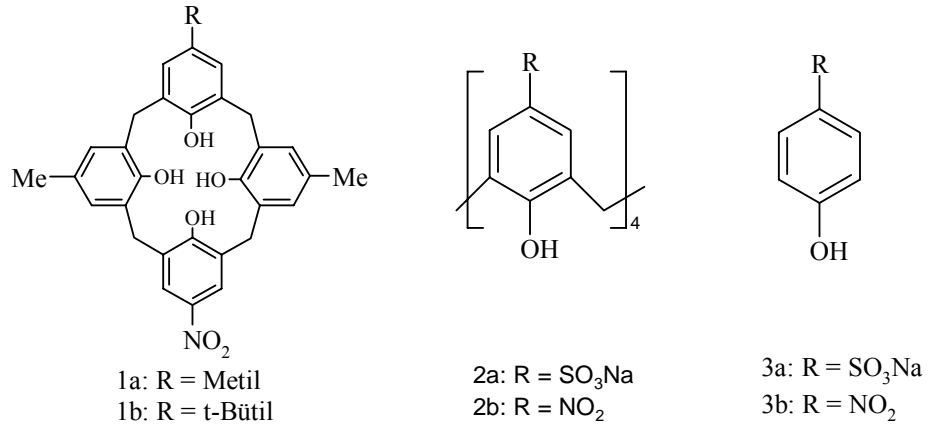


Şekil 2.5 Kaliksaren *mono* anyonunda H-bağı

Benzer şekilde kaliks[4]arenler içinde molekül içi hidrojen bağı olacağından, diğer fenollere göre daha asidiktirler. *para* Köşesindeki fonksiyonel gruplar fenolik birimin asitliğini değiştirir (Şekil 2.5).

Kaliksarenlerin pKa değerleri üzerine ilk başarılı çalışmayı Böhmer ve çalışma grubu gerçekleştirdiler. *Mono* nitro kaliksarenlerin (**1a** ve **1b**) pKa değerleri 1:1 oranındaki su:metanol karışımında 10 cm'lik kuvvetler kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Bulunan değerler sırasıyla **1a** için 6,0; **1b** için 4,3'tür. Dolayısıyla kaliksarenlerin *p*-nitrofenolden daha asidik olduğu H₂O:THF (7/3) çözeltisinde görülmektedir (Gutsche 1987).

Shinkai ve grubu *p*-sülfonatokaliks[4]aren (**2a**) ve *p*-nitrokaliks[4]aren (**2b**) sentezleyip pKa değerlerini incelemiş ve Tablo 2.2 `deki sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2.6) (Shinkai ve Araki 1986).



Şekil 2.6 Mononitrokaliksarenler, *p*-sülfonatokaliksarenler, monomer fenoller

2a ve **2b** bileşiklerinin her ikisi de monomerik hallerinden daha asidiktir. **2a** `nın pKa değerleri 1 `den daha küçük (pKa<1), **2b** `nin pKa değeri ise 0 `dan küçüktür (pKa<0). Dolayısıyla kaliksarenlerin triklor asetik asit ve triflor asetik asitten daha asit olduğu görülmektedir.

Tablo 2.2 Kaliksarenlerin ve monomer fenollerin pKa değerleri

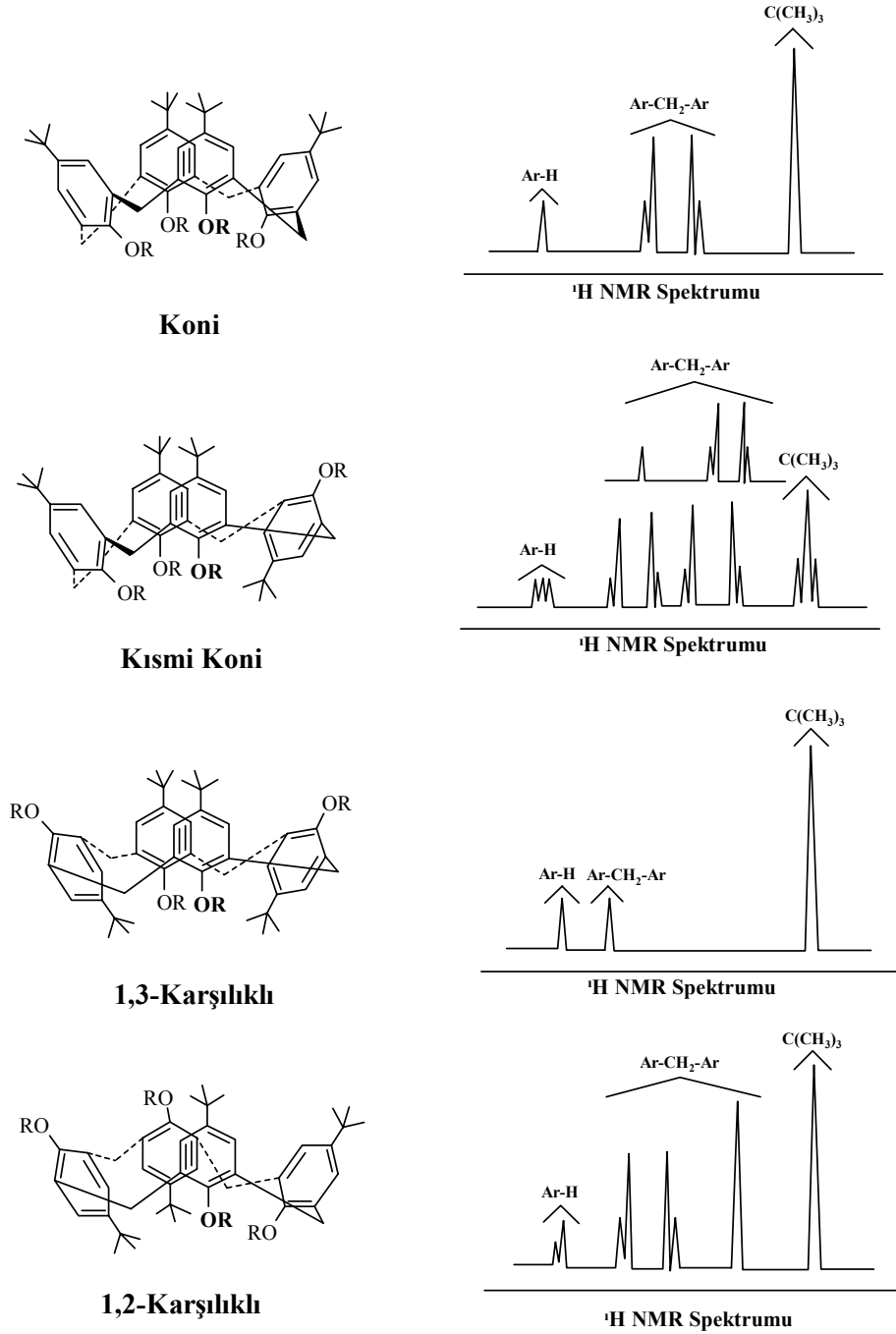
Bileşik	Çözücü	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
2a	H ₂ O	<1,0	3,0	4,0	<11,0
3a	H ₂ O	8,9	-	-	-
2b	H ₂ O/THF (7/3)	<0	10,3	13,0	<14,0
3b	H ₂ O/THF (7/3)	7,1	-	-	-

2.4.4 Konformasyonlar

a) Kaliks[4]arenlerin konformasyonları

Kaliksarenlerin bir başka ilginç özelliği ise, aril halkalarının yukarı ve aşağı yönelmelerinden dolayı farklı konformasyonlar göstermeleridir. Kaliks[4]arenler dört farklı konformasyonda bulunabilirler.

Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimali ilk olarak Zinke tarafından iddia edilmiştir (Zinke vd 1958). Cornforth tarafından da dört farklı şeklin mevcut olduğu işaret edilince, bu iddia açıklığa kavuşmuş ve bu konudaki çalışmalar hız kazanmıştır. Gutsche ve çalışma grubu ise bu dört şeklin “*koni*, *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı*, *1,3-karşılıklı*” şeklinde olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.7) (Gutsche 1987, Cornforth vd 1973).



Şekil 2.7 *p*-*tert*-Bütilkaliks[4]arenlerin konformasyonları

Önceleri bu dört şeklin birbirine dönüşmediği düşünülse de daha sonra sıcaklığa bağımlı $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları bunun doğru olmadığını ortaya çıkardı. Kammarer ve grubu $^1\text{H-NMR}$ çalışmalarında *p*-alkilkaliks[4]aren'deki metilen ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$) hidrojenlerinin düşük sıcaklıkta bir singlet yerine komşu karbonlara bağlı AB protonları gibi çift dublet vermesi kaliks[4]aren konformasyonunun değişmesinden kaynaklandığını göstermektedir.

Bir kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu, bu bileşiğin köprü ArCH_2Ar protonlarının $^1\text{H-NMR}$ sinyallerine bakılarak anlaşılır (Tablo 2.3).

Tablo 2.3 Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarının $^1\text{H NMR}$ spektrumları

<i>Konformasyon</i>	<i>Ar-CH₂-Ar</i> $^1\text{H NMR}$ spektrumu
Koni	Bir çift dublet
Kısmi koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2-karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3- karşılıklı	Bir singlet

Genellikle süstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Burada konformasyonel ara dönüşümün azaltılması için başlıca iki yol vardır (Gutsche 1989).

- Fenolik-OH'den ve *p*-köşesinden büyük hacimli gruplar bağlamak
- Her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak

Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızına süstitüentlerin yanısıra çözücüler de etki etmektedir. Kloroform, toluen, brombenzen ve karbondisülfür gibi çözücüler konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bu da çözücünün kaliksarenlerle (endokaliks) kompleks oluşturduğunu gösterir. Aseton ve asetonitril gibi çözücülerin bilhassa piridinin molekül içi hidrojen bağlarını bozması sebebiyle konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir (Gutsche 1981).

b) Kaliks[6]arenlerin konformasyonları

Sıcaklığa bağlı $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri apolar çözücü içerisindeki kaliks[6]arenin kaliks[4]aren veya kaliks[8]arenden daha esnek olduğu görülmüştür. Kaliks[6]arenin düşük sıcaklıklardaki spektrumları oldukça karışık olup, tam olarak aydınlatılamamıştır (Gutsche 1989a).

c) Kaliks[8]arenlerin konformasyonları

1981 'de Gutsche ve Bauer tarafından, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren ve *p-tert*-bütil kaliks[8]arenlerin CDCl_3 çözücüsü içerisinde birbirine benzer $^1\text{H-NMR}$ spektrumları verdiğini gözlemişler. Çözücü olarak piridin- d_5 kullanıldığında kaliks[4]aren ve *p-tert*-bütilkaliks[4]aren düşük sıcaklıkta bir çift dublete dönüştüğü halde kaliks[8]aren $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bile sadece singlet vermektedir. Siklik oktamer ve siklik tetramer arasındaki bu benzerliğin yok olması, her iki durumda da molekül içi hidrojen bağı bozan ve *koni* şeklini sağlayan kuvvetlerin zayıflamasına yol açan etkinin “çözücü etkisi” olarak kabul edilmesiyle açıklanmaktadır (Gutsche 1990a, Gutsche ve Bauer 1981).

2.4.5 Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri de bunların IR spektrumlarındaki gerilimleridir. Siklik tetramerin OH gerilimleri 3150 cm^{-1} 'de görülen ve diğer kaliksarenlerde de bu bölge civarında gözlenen bant, bunların molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptığını gösterir. Bütün kaliksarenlerin $900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesi, yani parmak izi bölgesi birbirinin aynısıdır. Kaliksarenler tek başına incelendiğinde 762 cm^{-1} 'de siklik heksamere, $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ 'de siklik oktamere ait bantlar gözlenir. Kaliks[4]aren alkil eterleri 850 cm^{-1} 'de ve kaliks[6]arenin alkil eterleri 810 cm^{-1} 'de kuvvetli titreşim bandına sahiptir.

Halkalı veya doğrusal fenol-formaldehit oligomerleri, UV bölgede $280\text{-}288\text{ nm}$ 'de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptirler. Absorplama kapasitesi halka sayısına bağlıdır (Tablo 2.4) (Gutsche 1989a).

Tablo 2.4 280 ve 288 nm dalga boyunda bazı kaliksarenlerin absorpsiyon katsayıları (ϵ_{\max} , l/mol.cm)

R (grup)	Halka Sayısı	280 nm	288 nm	Çözücü
<i>tert</i> -Bütil	4	9800	7700	CHCl ₃
Metil	4	10500	8300	Dioksan
Metil- <i>tert</i> -Bütil	5	14030	14380	Dioksan
<i>tert</i> -Bütil	6	15500	17040	CHCl ₃
<i>tert</i> -Bütil	8	23100	32000	CHCl ₃

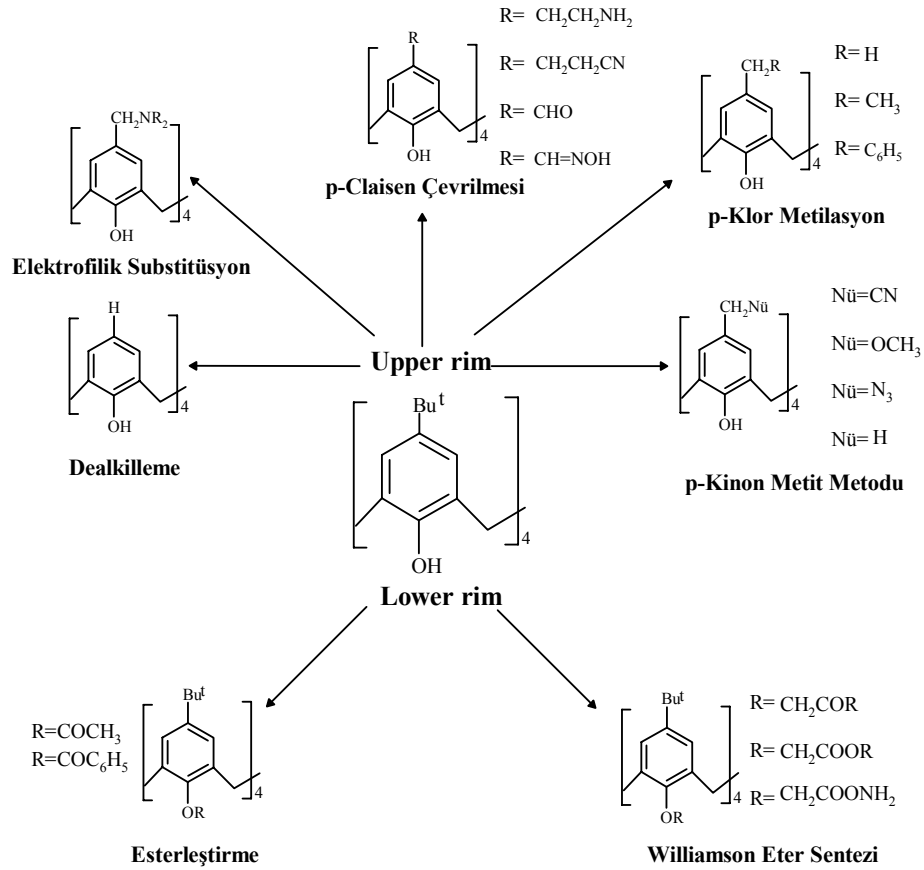
¹H-NMR spektrumunda, *p-tert*-bütilkaliks[4]arenlerin simetrik olarak *para* köşesinde taşıdıkları *p-tert* grupları singlet pik verir. Aromatik halkalar arasındaki metilen hidrojenleri yüksek sıcaklıkta singlet verirken, düşük sıcaklıkta ise bir çift dublet verirler. Bu durum kaliks[4]arenlerin sıcaklık değişmesiyle konformasyonlarının da değiştiğini gösterir (Gutsche 1989a).

Kaliksarenlerin molekül kütlelerinin ölçümleri bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli rol oynar. Kaliksarenlerin düşük çözünürlüklerinden dolayı ebüliyoskopik ve kriyoskopik ölçümlerle molekül ağırlıklarını tayin etmek zordur. Bununla beraber osmometrelerde molekül kütleleri az bir hatayla tayin edilebilmektedir. Molekül kütleleri daha sağlıklı olarak kütle spektrofotometresi (MS) ile belirlenir. Siklik tetrametrik yapı için m/e oranı 648 olarak sinyal verir. Fakat bu bileşiğin oktatrimetil sillil türevi için m/e oranı 1872 'de bir sinyal, sonra da ikinci olarak m/e 936 'da sinyal vermesi bu bileşiğin iki eşit iyonla parçalandığını göstermektedir.

2.5. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler, fenolik-OH (lower rim) veya aril halkalarının *para* köşelerine (upper rim) fonksiyonel grupların bağlanması ile kimyasal modifikasyon sağlanabilir (Şekil 2.8). Bu modifikasyon eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile yapılmaktadır (Yılmaz 1999, Ting vd 1990, Cameron ve Loeb 1997).

Fenolik-OH 'den modifikasyonu, değişik reaktif ve şartların seçilmesiyle başarılabilmektedir. Kaliks[4]arenin 1,2-di-, 1,3-di-, tri-, tetra- eterleri veya esterleri uygun koşullarda sentezlenmektedir (Gutsche ve Lin 1986; Böhmer vd 1993).



Şekil 2.8 Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

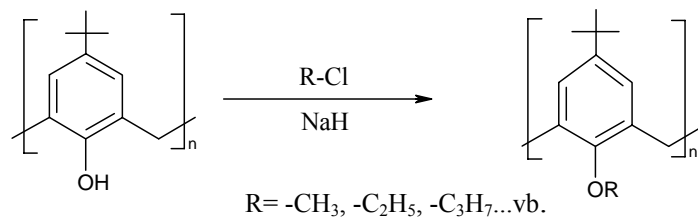
2.5.1 Kaliksarenlerin fenolik -OH grubu üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik -OH grupları *mono-*, *di-*, *tri-* ve *tetra-* eter, ester, keton ve oksim türevlerine dönüştürülebilir. Oluşturulan kaliksaren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir. Bunlar; *koni*, *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı*, *1,3-karşılıklı* konformasyonlardır (Park vd 1996). Seçimli türevlendirmede birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Seçimli alkimleme ve açilime ürünlerinin en önemli özelliği, alkali ve toprak alkali katyonların kaliksaren boşluğuna bağlanmasıdır. Bu sayede alkali ve toprak alkali katyonlar için seçimlilik sağlanabilir (Collins vd 1991). Ayrıca hareketli konformasyonlara sahip olan kaliksarenler, bu grupların takılmasıyla kolaylıkla hareketsiz yapılara dönüştürülebilir.

