

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ *MONO-* ve *DI-* AZOKALİKS[4]AREN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve ABSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Özlem ÖZEN

Yüksek Lisans Tezi

DENİZLİ - 2005

**YENİ *MONO*- ve *DI*- AZOKALİKS[4]AREN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve ABSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

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

Özlem ÖZEN

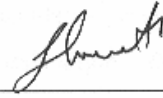
Tez Savunma Sınav Tarihi: 30.06.2005

DENİZLİ - 2005

BİRİNCİ BÖLÜM

TEZ SINAV SONUÇ FORMU

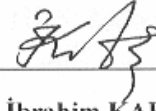
Bu tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Yrd.Doç.dr. Hasalettin DELİGÖZ

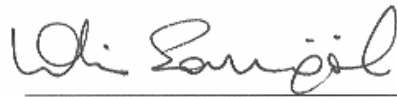


Prof.Dr. Halil ÇETİŞLİ



Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.19.07.2025 tarih ve .15/1.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof.Dr. Mehmet Ali SARIGÖL
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans programında yapılmıştır.

Bu çalışmanın başlamasında ve yürütülmesinde görüş ve desteklerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden faydalandığım, değerli hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ`e çok teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasına yönelik UV ve IR spektrumlarının alınmasında Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları, ¹H-NMR analizlerinin alınmasında TÜBİTAK Laboratuvarları kullanılmıştır. Bu kurumların değerli yönetici ve ilgili öğretim üyelerine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Haziran, 2005

Özlem ÖZEN

ÖZET

Bu çalışmada, kenetlenme bileşeni olarak kullanılan 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren ve 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-Bütil)kaliks[4]aren literatüre uygun olarak sentezlendi. Elde edilen bu bileşiklerin toluen içerisinde AlCl₃ katalizörlüğünde dealkilleme yöntemi ile 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (**A**) ve 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (**B**) bileşikleri oluşturuldu. Literatüre göre sentezlenen bu bileşikler kenetlenme bileşeni olarak kullanıldı.

Bu bileşikler (**A** ve **B**) aromatik diazonyum tuzları ile kenetlenerek (2-, 3- ve 4-nitro, 4-fenilazo, 2- ve 3- kloro, ve 3- ve 4-metil anilin), sekiz *mono*- azokaliks[4]aren (**A1** - **A8**) ve sekiz *di*- azokaliks[4]aren (**B1** - **B8**) olmak üzere toplam 16 bileşik sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları (**A1** - **A8** ve **B1** - **B8**) UV-vis, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopik teknikleri ve elemental analiz yöntemi ile aydınlatıldı.

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, konsantrasyon, sıcaklık, asit ve baz etkileri incelendi. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları aromatik amin içeren esas bileşikler ile karşılaştırıldığında daha geniş kırmızıya kayma gösterdikleri gözlemlendi. Sentezlenen bileşiklerin renkleri, aromatik halkanın yapısı ve sübstitüentler dikkate alınarak tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, Azokaliksaren, Diazo-kenetlenme reaksiyonu, Çözücü etkisi, Sübstituent etkisi, Absorpsiyon spektrumu.

ABSTRACT

In this study, 25,26,27-tribenzoyloxy-28-hydroxy-5,11,17,23-tetra-(*tert*-butyl)calix[4]arene and 25,27-diacetonyloxy-26,28-dihydroxy-5,11,17,23-tetra-(*tert*-butyl)calix[4]arene have been subjected to de-alkylation process in toluene with AlCl₃ catalysis, which resulted in the formation 25,26,27-tribenzoyloxy-28-hydroxy-11,17,23-tri-(*tert*-butyl)calix[4]arene (**A**) and 25,27-diacetonyloxy-26,28-dihydroxy-11,23-di-(*tert*-butyl)calix[4]arene (**B**). These components have been used as coupling component, which have been synthesized according to the literature.

The compounds (**A** ve **B**) have been coupled with aromatic diazonium salts (2-, 3- and 4-nitro, 4-phenylazo, 2- ve 3- kloro, and 3- ve 4-methyl aniline), which resulted in the formation of total 16 components including eight *mono*- azocalix[4]arene (**A1** - **A8**) and eight *di*- azocalix[4]arene (**B1** - **B8**) compounds. The prepared compounds (**A1** - **A8** and **B1** - **B8**) were characterized based on using UV-vis, FT-IR ve ¹H-NMR spectroscopic techniques as well as elemental analysis.

Solvent, concentration, temperature, acid and base effects on the absorption spectra of compounds have been investigated. The absorption spectra of the prepared compounds are discussed, both the effect of varying pH and solvent upon the absorption ability of azocalix[4]arenes. Absorption maxima of the prepared compounds showed large bathochromic effects in comparison with analogues compounds containing aromatic amine residue. The colors of the prepared compounds are discussed with respect to the nature of the aromatic ring and substituents.

Keywords: Calixarene, Azocalixarene, Diazo-coupling reaction, Solvent effect, Substituent effect, Absorption spectra.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Özet	V
Abstract.....	VI
İçindekiler.....	VII
Şekiller Dizini.....	XI
Çizelgeler Dizini.....	XIV
Simgeler ve Kısaltmalar.....	XV

Birinci Bölüm

GİRİŞ

1	Giriş.....	1
---	------------	---

İkinci Bölüm

KALİKSARENLERİN SENTEZİ VE FONKSİYONLANDIRILMASI

2	Kaliksarenlerin Sentezi ve Fonksiyonlandırılması.....	7
2.1	Çok Basamaklı Sentez.....	7
2.2	Tek Basamaklı Sentez.....	8
2.3	Kaliksarenlerin Oluşumunda Çeşitli Faktörler.....	10
2.3.1	Çözücü Etkisi.....	10
2.3.2	Kullanılan Bazın Etkisi.....	10
2.3.3	Sıcaklık Etkisi.....	11
2.3.4	Katyon Çapının Etkisi.....	11
2.4	Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri.....	11
2.4.1	Erime Noktası.....	11
2.4.2	Çözünürlük.....	12
2.4.3	pKa Değerleri.....	13

2.4.4	Konformasyonlar.....	15
2.4.5	Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri.....	17
2.5	Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	19
2.5.1	Kaliksarenlerin Fenolik -OH Grubu Üzerinden Fonksiyonlandırılması.....	19
2.5.1.1	Kaliksarenlerin Eter Türevleri.....	20
2.5.1.2	Kaliksarenlerin Ester Türevleri.....	22
2.5.2	Kaliksarenlerin <i>p</i> - Köşesinden Fonksiyonlandırılması.....	24
2.6	Azo Boyarmaddeleri.....	28
2.6.1	Azo Boyarmaddelerin Elde edilmesi.....	28
2.6.2	Azolama Reaksiyonları.....	29
2.6.3	Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri.....	32
2.7	Kaliksarenlerin Uygulama Alanları.....	33
2.7.1	Enzim Mimik Kaliksarenler	33
2.7.2	Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler	34
2.7.3	Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler.....	36
2.7.4	Kromatografik Faz Olarak Kullanılan Kaliksarenler.....	37

Üçüncü Bölüm

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3	DeneySEL Çalışmalar.....	38
3.1	Kullanılan Materyaller.....	38
3.2	Deney Yöntemi.....	38
3.2.1	<i>p</i> - <i>tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi.....	38
3.2.2	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5,11,17,23-tetra-(<i>tert</i> -bütıl)kaliks[4]aren Sentezi.....	39
3.2.3	2,5,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl) kaliks[4]aren Sentezi.....	39
3.2.4	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)-5-(2-nitrofenilazo kaliks[4]aren Sentezi	39
3.2.5	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)-5-(3-nitrofenilazo kaliks[4]aren Sentezi	40

3.2.6	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütil)-5-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	41
3.2.7	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütil)-5-(4-fenilazofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi.....	42
3.2.8	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütil)-5-(3-klorofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi.....	42
3.2.9	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütil)-5-(4-klorofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi.....	43
3.2.10	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütil)-5-(2-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi.....	44
3.2.11	25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütil)-5-(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi.....	45
3.2.12	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-(<i>tert</i> -Bütil)kaliks[4]aren Sentezi.....	45
3.2.13	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)kaliks[4]aren Sentezi.....	46
3.2.14	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(2-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	46
3.2.15	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(3-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi Sentezi	47
3.2.16	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	48
3.2.17	25,27-Diasetoniloksi-26,28- dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(4-fenilazofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	48
3.2.18	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(3-klorofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	49
3.2.19	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(4-klorofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	50
3.2.20	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütil)-5,17-(2-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	51
3.2.21	25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -Bütil)-5,17-(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi	51

Dördüncü Bölüm
SONUÇ ve TARTIŞMA

4	Sonuç ve Tartışma.....	53
4.1	Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	55
4.2	Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi.....	61
4.3	Öneriler.....	73
	KAYNAKLAR.....	74
	EKLER.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren.....	1
Şekil 1.2: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren ile Toluen Molekülünün Kompleks Yapısı	1
Şekil 1.3: 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütül-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren.....	4
Şekil 1.4: Kalik[4], [6] ve [8] aren Yapıları.....	4
Şekil 2.1: <i>p</i> -Metikaliks[4]arenin Çok Basamaklı Sentezi.....	7
Şekil 2.2: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Genel Eldesi ve <i>tert</i> -bütül Grubunun Uzaklaştırılması	8
Şekil 2.3: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren'in Oluşumunda Bazın Konsantrasyonunun Etkisi.....	10
Şekil 2.4: Suda Çözünen Kaliksarenler.....	12
Şekil 2.5: Kaliksaren <i>Mono</i> Anyonunda H-Bağı	13
Şekil 2.6: Mononitrokaliksarenler, <i>p</i> -Sülfonatokaliksarenler, Monomer Fenoller.....	14
Şekil 2.7: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren Türevlerinin Konformasyonları.....	16
Şekil 2.8: Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	19
Şekil 2.9: Kaliksarenlerin Eter Türevleri.....	20
Şekil 2.10: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Mono- <i>O</i> -Alkillenmesi.....	21
Şekil 2.11: Kaliks[4]arenin Di- <i>O</i> -Alkillenmesi.....	21
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.....	23
Şekil 2.15: Kaliks[4]arenin Tri Esterleşmesi.....	24
Şekil 2.16: Kaliksarenlerden <i>p-tert</i> -bütül Gruplarının Giderilmesi.....	24
Şekil 2.17: Kaliksarenlerin Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları	25
Şekil 2.18: <i>p</i> -Claisen Çevrilmesi Yolu İle Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	26
Şekil 2.19: <i>p</i> -Kinsonmetit Yolu İle Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	27
Şekil 2.20: <i>p</i> -Klormetilleme Reaksiyonu.....	27
Şekil 2.21: Fonksiyonlaştırılmış Kaliksarenler Üzerinde Enzim Modellerinin Şematik Gösterimi.....	34

Şekil 2.22: Kaliksarenlerde Üst ve Alt Kenarların Şematik Gösterimi.....	34
Şekil 2.23: Kaliksarenlerin Kompleks Oluşturması.....	35
Şekil 2.24: Fincan-Şekli Kaliksarenin Yapısı ve Hava-Su Arafazdaki Gösterimi.....	35
Şekil 2.25: - SH Gruplu Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları.....	36
Şekil 2.26: Katalizör Olarak Kullanılan ve Suda Çözünen Kaliksarenler.....	37
Şekil 2.27: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[6]-1,4-benzocrown-4-(CR6BS).....	37
Şekil 4.1: <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi.....	53
Şekil 4.2: <i>Mono</i> - ve <i>Di</i> - Azokaliks[4]aren Türevleri	54
Şekil 4.3: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)kaliks[4]aren Sentezi.....	55
Şekil 4.4: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)-5-(nitrofenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi	55
Şekil 4.5: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)-5-(4-fenilazo fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi.....	56
Şekil 4.6: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)-5-(klorofenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi.....	57
Şekil 4.7: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(<i>tert</i> -bütıl)-5-(metilfenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi.....	57
Şekil 4.8: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütıl)kaliks[4]aren Sentezi	58
Şekil 4.9: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütıl)-5,17-(nitrofenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi.....	58
Şekil4.10: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütıl)-5,17-(4-fenilazo fenilazo) kaliks[4]aren Sentezi.....	59
Şekil4.11: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütıl)-5,17-(klorofenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi.....	60
Şekil 4.12: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(<i>tert</i> -bütıl)-5,17-(metilfenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi.....	60
Şekil 4.13: Bileşik A1 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	61
Şekil 4.14: Bileşik A4 `ün Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	62
Şekil 4.15: Bileşik A5 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	62

Şekil 4.16: Bileşik A8 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	62
Şekil 4.17: Bileşik B1 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	63
Şekil 4.18: Bileşik B4 `ün Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	63
Şekil 4.19: Bileşik B5 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	64
Şekil 4.20: Bileşik B8 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları.....	64
Şekil 4.21: A Grubu Bileşiklerinde H-Bağı.....	67
Şekil 4.22: Bileşik A1 `in Tautomerik Yapıları.....	67
Şekil 4.23: Bileşik B4 `ün Tautomerik Yapıları.....	68
Şekil 4.24: Bileşik A1 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	69
Şekil 4.25: Bileşik A4 `ün Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	70
Şekil 4.26: Bileşik A5 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	70
Şekil 4.27: Bileşik A8 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	71
Şekil 4.28: Bileşik B1 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	71
Şekil 4.29: Bileşik B4 `ün Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	71
Şekil 4.30: Bileşik B5 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	72
Şekil 4.31: Bileşik B8 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1: Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi.....	9
Çizelge 2.2: Kaliksarenlerin ve Monomer Fenollerin pKa Değerleri.....	14
Çizelge 2.3: Kaliks[4]arenlerinin konformasyonlarının ¹ H NMR spektrumları.....	15
Çizelge 2.4: 280 ve 288 nm Dalga Boyunda Bazı Kaliksarenlerin Absorpsiyon Katsayıları.	18
Çizelge 4.1: Bileşiklerin (AI-A8) Farklı Çözücülerdeki Maksimum Absorpsiyon Değerleri	65
Çizelge 4.2: Bileşiklerin (BI-B8) Farklı Çözücülerdeki Maksimum Absorpsiyon Değerleri	66

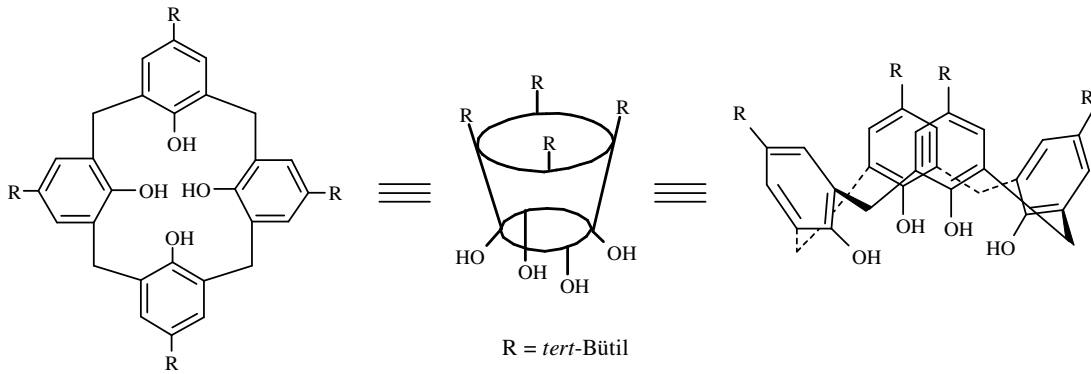
SİMGELER VE KISALTMALAR

¹H-NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	:	Infrared Spektroskopisi
UV-VIS	:	Ultraviole Visible Spektroskopisi
E.N.	:	Erime Noktası
λ	:	Dalga Boyu
<i>o</i>-	:	Orto
<i>m</i>-	:	Meta
<i>p</i>-	:	Para
<i>tert</i>-	:	Tersiyer
MeOH	:	Metil Alkol
THF	:	Tetrahidrofur
DMF	:	N,N-Dimetil Formamid
DMSO	:	Dimetilsülfoksit

BİRİNCİ BÖLÜM

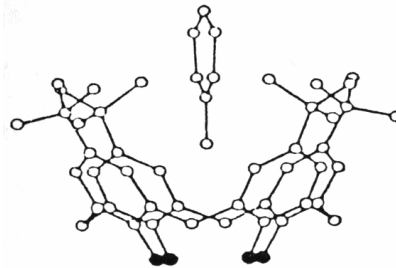
GİRİŞ

Kaliksarenler, formaldehit ile *p*-süstitüe fenoller arasında bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonuyla meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre *orto* köşesinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Deligöz, 1994).



Şekil 1.1. *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren

Kaliksarenler halkalı yapıda buldukları için metal katyonlarını taşıma özelliğine sahiptirler (Gutsche, 1989a; Knop ve Pilato, 1985). Ayrıca boşluklu yapılarında nötral organik bileşikleri (toluen, kloroform, vb.) tutabilmekte, metal katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Bu özellikleriyle kaliksarenler bir çok araştırmacının dikkatini üzerinde toplamış ve son yirmibeş yılda yüzlerce makale yayınlanmıştır (Gutsche, 1990a; Gutsche, 1989b).