2.5.1.1 Kaliksarenlerin eter türevleri

p-tert-Bütikaliks[4]aren toluen içerisinde NaH katalizörlüğünde alkil halojenürler ile etkileştirildiğinde *mono-O*-alkil *p-tert*-bütikaliks[4]aren sentezlenebilir. Katalizör

olarak Na_2CO_3 ve K_2CO_3 kullanılırsa *di-o*-alkil *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezlenebilir. Eğer, CsCO_3 katalizör olarak kullanılırsa tri-*O*-alkil veya tetra-*O*-alkil *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezlenebilir. Ürün *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı*, *1,3-karşılıklı* konformasyonları karışımından oluşabilir. Ancak reaksiyon $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ortamında olursa sadece *koni* konformasyonunda tri-*O*-alkil kaliksaren elde edilir (Shinkai, Iwamoto 1991). Alkil halojenür olarak; etilbromoasetat, metiliyodür ve allilbromür kullanılabilir (Şekil 2.9) (Park vd 1996).

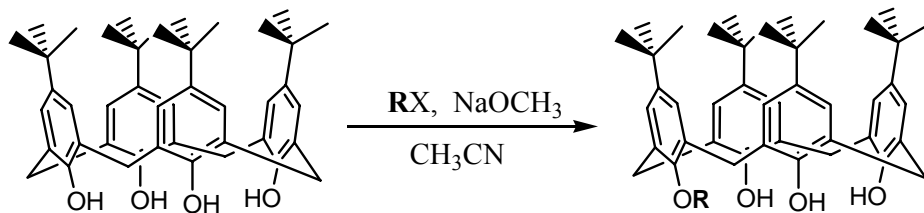


Şekil 2.9 Kaliksarenlerin eter türevleri

a) Mono-*O*-Alkilleme

Kaliksaren NaH katalizörlüğünde toluen içerisinde *n*-propilbromür, benzilbromür gibi alkilhalojenürler ile muamele edildiğinde yüksek verimle mono-*O*-alkil kaliks[4]aren elde edilir. Optimum koşullarda mono-*O*-benzil ürününün verimi %67'dir. Eğer çözücü olarak toluen yerine DMF, asetonitril gibi polar çözücüler kullanılırsa; di-, tri- ve tetraallil ürün karışımı oluşur (Şekil 2.10) (Shinkai ve Iwamoto 1991).

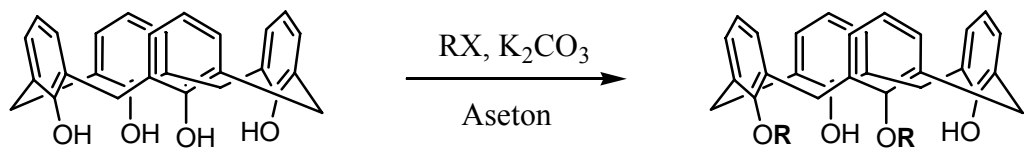
Diğer taraftan NaH yerine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kullanıldığında mono-*O*-alkilleme için DMF çözücü olarak kullanılabilir.



Şekil 2.10 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin mono-*O*-alkillenmesi

b) Di-*O*-alkilleme

Kaliks[4]aren Na_2CO_3 veya MgCO_3 ortamında alkil halojenür ile etkileştirildiğinde di-*O*-alkil kaliks[4]aren türevleri elde edilir. Ortamda aşırı alkilhalojenür olsa bile reaksiyon di-*O*-alkil konumunda sonlanıyor. Örneğin; kaliks[4]aren K_2CO_3 katalizörlüğünde aseton içerisinde *n*-propilbromür ile etkileştirilirse %79 verimle di-*O*-propil kaliks[4]aren elde edilir. Aynı koşullar altında alkil halojenür olarak benzil bromür kullanıldığında %98 verimle di-*O*-benzil kaliks[4]aren elde edilir (Şekil 2.11) (Shinkai ve Iwamoto 1991).

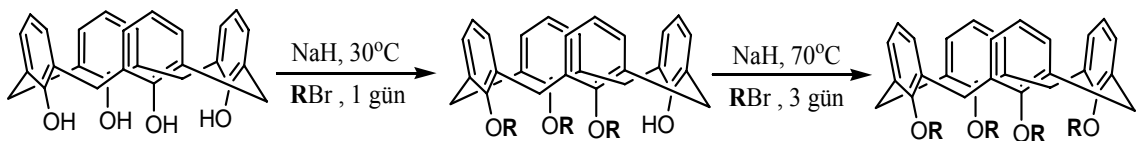


Şekil 2.11 Kaliks[4]arenin di-*O*-alkillenmesi

Burada çözücü olarak DMF`de kullanılabilir. Na_2CO_3 veya K_2CO_3 yerine Cs_2CO_3 kullanıldığında tetra-*O*-alkil ürününün daha fazla oluştuğu gözlenmiştir.

c) Tri-*O*-alkilleme

p-*tert*-Bütikaliks[4]aren NaH katalizörlüğünde, THF-DMF çözücüsü içerisinde alkil halojenür ile reaksiyona sokulduğunda tri-*O*-alkilikaliks[4]aren türevi elde edilir. Ancak bu reaksiyon zor gerçekleştiği için Gutsche tri-*O*-metilikaliks[4]arenin seçimli olarak sentezini $\text{Ba}(\text{OH})_2$ katalizörlüğünde gerçekleştirdi. $30\text{ }^\circ\text{C}$ `de 1 saat süren reaksiyonda %100 verimle tri-*O*-alkilikaliks[4]aren elde edilir. Karışım $70\text{ }^\circ\text{C}$ `de 70 saat karıştırıldığında %6 verimle tetra-*O*-alkil kaliks[4]aren elde ediliyor. Bu arada tri-alkil kaliks[4]arenin *koni* konformasyonunda bulunması, Ba^{2+} - fenoksit etkileşimi Na^+ - fenoksit etkileşiminden daha güçlü olmasından kaynaklanıyor (Şekil 2.22) (Shinkai ve Iwamoto 1991).



Şekil 2.12 Kaliks[4]arenin tri-*O*-alkillenmesi

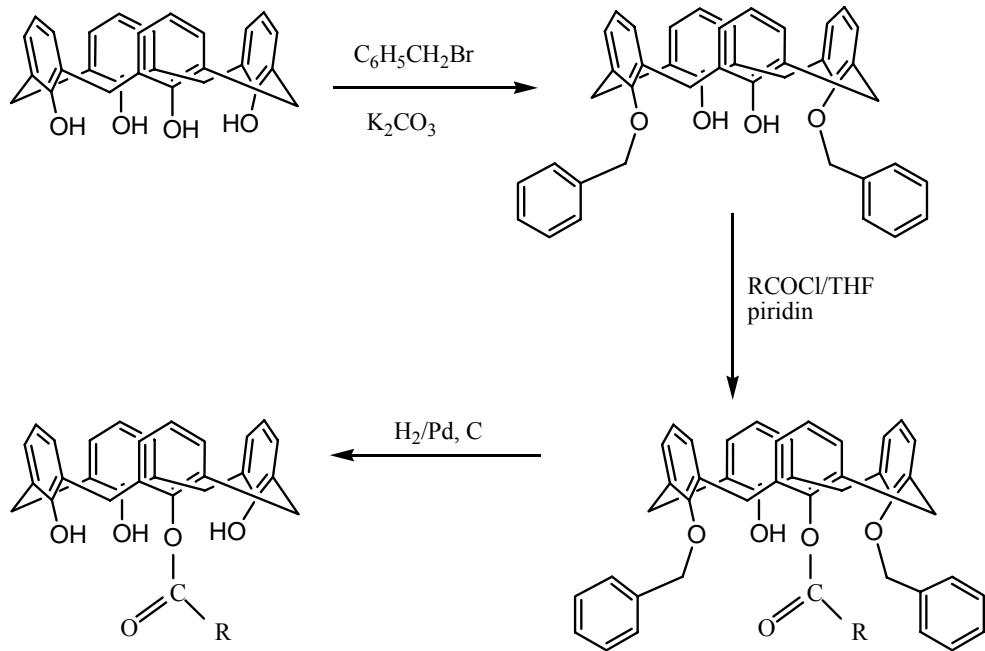
2.5.1.2 Kaliksarenlerin ester türevleri

Kaliksarenlerin ester türevleri genellikle zayıf bazik ortamda uygun açıl klorürleri ile muamelesi sonucu elde edilir. Gutsche ve çalışma arkadaşları kaliksarenlerin bazik ortamda 3,5-dinitrobenzilklorür ile seçimli olarak esterleşme reaksiyonu verdiğini gözlemlediler. Kontrol edilmiş reaksiyon koşulları altında *mono* ester, *1,2*-diester, *1,3*-diester ve triester kaliks[4]aren seçimli olarak sentezlenebilir (Kim vd 1997).

Kaliksarenlerin ester türevleri alkali metallere karşı iyon sever (ionophoric) özellik gösterir. Özellikle kaliks[4]arenin tetra ester türevi Na^+ iyonuna karşı seçimlilik gösterir. Diğer taraftan kaliks[6]arenin hekza ester türevi K, Rb, Cs 'a karşı Na üzerinden seçimlilik gösterir.

a) Mono esterleşme

Kaliks[4]aren K_2CO_3 ortamında benzilbromür ile di-*O*-benzil 'e dönüştürülür. Daha sonra piridin ortamında aşırı benzoil klorür ile muamele edildiğinde trisüstitüe kaliks[4]aren elde edilir. Ürünün bu şekilde oluştuğu $^1\text{H-NMR}$ sonuçları ile desteklenmiştir. Daha sonra elde edilen trisüstitüe kaliks[4]aren palladyum katalizörlüğünde indirgenerek %74 verimle mono benzoilkaliks[4]aren elde edilmiştir (Şekil 2.13) (Nam vd 1998).

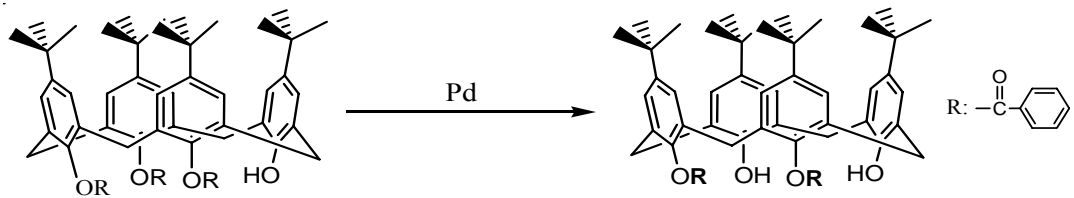


Şekil 2.13 Kaliks[4]arenin mono esterleşmesi

b) Di esterleşme

Doğrudan kaliksarenlerin alt köşesine iki farklı açıl grubu bağlamak mümkün değildir. Çünkü aynı anda 3. ve 4. köşelerde bağlanma gerçekleşebilir. Bunun için di ester ürünü iki adımlı reaksiyon yöntemi ile elde edilir (Kim vd 1997).

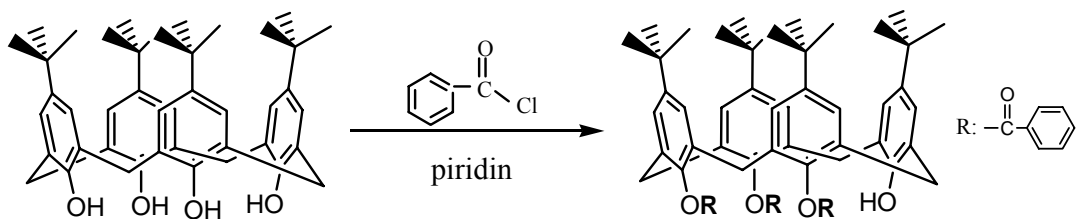
Ayrıca diester ürünü mono esterde olduğu gibi üç adımla da sentezlenebilmektedir (Shinkai ve Iwamoto 1991). Öncelikle mono-*O*-benzil kaliks[4]aren sentezlenir. Daha sonra elde edilen mono-*O*-benzil kaliks[4]aren piridin ortamında benzoilklorürün aşırısı ile muamele edilir ve trisüstitüe kaliks[4]aren elde edilir. Trisüstitüe kaliks[4]aren de palladyum ortamında indirgenirse %72 verimle dibenzoil kaliks[4]aren elde edilir (Şekil 2.14) (Kim vd 1997).



Şekil 2.14 Kaliks[4]arenin di esterleşmesi

c) Tri esterleşme

Kaliks[4]arenin triester ürünü, piridin ortamında benzoilklorürün aşırısı kullanıldığında elde edilmektedir. Ancak reaksiyonda AlCl₃ katalizör olarak kullanıldığında ürün tetra benzoiloksi kaliks[4]arene dönüşmektedir (Gutsche ve Lin 1986). Ayrıca birçok organik çözücünde çözünmeyen 1,3-dibenzoiloksi kaliks[4]aren aynı koşullarda reaksiyona girerse yine tribenzoil kaliks[4]aren ürünü vermektedir (Şekil 2.15).

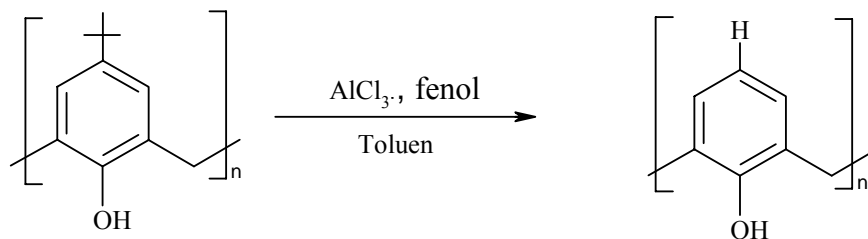


Şekil 2.15 Kaliks[4]arenin tri esterleşmesi

2.5.2 Kaliksarenlerin *p*- köşesinden fonksiyonlandırılması

a) *p*-Alkil kaliksarenlerin dealkillemesi

tert-Bütil gruplarının giderilmesi, kaliksaren kimyası için daha iyi imkanların doğması demektir. Reaksiyon şartları çok iyi seçilirse *p-tert*-bütilfenol, *p-tert*-pentilfenol ve *p*-(1,1,3,3-tetrametil)bütilfenol gibi belli başlı *p*-süstitüe fenollerden süstitüentleri dealkilleme ile kolayca gidermek mümkün olmaktadır (Gutsche 1989a). Toluenin çözücü olduğu bir ortamda AlCl₃ 'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*tert*-bütil) çoğunun giderilebildiği bilinmektedir (Şekil 2.16) (Gutsche ve Lin 1986 Gutsche vd 1986).



Şekil 2.16 Kaliksarenden *p-tert*-bütil gruplarının giderilmesi

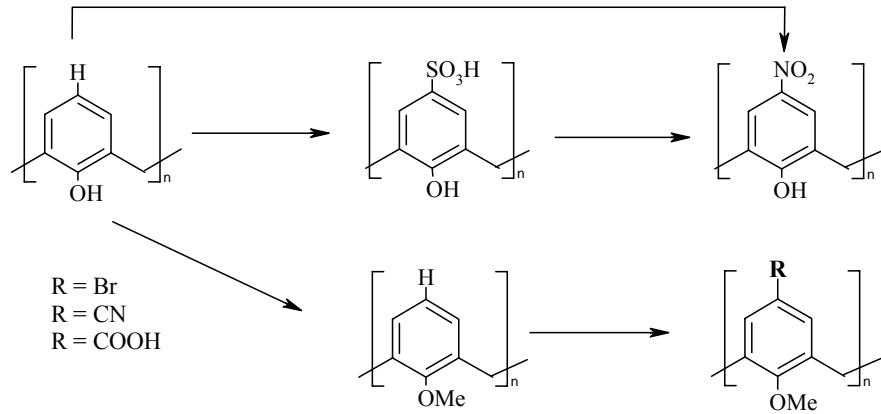
Alkilfenol numuneleri üzerine bu türden geçiş çalışmalarını, Gutsche ve çalışma grubu ayrıntılı bir şekilde yapmışlardır. Kaliksarenlerden *p-tert*-bütilkaliks[4]aren %65-70 verimle kaliks[4]arene, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren %89 verimle kaliks[6]arene, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren %93 verimle kaliks[8]arene dönüştürülmüştür (Gutsche ve Bauer 1985, Gutsche vd 1986)

b) Elektrofilik süstitüsyon

p-Köşesinin fonksiyonlandırılması için en fazla kullanılan metot olan “*aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları*” ilk çalışmalarda başarısız oldu. Fakat iki araştırma grubu bunu sonradan başardılar (Gutsche 1989a, Gutsche 1990a).

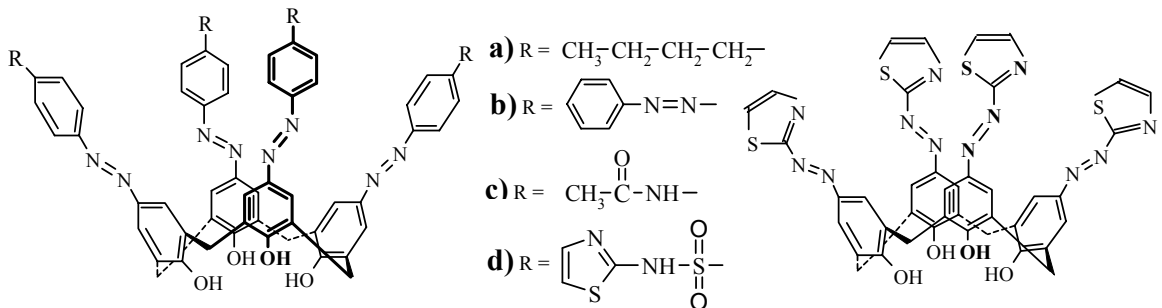
Shinkai ve grubu, bir çalışmasında kaliks[n]arenleri süfoladıktan sonra -5 °C `de 10 saat nitrik asitle etkileştirerek normal verimle *p*-nitrokaliks[6]aren elde etmişlerdir (Shinkai vd 1984). Yüksek verimde *p*-nitro kalik[n]aren elde etmek için benzen, nitrik asit ve asetik asit karışımından oluşan direk nitrolama metodu kullanılmaktadır (Verboom vd 1992, Beer vd 1993).

Kaliksarenlerin eter türevleri ester türevlerinden daha kolay elektrofilik sübtütüsyon reaksiyonu verirler. Bundan dolayı da kaliksarenlerin *para* köşesine açıl, alkil, sülfo gruplarından biri takılacak olursa, fenolik oksijenin korunması gerekir. Bu ise eter köprüsünün oluşması ile sağlanabilir. Oluşan eter köprüsü o kadar sağlamdır ki, ne asidik ne de bazik ortamdan etkilenir. Eter köprüleri ancak HI, HBr, H₂SO₄ gibi kuvvetli ve derişik asitler tarafından bozulabilir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Kaliksarenlerin elektrofilik sübtütüsyon reaksiyonları

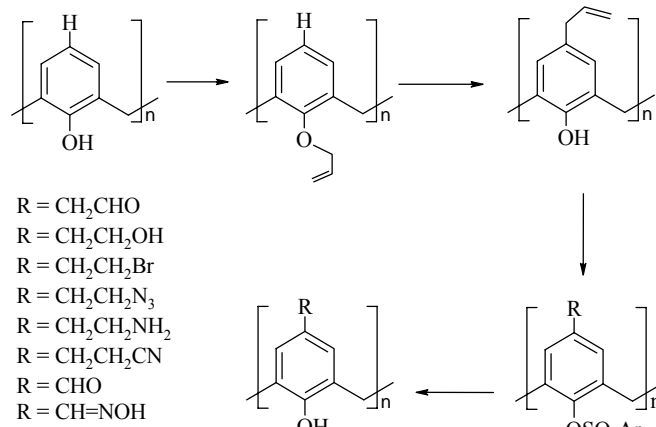
Deligöz yapmış olduğu derleme (review) çalışmasıyla, elektrofilik sübtütüsyona örnek azokaliksarenleri sunmuştur. Güçlü elektrofillerden olan diazonyum tuzları, kaliksaren bileşiklerinin *p*-köşelerinin fonksiyonlandırılmasında son zamanlarda sıkça çalışılan konular olmuştur. Ayrıca bu bileşiklerin spektral özellikleri ve termal özellikleride incelenmiştir (Deligöz 2006).