Şekil 1.2. *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren ile Toluen Molekülünün Kompleks Yapısı

Bunlardan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen ile; *p-tert*-bütilkaliks[6]aren kloroform, metanol ile; *p-tert*-bütilkaliks[8]aren kloroform ile moleküler kompleks vermektedir (Gutsche, 1990c). 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 bırakılmaktadır (Gutsche, 1990c; Memon ve diğ., 2000).

Gutsche ve çalışma grubu *p*-(2-aminoetil)kaliks[4]arenin *p*-brombenzen-sülfonatını sentezleyerek Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe²⁺ 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 CHCl₃ ve CH₂Cl₂ kullanılmıştır. Diğer faz ise metal katyonunun bulunduğu sulu fazdır (McKervey ve diğ., 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 reçinemi yapı elde etmiş, fakat bu ticari ve teknik olarak kullanılmamıştır.

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

◆ Halkalı yapıdaki fenolik bileşiklerin varlığı ilk olarak 1912 'de Rasching tarafından ortaya çıkarılmıştır, fakat karakterize edilememiştir (Gutsche ve Lin, 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 ısıtıldığında erime noktası yaklaşık 340 °C olan bir madde elde etmişlerdir. Elde edilen bu ürünlerin *p*-alkilfenolün sadece iki *orto* pozisyonu ile formaldehitin reaksiyonu sonucunda oluşan lineer bir polimerin halkalaşması ile elde edilen saf bir bileşik olduğunu iddia etmişlerdir (Zinke ve Ziegler, 1944; Zinke ve Kretz, 1958).

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

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

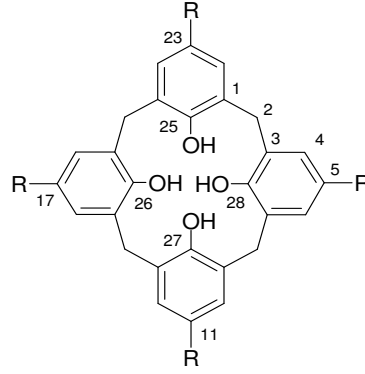
“Cyclischen Mehrkern Methylenephenol Verbindungen”

“Tetra Hydroxycyclotetra-*m*-benzylenes”

“Cyclic Tetranuclear Novalaks”

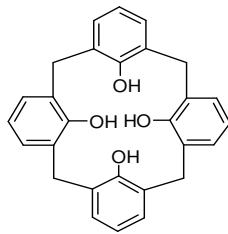
“Metacyclophans”

Kısa isimlendirme şekli C.D. Gutsche tarafından teklif edilmiş; **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 örnekler kullandı. Böylece *p-tert*-bütilfenolik 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-tetrahidroksikaliks[4]aren** şeklinde isimlendirilmiştir.

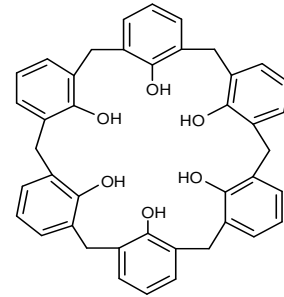


Şekil 1.3. 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

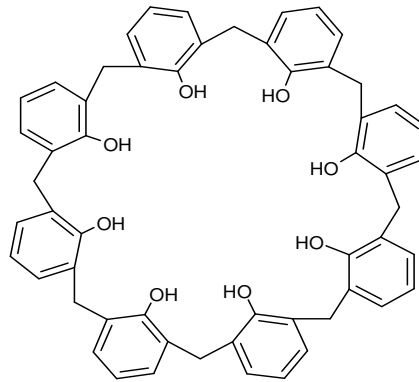
Kaliksarenlerin oldukça kararlı (rigid) tetramerik kaliks[4]aren`den daha büyük hacimli ve daha esnek oktamerik kaliks[8]arene kadar, bir dizi bilinen beş üyesi daha vardır. Bunlardan en yaygın olanları tetramer, heksamer ve oktamer üyeleridir. Aynı zamanda pentamer ve 9-20 aril halkası içeren çok daha büyük hacimli kaliksarenler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Stewart, 1993, 1999; Dumazet, 1997; Leverd, 2000). Son yıllarda kaliksarenler oldukça fazla sayıdaki araştırmacının dikkatini çekmiş ve bu konuda çok sayıda makale, derleme ve kitap yayınlanmıştır (McKervey, 1997; Gutsche, 1998; Asfari, 2001).



Kaliks[4]aren



Kaliks[6]aren



Kaliks[8]aren

Şekil 1.4. Kalik[4], [6] ve [8]aren Yapıları

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

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 metodu ile çeşitli fonksiyonlanmış kaliksarenler sentezlemişlerdir. 1978'den itibaren Gutsche ve arkadaşları tek basamakta %50 gibi yüksek verimle kaliksarenlerin sentezlenebileceğini göstermişlerdir (Kammerer ve diğ., 1958). Kaliksarenlerin halojenli türevleri ise fizyolojik olarak *anti* bakteriyel özellik gösterdiğini gözlemişlerdir (Gutsche, 1989a).

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 ayırmışlardır (Izatt ve diğ., 1983)

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

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

Shinkai ve arkadaşları 1984 'de suda çözünen kaliksarenleri sentezlemiş ve ayrıca UO_2^{2+} kationunun seçimli ekstraksiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kaliks[6]aren ve özellikle ester türevini kullanarak UO_2^{2+} 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 UO_2^{2+} 'yi izole etmeyi başarmışlardır. Sonuçta bu polimer ile 7 günde, akış hızının 80 ml/dak olduğu bir sistemde 0,1 g polimere karşılık 108 μ g uranyumu deniz suyundan elde etmişlerdir (Shinkai ve diğ., 1987; Deng ve diğ., 1989).

Fulleren türevleri HIV virüsü inhibe etme özelliğine sahiptir. Ancak fullerenlerin sudaki çözünürlüğünün düşük olması klinik olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. C_{60} , kaliksarenlerin boşluklu yapılarında 1:1, 1:2 oranında kompleks oluşturmaktadır. Suda çözünen kaliksarenlerin C_{60} kompleksi fullerenlerin sudaki çözünürlüğünü artırmaktadır. Böylece fullerenlerin insan vücudunda kullanımı kolaylaşmaktadır (Otwindowski ve Minor, 1997).

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 ve diğ., 2004).

Önceki çalışmaların birinde kaliks[4]arenin 6 diazo türevi sentezlenmiş ve bu bileşiklerin fiziksel ve spektral özellikleriyle yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elde edilen bu bileşiklerde iki ayrı ekstraksiyon çalışmasında kullanılmıştır. Daha önce yapılan diğer bir çalışmada ise, benzer metotla 7 farklı diazo türevi sentezlenmiş, yapıları aydınlatılmıştır. En son olarak kaliks[4]arenin dört farklı diazo türevi ile bunların asetil, benzoil ve keton türevleri sentezlendi.

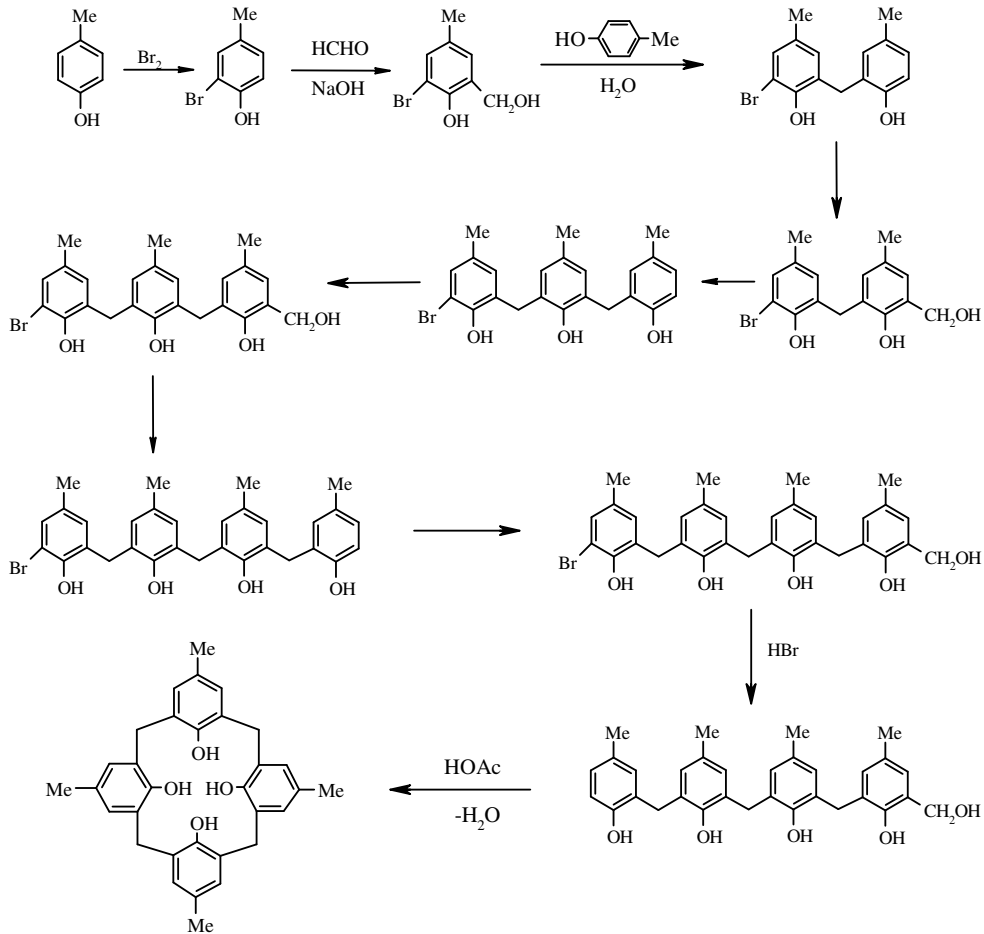
Bu çalışmada ise, kaliks[4]arenin seçimli fonksiyonlandırılması ile *mono-* ve *di-* azokaliks[4]aren türevlerinin sentezi ve bu bileşiklerin fiziksel, spektral özellikleriyle yapılarının aydınlatılarak, adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İKİNCİ BÖLÜM

KALİKSARENLERİN SENTEZİ VE FONKSİYONLANDIRILMASI

2.1. Çok Basamaklı Sentez

Kaliksarenlerin çok basamaklı olarak sentezlenmesi 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından ortaya atıldı (Hayes ve Hunter, 1958). Daha sonra Kammerer ve çalışma grubu bu yöntemi sistematik bir şekilde geliştirerek çalıştılar (Kammerer ve Kern, 1958). Bu yöntemin reaksiyon basamakları aşağıdaki şekilde gibidir.



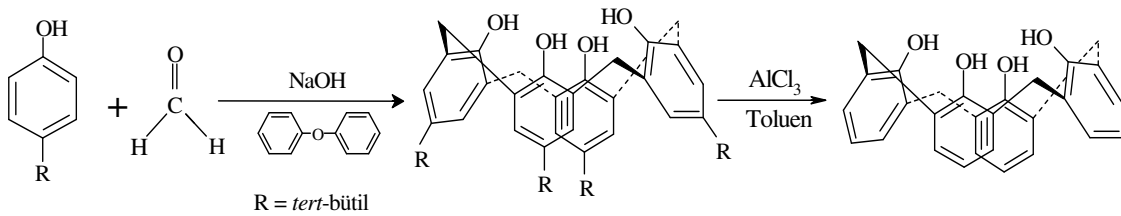
Şekil 2.1. *p*-Metilkaliks[4]arenin Çok Basamaklı Sentezi

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).

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 (Gutsche ve diğ., 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-Bütikaliks[4]aren ise 2 basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Bunun için *p-tert*-bütifenol, 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. Bu 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*-bütikaliks[4]aren elde edilir (Gutsche ve diğ., 1986; Gutsche, 1990a).

Bu reaksiyonların oluşumu için değişik reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Bir siklik hekzamer olan *p-tert*-bütikaliks[6]arenin RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "*template etki*" nin bir sonucudur. Bu, 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 Çizelge 2.1 'de verilen alkali metal katyonlarının iyon çapları karşılaştırıldığında siklik hekzamerin boşluğuna KOH ve RbOH 'in çok rahat yerleşeceği beklenebilir (Gutsche ve Dhawan, 1981) (Tablo 2.1).

Çizelge 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

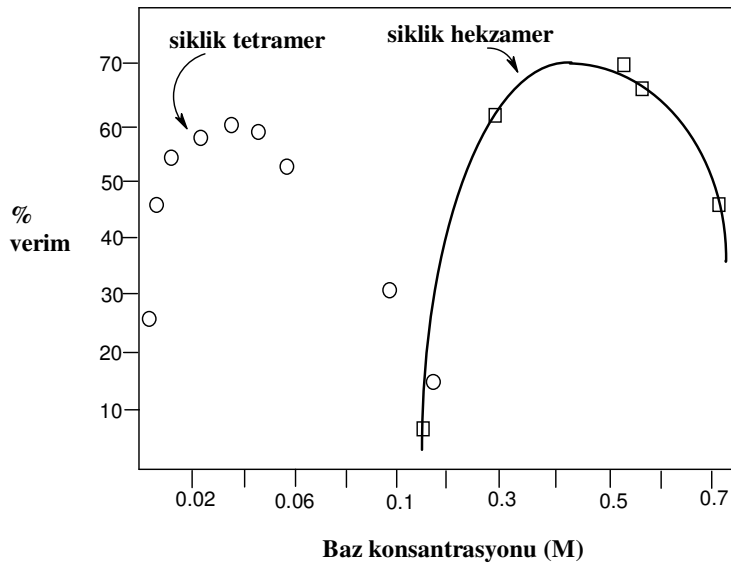
2.3. Kaliksarenlerin Oluşumunda Çeşitli Faktörler

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. Kullanılan Bazın Etkisi

Burada Şekil 2.4 `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 görülmektedir. Bazın az veya fazla olması siklik tetramerin verimini düşürür, sonunda sıfıra bile yaklaşırabilir. Eğer baz ilavesine devam edilecek olursa ürün siklik heksamer olmaya başlar. Siklooligomerizasyon prosesinde bazın miktarı, verimi son derece önemli ölçüde etkiler. Siklik tetramerin eldesi için katalik miktarda, siklik heksamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanımı tercih edilir (Gutsche and Dhawan, 1981). IA grubu kation içeren bazların aşağıda gösterildiği gibi önemli etkileri vardır.



Şekil 2.3. *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren'in Oluşumunda Bazın Konsantrasyonunun Etkisi

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*-bütilkaliks[8]aren ise 411-412 °C `de erir. Erime noktası, *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerin saflıklarını kontrol etmek için kullanılır.

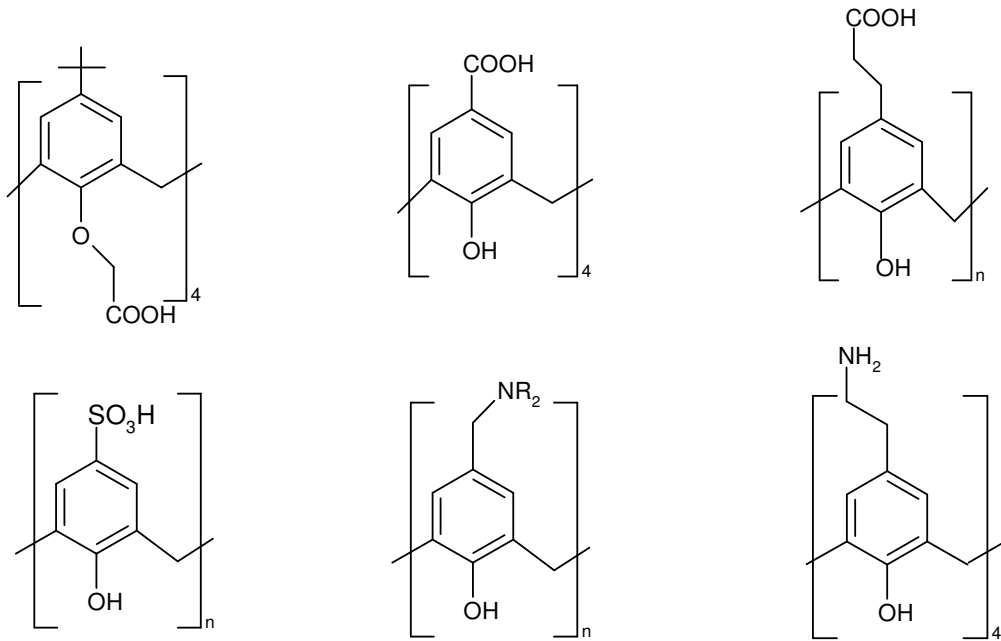
Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenilkaliks[4]aren 407-409 °C `de, *p*-fenilkaliks[8]aren ise 450 °C `nin üzerinde erimektedir. Kaliksarenlerin ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela,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

2.4.2 Çözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünürler. Para köşesindeki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple Munch, kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı ¹H-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, C.D., 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 ve diğ., 1984).

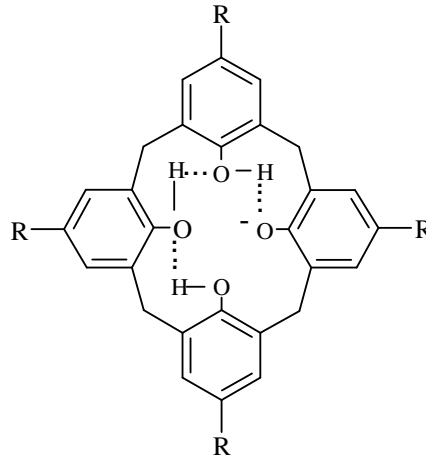


Şekil 2.4. Suda Çözünen Kaliksarenler

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 ve diğ.,1986). 1984 yılında Shinkai ve arkadaşları karboksil 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).



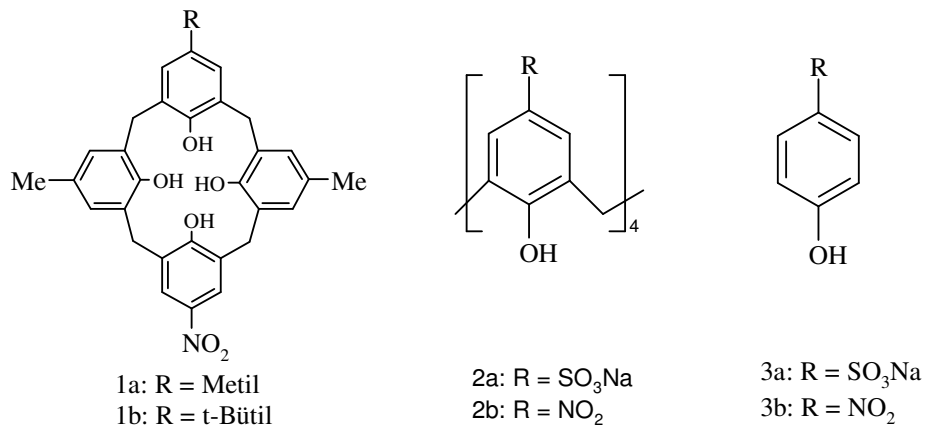
Şekil 2.5. Kaliksaren *Mono* Anyonunda H-Bağı

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 küvetler 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 (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.

Çizelge 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.

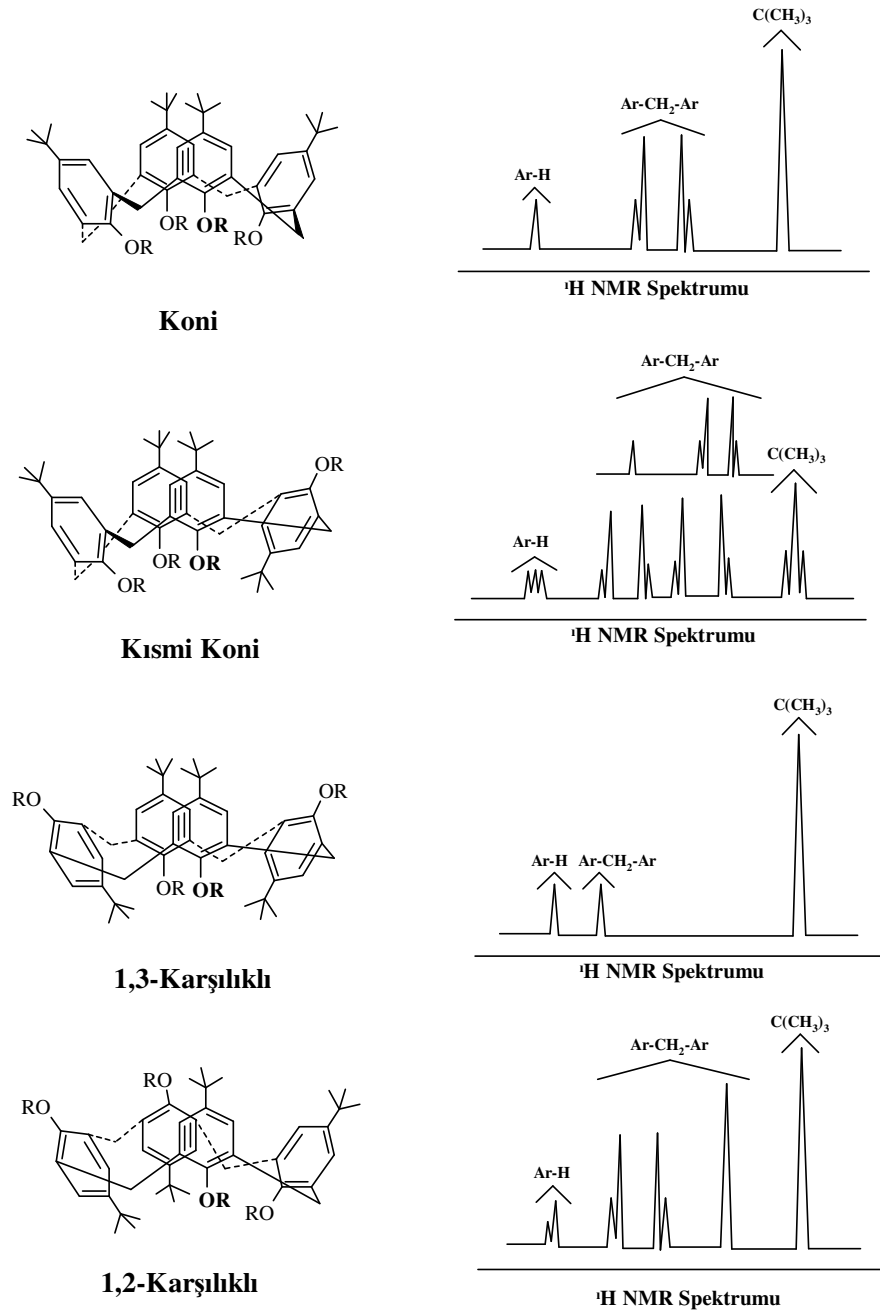
Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimali ilk olarak Zinke tarafından iddia edilmiştir (Zinke, A. ve diğ., 1958). Cornforth tarafından da dört farklı şeklin mevcut olduğu işaret edilince, bu iddia açıklığa kavuşmuş ve bu konudaki çalışmalar hız kazanmıştır. Gutsche ve çalışma grubu ise bu dört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

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*-alkil kaliks[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.

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

Konformasyon	$\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$	$^1\text{H NMR}$ 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	



Şekil 2.7. *p-tert*-Bütikaliks[4]arenlerin Konformasyonları

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 sübstitüentlerin 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 ¹H-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 CDCl₃ çözücüsü içerisinde birbirine benzer ¹H-NMR spektrumları verdiğini gözlemişler. Çözücü olarak piridin-d₅ kullanıldığında kaliks[4]aren ve *p-tert*-bütilkaliks[4]aren düşük sıcaklıkta bir çift dublete dönüştüğü halde kaliks[8]aren -90 °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 900-1500 cm⁻¹ bölgesi, yani parmak izi bölgesi birbirinin aynısıdır. Kaliksarenler tek başına incelendiğinde

762 cm^{-1} 'de siklik hekzamere, 600-500 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 280-288 nm 'de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptirler. Absorplama kapasitesi halka sayısına bağlıdır (Gutsche, 1989a) (Tablo 2.3).

Çizelge 2.4. 280 ve 288 nm Dalga Boyunda Bazı Kaliksarenlerin Absorpsiyon Katsayıları (ϵ_{max} , l/mol.cm)

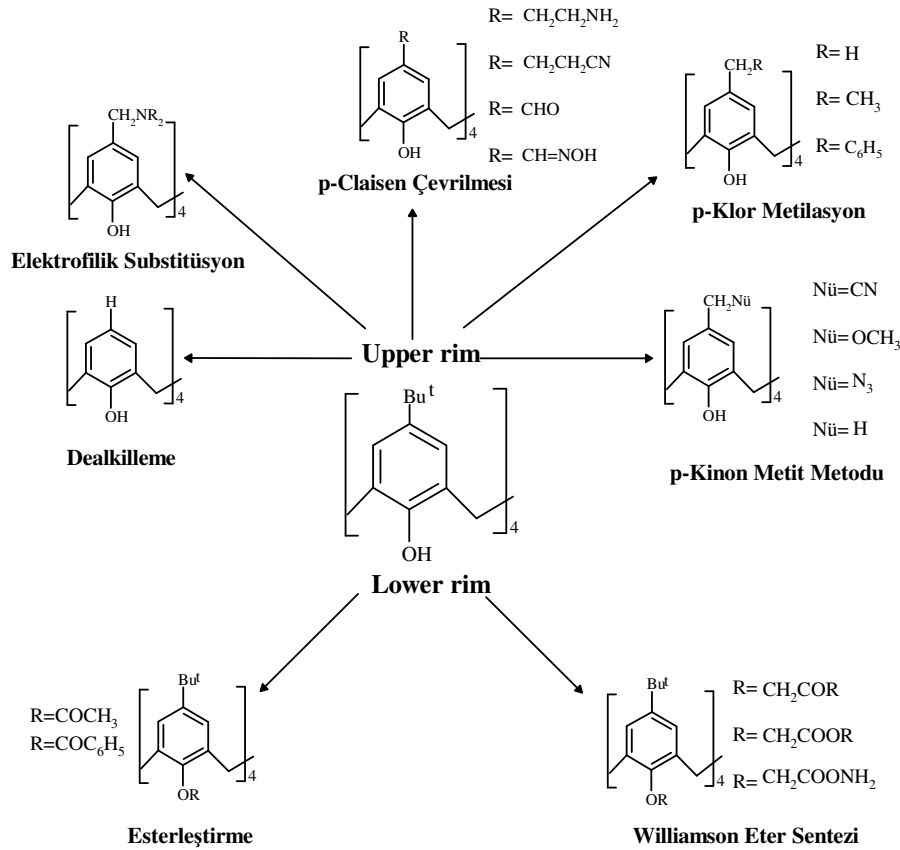
R (grup)	Halka Sayısı	280 nm	288 nm	Çözücü
<i>tert</i> -Bütil	4	9800	7700	CHCl_3
Metil	4	10500	8300	Dioksan
Metil- <i>tert</i> -Bütil	5	14030	14380	Dioksan
<i>tert</i> -Bütil	6	15500	17040	CHCl_3
<i>tert</i> -Bütil	8	23100	32000	CHCl_3

$^1\text{H-NMR}$ 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 iyona 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 ve Groenen, 1990; Cameron, 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 ve Ferguson, 1993).



Şekil 2.8. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

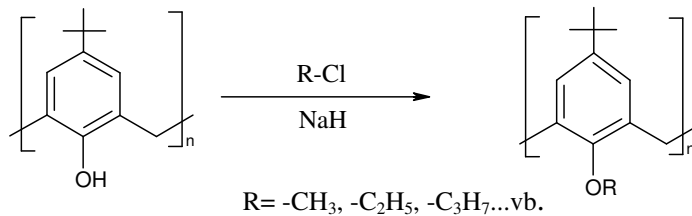
2.5.1 Kaliksarenlerin Fenolik -OH Grubu Üzerinden Fonksiyonlandırılması

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 ve diğ., 1996). Seçimli türevlendirmede birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Seçimli alkilleme ve açilleme ürünlerinin en önemli özelliği, alkali ve toprak alkali katyonların kaliksaren boşluğuna bağlanmasıdır. Bu sayede alkali ve toprak alkali katyonlar için seçimlilik sağlanabilir (Collins ve diğ., 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 Na₂CO₃ ve K₂CO₃ kullanılırsa di-*O*-alkil *p-tert*-bütikaliks[4]aren sentezlenebilir. Eğer, CsCO₃ katalizör olarak kullanılırsa tri-*O*-alkil veya tetra-*O*-alkil *p-tert*-bütikaliks[4]aren sentezlenebilir. Ürün *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı*, *1,3-karşılıklı* konformasyonları karışımından oluşabilir. Ancak reaksiyon Ba(OH)₂ ortamında olursa sadece *koni* konformasyonunda tri-*O*-alkil kaliksaren elde edilir (Shinkai, S., Iwamoto, K., 1991). Alkil halojenür olarak; etil bromo asetat, metil iyodür ve allil bromür kullanılabilir (Park ve diğ., 1996).

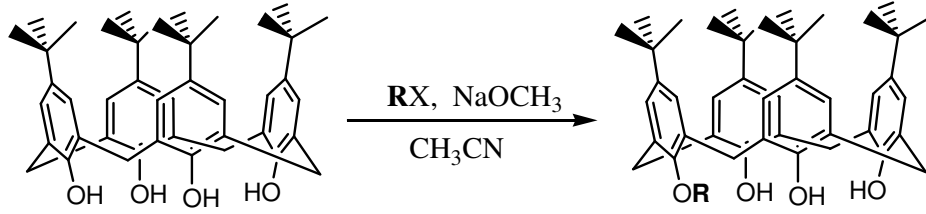


Şekil 2.9. Kaliksarenlerin Eter Türevleri

a) Mono-*O*-Alkilleme

Kaliksaren NaH katalizörlüğünde toluen içerisinde *n*-propil bromür, benzil bromür gibi alkil halojenürler 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 (Shinkai ve Iwamoto, 1991).

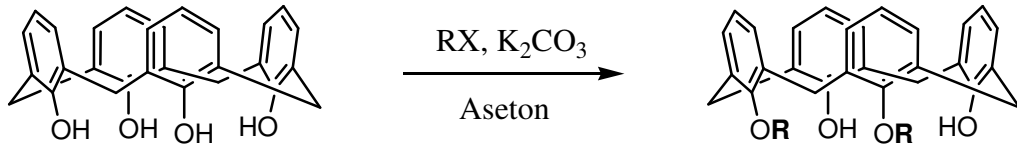
Diğer taraftan NaH yerine Ba(OH)₂ kullanıldığında mono-*O*-alkilleme için DMF çözücü olarak kullanılabilir.



Şekil 2.10. *p*-*tert*-Bütilkaliks[4]arenin Mono-*O*-Alkilleme

b) Di-*O*-Alkilleme

Kaliks[4]aren Na₂CO₃ veya MgCO₃ ortamında alkil halojenür ile etkileştirildiğinde di-*O*-alkil kaliks[4]aren türevleri elde edilir. Ortamda aşırı alkil halojenür olsa bile reaksiyon di-*O*-alkil konumunda sonlanıyor. Örneğin; kaliks[4]aren K₂CO₃ katalizörlüğünde aseton içerisinde *n*-propil bromür 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 (Shinkai ve Iwamoto, 1991).



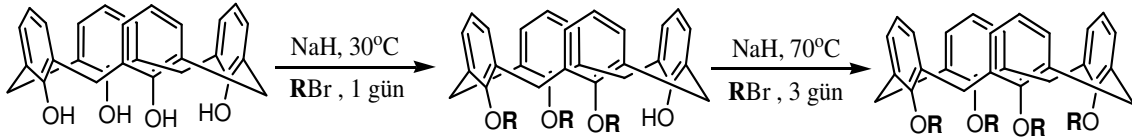
Şekil 2.11. Kaliks[4]arenin Di-*O*-Alkilleme

Burada çözücü olarak DMF`de kullanılabilir. Na₂CO₃ veya K₂CO₃ yerine Cs₂CO₃ kullanıldığında tetra-*O*-alkil ürününün daha fazla oluştuğu gözlenmiştir.

c) Tri-*O*-Alkilleme

p-*tert*-Bütilkaliks[4]aren NaH katalizörlüğünde, THF-DMF çözücüsü içerisinde alkil halojenür ile reaksiyona sokulduğunda tri-*O*-alkilkaliks[4]aren türevi elde edilir. Ancak bu reaksiyon zor gerçekleştiği için Gutsche tri-*O*-metil kaliks[4]arenin seçimli olarak sentezini Ba(OH)₂ katalizörlüğünde gerçekleştirdi. 30 °C`de 1 saat süren

reaksiyonda %100 verimle tri-*O*-alkil kaliks[4]aren elde edilir. Karışım 70 °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, Ba²⁺ - fenoksit etkileşimi Na⁺ - fenoksit etkileşiminden daha güçlü olmasından kaynaklanıyor (Shinkai ve Iwamoto, 1991).