Şekil 2.18 Kaliksarenlerin elektrofilik sübtütüsyon reaksiyonları

c) *p*-Claisen çevrilmesi

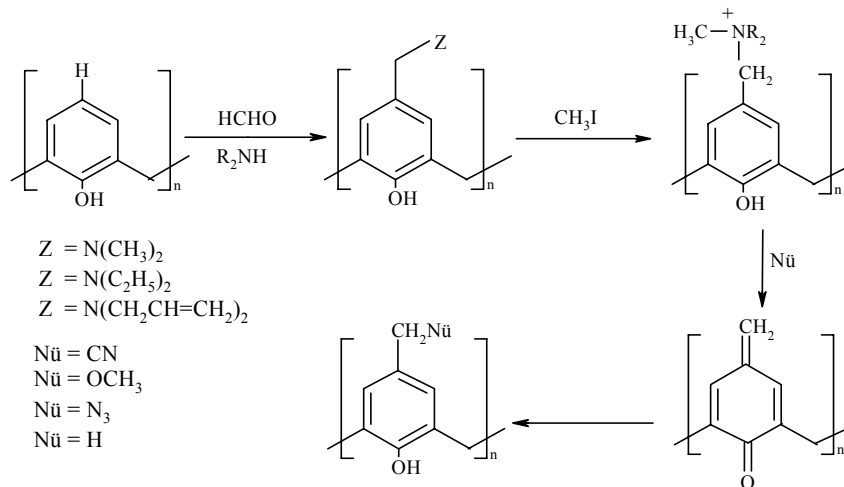
Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif yollardan birisi de *p*-Claisen çevrilmesidir. Kaliks[4]arenin bazik ortamda allil bromür ile reaksiyonunda kaliks[4]arenin tetra allil eteri oluşur. Bu bileşik *N,N'*-dietilanilin ile geri soğutucu altında soğutulacak olursa %75 verimle *p*-alkilkaliks[4]aren oluşmaktadır. *p*-Alkilkaliks[4]aren, aril sülfonil klorür ile etkileştirilerek fenolik oksijeni korunur. Bundan sonra kaliks[4]arenlere çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanabilir (Gutsche 1989a, Gutsche vd 1986).



Şekil 2.19 *p*-Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

d) *p*-Kininmetit yolu

Fenolatların *p*-köşesinden nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılarak *p*-kinonmetit seçilir. Kaliks[n]aren, THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözülmüş dialkil amin ve formaldehit ile reaksiyona sokulursa, *p*-alkil amino kaliks[n]aren

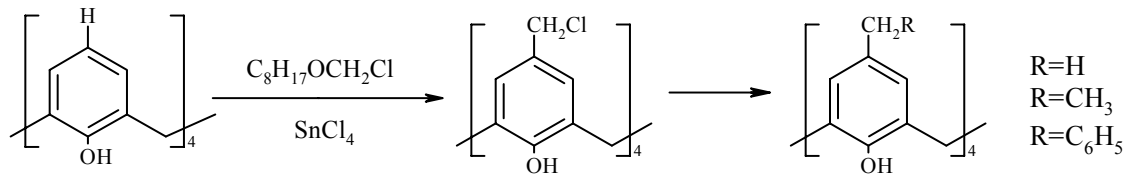


Şekil 2.20 *p*-Kininmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

bileşikleri elde edilir. Bu bileşiğin metil iyodür ile reaksiyonundan kuaterner amonyum tuzu meydana gelir. Bunun da çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan fonksiyonlu kaliksarenler sentezlenebilir (Gutsche 1989a, Gutsche vd 1986).

e) *p*-Klormetilleme yolu

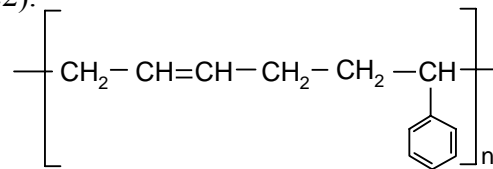
Fonksiyonlu kaliksarenlerin sentezlenme yollarından birisi de *p*-klormetillemedir. Kaliks[4]arenin oktilklormetil eter ve SnCl₄ ile reaksiyonundan %80 verimle *p*-kloro metilkaliks[4]aren elde edilir. Bu bileşiğin MeLi ile reaksiyonundan %35 verimle *p*-metilkaliks[4]aren, BF₃ katalizörlüğünde benzen ile reaksiyonundan %40 verimle *p*-benzilkaliks[4]aren sentezlenebilir. (Şekil 2.21) (Gutsche 1989a, Gutsche ve Bauer 1985, Deligöz ve Yılmaz 1995a).



Şekil 2.21 *p*-Klormetilleme reaksiyonu

2.6. Kaliksaren Polimerleri Üzerine Literatür Taraması

Tekrarlanan küçük ve basit birimlerden oluşan büyük bir moleküle **polimer** denir. **Oligomer**, yaklaşık polimerleşme derecesi 18- 20 civarlarında olan moleküldür. Polimer içinde tekrarlanan birim sayısına **polimerleşme derecesi** adı verilir. Makromolekül zinciri iki veya daha fazla monomer birimlerden oluşursa, böyle polimerlere **kopolimer** denir (Şekil 2.22).



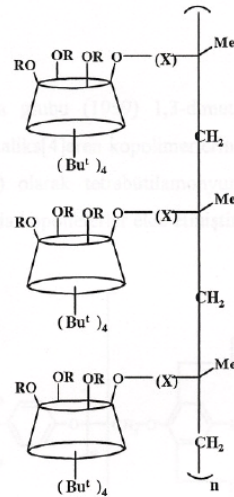
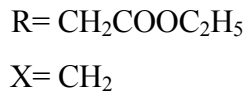
Şekil 2.22 Bütadien-stiren kopolimeri

Polimer Maddelerin Basit Maddelerden Farkları

- Küçük moleküllü maddeler (monomer) genellikle gaz veya sıvı haldedirler, polimerler ise büyük moleküllü olduğu için çoğunlukla katı ve genellikle serttirler.
- Küçük moleküllü bileşikler genellikle çözücülerde kolay çözünürler. Yüksek moleküllü birleşmeler ise hem zor çözünürler hem de çözünme şekilleri küçük moleküllü bileşiklerden tamamen farklıdır. Öyle ki; çözücü molekülleri polimer molekülünden çok küçük olduğu için, onlar önce polimerin içine difüze olurlar. Bu sebeple polimer şişer, polimerin hacmi 1000 kat kadar artar. Bunun neticesinde makromoleküller arasında olan bağ kuvvetleri zayıflar ve makromoleküller birbirinden ayrılarak çözeltiliye geçerler.
- Küçük moleküllü bileşiklerin çözeltileri şeffaf olduğu halde, yüksek moleküllü birleşmelerin çözeltilerinde ışığın dağılması gözlenir.
- Küçük moleküllü bileşiklerin, kristallenmesi genellikle kolay ve belli bir sıcaklıkta olduğu halde, yüksek moleküllü birleşmeler için kristalleşme prosesi çok zor ve geniş sıcaklık aralığında olmaktadır.
- Polimer maddeler küçük moleküllü bileşiklerden farklı olarak yüksek elastik kabiliyetine sahiptirler.
- Küçük moleküllü bileşiklerden farklı olarak, yüksek moleküllü bileşiklerin çözeltilerinden veya eriyik halinden ince tabakalar meydana getirilebilir.

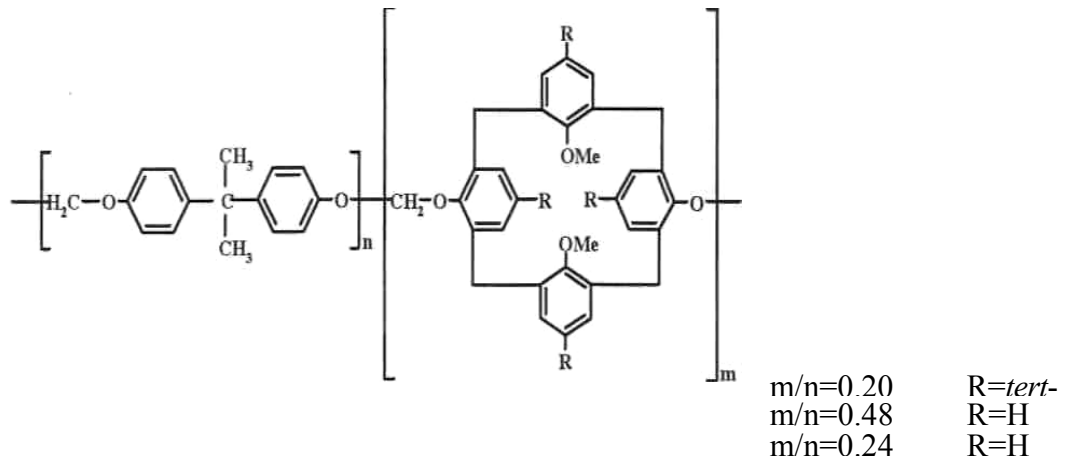
Bugüne kadar monomerik kaliksarenlerle ilgili çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen polimerik yapıdaki kaliksarenler üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tip polimerik kaliksarenler kimyasal sensor, iyon seçici elektrot, membran ve antioksidant katkı maddelerinin yapımında kullanılabilir.

Harris vd, *p-tert*-bütilkaliks[4]areni serbest radikalik yollarla polimerleştirerek yeni bir kaliksaren metakrilat polimeri sentezlemişlerdir. Molekül ağırlığı 6745 olan bu polimerin ortalama zincir uzunluğunun altı tane kaliks[4]aren biriminden oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu polimeri, sodyumtiyosiyanat tuzunun kullanıldığı bir ekstraksiyon çalışmasında kullanarak triester monomeri gibi davranıp Na^+ iyonunu seçici olarak taşıdığını gözlemişlerdir (Şekil 2.23) (Harris vd 1991).

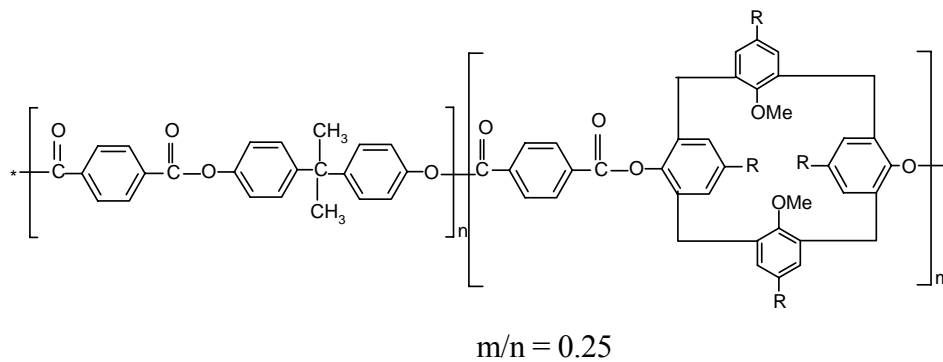


Şekil 2.23 Kaliksaren metakrilat polimerinin yapısı

Dondoni ve çalışma grubu 1,3-dimetilkaliks[4]aren, bisfenol-A ve dibrommetan kullanarak kaliks[4]aren kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Burada faz transfer katalizörü (PTC) olarak tetrabütülamonyumhidrojen sülfatı kullanmış ve farklı molekül ağırlıklarında kopolimerler elde etmiştir (Şekil 2.24 ve 2.25) (Dondoni vd 1999).

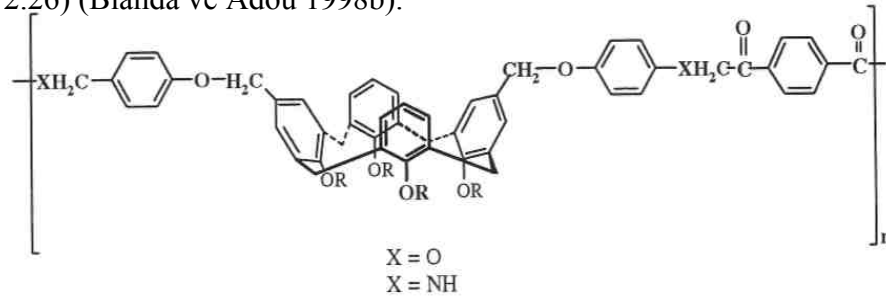


Şekil 2.24 Dondoni ve çalışma grubunun sentezledikleri kopolimerler



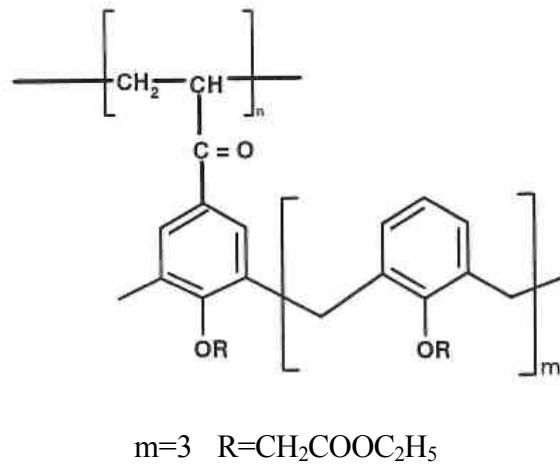
Şekil 2.25 Kaliks[4]aren kopolimerleri

Blanda vd, tereftaloilklorür ile kaliksaren birimini *para* köşesindeki 1,3-köşesinden etkileştirerek kaliksaren bazlı kopolimerlerini sentezleyip yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 2.26) (Blanda ve Adou 1998b).



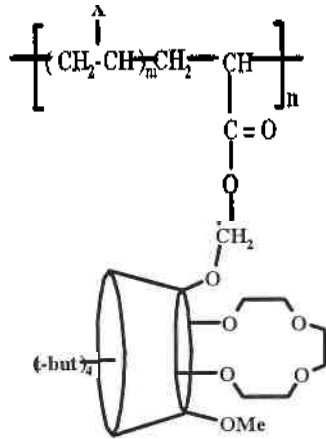
Şekil 2.26 Kaliksaren bazlı kopolimerler

Yılmaz vd (1995-1996), Na⁺ iyonoforu olarak poliakriloilklorür ile destekli kaliks[4]aren tetraester bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 Poliakriloil klorür ile destekli kaliks[4]aren tetraester bileşikleri

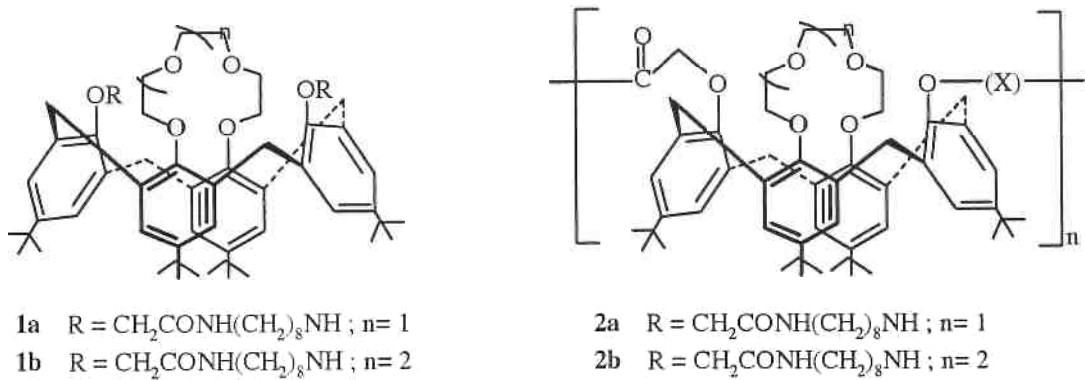
Memon vd yaptıkları bir çalışmada, vinil monomeri 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütül-25-[2-(akriloksi)etoksi]-27-metoksikaliks[4]-crown-4 ile stirenin radikalik polimerleşme reaksiyonları sonucu kaliks[4]-crown-4 içeren üç farklı polimer elde etmişlerdir. Daha sonra sentezledikleri bu bileşikleri katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlardır (Şekil 2.28) (Memon vd 2001).



X = Fenil

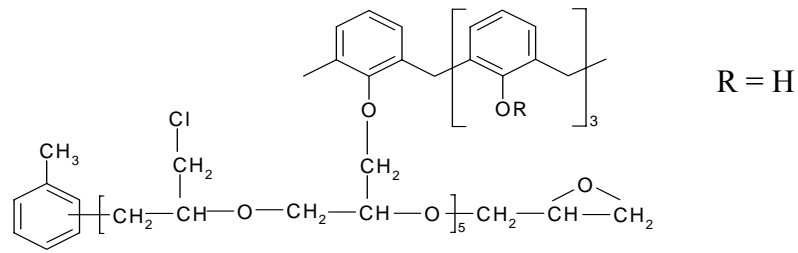
Şekil 2.28 Kaliks[4]crown – 4 içeren polimerler

Memon ve ark. yaptıkları diğer bir çalışmada kalikscrown iyonoforlarını (1a ve 1b) ve bunların oligomerlerini (2a ve 2b) sentezleyerek metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri oligomerlerin metal katyonu taşıma kabiliyetlerinin monomerlerinininkinden daha fazla olduğunu gözlemişlerdir (Şekil 2.29) (Memon vd 2001).



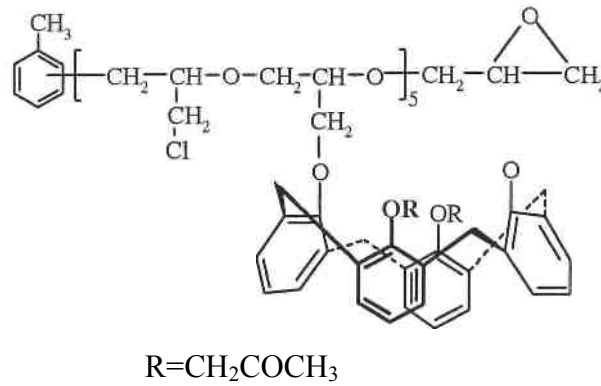
Şekil 2.29 Kalikscrown iyonoforları

Deligöz ve Yılmaz kaliksarenlerle metal iyonlarının kompleksleşmesiyle ilgili bir çalışma yapmışlardır. Buna göre polimer yapıdaki kaliksaren sentezlenerek bazı metal katyonlarının ekstraksiyon çalışmasında kullanılmış ve sonuçta bu bileşiğin Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının varlığında pH 2,2' de Fe³⁺ ü seçimli olarak ekstrakte ettiği gözlenmiştir (Şekil 2.30) (Deligöz ve Yılmaz 1994).