Şekil 2.12. Kaliks[4]arenin Tri-*O*-Alkillenmesi

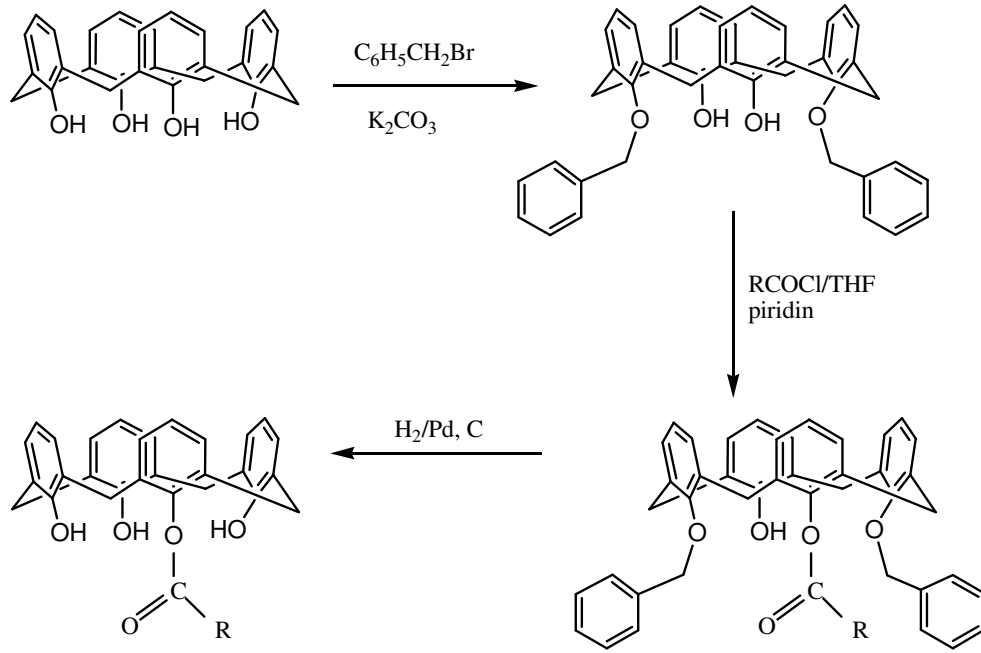
2.5.1.2 Kaliksarenlerin Ester Türevleri

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 ve diğ., 1997).

Kaliksarenlerin ester türevleri alkali metallere karşı dikkate değer bir şekilde iyon sever (ionophoric) özellik gösterir. Özellikle kaliks[4]arenin tetra ester türevi Na⁺ iyonuna karşı seçimlilik gösterir. Diğer taraftan kaliks[6]arenin hegz ester türevi K, Rb, Cs `a karşı Na üzerinden seçimlilik gösterir.

a) Mono Esterleşme

Kaliks[4]aren K₂CO₃ 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 ¹H-NMR sonuçları ile desteklenmiştir. Daha sonra elde edilen trisüstitüe kaliks[4]aren palladyum katalizörlüğünde indirgenerek %74 verimle mono benzoil kaliks[4]aren elde edilmiştir. (Nam ve diğ. 1998).

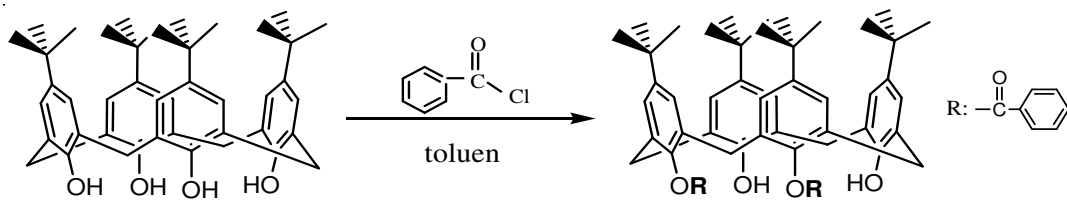


Şekil 2.13. Kaliks[4]arenin Mono Esterleşmesi

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 ve diğ., 1997).

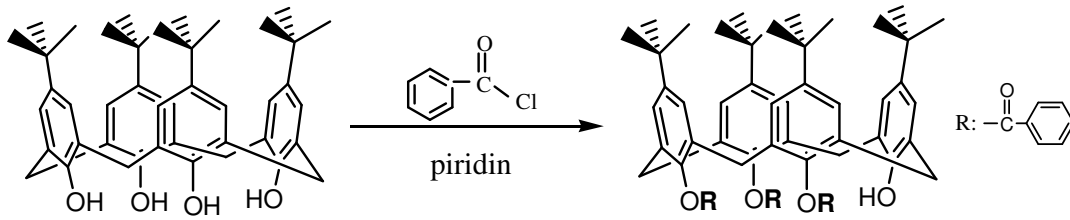
Ayrıca diester ürünü mono esterde olduğu gibi üç adımla da sentezlenebilmektedir (Shinkai ve Iwamoto, 1991). Öncelikle mono-*O*-benzil kaliks[4]aren sentezlenir. Daha sonra elde edilen mono-*O*-benzil kaliks[4]aren piridin ortamında benzoilchlorürün aşırısı ile muamele edilir ve trisüstitüe kaliks[4]aren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



Şekil 2.14. Kaliks[4]arenin Di Esterleşmesi

c) Tri Esterleşme

Kaliks[4]arenin triester ürünü, piridin ortamında benzoilchlorürün aşırısı kullanıldığında elde edilmektedir. Ancak reaksiyonda $AlCl_3$ 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.

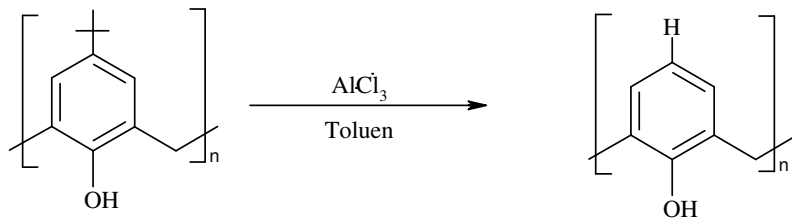


Şekil 2.15. Kaliks[4]arenin Tri Esterleşmesi

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 $AlCl_3$ 'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*tert*-bütil) çoğunun giderilebildiği bilinmektedir (Gutsche ve Lin, 1986; Gutsche ve diğ., 1986).



Şekil 2.16. Kaliksarenden *p-tert*-bütil Gruplarının Giderilmesi

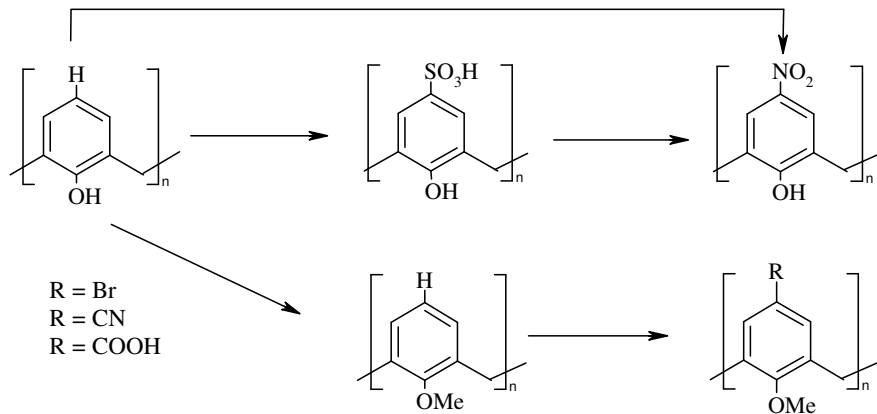
Alkil fenol numuneleri üzerine bu türden geçiş çalışmalarını, Gutsche ve çalışma grubu ayrıntılı bir şekilde yapmışlardır. Kaliksarenlerden *p-tert*-bütilkaliks[4]aren %65-70 verimle kaliks[4]arene, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren %89 verimle kaliks[6]arene, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren %93 verimle kaliks[8]arene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

b) Elektrofilik Sübstitüsyon

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

Shinkai ve grubu, bir çalışmasında kaliks[n]arenleri sülfoladıktan sonra $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 10 saat nitrik asitle etkileştirerek normal verimle *p*-nitrokaliks[6]aren elde etmişlerdir (Shinkai ve diğ., 1984). Yüksek verimde *p*-nitro kalik[n]aren elde etmek için benzen, nitrik asit ve asetik asit karışımından oluşan direkt nitrolama metodu kullanılmaktadır (Verboum ve diğ., 1992; Beer ve diğ., 1993).

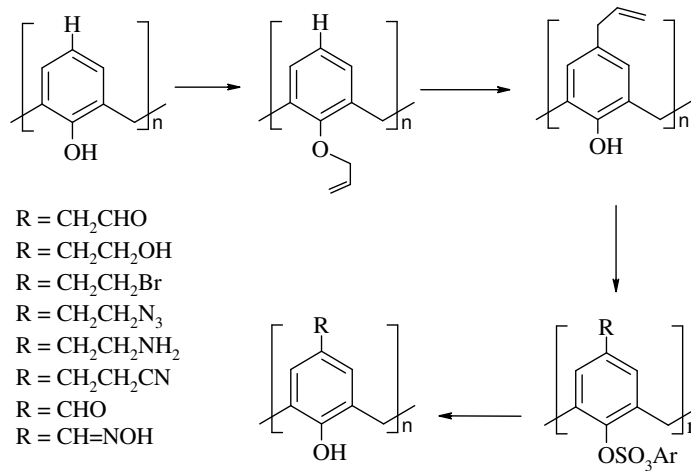
Kaliksarenlerin eter türevleri ester türevlerinden daha kolay elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu verirler. Bundan dolayı da kaliksarenlerin *para* köşesine açıl, alkil, sülfogruplarından biri takılacak olursa, fenolik oksijenin korunması gerekir. Bu ise eter köprüsünün oluşması ile sağlanabilir. Oluşan eter köprüsü o kadar sağlamdır ki, ne asidik ne de bazik ortamdan etkilenir. Eter köprüleri ancak HI, HBr, H_2SO_4 gibi kuvvetli ve derişik asitler tarafından bozulabilir.



Şekil 2.17. Kaliksarenlerin Elektrofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları

c) *p*-Claisen Çevrilmesi

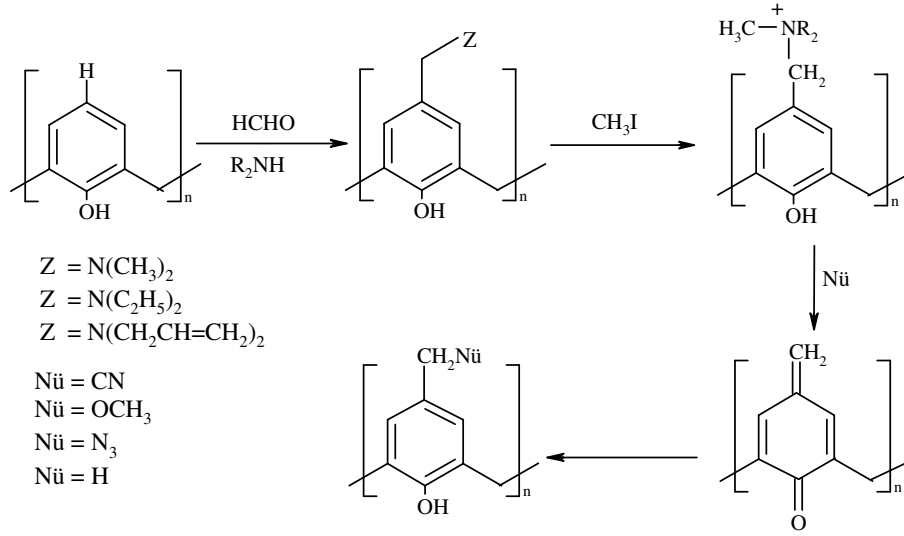
Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif yollardan birisi de *p*-Claisen çevrilmesidir. Kaliks[4]arenin bazik ortamda allil bromür ile reaksiyonunda kaliks[4]arenin tetra allil eteri oluşur. Bu bileşik *N,N'*-dietilanilin ile geri soğutucu altında soğutulacak olursa %75 verimle *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, ve diğ.,1986).



Şekil 2.18. *p*-Claisen Çevrilmesi Yolu İle Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

d) *p*-Kinsonmetit Yolu

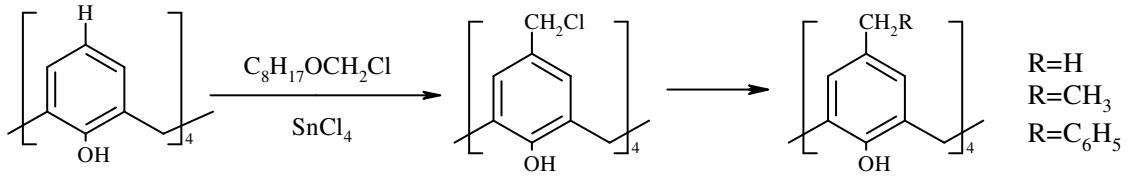
Fenolatların *p*-köşesinden nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılarak *p*-kinonmetit seçilir. Kaliks[n]aren, THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözülmüş dialkil amin ve formaldehit ile reaksiyona sokulursa, *p*-alkil amino kaliks[n]aren bileşikleri elde edilir. Bu bileşiğin metil iyodür ile reaksiyonundan kuaterner amonyum tuzu meydana gelir. Bunun da çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan fonksiyonlu kaliksarenler sentezlenebilir (Gutsche, 1989a ; Gutsche, ve diğ., 1986).



Şekil 2.19. *p*-Kininmetit Yolu İle Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

e) *p*-Klormetilleme Yolu

Fonksiyonlu kaliksarenlerin sentezlenme yollarından birisi de *p*-klormetillemedir. Kaliks[4]arenin oktilklormetil eter ve $SnCl_4$ ile reaksiyonundan %80 verimle *p*-klorometilkaliks[4]aren elde edilir. Bu bileşiğin MeLi ile reaksiyonundan %35 verimle *p*-metilkaliks[4]aren, BF_3 katalizörlüğünde benzen ile reaksiyonundan %40 verimle *p*-benzilkaliks[4]aren sentezlenebilir. (Gutsche, 1989a; Gutsche ve Bauer 1985; Deligöz ve Yılmaz,1995a).



Şekil 2.20. *p*-Klormetilleme Reaksiyonu

2.6. Azo Boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bu bakımdan azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik madde sınıfıdır.

Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da *azo boyarmaddesi* denir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya hetero siklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşüktür. Bu nedenle azo boyarmaddeleri genellikle aromatik azo bileşikleri ile oluşturulur (Başer, 1990).

2.6.1. Azo Boyarmaddelerin Elde edilmesi

Azo boyarmaddelerinin sentezlerinde başlıca iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri;

- 1-Kenetlenme reaksiyonu
- 2-Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- 3-Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- 4-Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri;

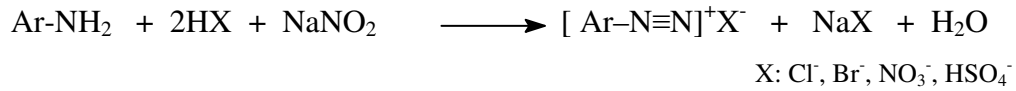
- 1-Korunmuş amino gruplarının açılması
- 2-Amino azo bileşiklerinin açılması
- 3-Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
- 4-Metal kompleksi oluşturulması

Bu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur.

2.6.2. Azolama Reaksiyonları

a) Diazolama Reaksiyonu

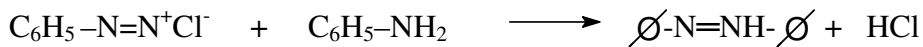
Diazolama başlangıç maddesi aromatik yapıda bir primer amindir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz. Aromatik aminlerin NaNO_2 ve HCl ile reaksiyona girmesi ile diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler.



Diazolama sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır:

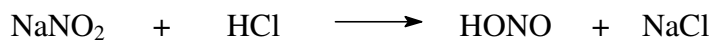
- Asidin 1 molü ortamı asitlendirmek için kullanılmaktadır;

Ortamın asidik olması diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde nötral ortamda (örnek anilin ise) diazonyum tuzu değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazoamino benzen oluşur.

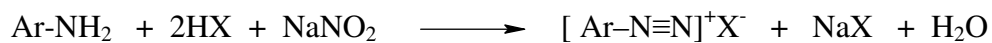


- Asidin 1 molü nitroz asit oluşumunda kullanılmaktadır;

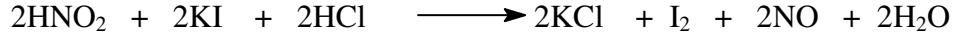
Nitroz asit zayıf ve kararsız bir asit olduğu için reaksiyon ortamında ve soğukta elde edilir.



- Asidin 1 molü de diazonyum tuzunun oluşumunda kullanılmaktadır;

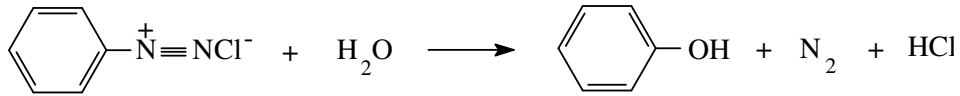


Diazolama sırasında amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO_2 katılmalı, aminli ve asitli çözeltiliye NaNO_2 damla damla ilave edilmelidir. Çünkü reaksiyon ekzotermiktir. Daha sonra karışım KI 'lü nişasta kağıdı ile test edilir. Mavi bir renk nitroz asidin aşırısını gösterir. Bu da reaksiyonun tamamlandığı anlamına gelir.