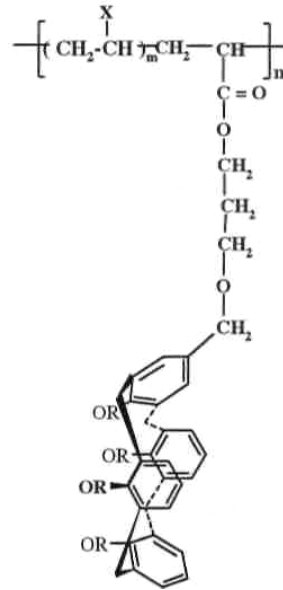
Şekil 2.30 Polimer yapıdaki kaliksaren bileşiği

Yılmaz yaptığı bir çalışmada, birden fazla *p-tert*-butil kaliks[4]aren triketon biriminin bir arada bulunduğu polimerik yapıdaki bir bileşik sentezlemiştir. Bu bileşiğin iyon bağlama özelliklerini inceleyerek Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} kationları içinde Li^+ için bir seçicilik gösterdiğini tespit etmiştir (Şekil.2.31) (Yılmaz1999).



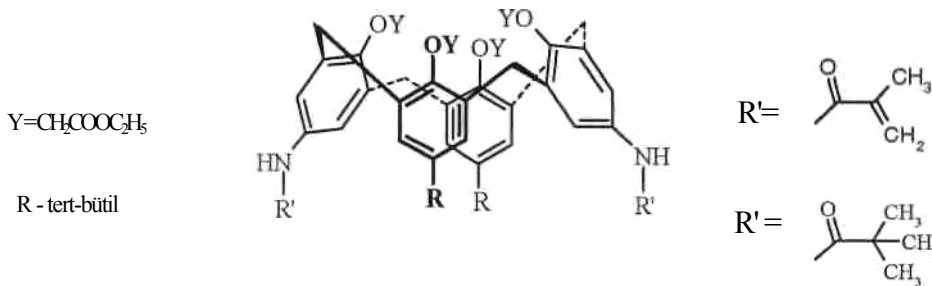
Şekil 2.31 Polimerik yapıdaki *p- tert*-bütil kaliks[4]aren triketon türevi

Blanda ve Adou, yaptıkları bir çalışmada kaliksaren kullanarak radikalik yoldan üç ayrı yapıda vinilik kopolimer sentezlemiştir. Vinil monomeri olarak metil akrilat, akrilonitril ve stiren kullanmışlardır. Elde ettikleri kopolimerin molekül ağırlığının 37.000 ile 170.000 arasında değiştiğini göstermişlerdir (Şekil 2.32) (Blanda ve Adou 1998a).



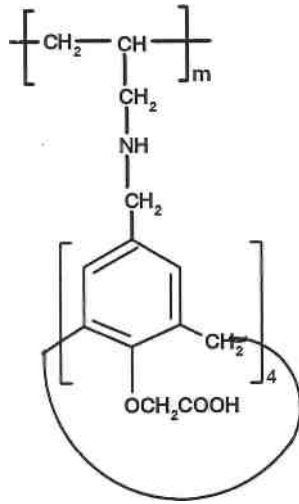
Şekil 2.32 Vinilik Kopolimer

Parzuchowski vd polimerleşmeye uygun gruplar taşıyan kaliks[4]aren tetraester iyonoforlar sentezlemiş ve üzerinde bir veya iki tane metakrilat grubu taşıyan monomerleri metilmetakrilat ile kopolimerleştirerek beş dişli kaliksaren üniteleri taşıyan lineer ve çapraz bağlı polimerleri elde etmişlerdir. Bu yeni polimerik kaliksarenler membran uygulamalarında kullanılmış ve katyonlardan özellikle Na^+ katyonunu seçici olarak tuttuğu gösterilmiştir (Şekil 2.33) (Parzuchowski vd 1999).



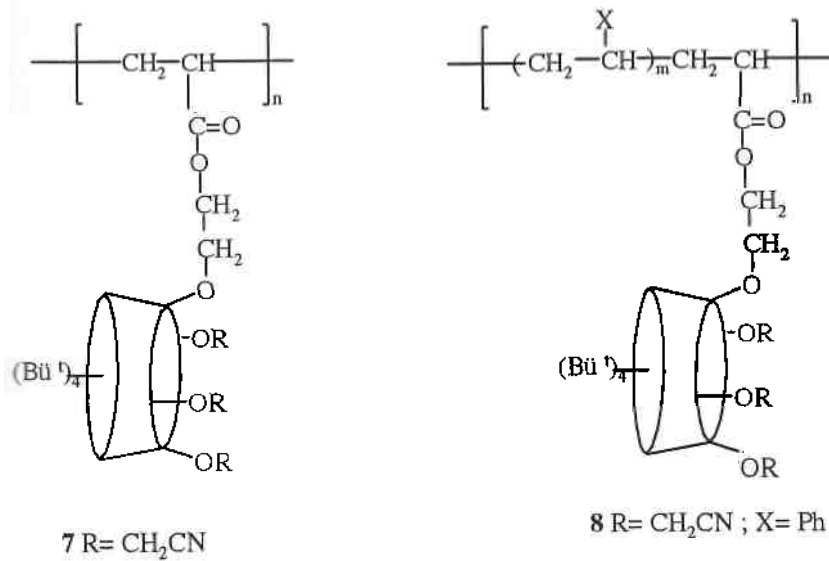
Şekil 2.33 Kaliks[4]aren tetraester iyonoforları

Ohto vd ana zincir üzerinde kaliks[4]aren karboksilat taşıyan poliallilamin polimerini sentezlemişlerdir. Bu polimerin Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını taşıma Özellikleri araştırılmış ve kolon kromatografisi uygulamalarında polimerin Pb^{2+} iyonunu Zn^{2+} iyonunun yanında ayırdığı gözlenmiştir (Şekil 2.34) (Ohto vd 1997).



Şekil 2.34 Poliallilamin polimerinin yapısı

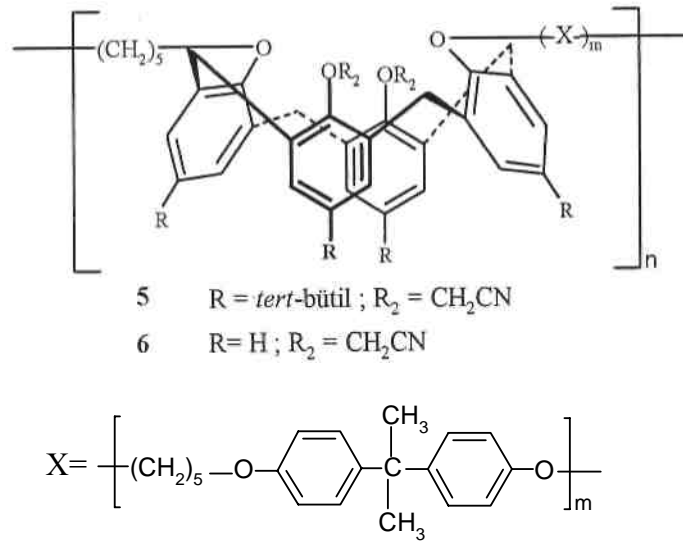
Uysal vd yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]arenin fenolik-O 'den bir polimer iskeletine bağlanan nitril türevli kaliks[4]arenleri sentezleyerek çeşitli polimer özellikleriyle birlikte sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını da yapıp kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta, her iki polimerin de Hg^{2+} katyonuna karşı seçicilik gösterdiklerini bulmuşlardır (Şekil 2.35) (Uysal vd 2001).



Şekil 2.35 Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler

Memon vd yaptıkları diğer bir çalışmada nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuyla 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren veya 25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren ile 1,5-dibromopentan ve

bisfenol-A 'yı etkileştirerek iki yeni kopolimer (5 ve 6) sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri kopolimerlerin faz transfer özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.36) (Memon vd 2002).



Şekil 2.36 Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-A kopolimerleri

Yapılan bu çalışmada, sözü edilen çalışma temel alınarak azokaliksaren-Bisfenol-A kopolimeri hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Materyaller

Deneyleerde kullanılan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren literatürdeki Gutsche yöntemi ile elde edilmiştir. Kaliksaren eldesinde ve kenetleme reaksiyonlarında kullanılan kimyasal maddeler ve reaktiflerin hepsi Merck, Fluka ve Carlo-Erba ticari markalıdır.

Elde edilen bileşiklerin saflıklarının kontrolü için erime noktası tayinleri Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Electrothermal IA 9100 dijital göstergeli erime noktası cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Saflaştırılan bileşiklerin IR spektrumları bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer BX Spectrum FT-IR spektrofotometresi ile, ¹H-NMR spektrumları ise TÜBİTAK`da bulunan Bruker-Spectrospin Avance DPX400 Ultra-Shield spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Aynı bileşiklerin element analizleri ise, TÜBİTAK analiz laboratuvarlarında alınmıştır.

3.2 Deney Yöntemi

3.2.1 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

3 lt`lik üç boyunlu bir balona 25 g (166,6 mmol) *p-tert*-bütilfenol, 16 ml (213 mmol) %37`lik formaldehit ve 0,30 g (7,5 mmol) NaOH ilave edilir. 110-120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı önce viskoz halde iken, sonra berraklaşır. Daha sonra ise portakal sarısına, sonra da sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada balon soğutulur. İçerisindeki kütle küçük parçacıklara bölünüp, 250-300 ml ılık difenil eter ile süspansiyon edilerek 1 saat karıştırılır. Daha sonra karışım karıştırıcı ve geri soğutucu takılmış 3 lt`lik balona alınıp, 1,5-2,0 saat azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 350-400 ml etil asetat ilave edilir ve 15-30 dak karıştırılır. Süzülen madde 25 ml etil asetat ile iki defa, 50 ml asetik asit ile bir defa ve 25 ml su ile iki defa yıkanır. Beyaz toz halindeki ürün toluenden kristallendirilir. **Verim** : 16,50 g (%61); **en**: 344 °C (lit. 344-346 °C) (Gutsche 1990).

3.2.2 Kaliks[4]aren sentezi

500 ml 'lik iki ağızlı bir balona 13,3 g (20 mmol) *p-tert*-bütilkaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g (0,11 mol) AlCl₃, 125 ml toluen içinde azot gazı atmosferi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma yavaş yavaş 0,2 M 250 ml HCl ilave edilip organik faz ayrılır. Toluenin bir kısmı destillenir. Metil alkol ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülür ve kurutulur. 7,4 g gelen ham ürün önce CH₃OH-CHCl₃ 'dan, sonra da asetondan kristallendirilir.

Verim: 6,77 g (%78); **en:** 308 °C (lit. 313-315 °C) (Gutsche 1986)

3.2.3 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren Sentezi

250 ml 'lik iki ağızlı bir balon içerisinde 4,24 g (10 mmol) kaliks[4]aren 50 ml piridin içerisinde çözülüp, buz banyosuna konularak soğutulur. Üzerine bir damlatma hunisi yardımıyla 9,4 ml (81 mmol) benzoilklorür damla damla ilave edilir. Karışım 0 °C 'de 1 saat karıştırılır. Balondaki karışım yavaş yavaş oda sıcaklığına getirilip 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve sonunda karışım 300 ml suya dökülür. Suda çöken madde süzülerek kurutulur ve MeOH-CHCl₃ 'dan kristallendirilir.

Verim : 5,20 g (%71); **en:** 190 °C (Gutsche ve Bauer 1985).

3.2.4 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren sentezi (A)

100 ml 'lik balon içerisine 0,09 g (0,68 mmol) 4-nitroanilin, 7 ml su konulup karıştırılır. Üzerine 0,20 ml (1,95 mmol) derişik HCl ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Çözelti -5 °C 'ye kadar soğutulur. 0,10 g (0,70 mmol) NaNO₂ 'in çok az sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Elde edilen çözelti 0 - (-5) °C arasında 1 saat karıştırılır. 1 saat sonunda 13 ml MeOH-DMF (5:8 v/v) 'de çözülmüş 0,50 g (0,68 mmol) 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren damla damla ilave edilip, 2 saat karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra CH₃COONa ile pH 7-8 'e ayarlanır. Hacminin iki katı suya ilave edildikten sonra çöken sarı çökelek süzülür, su ile yıkanarak kurutulur ve DMF-Su karışımından kristallendirilir.

Verim : 0,48 g (%79); **en :** 242 °C

3.2.5 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren sentezi (A1)

0,95 g (1,11 mmol) 25,26,28-Tribenzoil-27-hidroksi-11-(4-nitroanilin)kaliks[4]aren bileşiği alınıp 15 ml THF 'de çözülüp üzerine 2,30 ml (47 mmol, %80) hidrazin hidrat ($H_2NNH_2.H_2O$) ve dikkatle süzgeç kağıdında kurutulmuş 2,34 g (40,34 mmol) Raney-Ni 'i kısım kısım ilave edilip buz banyosu içinde gaz çıkışı tamamlanincaya kadar oda sıcaklığına getirilerek karıştırılır. Süzülüp konsantre hale getirilerek petrol eteriyle çöktürülür. DMF-Su karışımından kristallendirildi.

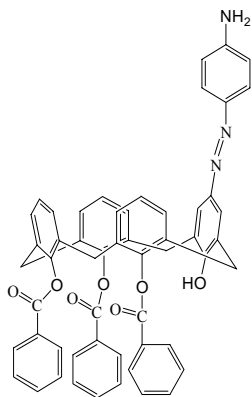
Verim : 0,48 g (%53); **en** : 192 °C

UV / Vis (DMSO) : $\lambda_{max} = 460$ nm.

IR (KBr) : $\nu_{max} = (-OH): 3528$ cm^{-1} ; $(C=O): 1726$ cm^{-1} ; $(N=N): 1451$ cm^{-1} ; $(C-O): 1267$ cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 10,38$ (geniş, 2H, $-NH_2$); 7,76 (s, 1H, OH); 6,96 (m, 4H, ArH- NH_2); 6,58 (m, 11H, ArH); 6,56 (m, 15H, ArH-CO); 4.15-3.55 (s, 8H, Ar- CH_2 -Ar).

Element Analizi: $C_{55}H_{41}N_3O_7$ (855,93); hesaplanan C: %77,18; H: %4,83; N: %4,91; bulunan C: %77,03; H: %4,97; N: %4,66.



3.2.6 2,2'-(25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren) sentezi (A2)

0,10 g (0,12 mmol) 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren bileşiğinden alınarak 5 ml CH_3COOH , 2 ml HCl ilave edilip buz banyosunda 0 °C 'de karıştırılır. Üzerine damla damla 0,018 g (0,26 mmol) $NaNO_2$ 'in sulu çözeltisi

ilave edilerek 2 saat karıştırılır. 0,012 g (0,053 mmol) bisfenol-A 'nın NaOH 'deki sulu çözeltisi damla damla ilave edilir. 2 saat karıştırılarak, oda sıcaklığına getirildikten sonra CH₃COONa ile pH 7-8 'e ayarlanır. Elde edilen ham ürün seyreltik HCl (%1 'lik) ve etil alkol ile yıkanır. DMF-MeOH (8/3) 'den kristallendirilir.

Verim : 0,09 g (%82); **en** : 241 °C.

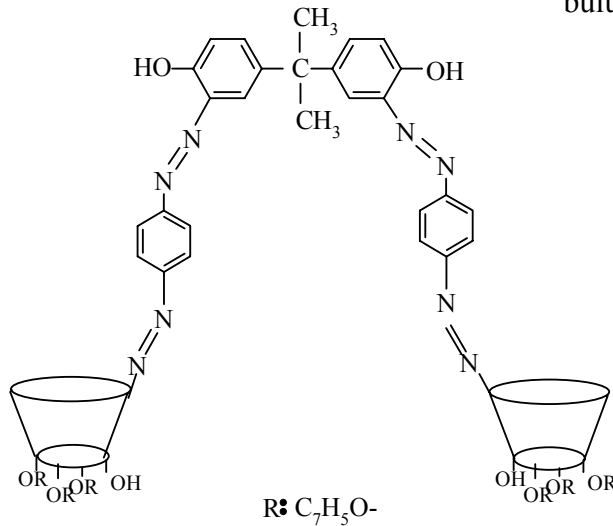
UV / Vis (DMSO) : $\lambda_{\max} = 426 \text{ nm}$.

IR (KBr) : $\nu_{\max} = (-\text{OH}): 3529\text{-}3435 \text{ cm}^{-1}$; (C=O): 1727 cm^{-1} ; (N=N): 1451 cm^{-1} ; (C-O): 1268 cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : $\delta = 11,40$ (s, 2H, *bis*-OH); 8,68 (s, 2H, OH); 7,92 (m, 6H, *bis*-ArH); 7,86 (m, 8H, ArH-N=N); 7,64 (m, 30H, ArH-CO); 7,41 (m, 22H, ArH); 3,52-3,92 (s, 16H, Ar-CH₂-Ar); 1,93 (s, 6H, -CH₃).

Element Analizi: C₁₂₅H₉₂N₈O₁₆ (1962,12); hesaplanan C: %76,52; H: %4,73; N: %5,71

bulunan C: %76,34; H: %4,87; N: %5,56.



3.2.7 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

250 ml 'lik balon içerisinde 40 ml kuru aseton konur. Üzerine 1,42 g (9,47 mmol) NaI ve 0,76 ml (9,44 mmol) kloroaseton ilave edilerek karıştırılmaya başlanır. 10 dakika içerisinde karışıma 1,97 g (14,27 mmol) kuru K₂CO₃ ve 2,00 g (4,72 mmol) kaliks[4]aren eklenir. Reaksiyon karışımı 4 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılır. Aseton destile edildikten sonra kalan madde alkolden kristallendirilir.

Verim: 1,98 g (%79); **en**: 165 °C (Collins vd 1991).

3.2.8 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren sentezi (B)

100 ml 'lik balon içerisine 0,32 g (2,34 mmol) 4-nitroanilin 5 ml su ilave edilip karıştırılır. Üzerine 0,5 ml (6,30 mmol) derişik HCl ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Çözelti $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutulur. 0,32 g (4,63 mmol) NaNO_2 'in çok az sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Elde edilen çözelti $0 - (-5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında 1 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda 13 ml MeOH-DMF (5:8 v/v) 'de çözünmüş 0,50 g (0,94 mmol) 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren damla damla ilave edilir. 2 saat karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra CH_3COONa ile pH 7-8 'e ayarlanır. Oluşan açık kahve renkli çökelek süzülür su ile yıkanarak kurutulur ve DMF-Su karışımından kristallendirilir.