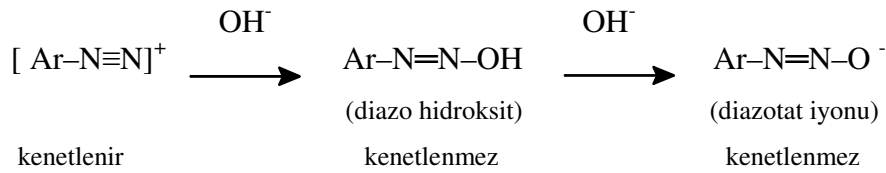
Diazonyum tuzlarını iyi bir verimle oluşturmak için kullanılan aşırı nitroz asit reaksiyon sonunda üre veya sülfamik asit ile parçalanabilir .

Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N_2 gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür.



Diazolama reaksiyonlarında pH, sıcaklık ve çözeltilinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır.

Kuvvetli bazik ortamda diazonyum katyonu diazotat iyonuna dönüşür ve kenetlenme reaksiyonu oluşmaz.

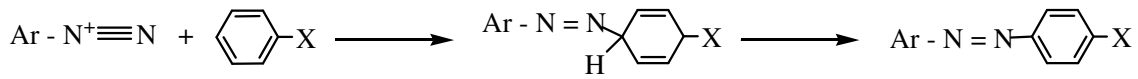


Bunun için optimal pH değerleri, tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolandırma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış ve lastikle kaplanmış kaplarda yapılır.

b) Kenetlenme Reaksiyonları:

Aromatik diazonyum tuzları, güçlü elektron çeken gruplar içeren aromatik bileşiklere karşı etkili elektrofillerdir. Bu şekilde diazonyum katyonunun aromatik halkaya bağlanmasıyla azo bileşiklerinin oluşması reaksiyonuna **kenetlenme** denir.

Diazyonyum tuzu bir elektrofilik süstitüent olarak hareket eder. Kenetlenme bileşeni ise bir nükleofilik substrattır. Reaksiyon S_E2 mekanizmasına göre yürür.

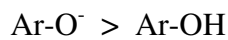


Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizmasını aromatik süstitüsyon reaksiyonuna da benzetebiliriz. Burada diazonyum katyonu bir elektrofilik katyondur.

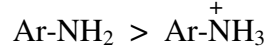
Diazyonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X:-OH, -NH₂, -NHR vb. gibi elektron verici süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere kenetlenme bileşeni denir (Başer, 1990).

Reaksiyon kenetlenme bileşeninin *p*- köşesinde meydana gelir. Çünkü süstitüentler (X) *o*- ve *p*- yönlendirici gruplardır. Elektron verici olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile *para* köşesinden daha yüksek verimli bileşikler verirler. *para*-Köşesi dolu ise kenetlenme reaksiyonu *o*- yerinden olur. Reaksiyon sırasında diazyonyum tuzu, diazyonyum iyonu halinde; kenetlenme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Yani diazyonyum katyonunun pozitif yükünü artıran herhangi bir etken kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırır.

Bunun için fenollerde pH = 7 - 8 hafif bazik olmalıdır. Çünkü fenolat iyonunun etkinliği fenolden fazladır.



Diazonyum katyonları ve aminler arasındaki kenetlenme tepkimeleri hafif asidik pH = 5 - 7 çözeltilerde olmalıdır. Çünkü aminin etkinliği amonyumun etkinliğinden daha yüksektir.



2.6.3. Azo Boyarmaddelerinin Özellikleri

a) Çözünürlük

Azo boyalarının yapılarında oksijen ya da amino grupları bulunduğu için asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfato grubu içeren azo boyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülfato (sülfonik $-\text{SO}_3$), karboksil (karboksilik $-\text{COOH}$) grupları gibi asidik ve amin (NH_2 , $-\text{NH}_x\text{R}_y$) gibi bazik karakterli grup varsa, bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür.

Çözünürlük, çözücü ve çözünen madde arasındaki ilişkiye bağlıdır. Suda çözünen azo boyaları olduğu gibi suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünen azo boyaları da vardır. Bu boyaların yapılarında sülfato, nitro, halojen gibi gruplar bulunmaz. Bu yüzden sudaki çözünürlükleri hidrofob grupların etkisi nedeniyle düşüktür. Azo boyalarından anyonik ve katyonik iyon oluşturabilen fonksiyonlu grup içerenleri suda çözünürler. (Başer, 1990).

b) Renklilik

Azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) dahildir. Azo boyaları, bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre farklılandırılırlar. Azo boyalarının yapılarından kaynaklanan bir renk ilişkisi vardır. Bu durum moleküldeki azo gruplarından kaynaklanır ve moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır. Bileşiğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında incelemek mümkündür:

- ***Molekülde π elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması;***

Molekülde σ - elektronlarının yanında π - elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda π - elektronu bulunursa absorpsiyon daha büyük dalga boyuna doğru kayar. Bu şekilde görünür alanda seçimli absorpsiyon meydana gelebilir ve cisim renkli görünür.

- ***Konjuge çift bağlar;***

Konjuge çift bağlar delokalize π -elektron sistemi meydana getirirler ve π -elektronlarının sayısının artması ile delokalizasyon artar. Böylece elektronu π -bağ orbitalinden π^* anti-bağ orbitaline çıkarmak için gerekli enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu yeşil-siyah bölgesine kaymasına neden olur.

- ***Kromoforlar ve Oksokromlar;***

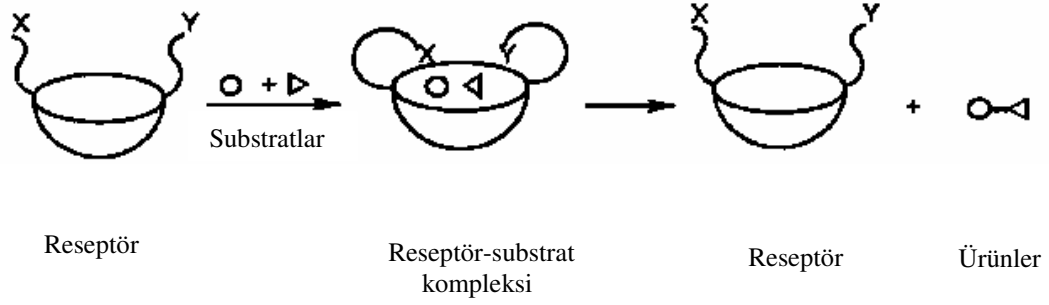
Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi gruplarda oksokrom grup olarak davranır. Oksokrom gruplar π - elektron sisteminin delokalizasyonunu güçlendirir. Molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaymasıyla renklilik kazanılır. Bu gruplar aynı zamanda istenilen renklerin oluşmasını da sağlar.

2.7. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

2.7.1. Enzim mimik kaliksarenler

Kaliksarenlerin uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması, onlara potansiyel enzim mimik veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1980`lerde ortaya atılmıştır (Gutsche, 1983). Enzim mimik yapısının temel fikri, enzimin

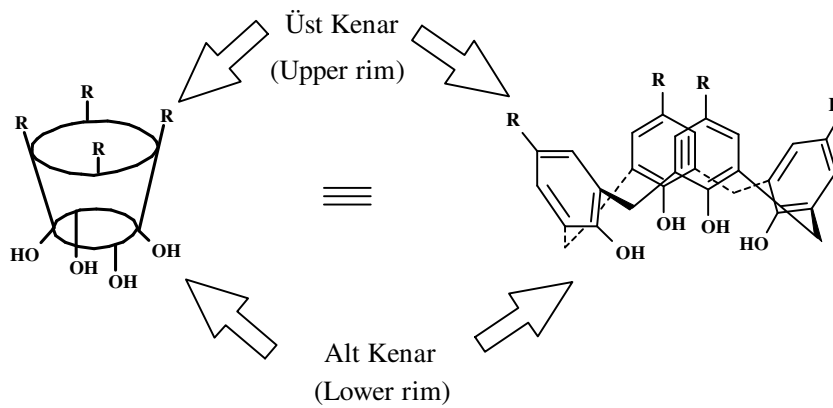
aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 2.21) (Breslow, 1995).



Şekil 2.21. Fonksiyonlaştırılmış Kaliksarenler Üzerinde Enzim Modellerinin Şematik Gösterimi

2.7.2. Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

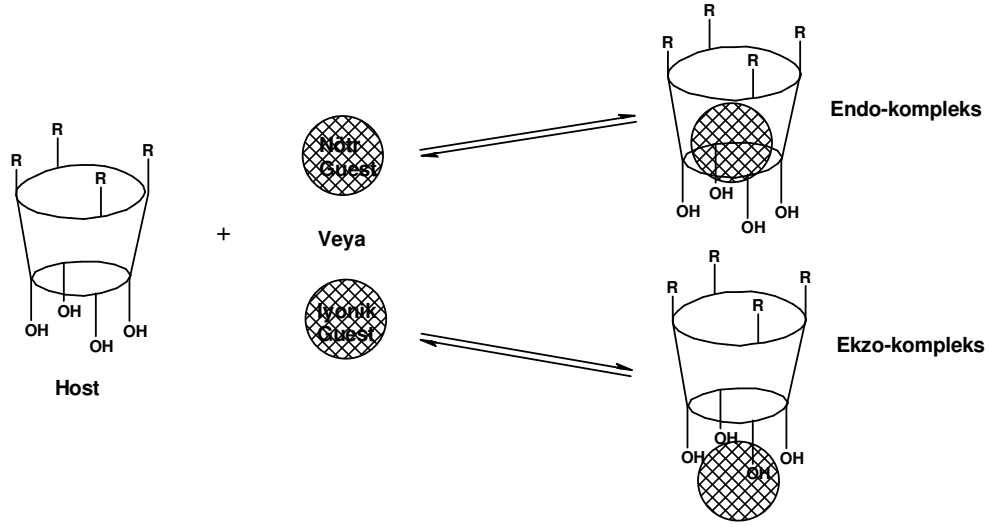
Kaliksarenlerin *koni* şekilleri, katı bir fenolik metasiklofan yapısında olduklarından bunların üst kenarları aromatik halkanın *para*-köşeleri, alt kenarları ise fenolik oksijen atomlarının olduğu köşelerdir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Kaliksarenlerde Üst ve Alt Kenarların Şematik Gösterimi

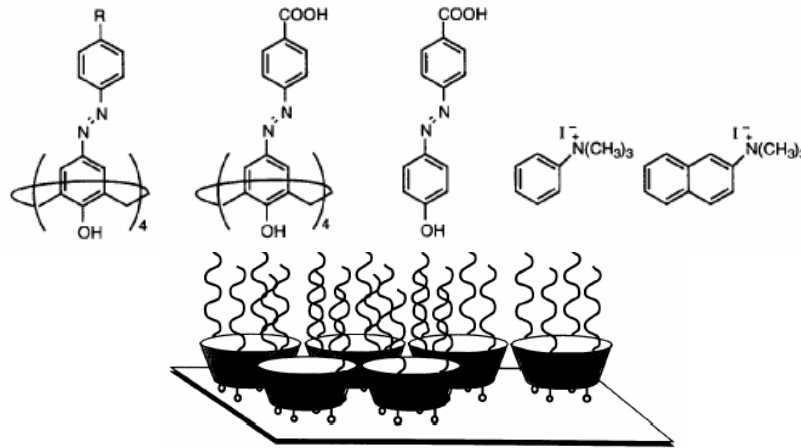
Kaliksarenler, farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi, halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya

iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 2.23 'de gösterdiği gibi *endo-* ve *ekzo-* kompleks şeklindedir.



Şekil 2.23. Kaliksarenlerin Kompleks Oluşturması

Tyson ve ark. (1997) suda çözünebilir tetrakis-(4-karboksifenilazo)kaliks[4]aren'in fincan-şekilli boşluklar oluşturarak *N,N,N*-trimetilamonyum iyodürlerle moleküler komplekslerini gözlemişlerdir (Şekil 2.24).

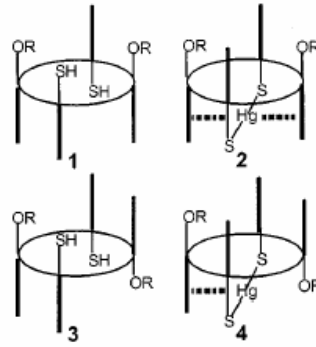


Şekil 2.24. Fincan-Şekilli Kaliksarenin Yapısı ve Hava-Su Arafazdaki Gösterimi

Fenolik-OH üzerinde eter, ester, keton, oksim, dioksim tiyoamit, karboksilat ve fosfonat grupları taşıyan kaliksaren türevlerinin alkali, toprak alkali, geçiş metalleri, lantanit katyonları vb. ile termodinamik olarak kararlı kompleks oluşturduğu bilinmektedir (Yılmaz, 1998,1999). Ayrıca *p*-köşesi üzerinden modifiye edilmiş

kaliksarenlerin metal katyonları ile kompleksler oluşturduğuda tespit edilmiştir (Yılmaz, 1994).

Rao ve ark., fenolik oksijenlerinde iki O-C₁₂ alkil zinciri ve iki -SH grubu bulunduran bazı lipofilik kaliks[4]aren türevlerini sentezleyip, bu bileşiklerin 1,2-*karşılıklı* ve *kısmi koni* konformasyonunda olduklarını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.25).



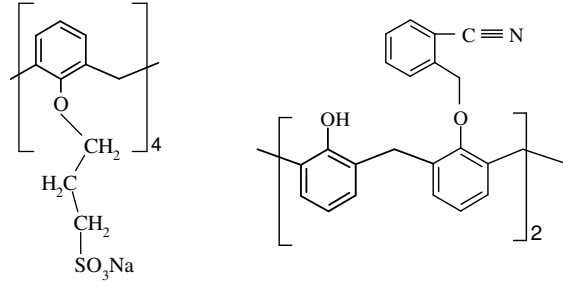
Şekil 2.25. - SH Gruplu Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları

Kaliksaren-crown eterlerin metal iyonları ile seçimli kompleksleşmesi, farklı hacimlerdeki crown eter halka büyüklüğü ile kaliksaren 'in konformasyonuna bağlı olarak oluşturulmaktadır. Örneğin, kaliks[4]arencrown-5 K⁺ iyonu ile seçimli olarak kompleksleşir ve *kısmi koni* konformasyonunda yüksek bir seçimlilik gösterir (Dijkstra ve diğ., 1989). Bununla birlikte daha küçük hacimli kaliks[4]arencrown-4 K⁺ dan daha çok Na⁺ 'a karşı seçimlilik gösterirken, daha büyük halka taşıyan kaliks[4]arencrown-6 'nın özellikle 1,3-*karşılıklı* konformasyonu, Cs⁺ için çok seçimlidir (Yamamoto ve Shinkai, 1994; Casnati ve Fochi, 1996).

2.7.3. Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler

Bazı alkenlerin ve stirenin oksidasyonu suda çözünen kaliksarenler katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir (Maksimov ve diğ., 2004). Alkenlerin oksidasyonunda palladyum ve bakır tuzları kullanılmaktadır. Ancak büyük molekül ağırlıklı alkenlerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle oksidasyon verimi düşmektedir (Cornils ve Hermann, 1998). Bu sorun moleküler reseptör özelliği gösteren kaliksarenler ya da dekstrinler kullanarak giderilebilir. Bunun için öncelikle kaliksarenler sülfolanarak suda

çözünür hale getirilmektedir. Böylece modifiye edilmiş kaliksarenler su fazı içerisinde reaktant ile konuk-konakçı (host-guest) kompleks oluşturarak apolar substratların taşınması için yararlı bileşikler olarak kullanılmaktadır.

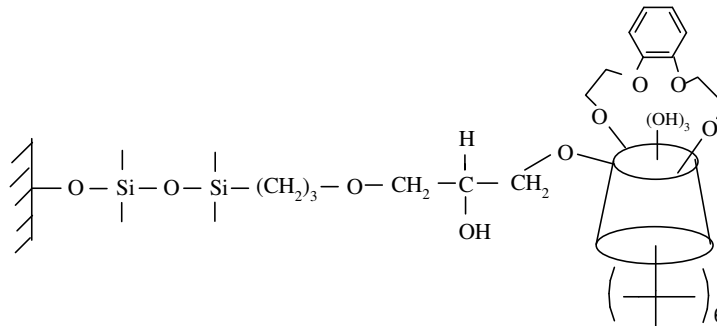


Şekil 2.26. Katalizör Olarak Kullanılan ve Suda Çözünen Kaliksarenler

2.7.4. Kromatografik Faz Olarak Kullanılan Kaliksarenler

p-tert-Kaliks[6]-1,4-benzocrown-4-(CR6BS) bağlı silikajel sabit fazı ilk olarak HPLC için kenetlenme reaktifi olarak 3-glisidoksi propiltrimetoksi silan ile hazırlandı. Böylece kaliksarenler gaz kromatografisinde ve HPLC `de birçok bileşik, özellikle aromatik bileşikler için seçimli bir ayırma işlemi gerçekleştirildi (Li ve diğ., 2004).