Verim : 0,49 g (%64); **en :** $135\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2.9 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren 'in sentezi (BI)

1,75 g (2,17 mmol) 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren bileşigi alınıp üzerine 30 ml etilasetat, 20 ml metanol, 2,80 ml (58 mmol, %80) hidrazin hidrat ($\text{H}_2\text{NNH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) ve dikkatle süzgeç kağıdında kurutulmuş 0,30 g (5,17 mmol) Raney-Ni 'i kısım kısım ilave edilip, geri soğutucu altında kaynatılır. 5 saat sonra tekrar 2 ml (41 mmol, %80) hidrazin hidrat ilave edilir ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Süzülüp MeOH ile çöktürülür. DMF-Su karışımından kristallendirilir.

Verim : 0,80 g (%48); **en :** $285\text{ }^{\circ}\text{C}$

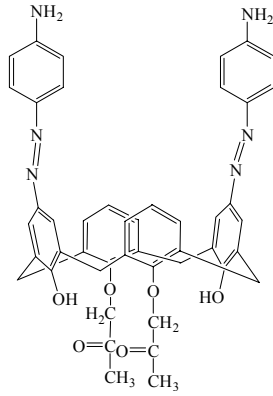
UV / Vis (DMSO) : $\lambda_{\text{max}} = 395\text{ nm}$.

IR (KBr) : $\nu_{\text{max}} = (-\text{OH}): 3423\text{ cm}^{-1}$; $(\text{C}=\text{O}): 1736\text{ cm}^{-1}$; $(\text{N}=\text{N}): 1466\text{ cm}^{-1}$;

$(\text{C}-\text{O}): 1246\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 10,30$ (s, 4H, $-\text{NH}_2$); 7,96 (s, 2H, OH); 7,10 (m, 8H, ArH- NH_2); 6,60 (m, 10H, ArH); 3,47-4,15 (s, 8H, Ar- CH_2 -Ar); 2,10 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$); 1,16 (s, 6H, CO- CH_3).

Element Analizi: $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6$ (774,86); hesaplanan C: %71,30; H: %5,46; N: %10,85; bulunan C: %71,08; H: %5,63; N: %10,39.



3.2.10 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren bisfenol-A polimerinin sentezi (B2)

0,10 g (0,13 mmol) 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-aminofenilazo) kaliks[4]aren bileşiginden almarak 5 ml CH_3COOH , 2 ml HCl ilave edilip buz banyosunda $0\text{ }^\circ\text{C}$ `de karıştırılır.Üzerine damla damla 0,10 g (1,44 mmol) NaNO_2 'in sulu çözeltisi ilave edilerek 2 saat karıştırılır. 0,04 g (0,18 mmol) bisfenol-A 'nın NaOH `deki sulu çözeltisi damla damla ilave edilir. 2 saat karıştırılarak, oda sıcaklığına getirildikten sonra CH_3COONa ile pH 7-8 `e ayarlanır. Elde elden ham ürün seyreltik HCl (%1 `lik) ve etil alkol ile yıkanır. DMF-MeOH (8/3) `den kristallendirilir.

Verim : 0,10 g (%77); **en :** $>360\text{ }^\circ\text{C}$ (boz).

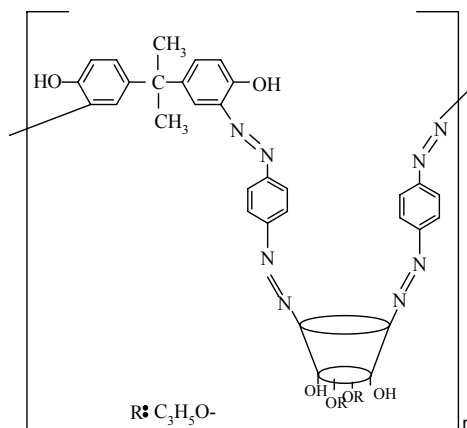
UV / Vis (DMSO) : $\lambda_{\text{max}} = 410\text{ nm}$.

IR (KBr) : $\nu_{\text{max}} = (-\text{OH}): 3300\text{-}3232\text{ cm}^{-1}$; $(\text{C}=\text{O}): 1728\text{ cm}^{-1}$; $(\text{N}=\text{N}): 1465\text{ cm}^{-1}$; $(\text{C}-\text{O}): 1243\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 9,20$ (s, 2H, OH); 8,05 (s, 2H, OH); 7,20-7,00 (m, 14H, ArH); 6,70 (m, 10H, ArH); 3,35-4,05 (s, 8H, Ar- CH_2 -Ar); 2,30 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2,00 (s, 6H, Ar- CH_3), 1,50 (s, 6H, CO- CH_3).

Element Analizi: $(\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_8)_n$ (1024); hesaplanan C: %70,46; H:%4,97; N:%12,28

bulunan C: %70,17; H: %5,18; N: %11,93

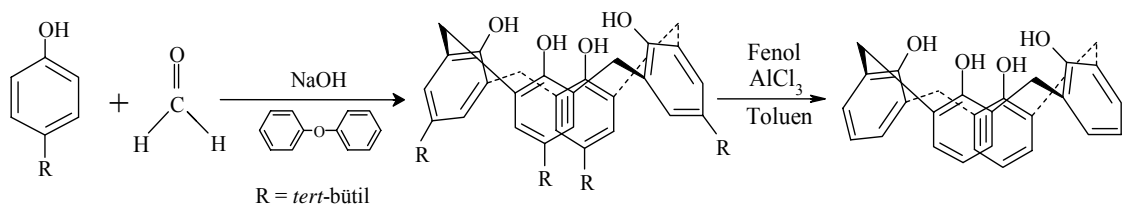


4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

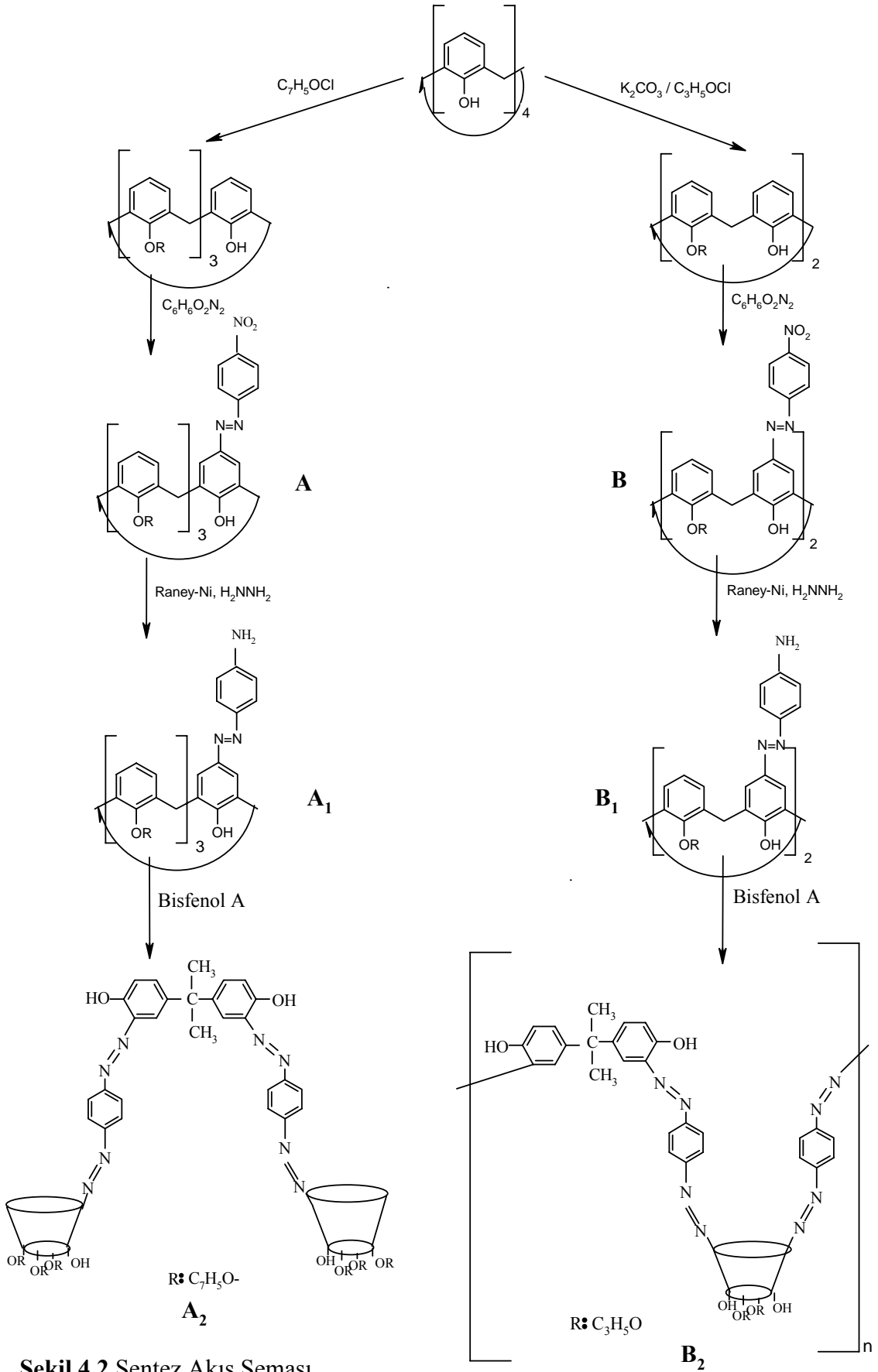
Yaygın kullanım alanına sahip makrosiklik bileşikler, her geçen gün modifiye türevlerinin sentezlenmesi ile oldukça dikkat çekmektedir. Taç eterler ve kriptantlardan sonra supramoleküler kimyada üçüncü sınıf bileşiklerden olan kaliks[n]arenler de birçok alanda karşımıza çıkmaktadır (Şener, 2004). Kaliksarenlerin daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmesi, fenolik-OH ve *p*- köşesinden fonksiyonlandırılabilmesi, nötral ve yüklü moleküller ile ortalarındaki boşluklarında tutma ve taşıma özelliği gibi kompleks oluşturabilmeleri, bu sınıf bileşiklerin çift yönlü makrosiklik sistemlerde büyük avantajlar sağlanmaktadır.

Bu çalışmada, *mono*- ve *di*- azokaliks[4]aren 'in bisfenol-A bileşiğiyle kenetlenmesiyle, bis- yapılı kaliksaren ve polimerik türevinin sentezi amaçlanmıştır. Elde edilen monomerik ve polimerik iki azokaliks[4]aren türevinin fiziksel ve spektral özellikleriyle yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Ayrıca, elde edilen her iki bileşik **A2** ve **B2** ile monomerik yapıdaki aminoazokaliks[4]aren (**A1** ve **B1**) yapılarının termal özellikleri de karşılaştırılmıştır.

Bu amaca yönelik, bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan *p*-*tert*-bütilkaliks[4]aren literatüre göre sentezlendi (Şekil 4.1) (Gutsche 1990).



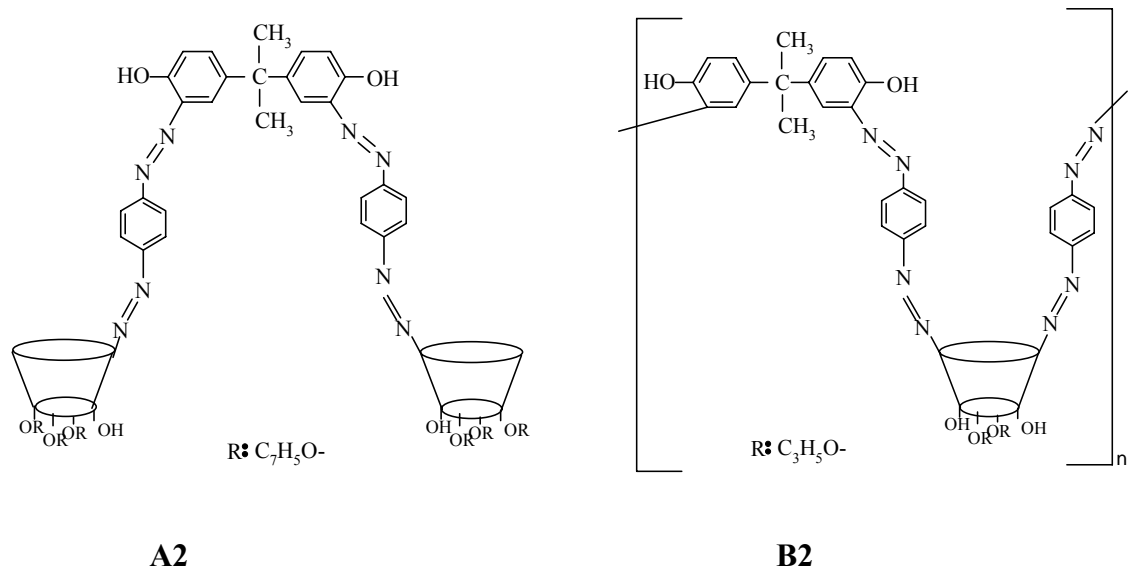
Şekil 4.1 *p*-*tert*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi



Şekil 4.2 Sentez Akış Şeması

p-tert-Bütikaliks[4]aren bileşiğinden öncelikle literatüre göre debütillleme işlemiyle *tert*-bütül grupları giderildi. Bu bileşikten 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks [4]aren ve 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Elde edilen bu iki temel bileşik ile, diazolanın 4-nitroanilin reaksiyonundan iki farklı diazo bileşiği (**A** ve **B**) oluşturuldu (Şekil 4.2).

Her iki bileşik Raney-Ni / H₂NNH₂ ortamında indirgenerek amin bileşikleri izole edildi. Bu tez çalışmasının temel amacı olan amino kaliks[4]aren bileşikleri elde edilmiş oldu. Daha sonra total sentez olarak planlanan ve sentez akış şeması verilen iki yol takip edilerek amino bileşikleri CH₃COOH / HCl ortamında bisfenol-A bileşiğine kenetlendi. Ayırma ve saflaştırma işlemlerinden sonra iki muhtemel yapı aydınlatılmaya çalışıldı.



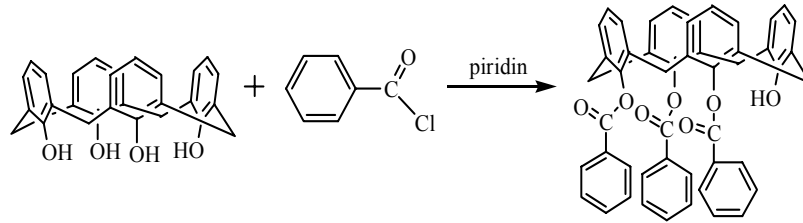
Şekil 4.3 Mono- ve di- azokaliks[4]aren türevleri

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

a) Bis- Azokaliks[4]aren Yapısı

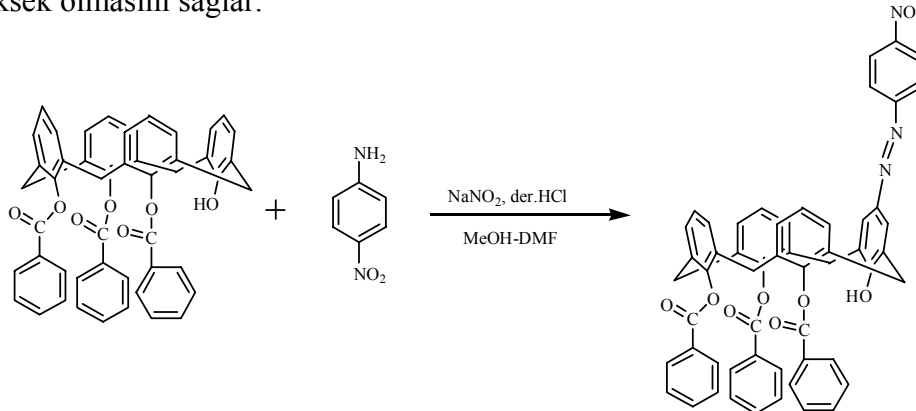
p-tert-Bütikaliks[4]aren ve kaliks[4]aren bileşikleri literatüre göre sentezlendi. Çıkış maddesi olarak seçilen bu bileşikler saflaştırıldıktan sonra erime noktası 344 ve 308 °C olarak tespit edilmiş ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Kaliks[4]aren bileşiği benzoilklorür ve piridin ortamında, asit klorürlerinin fenollerle verdiği Schotten-Baumann reaksiyonu ile triester yapısı olan 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi kaliks[4]aren sentezlendi (Şekil 4.4). Literatürde *tert*-bütikaliks[4]aren ile yapılmış olan

bu reaksiyon, erime noktası ve IR spektroskopisiyle desteklenerek saflığı kontrol edilmiştir.



Şekil 4.4 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren sentezi

Bu bileşiğin sentezlenmesindeki amaç, *mono* diazo grubu içeren azokaliks[4]aren türevinin sentezlenmesiydi. *p*-Nitroanilin aromatik aminler içinde en yüksek verimle kenetlenme reaksiyonları verir (Şekil 4.5). Daha önceki azokaliks[n]aren literatürlerinde belirtildiği gibi, diazonyum tuzları elektrofilik süstitüsyonu rahatlıkla verirler (Deligöz 2006). $-NO_2$ grubu ise, bu kenetlenmeye elektrofilik güce katkıda bulunarak verimin yüksek olmasını sağlar.

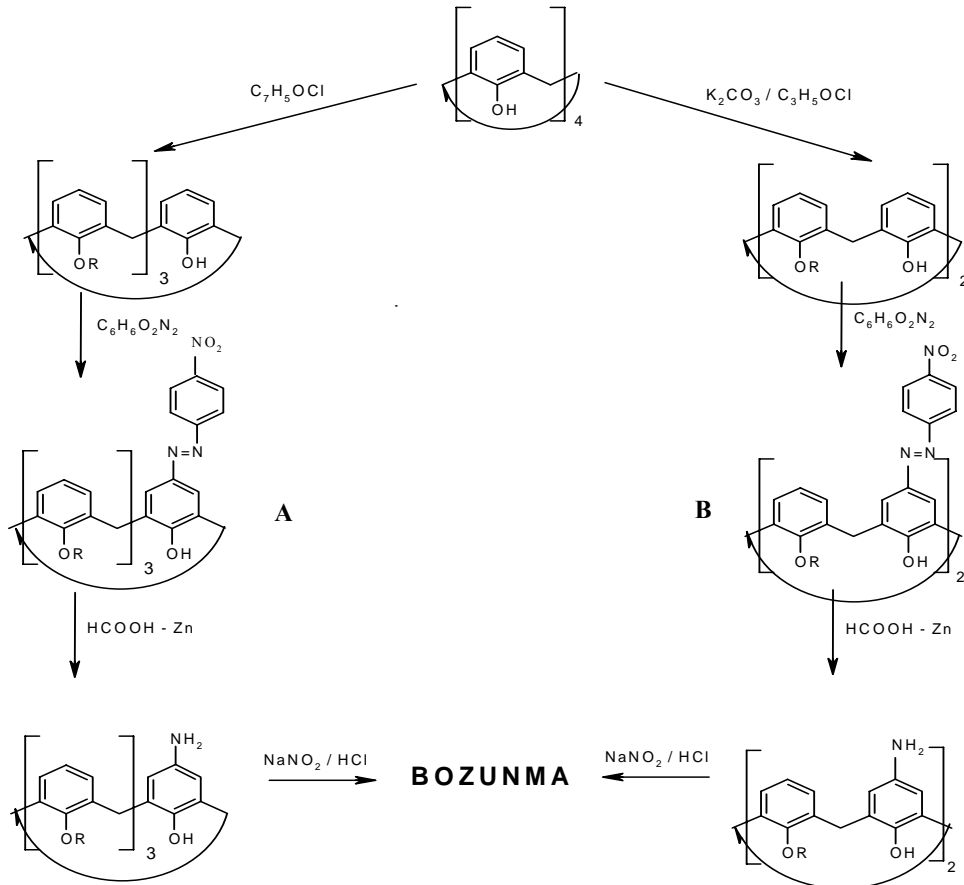


Şekil 4.5 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(nitrofenilazo)kaliks[4]aren 'in sentezi

Sentezlemiş olduğumuz 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikaliks[4]aren ile *p*-nitroanilin diazotlama reaksiyonu sonucunda %79 verimle kenetlendi. 242 °C gibi erime noktası göstermesi literatür ile uyumlu olduğunun belirtisidir. Ayrıca, yine bileşiğin IR spektrumunda 1450 cm^{-1} bölgesindeki $-N=N-$ piki göstermesi bileşiğin oluşturulduğunun göstergesidir.

Bu noktada ilk çıkış amacımız aminokaliks[4]aren sentezlemektir. Sonra da, literatürde belirtilen $-N=N-$ gruplarının $HCOOH / Zn$ varlığında $-NH_2$ grubuna dönüştürüldüğü yöntemlerle %30 - %40 verimlerde aminokaliks[4]aren sentezlendi. Bu yapı benzaldehit ile türevlendirildi ve spektroskopik yöntemlerle tespit edildi.

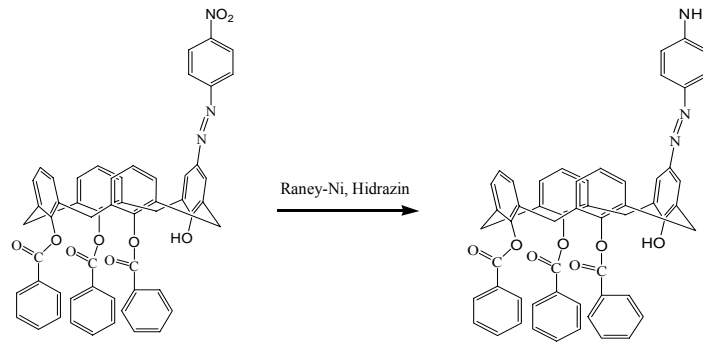
Ancak, *p*-amino fenollerin diazonyum tuzlarının sentezlenememesi bizi $-\text{NO}_2$ gruplarına yönlendirdi. Literatüre göre bu bileşikler diazonyum tuzu oluştururken kinon metit yapıları üzerinden bozunurlar (Zollinger 1994).



Şekil 4.6 Amino kaliksarenlerin bozunma şeması

İndirgeme yöntemi olarak kolay ve ucuz bulunması bizi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$ yöntemine yönlendirdi. Daha sonraki literatür taramalarımız sonucunda ise, en son literatürlerde pahalı olmasına rağmen yüksek verimli Raney-Ni / $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile yapıldığı belirledik.

Oldukça aktif katalizörlerden olan Raney-Ni, dikkatli çalışılarak %80 'lik hidrazin hidrat ile indirgendi (Şekil 4.6). Hekzan içinde bulunan Raney-Ni, hekzanı süzgeç kağıdında kurutulmasıyla hemen reaksiyon ortamında kullanıldı.

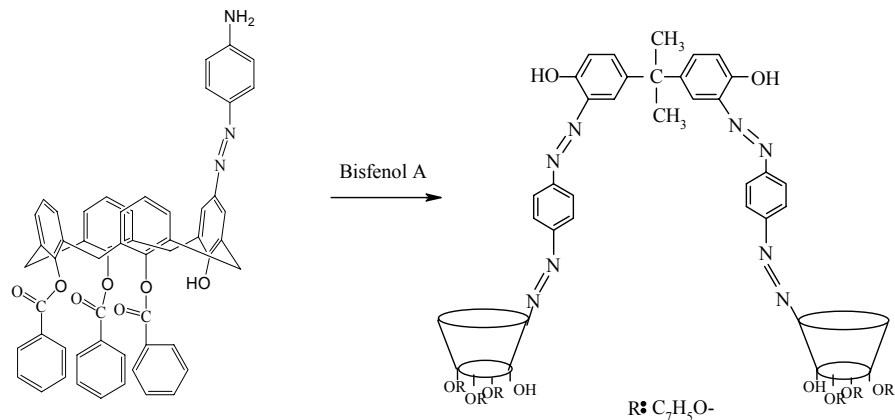


Şekil 4.7 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(aminofenilazo)kaliks[4]aren'in sentezi

%53 verimle elde edilen **A1** bileşiği, 192 °C erime noktası gösterdi. Daha önceki literatürlerde *tert*-bütil gruplu olarak bu yapının benzeri sentezlenmiş ve erime noktası düşmesi o bileşikte de görülmüştür. Yapı aydınlatılmasında UV ve IR spektrumlarının ötesinde ¹H-NMR'da 10,38 ppm'de -NH₂ pikleri bu bileşiğin oluştuğunu gösterdi.

A1 bileşiğinin NaNO₂ / HCl ortamında önce diazonyum tuzu, sonra da β-naftol bileşiği ilavesiyle renklenmesi de bu bileşiğin oluştuğunun göstergesiydi.

Sentezlenen amino azokaliks[4]aren bileşiği, CH₃COOH / HCl ortamında diazonyum tuzuna dönüştürüldü. Üzerine damla damla 2 N NaOH'li bisfenol-A bileşiği konup, soğukta karıştırıldı. Bisfenol-A yapısında dört kenetlenme noktası olmasına rağmen, iki kenetlenmenin olduğu fiziksel ve spektral olarak belirlendi (Şekil 4.7).

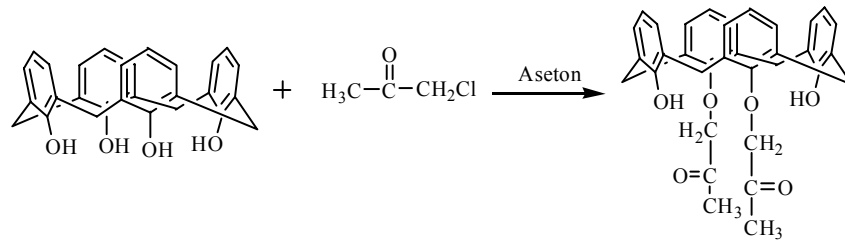


Şekil 4.8 2,2'-(25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5-(4-azofenilazo)bisfenol-A kaliks[4]aren) sentezi

%82 verimle elde edilen bis- yapılı **A2** bileşiği 241 °C erime noktası göstermiştir. Yine 3529-3435 cm^{-1} 'deki sırasıyla kaliks-OH ve bisfenol-OH, 1727 cm^{-1} 'deki C=O, 1451 cm^{-1} deki -N=N ve 1268 cm^{-1} 'deki C-O titreşimleri, IR spektrumunda gözlemlendi. **A1** ve **A2** bileşikler IR spektrumları karşılaştırıldığında -OH titreşimleri **A1** 'de daha ince, **A2** 'de ise iki pik şeklinde belirlendi. Aynı durum DMSO- d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 11,40 ppm bisfenol-OH ve 8,68 ppm 'de kaliks-OH protonları gözlemlendi. Ayrıca, bisfenol-A 'ya ait -CH₃ grubu pikler 1,93 ppm 'de belirlendi.

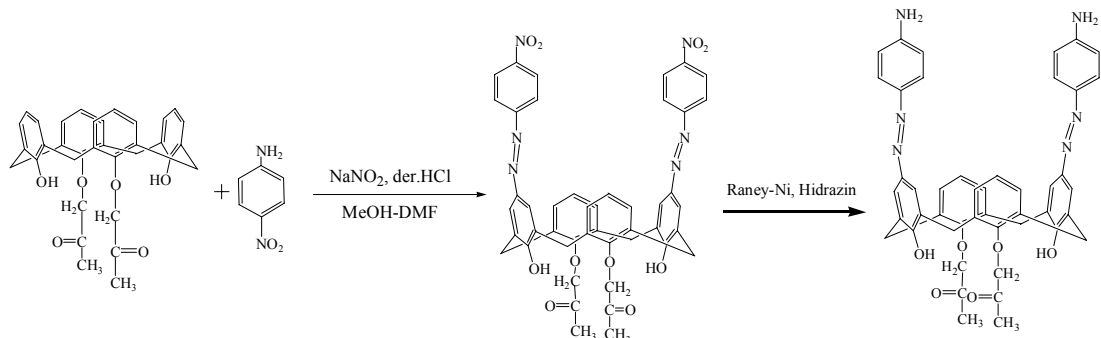
b) Polimerik Azokaliks[4]aren Yapısı

Sentez çalışmamızın ikinci kısmında, saflığı kontrol edilen kaliks[4]aren bileşiğinden yola çıkarak aseton / K_2CO_3 ortamında kloroaseton bileşiği ile, Williamson eter sentezi reaksiyonuyla diketon bileşiği elde edildi. Literatür yöntemiyle yapılan fenollerin alkil halojenürlerle verdiği eter reaksiyonu sonucunda 25,27-dimetil-26,28-dihidroksikaliks[4]aren diketon sentezlendi (Şekil 4.8) (Collins vd 2001).



Şekil 4.9 25,27-Dimetil-26,28-dihidroksikaliks[4]aren diketon sentezi

Literatürde *p-tert*-kaliks[4]aren bileşiğinin diketon türevi ile erime noktası ve IR spektrumları benzerlik gösterir. Sentezlenen diketon bileşiği, *p*-nitroanilin diazonyum tuzuyla reaksiyona sokularak azokaliks[4]aren diketon türevi elde edildi. %64 verimle oluşturulan **B** bileşiği 135 °C erime noktası gösterdi.

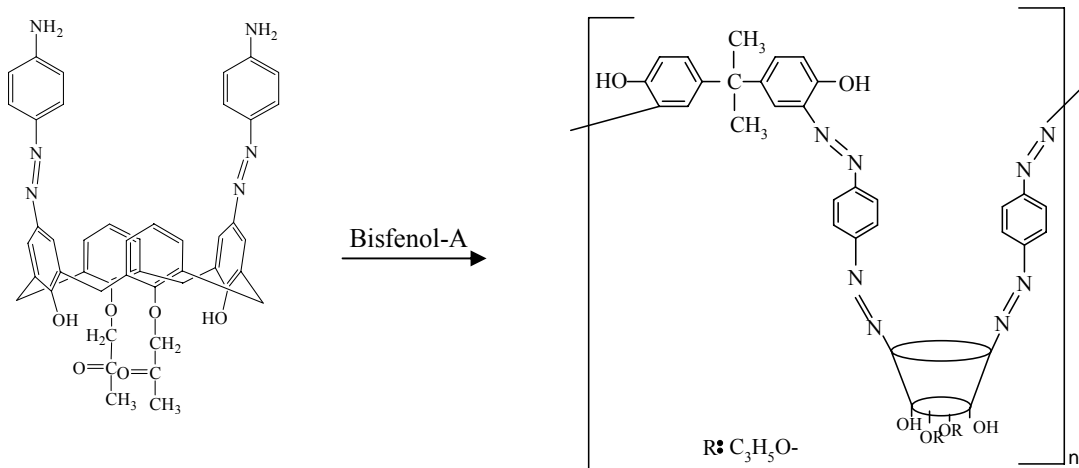


Şekil 4.10 25,27-Diaasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,17-(4-amino fenilazo)kaliks[4]aren 'in sentezi

Literatür ile uygunluğu belirlendikten sonra Raney-Ni / $H_2NNH_2.H_2O$ ortamında indirgenerek %48 gibi düşük verimle olması **A1** bileşiğinde olduğu gibi benzerlik gösterdi. 285 °C erime noktasının yükselmesi, moleküllerarası H-bağının oluştuğunu gösterir. Bu ise $-NH_2$ grupları ile ikinci molekül diketonun $>C=O$ grupları arasında olabilir. IR spektrumunun ötesinde, DMSO 'da alınan ^1H-NMR spektrumunda 10,30 ppm 'de $-NH_2$ piki ve 7,96 ppm 'de kaliks-OH pikleri ile 2,10 ppm 'deki $-CH_2-CO$ ve 1,16 ppm 'deki $-CH_3$ bileşiğin oluştuğunun göstergesiydi.

B1 bileşiğinin $NaNO_2 / HCl$ ortamında diazonyum tuzu oluşturulduktan sonra, β -naftol ilavesinde renklenmesi, aromatik amin bileşiğinin oluştuğunun bir başka göstergesiydi. Elde edilen bu bileşik ikinci sentez grubunun son bileşiği polimer yapıyı elde edebilmek için; önce CH_3COOH / HCl içinde $NaNO_2$ çözeltisiyle diazonyum elektrofilini elde edildi, sonra da üzerine 2 N $NaOH$ 'li bisfenol-A çözeltisi damlatıldı ve soğukta karıştırıldı.

Elde edilen **B2** yapısındaki bileşik sepet yapısında olması beklenirken, polimerleştiği görüldü (Şekil 4.10). %77 verimle elde edilen bu bileşiğin >360 °C 'de yüksek erime noktası göstermesi ilk göstergesiydi. IR, UV, NMR sonuçları bunu desteklemektedir.



Şekil 4.11 Polimerik azokaliks[4]aren yapısı

Polimer yapılu bileşiğin spektroskopik sonuçları incelendiğinde, 3300-3232 cm^{-1} 'deki sırasıyla kaliks-OH ve bisfenol-OH, 1728 cm^{-1} 'deki C=O, 1465 cm^{-1} deki -N=N ve 1243 cm^{-1} 'deki C-O titreşimleri, IR spektrumunda gözlemlendi. **B1** ve **B2** bileşikler IR spektrumları karşılaştırıldığında -OH titreşimleri **B1** 'de daha ince, **B2** 'de ise iki pik şeklinde belirlendi. Aynı durum DMSO- d_6 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,20 ppm bisfenol-OH ve 8,05 ppm 'de kaliks-OH protonları gözlemlendi. Ayrıca, bisfenol-A 'ya ait -CH₃ grubu pikler 1,50 ppm 'de belirlendi.

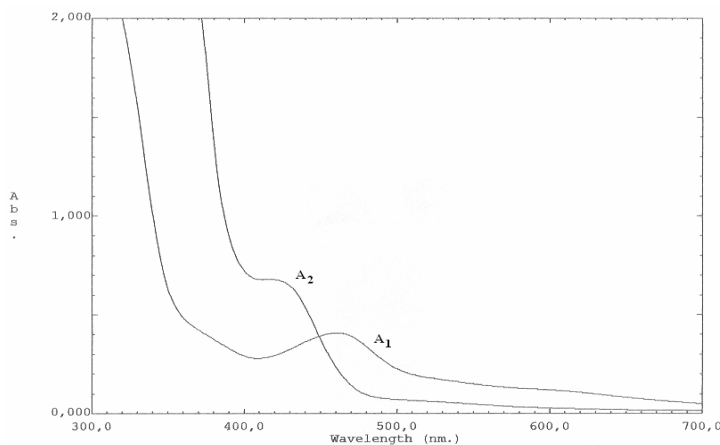
4.2. Bileşiklerin Spektral Özellikleri

Çalışma sonucunda elde edilen iki grup amin bileşiği (**A1** ve **B1**) ile *bis-* (**A2**) ve polimerik (**B2**) yapılarının spektral özellikleri incelendi.

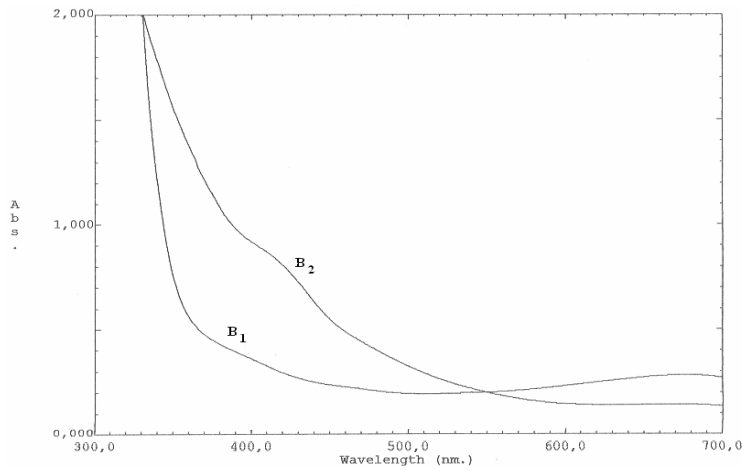
a) UV-Vis Analizleri

DMSO çözücüsünde alınan UV spektrumları **A1** bileşiği 460 nm 'de absorpsiyon yaparken, **A2** bileşiği 426 nm 'de absorpsiyon yapmaktadır. İki spektrum arasında en belirgin özellik, hipsokromik kayma ve hiperkromik şiddetlenme görülmektedir. Azokaliksarenin dimer yapıya geçmesi maviye kaymaya yol açmıştır. Azo (-N=N-) gruplarının artması ise absorpsiyon şiddetini artırmıştır.

B2 bileşiğinde de absorpsiyon 395 nm 'den 410 nm 'ye kaymıştır. Bu batokromik (kırmızıya) kayma aynı monomer birimlerinin yan yana geldiğini göstermektedir (Şekil 4.11-12). Çok fazla bir kayma yoktur. Yine hiperkromik şiddetlenmenin artması, monomer birimlerinin çokluğuna ve polimerin konjugasyonunun arttığına göstergedir.