Glennon, silikajel bağlı *tetra*-ester kaliks[4]areni HPLC `de kullanarak metal iyonlarını ve amino asit esterlerini ayırdılar. Park ve arkadaşları silikajel bağlı kaliks[6]aren-*p*-sülfonat ile bazı süstitüe aromatik izomerlerin ayrılması üzerine çalışmalar yaptılar (Lee ve diğ., 1997). Ayrıca Menyes ve arkadaşları silikajel-kaliks[6]aren *hekza*-propil eterini polisiklik aromatik hidrokarbonları ve fullereneri ayırmada kullandılar. Sonuç olarak, bütün çalışmalar kaliksaren bağlı fazların HPLC uygulamalarında yüksek verimle kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 2.27. *p-tert*-Bütikaliks[6]-1,4-benzocrown-4-(CR6BS)

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Materyaller

Deneylerde 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 UV ve IR spektrumları bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Shimadzu 1601 spektrofotometresi ve Perkin Elmer BX Spectrum FT-IR spektrofotometresi ile, ¹H-NMR spektrumları ise TÜBİTAK `da bulunan Bruker-Spectrospin Avance DPx400 Ultra-Shiel 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 (67 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 süspanse 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 (%66); **en** : 344 °C (lit. 344-346 °C).

3.2.2 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütül)kaliks[4]aren Sentezi

250 ml 'lik iki ağızlı bir balon içerisinde 3,24 g (5,00 mmol) *p-tert*-bütülkaliks[4]aren 25 ml piridin içerisinde çözülüp, buz banyosuna konularak soğutulur. Üzerine bir damlatma hunisi yardımıyla 4,70 ml (49,50 mmol) benzoil klorür damla damla ilave edilir. Bu sırada karışımın sıcaklığı 0 °C 'yi geçmemelidir. Balondaki karışım yavaş yavaş oda sıcaklığına getirilip 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve sonunda karışım 150 ml suya dökülür. Suda çöken madde süzülerek kurutulur ve MeOH-CHCl₃ 'dan kristallendirilir. **Verim** : 2,80 g (%69); **en** : 265-266 °C (lit. 268 °C).

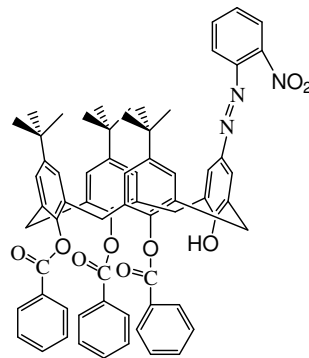
3.2.3 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)kaliks[4]aren (A) Sentezi

250 ml 'lik iki ağızlı bir balon içerisine 2,00 g (2,08 mmol) 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütül)kaliks[4]aren, 0,29 g (3,12 mmol) fenol ve 0,53 g (4,00 mmol) AlCl₃ ile 25 ml toluen içerisinde ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma damla damla 25 ml 0,20 M HCl ilave edilip organik faz ayrılır. Toluenin bir kısmı destillenir. MeOH ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülür, kurutulur. MeOH-CHCl₃ üzerinden kristallendirilir. **Verim** : 1,20 g (%60); **en** : 272 °C (lit. 270 °C) .

3.2.4 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)-5-(2-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (A1)

Genel Yöntem : 100 ml 'lik balon içerisine 0,07 g (0,55 mmol) 2-nitroanilin, 7 ml su konulup karıştırılır. Üzerine 0,20 ml (1,65 mmol) derişik HCl ilave edilerek çözünmesi

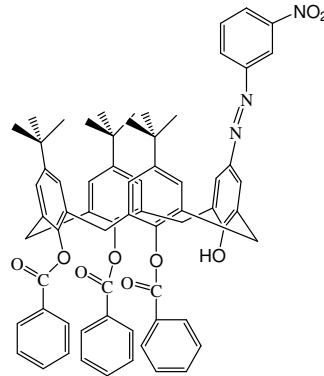
sağlanır. Çözelti -5 °C 'ye kadar soğutulur. 0,40 g (0,60 mmol) NaNO₂ 'in çok az sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Elde edilen çözelti 0 - (-5) °C arasında 1 saat karıştırılır. 1 saat sonunda 13 ml MeOH-DMF (5:8 v/v) 'de çözülmüş 0,50 g (0,55 mmol) 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (A) 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** : 0,43 g (%87); **en** : 265 °C. **UV / Vis** (MeOH) : λ_{\max} = 404 nm. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-OH): 3450 cm⁻¹; (C=O): 1720 cm⁻¹; (N=N): 1490 cm⁻¹; (C-O): 1255 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 7,9-8,3 (m, 4H, ArH-NO₂); 7,5-7,8 (m, 15H, ArH-CO); 6,8-7,4 (m, 8H, ArH); 5,9 (s, 1H, OH); 3,5-3,9 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,0 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi** : C₆₇H₆₃N₃O₉ (1054,25); hesaplanan C: %76,33; H: %6,02 ; N: %3,98; bulunan C: %76,02; H: %6,18; N: %3,57.



3.2.5 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(3-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (A2)

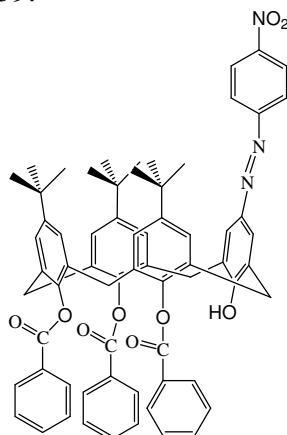
Bileşik A₂, 0,07 g (0,55 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.4 'de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen açık kahve renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,38 g (%65); **en** : 269 °C. **UV / Vis** (MeOH) : λ_{\max} = 380 nm. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-OH): 3450 cm⁻¹; (C=O): 1740 cm⁻¹; (N=N): 1495 cm⁻¹; (C-O): 1250 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 7,9-8,2 (m, 4H, ArH-NO₂); 7,5-7,8 (m, 15H, ArH-CO); 6,6-7,3

(m, 8H, ArH); 5,7 (s, 1H, OH); 3,5-4,1 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,0 (s, 27H, *t*-bü).
Element Analizi: C₆₇H₆₃N₃O₉ (1054,25); hesaplanan C: %76,33; H: %6,02; N: %3,98
 bulunan C: %76,42; H: %6,12; N: %3,67.



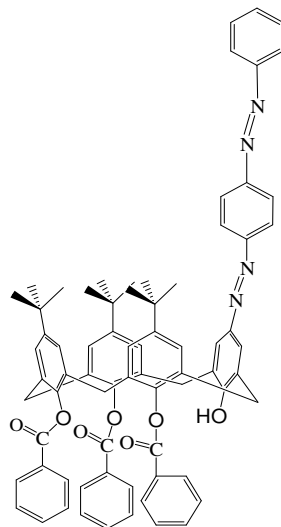
3.2.6 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)-5-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (A3)

Bileşik A3, 0,07 g (0,55 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.4`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen krem renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,48 g (%69); **en** : 247 °C. **UV / Vis** (MeOH) : λ_{\max} = 359 nm. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-OH): 3450 cm⁻¹; (C=O): 1700 cm⁻¹; (N=N): 1490 cm⁻¹; (C-O): 1250 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 7,9-8,2 (m, 4H, ArH-NO₂); 7,4-7,8 (m, 15H, ArH-CO); 6,5-7,2 (m, 8H, ArH); 5,7 (s, 1H, OH); 3,5-4,2 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,0 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi:** C₆₇H₆₃N₃O₉ (1054,25); hesaplanan C: %76,33; H: %6,02; N: %3,98; bulunan C: %75,92; H: %6,21; N: %3,59.



3.2.7 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(4-fenilazo fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (A4)

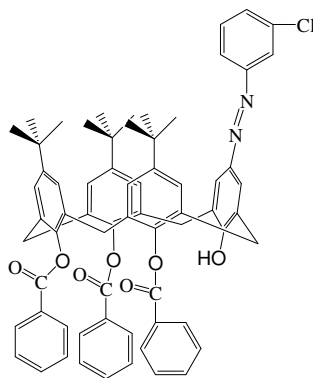
Bileşik A4, 0,10 g (0,55 mmol) 4-aminoazobenzen kullanılarak önce diazonyum tuzu çözültisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözültisi bölüm 3.2.4`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen kiremit kırmızısı renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,58 g (%96); **en** : 232 °C **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 405$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-OH): 3495$ cm^{-1} ; (C=O): 1760 cm^{-1} ; (N=N): 1495 cm^{-1} ; (C-O): 1250 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 7,7-7,9$ (m, 15H, ArH-CO); 7,0-7,7 (m, 8H, ArH); 6,7-6,9 (m, 9H, ArH-N=N); 5,8 (s, 1H, OH); 3,7-3,9 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,3 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi**: C₇₃H₆₈N₄O₇ (1113,37): hesaplanan C: %78,75; H: %6,16; N: %5,03; bulunan C: %78,25; H: %6,42; N: %4,85.



3.2.8 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(3-klorofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (A5)

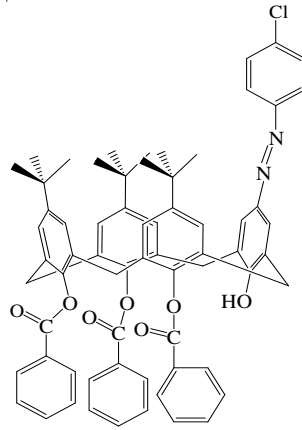
Bileşik A5, 0,06 g (0,55 mmol) 3-kloroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözültisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözültisi bölüm 3.2.4`de anlatılan genel

yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen açık sarı renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,40 g (%71); **en** : 279 °C **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 334$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-\text{OH})$: 3510 cm^{-1} ; (C=O): 1735 cm^{-1} ; (N=N): 1480 cm^{-1} ; (C-O): 1260 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 7,8-8,1$ (m, 4H, ArH-CO); 6,9-7,6 (m, 15H, ArH-Cl); 6,4-7,5 (m, 8H, ArH); 5,7 (s, 1H, OH); 3,5-4,2 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,2 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi**: C₆₇H₆₃ClN₂O₇ (1043,68); hesaplanan C: %77,10; H: %6,08; Cl: %3,40; N: %2,68; bulunan C: %76,82; H: %6,12; Cl: %3,15; N: %2,49.



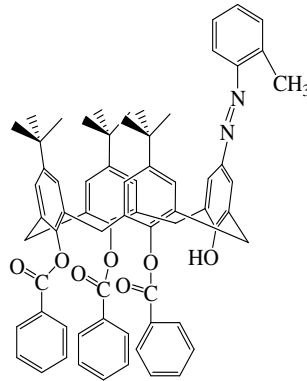
3.2.9 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(4-klorofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (A6)

Bileşik **A6**, 0,06 g (0,55 mmol) 4-kloroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.4`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen açık sarı renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,34 g (%60); **en** : 280 °C **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 325$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-\text{OH})$: 3500 cm^{-1} ; (C=O): 1736 cm^{-1} ; (N=N): 1480 cm^{-1} ; (C-O): 1260 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 7,7-8,1$ (m, 4H, ArH-CO); 6,9-7,6 (m, 15H, ArH-Cl); 6,5-7,5 (m, 8H, ArH); 5,6 (s, 1H, OH); 3,2-4,3 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,0 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi** : C₆₇H₆₃ClN₂O₇ (1043,68); hesaplanan C: %77,10; H: %6,08; Cl: %3,40; N: %2,68; bulunan C: %77,42; H: %6,35; Cl: %3,20; N: %2,47.



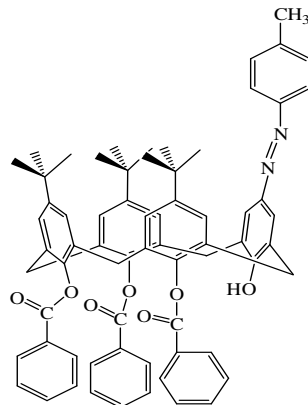
3.2.10 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)-5-(2-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (A7)

Bileşik A7, 0,06 g (0,55 mmol) 2-metilaniilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonrada kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri- (*tert*-bütül)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.4 `de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen krem renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,34 g (%60); **en** : 269 °C **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 330$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-OH) : 3523$ cm^{-1} ; (C=O): 1735 cm^{-1} ; (N=N):1481 cm^{-1} ; (C-O): 1268 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 7,9-8,3$ (m, 4H, ArH-CH₃); 7,2-7,9 (m, 15H, ArH-CO); 6,6-7,2 (m, 8H, ArH); 5,8 (s, 1H, OH); 3,5-4,1 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,7 (s, 3H, Ar-CH₃); 1,1 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi**: C₆₈H₆₆N₂O₇ (1022,26); hesaplanan C: %79,82; H: %6,50; N: %2,74 bulunan C: %79,42; H: %6,32; N: %2,67.



3.2.11 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (A8)

Bileşik A8, 0,06 g (0,55 mmol) 4-metilanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.4`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen krem renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,35 g (%64); **en** :180 °C **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 332$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-OH): 3450$ cm^{-1} ; (C=O): 1740 cm^{-1} ; (N=N): 1495 cm^{-1} ; (C-O): 1250 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 8,1-8,3$ (m, 4H, ArH-CH₃); 7,4-8,0 (m, 15H, ArH-CO); 6,7-7,3 (m, 8H, ArH); 5,7 (s, 1H, OH); 3,5-4,1 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 1,6 (s, 3H, Ar-CH₃); 1,1 (s, 27H, *t*-bü). **Element Analizi**: C₆₈H₆₆N₂O₇ (1022,26); hesaplanan C: %79,82; H: %6,50; N: %2,74; bulunan C: %79,30; H: %6,85; N: %2,43.



3.2.12. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütil) kaliks[4]aren Sentezi

250 ml 'lik balon içerisine 40 ml kuru aseton konur. Üzerine 1,83 g (12,20 mmol) NaI ve 0,93 ml (11,56 mmol) kloroaseton ilave edilerek karıştırılmaya başlanır. 10 dakika içerisinde karışıma 2,60 g (18,8 mmol) kuru K₂CO₃ ve 4,00 g (6,16 mmol) *p-tert*-bütilkaliks[4]aren eklenir. Reaksiyon karışımı 4 saat azot atmosferinde geri

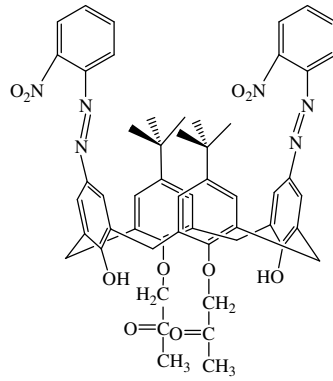
soğutucu altında kaynatılır. Aseton destile edildikten sonra kalan madde alkolden kristallendirilir. **Verim** : 3,12 g (%64); **en** :133 °C (lit:136 °C)

3.2.13. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi -11,23-di-(*tert*-Bütil) kaliks[4]aren Sentezi (B)

250 ml 'lik iki ağızlı bir balon içerisine 1,0 g (1,32 mmol) 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren, 0,62 g (6,31 mmol) fenol ve 0,45 g (3,38 mmol) AlCl₃ 15 ml toluen içinde azot gazı atmosferi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma azar azar 25 ml 0,20 M HCl ilave edilip organik faz ayrılır. Toluenin bir kısmı destillenir. MeOH ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülür, kurutulur. MeOH-CHCl₃ üzerinden kristallendirilir. **Verim** : 0,72 g (%70); **en** :129 °C.

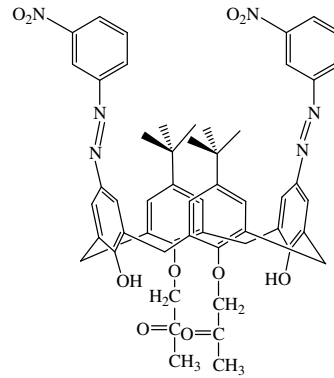
3.2.14 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(2-nitro fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (BI)

Genel Yöntem : 100 ml 'lik balon içerisine 0,21 g (1,54 mmol) 2-nitroanilin 5 ml su ilave edilip karıştırılır. Üzerine 0,4 ml (4,62 mmol) derişik HCl ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Çözelti -5 °C 'ye kadar soğutulur. 0,12 g (1,6 mmol) NaNO₂ 'in çok az sudaki çözeltisi damla damla ilave edilir. Elde edilen çözelti 0 - (-5) °C arasında 1 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda 13 ml MeOH-DMF (5:8 v/v) 'de çözünmüş 0,50 g (0,77 mmol) 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (B) damla damla ilave edilir. 2 saat karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra CH₃COONa ile pH 7-8 'e ayarlanır. Oluşan açık kahve renkli çökelek süzülür su ile yıkanarak kurutulur ve DMF-Su karışımından kristallendirilir. **Verim** : 0,40 g (%87); **en** :178 °C. **UV / Vis** (MeOH) : λ_{\max} = 340 nm. **IR** (KBr) : ν_{\max} = (-OH): 3350 cm⁻¹; (C=O): 1730 cm⁻¹; (N=N): 1490 cm⁻¹; (C-O): 1200 cm⁻¹. **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-d₆) : δ = 10,0 (s, 1H, NH); 9,1 (s, 1H, OH); 7,3-8,1 (m, 8H, ArH-N₂O); 6,8-7,2 (m, 8H, ArH); 4,8-5,1 (s, 4H, -CH₂-CO); 3,8-4,3 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,2 (s, 6H, -CH₃); 1,2 (s, 18H, *t*-bü). **Element Analizi** : C₅₄H₅₄N₆O₁₀ (947,06): hesaplanan C: %68,48; H: %5,74; N: %8,87; bulunan C: %68,72; H: %5,97; N: %8,35.



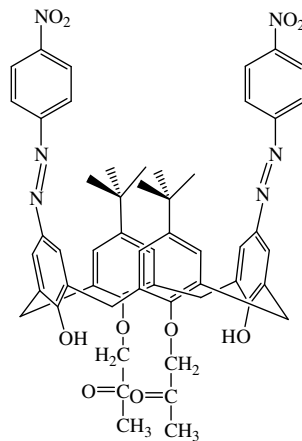
3.2.15. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-Bütil)-5,17-(3-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (*B2*)

Bileşik *B2*, 0,21 g (1,54 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözültüsü ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözültüsü bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen açık kahve renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** 0,44 g (%60) ; **en:** 169°C. **UV / Vis** (MeOH): $\lambda_{\max} = 326$ nm. **IR** (KBr): $\nu_{\max} = (-\text{OH}): 3400$ cm^{-1} ; (C=O): 1750 cm^{-1} ; (N=N): 1490 cm^{-1} ; (C-O): 1200 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 9,8$ (s, 1H, NH); 9,0 (s, 1H, OH); 8,1-8,2 (m, 8H, ArH-NO₂); 7,0-7,4 (m, 8H, ArH); 4,8-5,0 (s, 4H, -CH₂-CO); 3,9-4,0 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,3 (s, 6H, -CH₃); 1,2 (s, 18H, t-bü). **Element Analizi:** C₅₄H₅₄N₆O₁₀ (947,06): hesaplanan C: %68,48; H: %5,74 ; N: %8,87; bulunan C: %68,72; H: %5,87; N: %8,55



3.2.16 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-Bütil)-5,17-(4-nitro fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (*B3*)

Bileşik *B3*, 0,21 g (1,54 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen açık kahve renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** 0,35 g (%50); **en:**140 °C. **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 359$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-\text{OH}): 3450$ cm^{-1} ; (C=O): 1730 cm^{-1} ; (N=N): 1490 cm^{-1} ; (C-O): 1200 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 9,9$ (s, 1H, NH); 9,1 (s, 1H, OH); 8,0-8,2 (m, 8H, ArH-N₂O); 6,9-7,3 (m, 8H, ArH); 4,7-4,9 (s, 4H, -CH₂-CO); 4,0-4,4 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,3 (s, 6H, -CH₃); 1,2 (s, 18H, *t*-bü). **Element Analizi:** C₅₄H₅₄N₆O₁₀ (947,06): Hesaplanan C: %68,48; H: %5,74; N: % 8,87; bulunan C: %68,52; H: %5,77; N: %8,65.

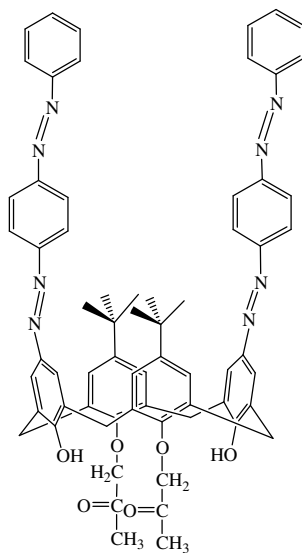


3.2.17 25,27-Diasetoniloksi-26,28- dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(4-fenilazo fenilazo)-kaliks[4]aren Sentezi (*B4*)

Bileşik *B4*, 0,30 g (1,54 mmol) 4-aminoazobenzen kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonrada kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen koyu kahve renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** 0,42 (%60); **en:**127 °C. **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 332$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-\text{OH}): 3450$ cm^{-1} ; (C=O):

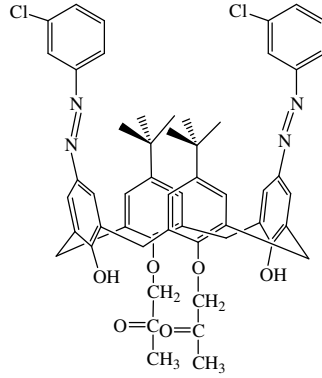
1710 cm^{-1} ; (N=N): 1480 cm^{-1} ; (C-O): 1230 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 10,2 (s, 1H, NH); 9,2 (s, 1H, OH); 8,2-8,0 (m, 8H, ArH); 7,8-8,0 (m, 10H, ArH); 4,7-4,9 (s, 4H, -CH₂-CO); 4,0-4,4 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,4(s, 6H, -CH₃); 1,3(s, 18H, *t*-bü).

Element Analizi: C₆₆H₆₄N₈O₆ (1065,29); Hesaplanan C: %74,41; H: %6,05; N: %10,51; bulunan C: %74,11; H: %6,27; N: %9,97.



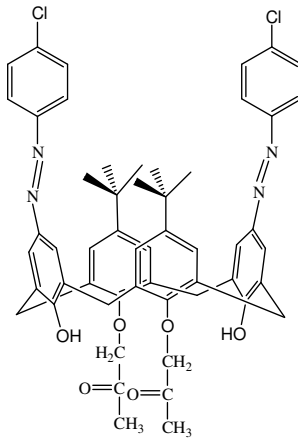
3.2.18 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi -11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(3-kloro fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (*B5*)

Bileşik *B5*, 0,19 g (1,54 mmol) 3-kloroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55mmol) çözeltisi bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen açık sarı renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** 0,35 g (%50); **en:** 122 °C. **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\text{max}} = 353$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\text{max}} =$ (-OH): 3410 cm^{-1} ; (C=O): 1725 cm^{-1} ; (N=N): 1483 cm^{-1} ; (C-O): 1200 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 10,0 (s, 1H, NH); 9,1 (s, 1H, OH); 7,8-8,1 (m, 8H Cl -ArH); 6,5-7,7 (m, 8H, ArH); 4,8-5,2 (s, 4H, -CH₂-CO); 3,8-4,4 (Ar-CH₂-Ar); 2,3 (s, 6H, -CH₃); 1,3 (s, 18H, *t*-bü). **Element Analizi:** C₅₄H₅₄Cl₂N₄O₆ (924,34): hesaplanan C: %70,05; H: %5,88; Cl: %7,66; N: %6,05; bulunan C: %70,72; H: %5,87; N: %7,55.



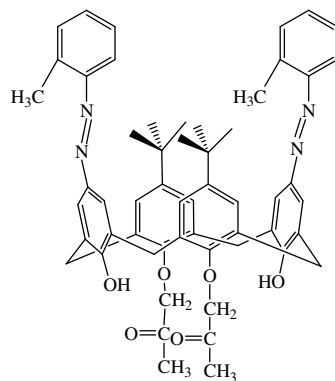
3.2.19. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(4-kloro fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (*B6*)

Bileşik **B6**, 0,19 g (1,54 mmol) 4-kloroanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözültüsü ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözültüsü bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen hardal sarısı renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,45 g (%70); **en** : 120 °C. **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\text{max}} = 347$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\text{max}} = (-\text{OH}): 3450 \text{ cm}^{-1}$; (C=O): 1740 cm^{-1} ; (N=N): 1490 cm^{-1} ; (C-O): 1190 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 9,9$ (s, 1H, NH); 9,2 (s, 1H, OH); 7,8-8,2 (m, 8H, Cl-ArH); 6,8-7,5 (m, 8H, ArH); 4,8-5,2 (s, 4H, -CH₂-CO); 3,8-4,4 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,2 (s, 6H, -CH₃); 1,2 (s, 18H, *t*-bü). **Element Analizi**: C₅₄H₅₄Cl₂N₄O₆ (924,34): hesaplanan C: %70,15; H: %5,86; Cl: %7,61; N: %6,01; bulunan C: %70,23; H: %5,81; Cl: %7,72; N: % 6,65.



3.2.20. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(2-metil fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (*B7*)

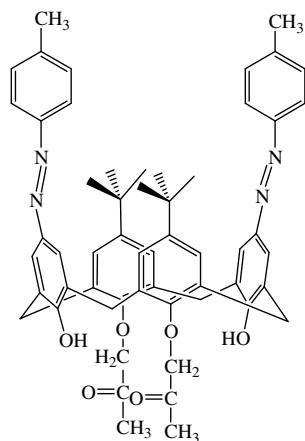
Bileşik *B7*, 0,17 g (0,55 mmol) 2-metilanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen krem renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,36 g (%56); **en** : 119 °C. **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 369$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-OH): 3340$ cm^{-1} ; (C=O): 1740 cm^{-1} ; (N=N): 1490 cm^{-1} ; (C-O): 1240 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9,9$ (s, 1H, NH); 9,0 (s, 1H, OH); 7,9-8,1 (m, 8H, CH₃-ArH); 6,9-7,3 (m, 8H, ArH); 4,7-4,9 (s, 4H, -CH₂-CO); 4,0-4,4 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,2 (s, 6H, -CH₃); 1,3 (s, 6H, Ar-CH₃); 1,1 (s, 18H, *t*-bü). **Element Analizi**: C₅₆H₆₀N₄O₆ (884,45): hesaplanan C: %75,99; H: %6,83; N: %6,33; bulunan C: %75,23; H: %6,81; N: %6,65.



3.2.21. 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(4-metil fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (*B8*)

Bileşik *B8*, 0,17 g (0,55 mmol) 4-metilanilin kullanılarak önce diazonyum tuzu çözeltisi ve sonra da kenetlenme bileşiği 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren (0,50 g, 0,55 mmol) çözeltisi bölüm 3.2.14`de anlatılan genel yöntem ile hazırlanıp etkileştirildi. Elde edilen krem renkli katı madde süzülerek kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim** : 0,37 g (%52); **en** :128 °C. **UV / Vis** (MeOH) : $\lambda_{\max} = 339$ nm. **IR** (KBr) : $\nu_{\max} = (-OH): 3430$ cm^{-1} ; (C=O): 1720 cm^{-1} ; (N=N): 1480 cm^{-1} ; (C-O): 1200 cm^{-1} . **¹H-NMR** (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta =$

10,0 (s, 1H, NH); 9,1 (s, 1H, OH); 7,8-8,1 (m, 8H, CH₃-ArH); 7,0-7,2 (m, 8H, ArH); 4,7-4,8 (s, 4H, -CH₂-CO); 4,2-4,9 (s, 8H, Ar-CH₂-Ar); 2,1 (s, 6H, -CH₃); 1,3 (s, 6H, Ar-CH₃); 1,1 (s, 18H, *t*-bü). **Element Analizi:** C₅₆H₆₀N₄O₆ (884,45): hesaplanan C: %75,95; H: %6,80; N: %6,35; bulunan C: %75,43; H: %6,88; N: %6,55.



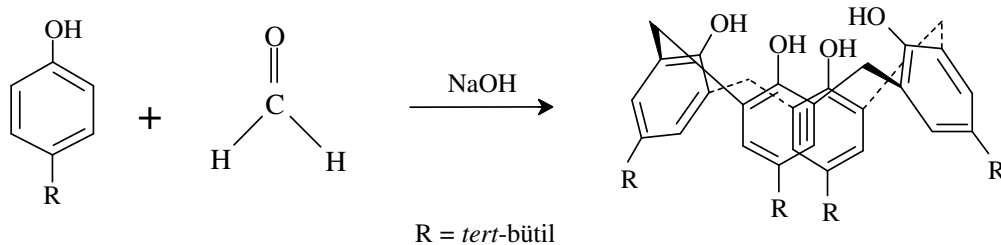
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Supramoleküler kimyanın önemi, makrosiklik bileşiklerin yaygın kullanım alanlarının olması sebebiyle her geçen gün artmaktadır (Şener, 2004). Makrosiklik bileşiklere bir örnek olan kaliksarenler de bir çok alanda karşımıza çıkmaktadır (Gutsche, 1989). Çünkü bu bileşikler daha kolay ve yüksek verimle sentezlenebilmektedir. Ayrıca kaliksarenler halkalı yapıda oligomer bileşikler oldukları için metal katyonlarını ve nötral organik bileşikleri (toluen, kloroform, vb.) ortalarındaki boşluklarında tutma ve taşıma özelliğine sahiptirler (Gutsche, 1998).

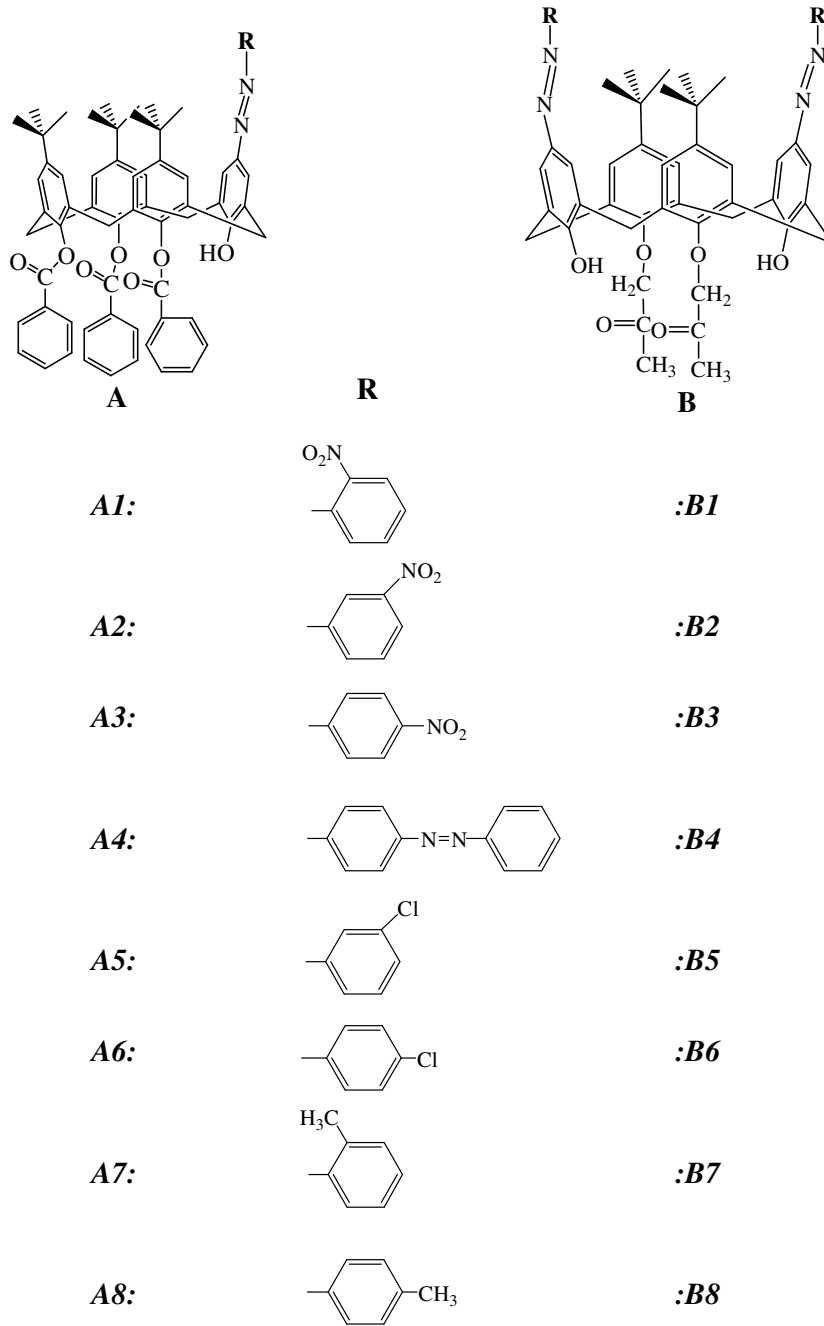
Bu çalışmada ise, kaliks[4]arenin seçimli fonksiyonlandırılması ile *mono-* ve *di-*azokaliks[4]aren türevlerinin sentezi, ve bu bileşiklerin fiziksel ve spektral özellikleriyle yapılarının aydınlatılarak, adsorpsiyon özelliklerinin de incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, derişim, asit ve baz etkilerini incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaca yönelik, bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan *p-tert-*bütikaliks[4]aren literatürde Gutsche yöntemi olarak bilinen *p-tert-*bütülfenol ile formaldehitin baz (NaOH) katalizli kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Gutsche, 1990) (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: *p-tert-*Bütikaliks[4]arenin Sentezi

p-*tert*-Bütülikaliks[4]aren bileşiğinden öncelikle 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütü)kaliks[4]aren ve 25,27-diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-5,11,17,23-tetra-(*tert*-bütü)kaliks[4]aren türevleri, bunların da AlCl₃/toluen ortamında debütillleme işlemiyle *tert*-bütü grupları giderildi. Elde edilen bu iki temel bileşik ile, 2-, 3- ve 4-nitroanilin, 4-aminoazobenzen, 3- ve 4-kloroanilin, 2- ve 4-metilanilin bileşikleri kullanılarak, diazolama yöntemiyle iki grup bileşik sentezlendi.