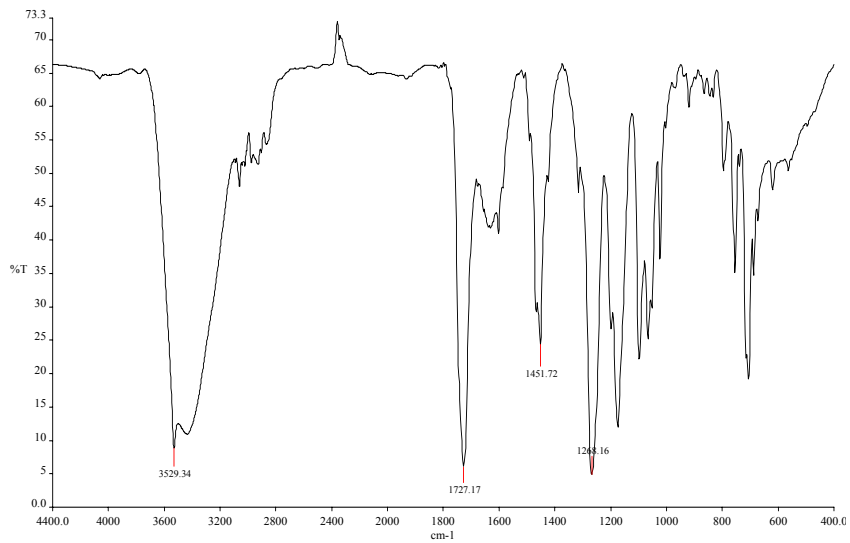
Şekil 4.12 A1 ve A2 bileşiklerinin UV spektrumu



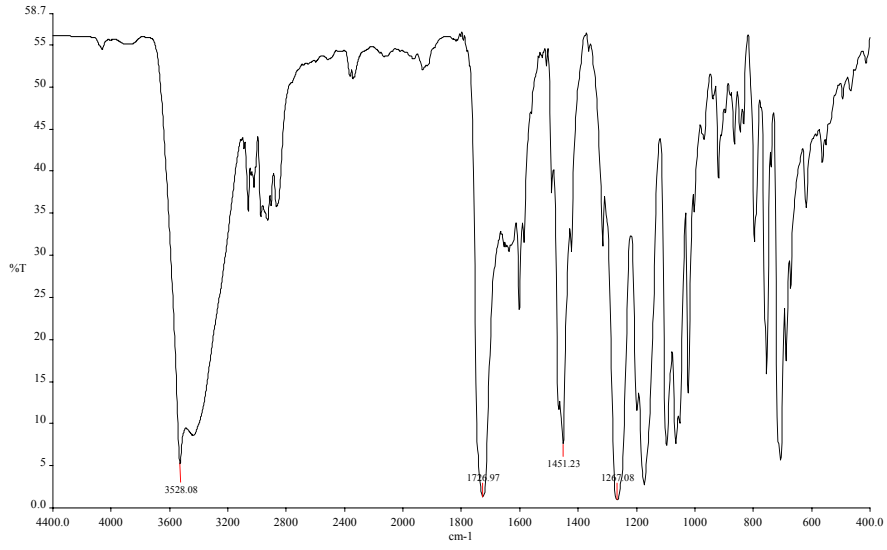
Şekil 4.13 B1 ve B2 bileşiklerinin UV spektrumu

b) IR Spektrumları

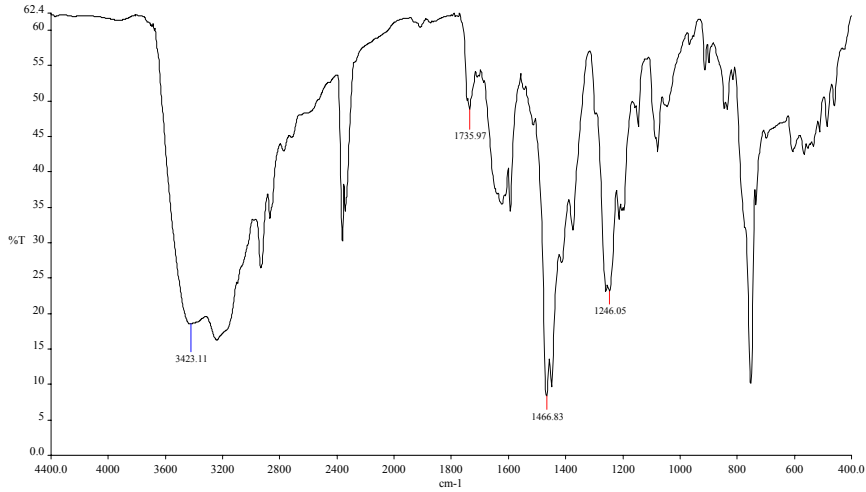
Azo bileşikleri ve azokaliksarenler için azo(-N=N-) grubu titreşimleri 1400 - 1500 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. **A1** ve **A2** bileşikleri için 1451 cm^{-1} 'de titreşimiyle, **B1** ve **B2** bileşiği için 1465 cm^{-1} 'deki titreşim bandları, yapıdaki azo gruplarının göstergesidir. **A2** ve **B2** bileşiklerindeki fenolik-OH grupları, **A1** ve **B1** bileşiklerinde olmadığı için, 3435 ve 3432 cm^{-1} bölgesinde fenolik-OH görünmektedir. Yine her iki IR spektrumlarında 1900 ve 2100 cm^{-1} bölgesinde aminoazokaliks[4]arenlerden farklı pikler gözlenmiştir (Şekil 4.14-17).



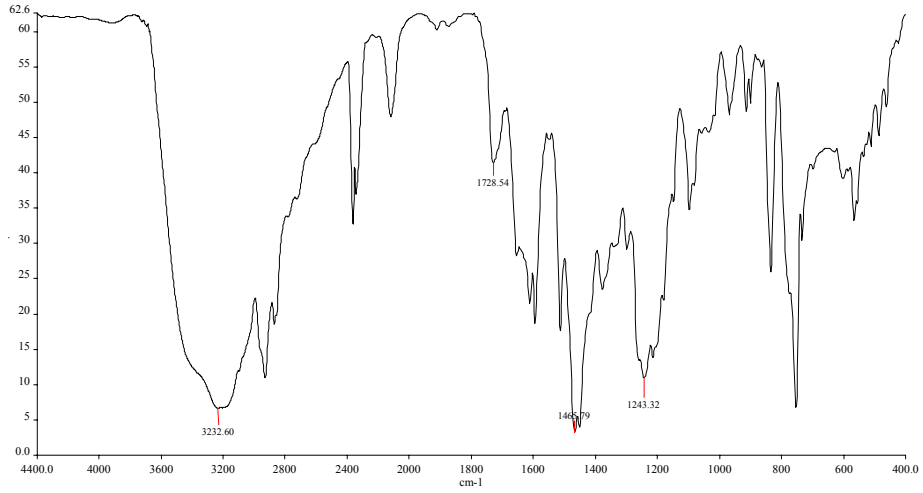
Şekil 4.14 A1 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.15 A2 bileşiğinin IR spektrumu



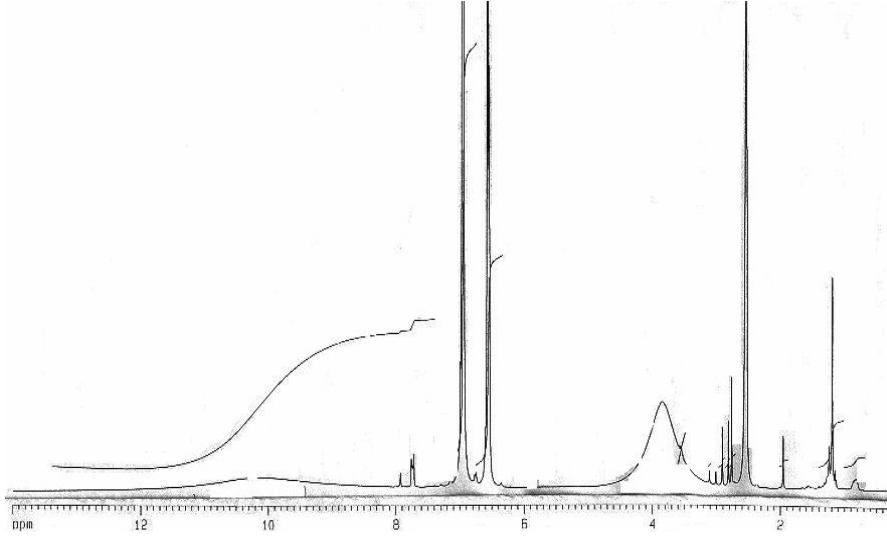
Şekil 4.16 B1 bileşiğinin IR spektrumu



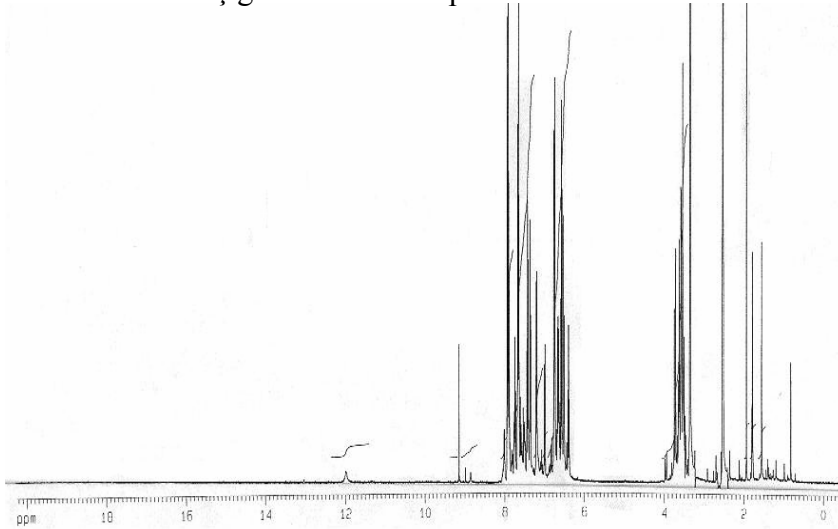
Şekil 4.17 B2 bileşiğinin IR spektrumu

c) ^1H - NMR Spektrumları

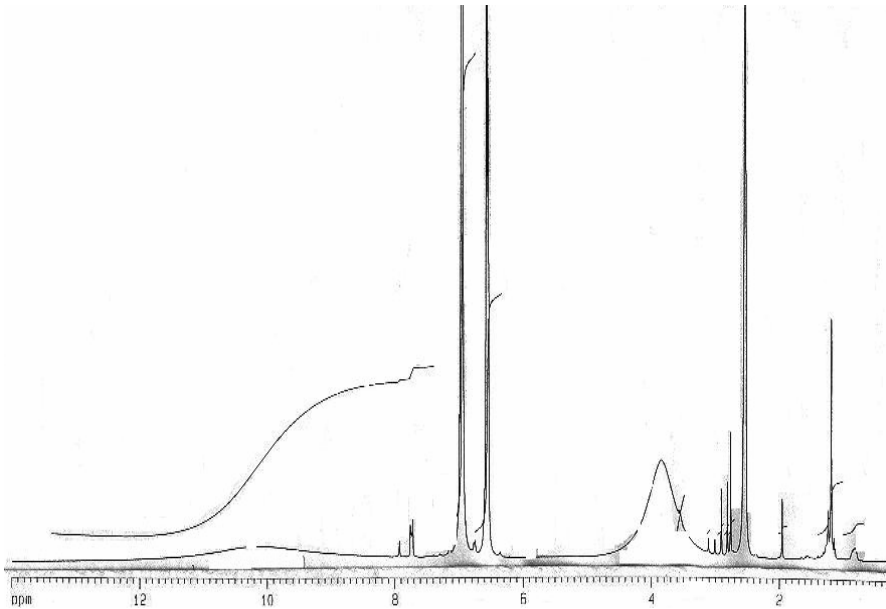
^1H -NMR spektrumu organik yapı analizinde en fazla kullanılan spektroskopi tekniğidir. Bunun yanı sıra yapının dinamikliği ve tautomer yapıları da kolaylıkla anlaşılır. **A1** ve **B1** aminoazokaliks[4]aren türevleri, incelendiğinde sırasıyla 10,38 ve 10,30 ppm 'deki $-\text{NH}_2$ protonları oldukça yayvan görünmektedir. Bu amin grubunun tautomerleştiğinin bir belirtisidir. Daha önceki literatürlere de benzemektedir. Diğer taraftan **A2** bileşiğindeki 11,40 ppm 'deki pik bisfenol-A 'nın $-\text{OH}$ protonuna aittir. Ayrıca kaliksarenlere özgü 3,5-4,5 ppm 'de $-\text{CH}_2-$ köprülerine ait AB tipi protonlar, net olarak dubletin dubleti olmamıştır. Bu da yapının hareketli konformasyonlarda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.18-19).



Şekil 4.18 A1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

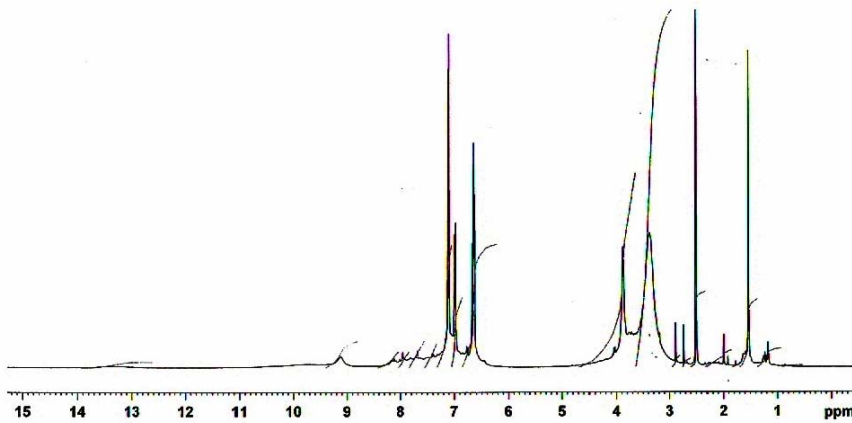


Şekil 4.19 A2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.20 B1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

k B-2.001



Şekil 4.21 B2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Ayrıca polimerik yapılı **B2** bileşiği, aminoazokaliks[4]aren türevi (**B1**) ile karşılaştırıldığında, DMSO- d_6 çözücüsünde zor çözünmesine rağmen spektrumları oldukça açıktır. Öncelikle 2,5 ppm civarındaki DMSO piki döteryumlu çözücüyle alınmasına rağmen yine de gözükmektedir. 1,5 ppm deki keton metiline ait pik, 2,0 ppm deki ise bis-fenol-A metillerinin pikidir. Yine kaliks-OH pikleri 8,05 ppm de görülürken 9,20 ppm deki pik bis-fenol-A -OH 'lerine aittir. Ayrıca kaliksarenlere özgü 3,5-4,5 ppm 'de $-\text{CH}_2-$ köprülerine ait AB tipi protonlar, net olarak dubletin dubleti olmamıştır. Bu da yapının hareketli konformasyonlarda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.20-21).

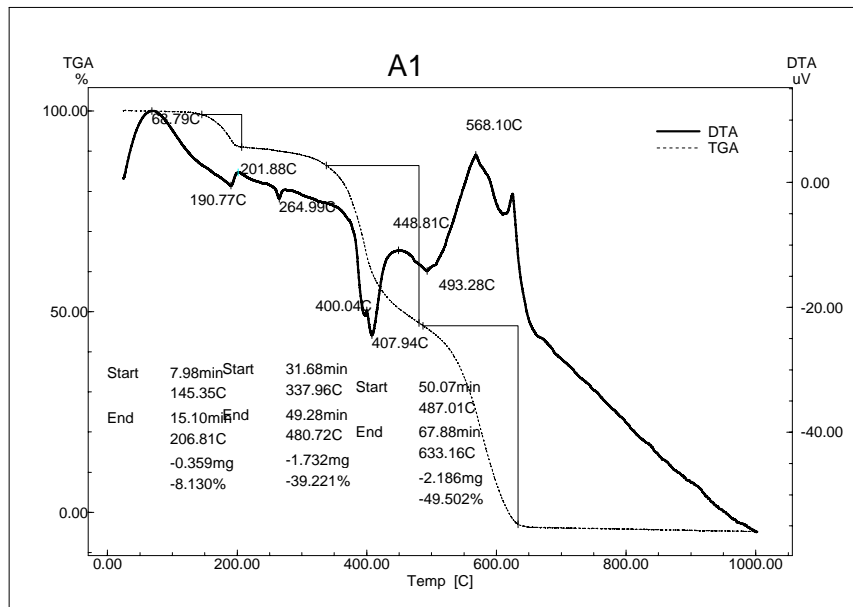
d) Termal Analizler (DTA-TG)

Numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin sıcaklıkla değişiminin sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna termal yöntemler denir (Zencir 2005).

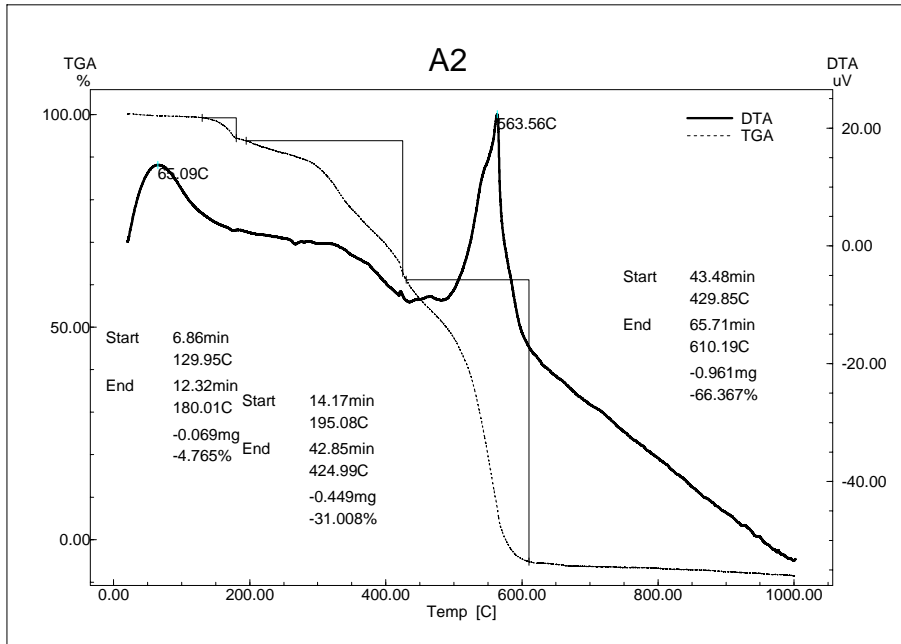
Sentezlenen bileşikler termal analizinde bu yöntemlerden, ağırlık değişimini temel alan termogravimetri (TG) ile numune ve referans arasındaki sıcaklık değişimini esas alan termal analiz teknikleri (DTA) kullanılır.

A1 bileşiği ester yapısında olup daha kolay parçalanabilirken, daha çok endotermik pikler gözlenmektedir. **B1** bileşiğinde ise eter grupları ve azo grupları ekzotermik pikler vermektedir. Üç basamakta kütle kaybı ile bozunmaları önce fenolik türevlerin, sonra da azo gruplarının parçalandığının göstergesidir. Bu durum literatürdeki azokaliks[n]arenlerin termal davranışlarıyla benzerlik göstermektedir. Özellikle 450 °C 'deki bozunmalar önceki literatürlerdeki gibidir.

A2 ve **B2** bileşiği tamamen ekzotermik bozunmuştur. Her iki bileşikte 550 °C 'nin üzerinde kalıntısız bozunmuştur. **A2** bileşiğindeki keskin pik dimer üründeki simetrik yapının paralel koptuğu düşündürmektedir. **B2** yapısı piklerinin yayvanlığı yine polimerik olduğunu ve yumuşayarak bozunduğunun göstergesidir (Şekil 4.22-25).



Şekil 4.22 A1 bileşiğinin DTA-TG spektrumu

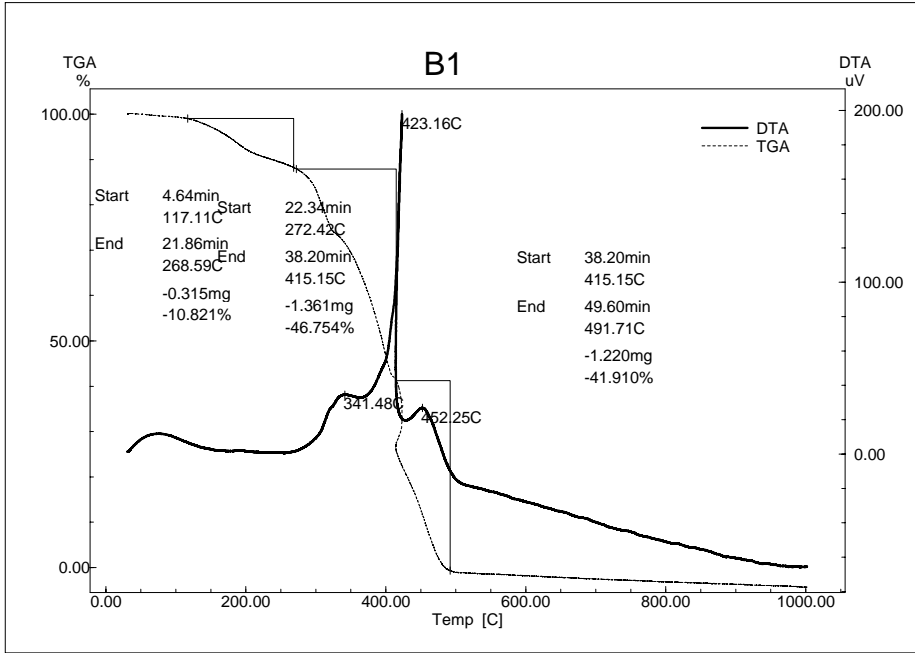


Şekil 4.23 A2 bileşiğinin DTA-TG spektrumu

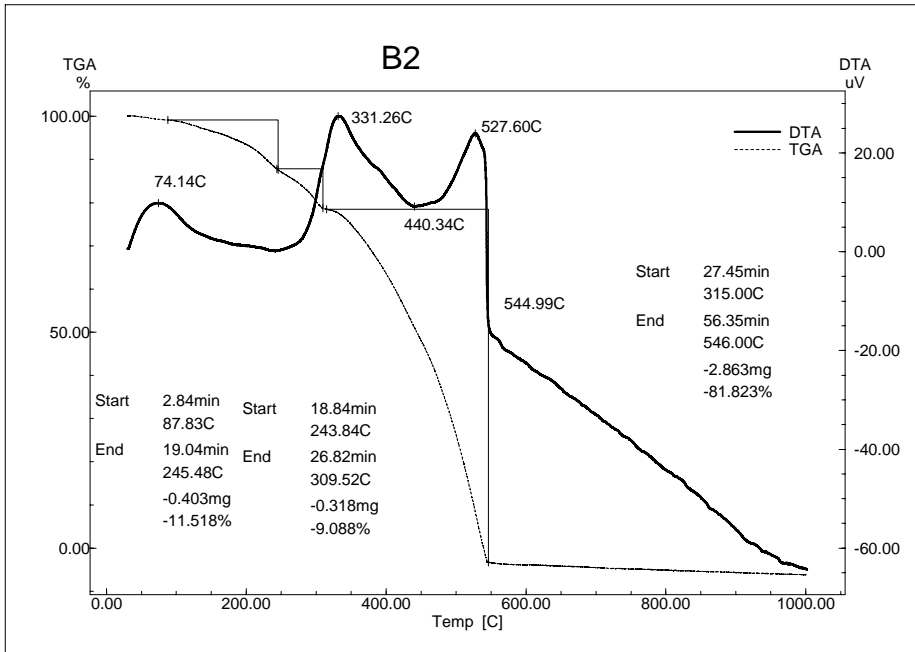
Her dört bileşiğin termal analizleri, bu bileşiklerin üç fazda bozunup, parçalandığını göstermektedir. Bu durum literatür verileriyle de uyum içindedir. Azokaliks[n]arenler yapıdaki su veya metanol grubunun ayrıldığı birinci kütle kaybı, azo gruplarının ayrıldığı kütle kaybı ve maddenin bozunduğu üçüncü kütle kaybı olarak bozunurlar. Ancak bozunmanın ekzotermik veya endotermik olması yapıda bazı grupların hareketli bir kopma veya tekrar bağlanma şeklinde de olabileceği tahmin edilmektedir. Gaz analizleri yapılamadığı için termal analizler net olarak yapıyı ortaya koyamaz, organik yapı tayini yapılamaz.

Sonuçta madde kalıntısının olmaması organik yapının tamamen yandığını gösterir. Eğer bir kalıntı görülürse bu da başlangıçta dealkilleme işlemindedir. Kalan $AlCl_3$ ün Al_2O_3 dönüşümü olabilir. Bizim analizlerimizde görülmemesi yapının tamamen organik olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, termal analiz yöntemiyle organik yapı analizi yapılamamasına rağmen, organik bileşiklerin termal davranışları tespit edilebilir. Küçük moleküller uçucu olması, büyük moleküllerin yanması bize yapı hakkında fiziksel bilgiler vermektedir.



Şekil 4.24 B1 bileşiğinin DTA-TG spektrumu



Şekil 4.25 B2 bileşiğinin DTA-TG spektrumu

5. KAYNAKLAR

- Arnaud-Neu, F., Fanni, S., Guerra, L., McGregor, W., Ziat, K., Schwingweill, M.J., Borret, O., McKervey, M.A., Marrs, D., and Sewart, E.M. (1995) Cation complexation by chemically modified calixarenes. Part 7. Transport of alkali cations by *p*-tert-butylcalix[n]arene esters and amides, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 113-118
- Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J. and Vicens, J. (2001) Calixarenes 2001, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht.
- Blanda, M.T. and Adou, E. (1998a) Synthesis and Characterization of Three Vinyl Copolymers Containing Pendant Calix[4]arenes, *Polymer*, 39: 3821.
- Blanda, M.T. and Adou, E. (1998b) Synthesis and Characterization of Two Copolymers Containing Cone Conformations of Calix[4]arenes in The Polymer Backbone, *Chem. Commun.*, 139.
- Beer P.D., Drew, M.G.B., Hazlewood, C., Heseck, D., Hodacova, J. and Stokes, S.E. (1993) Dicarboxylate Anion Recognition by Redox-responsible Ditopic Bi-(cobalticinium) Calix[4]arene Receptor Molecule, *J. Chem. Commun.*, 3: 229-31.
- Böhmer, V., Ferguson, G., Gallagher, J.F., Lough, A.J., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Philipps, J. and Williams, G. (1993) Synthesis and X-ray Molecular Structures of *p*-tert-Butylcalix[4]arenes with Diamide Bridges Spanning the 1,3-(distal) Positions on the Lower-rim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1521-1527.
- Collins, E.M., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Owens, M., Ferguson G. and Harris, S.J. (1991) Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(distal) Derivatives and Related Compounds. X-ray Crystal Structure of a Diphenoldinitrile, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 3137-3142.
- Cameron, B.R. and Loeb, S.J. (1997) Bis(amido)calix[4]arenes in the Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen-bonding Anion Receptors, *Chem. Comm.*, 573
- Cornforth, J.W., Morgan E.D., Potts, K.T. and Dees, J.J.W. (1973) Preparation of Antituberculos Polyoxyethylene ethers of Homogenous Structure, *Tetrahedron*, 29: 1659-67.
- Deligöz, H. and Yılmaz, M. (1994) Selective Extracation of Fe³⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters, *J Pol. Sci. Part A Polymer Chem.*, 32: 2961-2964.
- Deligöz, H. and Yılmaz, M. (1995a) Liquid-Liquid Extraction of Transition Metal Cation by Calixarenes-based Cyclic Ligands, *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 13: 19-26.
- Deligöz, H., and Yılmaz, M. (1995b) Selective Complexation of Na⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters, *J Polym. Sci. Part A Polymer Chem.*, 33: 2851-2853.
- Deligöz, H. (1999) Synthesis of New vic-Dioxime Derivatives of *p*-(tert-Butyl)calixarene and Some Metal Complexes., *Org. Prep. Proced. Int.*, 31(2): 173-179.

- Deligöz, H. and Ercan, N. (2002) The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups, *Tetrahedron*, 58: 2881-2884.
- Deligöz, H. (2006) Azocalixarenes: Synthesis, Characterization, Complexation Extraction, Absorption Properties and Thermal Behaviours, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, in press-JIPH-245
- Deng, G., Sakaki, T. and Shinkai, S. (1993) Light-Switched Chromophoric Device Designed From An Ionophoric Calix[4]arene, *J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chem.*, 31: 1915-1919.
- Dondoni, A., Ghiglione, C., Marra, A. and Scoconi, M. (1999) "Synthesis and Characterization of Bisphenol-A Copolyethers and Copolyesters Carrying Calix[4]arene Units in The Main Chains and Their Binding Properties Toward Silver Cations", *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 77
- Dumazet, I., -de-Vains, J.B.R. and Lamartine, R. (1997) Synthesis and Characterization of *p-tert*-Butylcalix[9, 10, 11 and 12]arenes, *Synth. Commun.*, 27(15): 2547-2555.
- Glennon, J.D., Harris, S.J., Walker, A., McSweeney, C.C. and O'Connell, M. (1999) Carrying Gold in Supercritical CO₂, *Gold Bulletin*, 32: 52-58.
- Gutsche, C. D., Dhawan, B. and No, K. H.; Muthukrishnan, R. (1981) Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from *p-tert*-Butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 3782-3792.
- Gutsche, C.D. and Bauer, I.J. (1981) Calixarenes 5. Dynamic NMR Characteristics of *p-tert*-Butylcalix[4]arene, *Tetrahedron Lett.*, 22: 4763-4766.
- Gutsche, C.D. and Levine, J.A. (1982) Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2652-2653.
- Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levine, J.A., No, K.H. and Bauer, I.J. (1983) Calixarenes.9. Conformational Isomers of The Ethers and Esters of Calixarenes, *Tetrahedron*, 39: 409-429.
- 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 the Calix[8]arene, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6059-6063.
- Gutsche, C.D. and Lin, L.G. (1986) Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, 42: 1633-1640.
- 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. (1987) Calixarenes, Prog. *Macrocyclic Chem.*, 3: 93-165.

- Gutsche, C.D. (1989a) Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London.
- Gutsche, C.D. (1989b) Topics in Calixarene Chemistry, *J. Inc. Phenom.*, 7: 61-72.
- Gutsche, C.D. (1990a) *p-tert*-Butylcalix[4]arene, *Organic Synthesis*. 68: 234-237.
- Gutsche, C.D. (1990b) *p-tert*-Butyl calix[6]arene, *Organic Syntheses*, 68: 238-242.
- Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V. (1990) Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes, 3-37.
- Gutsche, C.D. (1998) Calixarenes Revisited, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- Harris, S.J., Barrett, G., Mckervery, M.A. (1991) "Polymeric Calixarenes Synthesis, Polymerization and Na⁺ Complexation of A Calix[4]arene Methacrylate", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2224.
- Hayes, B.T. and Hunter, R.F. (1958) Phenol-Formaldehyde and Allied Resols VI: Rational Synthesis of a 'Cyclic' Tetranuclear *p*-Cresol Novolak, *J. Appl. Chem.*, 8: 743-748.
- Izatt, R.M., Lamb, J.D., Hawkins, R.T., Brown, P.R., Izatt S.R. and Christensen, J.J. (1983) Selective M⁺-H⁺ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1782-1785.
- Kim, J.M., Chun, J.C. and Nam, K.C. (1997) Selective Acyl and Alkylation of Monobenzoyl *p-tert*-Butylcalix[4]arene, *Bull. Korean Chem.* 18(4), 409-415.
- Kammarrer, H., Kern, W. and Hauser, G. (1958) Molekular Gewichtverteilungen in Polykondensaten aus 2,6-Dioxyethyl-4-methylphenol (Polyoxybenzylthern).
- Knop, A. and Plato, A. (1985) Phenolic Resins. *Springer Verlag*, Berlin.
- Leverd, P.C., Bonnamour, I.D., Lamartine, R. and Nierlich, M. (2000) Using a Large Calixarene as a Polyalkoxide Ligand: *p-tert*-Butylcalix[12]arene and Its Complex with the Uranyl Cation, *Chem. Commun.*, 493-494.
- McKervery, M.A., Seward, E.M., Ferguson G. and Ruhl, B.L. (1986) *J. Org. Chem.*, 51: 3581-3584.
- McKervery, M.A., Schweing-Weill, M-J. and Arnaud-Nue, F. (1997) in Comprehensive Supramolecular Chemistry, Gokel G.W., *Ed Pergamon* 1: 537.
- Memon, S., Yilmaz, A. and Yilmaz, M. (2000) Synthesis and Comparative Complexation Studies of Schiff-base Derivatives of *p-tert*-Butylcalix[4]arene Copolymers", *J Macromol. Sci. Part. A. Pure and Appl. Chem* 37(8), 865-879.
- Memon, S., Uysal, G. and Yilmaz, M. (2001a) Synthesis and Binding Properties of Polymeric Calix[4]crown-4, *React. Funct. Polym.*, 47: 165.

- Memon, S., Uysal, G. and Yılmaz, M. (2001b) Synthesis and Complexation Studies of *p*-*tert*-Butylcalix[4]crown Telomers, **J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A**, 38(2), 173.
- Memon, S., Oguz, O., Yılmaz, A., Tabakçı, M., Yılmaz, M. and Ertul, Ş. (2002) Synthesis and Extraction Study of Calix[4]arene Dinitrile Derivatives in Corporatet in a Polymeric Backbone with Bisphenol-A, Polymers and The Environment, **Journal of Poly. And The Envi.** 9: 2, 99.
- Memon, S., Güngör, Ö., Yılmaz, M. and Roundhill, D.M. (2005) Synthesis of Alkyl Nitrile and Alkyl Benzonitrile Derivatives of Calix[4]arene and Their Polymer Supported Analogues: A Comparative Study in Two-Phase Extraction Systems, **Reactive&Functional Polymers**, 63: 1-9.
- Nam, K.C., Ko, S.W. and Kim J.M. (1998) Synthesis and Conformational Properties of Monoesters of Calix[4]arene, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 19(3), 345-348.
- Ohto, K., Tanaka, Y. and Inoue, K. (1997) Adsorptive Separation of Lead and Zinc Ions by Novel Type of Calix[4]arene Carboxylate Resin Immobilized with Polyallylamine, **Chem. Lett.**, 7: 647.
- Oshima, T., Inoue, K., Uezu, K. and Goto, M. (2004) Dominant Factors Effecting Extraction Behaviour of Compounds by a Calix[6]arene Carboxylicacid Derivatives, **Analytical Chimica Acta.** 509, 137-144.
- Otwinowski, Z., and Minor, W. (1997) Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. **Methods Enzymol.** 276: 307-326.
- Park, Y.J., Shin, J.M. and Nom, K.C. (1996) Structure Identification of 1,2-Disubstituted Chiral Calix[4]arene, **Bull Korean Chem. Soc.**, 17: 643-647.
- Parzuchowski, P., Malinowska, E., Rokicki, G., Brzozka, Z., Böhmer, V., Arnaud-Neu, F. and Souley, V. (1999) Calix[4]arene Derived Tetra Ester Receptors Modified At Their Wide-Rim by Polymerizable Groups, **New J. Chem.**, 23: 757.
- Shinkai, S., Koreishi, H., Ueda, K., Arimura, T. and Manabe, O. (1987) Molecular Design of Calixarene-Based Uranophiles With Remarkable High Stability and Selectivity, **J. Am. Chem. Soc.**, 109: 6371-6376.
- Shinkai, S., Kawaguchi, H. and Manabe, O. (1988) Selective Adsorption of UO_2^{2+} to a Polymer Resin Immobilizing Calixarene-based Uranophiles, **J. Polym. Sci., Part C, Polymer Lett.**, 26: 391-396.
- Shinkai, S. and Iwamoto, K. (1991) Synthesis of All Possible Conformational Isomers of O-Alkyl *p*-*tert*-Butylcalix[4]arenes, **Tetrahedron** 47(25), 4325-4342.
- Solomons, G.W.T. (2002) Organik Kimya, Okay, G., Yıldırım, Y., **Literatür Yayıncılık**, 618s.
- 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.

- Şener, İ. (2004) Kaliks[n]aren ve Heterohalkalı Aminlerden Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Elektronik Spektrumlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 157s.
- Tabakçı, M., Memon, S., Yılmaz, M., and Roundhill, D.M. (2004a) “Oligomeric calix[4]aren-thiacrown Ether for Toxic Heavy Metals”, *Journal of Polymer Sciences: Part A: Polymer Chemistry*, 42: 186-193
- Tabakçı, M., Memon, S., Yılmaz, M., and Roundhill, D.M. (2004b) Synthesis and Evaluation of Extraction Ability of Calix[4]-crown-6 Cone Conformer and its Oligomeric Analogue, *Reactive&Functional Polymers*, 58: 27-34.
- Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L.C., van Loon, J-D. and Reinhoudt, D.N. (1990) Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1432-1433,
- Uysal, G., Memon, S. and Yılmaz, M. (2001) Synthesis and Binding Properties of Polymeric Calix[4]arene Nitriles, *Reactive&Funct. Polym.*, 50: 77.
- Verboom, W., Durie, A., Egberink, R.J.M., Asfari, Z. and Reinhoudt, D.N. (1992) Ipso Nitration of *p-tert*-Butylcalix[4]arenes, *J. Org. Chem.*, 57: 1313-1316.
- Yılmaz, M. and Deligöz, H. (1994) Selective Ionophores for Fe (III) Ion Derived from Calixarenes, *Macromol. Rep.*, A31, 137-144.
- Yılmaz, M., and Deligöz, H. (1996) Selective Extraction of Fe³⁺ Cation By Calixarene Based Cyclic Ligands, *Separation Science and Technology*, 31(17), 2395
- Yılmaz, M. (1999) Synthesis of An Oligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li⁺, *React. and Func. Polym.*, 40: 129-133.
- Zencir, S. (2005) Diazolu ve Schiff Bazlı Kaliks[4]aren Bileşikleri ve Metal Kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, *P.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 93s.
- Zinke, A. und Ziegler, E. (1944) Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Berlin, 77(B), 264-272.
- Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E. und Hössinger K. (1958) Zur Kennets des Hartungs-Prozenses von Phenol-Formaldehyd, *Hen-Monatsh.Chem.*, 83: 1213-1228.
- Zollinger, H. (1994) Diazo Chemistry I Aromatic and Heteroaromatic Compounds, New York Basel, 453p.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Mukaddes Meryem CAN TUNÇ

Baba Adı : Mustafa

Anne Adı : Saliha

Doğum Yılı : 1979

Doğum Yeri : Denizli

İlk, orta ve lise öğrenimini Denizli 'de tamamladı. 2002 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Alan Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Kimya Öğretmenliği Programını tamamladı. 2003 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalında Tezli Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 'nde yüksek lisans öğrenimine devam ediyor.