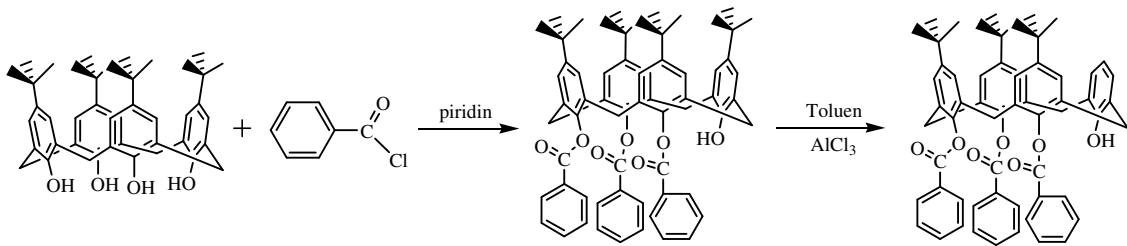


Şekil 4.2: Mono- ve Di- Azokaliks[4]aren Türevleri

4.1. Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

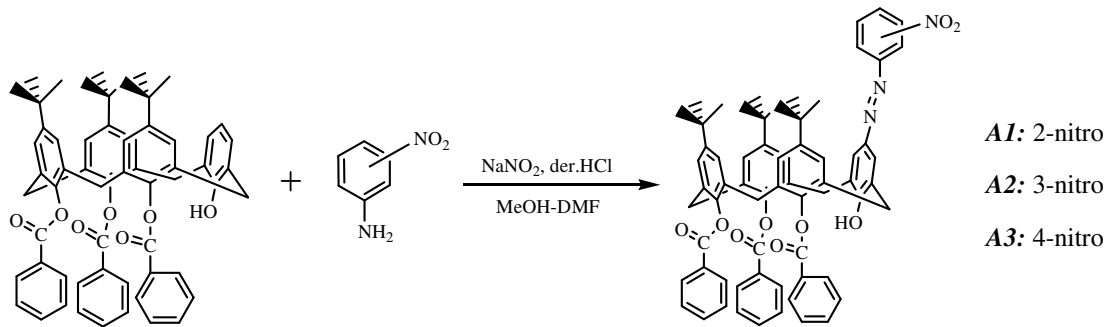
Mono- Azokaliks[4]arenler:

p-tert-Bütikaliks[4]aren bileşiğinden ilk olarak Gutsche yöntemine göre benzoil klorür ile piridin ortamında tribenzoil türevi ve bu bileşiğin susuz $AlCl_3$ /toluen ortamında debütillenmesiyle 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül) kaliks[4]aren sentezlendi.



Şekil 4.3: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)kaliks[4]aren Sentezi

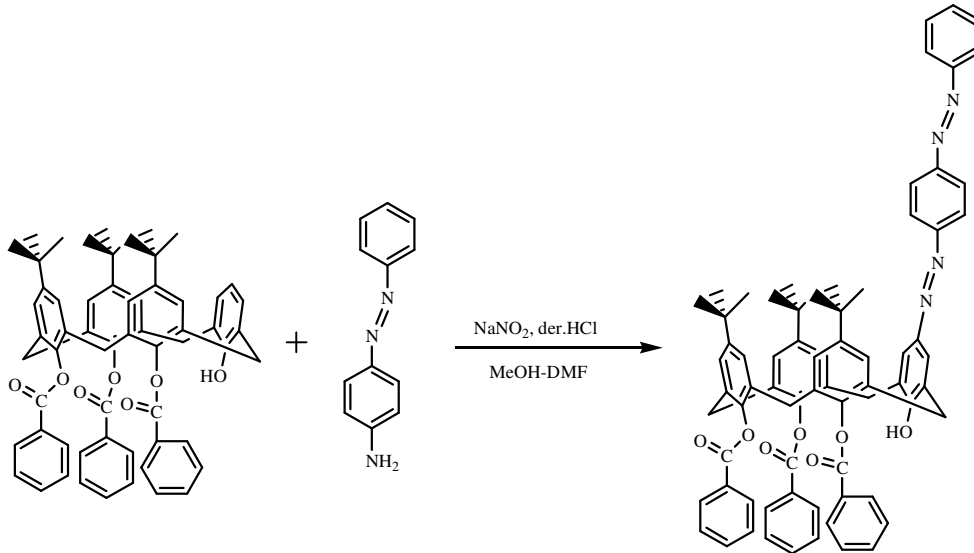
Bu bileşiğin seçimindeki amaç, bir fenolik grup ve bunun *p*- köşesinin boş olmasıydı. Elde edilen tribenzoil kaliks[4]aren, 2-, 3- ve 4-nitroanilin diazonyum tuzlarıyla etkileştirildiğinde diazo kenetlenmesi sağlandı. Bu yeni tribenzoil *mono*- azokaliks[4]aren türevleri (**A1**, **A2**, **A3**) sırasıyla %87, %65 ve %69 verimle elde edilebilmektedir. Ayrıca, bu bileşikler 265, 269 ve 247 °C erime noktalarına sahiptir. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında 3450 cm^{-1} 'de $-OH$, 1720 , 1740 ve 1700 cm^{-1} 'de $C=O$, 1490 ve 1495 cm^{-1} 'de $-N=N-$, ve 1250 ve 1255 cm^{-1} 'de $C-O$ piklerinin görülmesi gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. ^1H-NMR spektrumları $DMSO-d_6$ içerisinde alınmış



Şekil 4.4: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütül)-5-(nitrofenilazo) kaliks[4]aren lerin Sentezi

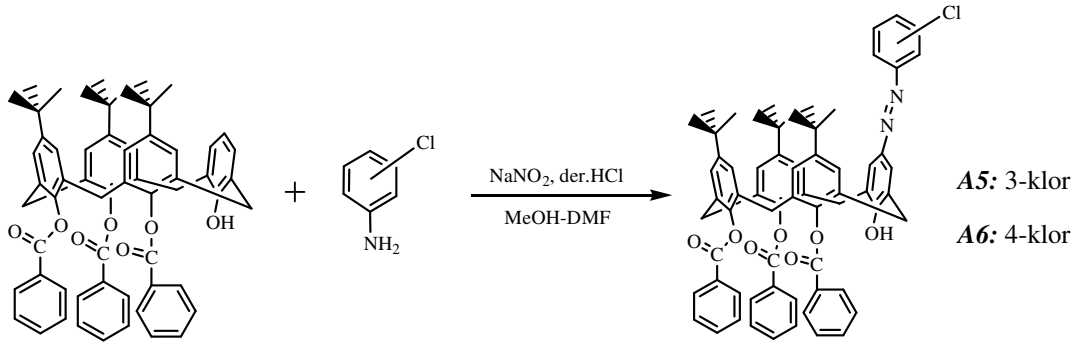
ve 7,9-8,3 ppm `de ArH-NO₂ , 7,4-7,8 ppm`de ArH-CO, 6,5-7,4 ppm `de diğ er ArH, 5,7 ve 5,9 ppm `de OH, 3,5-4,2 ppm `de metilen (-CH₂-) köprülerinden kaynaklanan AB tipi protonlar ve 1,0 ppm `de *tert*-bütil protonları gözlenmiştir.

% 96 verimle sentezlenen kiremit kırmızı renkli **A4** bileşiğinin erime noktası 232 °C `dir. IR spektrumunda, 1250 cm⁻¹ `deki C-O grubu, 1760 cm⁻¹ `deki C=O grubu, 2900-3000 cm⁻¹ `deki alifatik -CH ve 3495 cm⁻¹ `deki zayıf -OH gerilme titreşimleri fonksiyonel grupların varlığını gösterir. Ayrıca bileşiğ in ¹H-NMR spektrumuna baktığımızda, 1,3 ppm `de *tert*-bütil protonlarının, 5,8 ppm `de -OH protonunun, 7,0-7,7 ppm `de benzoil protonlarını ve 6,7-6,9 ppm `de fenilazo protonlarının piklerini görmekteyiz.



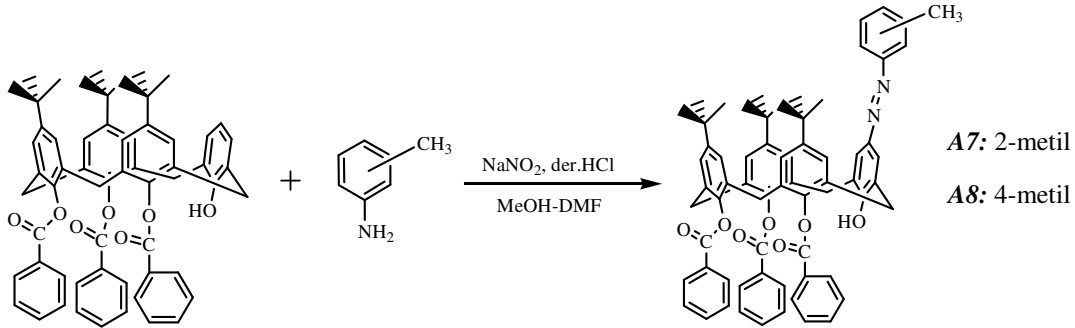
Şekil 4.5: 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(4-fenilazo fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi

Sarı renkli **A5** ve **A6** bileşikleri, %71 ve %60 verimlerde sentezlenmiş ve sırasıyla 279 ve 280 °C erime noktalarına sahiptir. IR spektrumlarında 3510-3500 cm⁻¹ `de -OH, 1735 cm⁻¹ `de C=O, 1480 cm⁻¹ `de N=N, ve 1260 cm⁻¹ `de C-O gerilmelerinden kaynaklanan pikler görülmektedir. ¹H-NMR spektrumlarında ise 1,2 ve 1,0 ppm `de *tert*-bütil protonlarından kaynaklanan tekli pikler, 3,5-4,2 ppm `de metilen köprülerindeki Ar-CH₂-Ar protonlardan kaynaklanan pikleri ve 5,7-5,6 ppm `de -OH `in tekli pikleri görülmektedir.



Şekil 4.6: 25,26,27-Tribenzoyloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(kloro fenilazo)kaliks[4]aren`lerin Sentezi

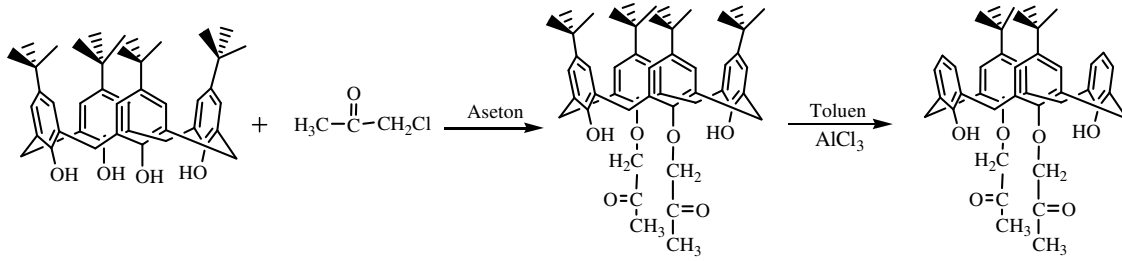
Krem renkli A7 ve A8 bileşiklerinin IR spektrumlarına bakıldığında, $1481-1495\text{ cm}^{-1}$ `de $-N=N-$, $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik $-CH$, $3523-3450\text{ cm}^{-1}$ `de $-OH$ ve $1268-1250\text{ cm}^{-1}$ `deki C-O pikleri gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bileşiklerin DMSO- d_6 içerisinde alınan 1H -NMR spektrumlarında $1,1\text{ ppm}$ `de tersiyer bütil protonları, $3,5-4,1\text{ ppm}$ `de metilen köprülerinden kaynaklanan AB tipi protonlar, $5,8-5,7\text{ ppm}$ `de tek $-OH$ pikleri ve $7,2-7,9\text{ ppm}$ aralığında benzoil protonlarından kaynaklanan pikler görülmektedir.



Şekil 4.7: 25,26,27-Tribenzoyloksi-28-hidroksi-11,17,23-tri-(*tert*-bütil)-5-(metil fenilazo)kaliks[4]aren`lerin Sentezi

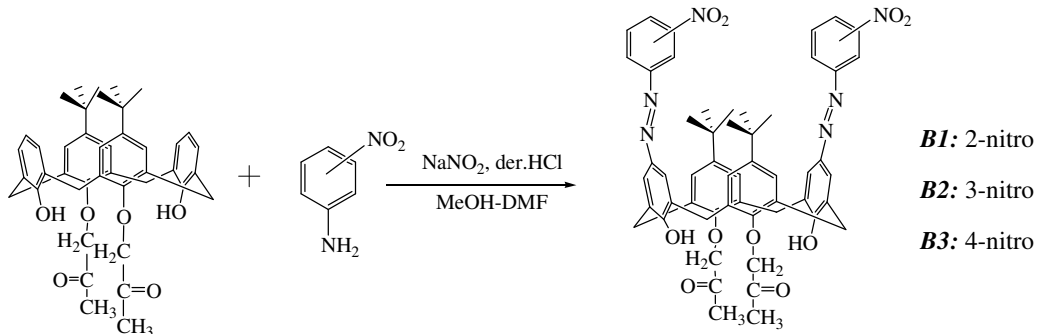
Di- Azokaliks[4]arenler:

Sentez çalışmamızın ikinci kısmında, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinden yola çıkarak aseton/ K_2CO_3 ortamında kloroaseton bileşiği ile diketon türevi ve yine Gutsche yöntemine göre susuz $AlCl_3$ /toluen ortamında debütillenme işlemiyle 25,27-dimetil-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren diketon sentezlendi.



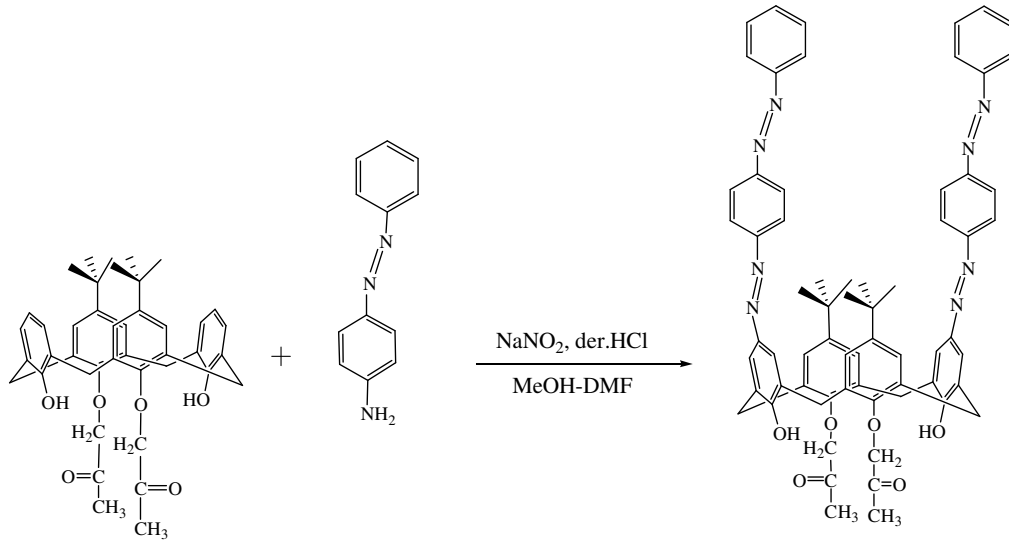
Şekil 4.8: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)kaliks[4]aren Sentezi

Çalışmamızın bu bölümünde böyle bir bileşiği seçmemizdeki amaç da, iki fenolik grup içermesi ve bunların *p*- köşelerinin boş olmasıydı. Elde edilen kaliks[4]aren diketon türevi 2-, 3- ve 4- nitroanilinün diazonyum tuzlarıyla etkileştirilerek kenetlenmesi sağlandı. Bu yeni açık kahve renkli diketon *di*- azokaliks[4]aren türevleri (**B1**, **B2**, **B3**) sırasıyla %87, %60 ve %50 verimlere sahiptir. Önceki gruptaki benzer diazolama reaksiyonlarındaki verimlere göre bunların verimlerinin yüksek olması, elektrofilik süstitüsyon için daha elverişli olmasıdır. Bu da tri-benzoil gruplarının daha fazla elektron çekmesinden kaynaklanmaktadır. Yine bu bileşiklerin erime noktaları 178, 169 ve 140 °C 'dir. Bileşiklerin IR spektrumlarında; 3350-3450 cm^{-1} aralığında -OH, 1730-1750 cm^{-1} 'de C=O, 1490 'da -N=N- ve 1200 cm^{-1} 'de C-O gerilme piklerinin varlığı yapılarında hem *tert*-bütil grubunun hem de azo grubunun bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,2 ppm 'de *tert*-bütil protonlarının verdiği tekli pikler, 3,8-4,3 ppm 'de AB tipi metilen protonlarının pikleri, 6,8-7,2 ppm 'de aromatik protonlarının pikleri, 10,1 ve 9,1 'deki tekli -OH pikleri görülmektedir.



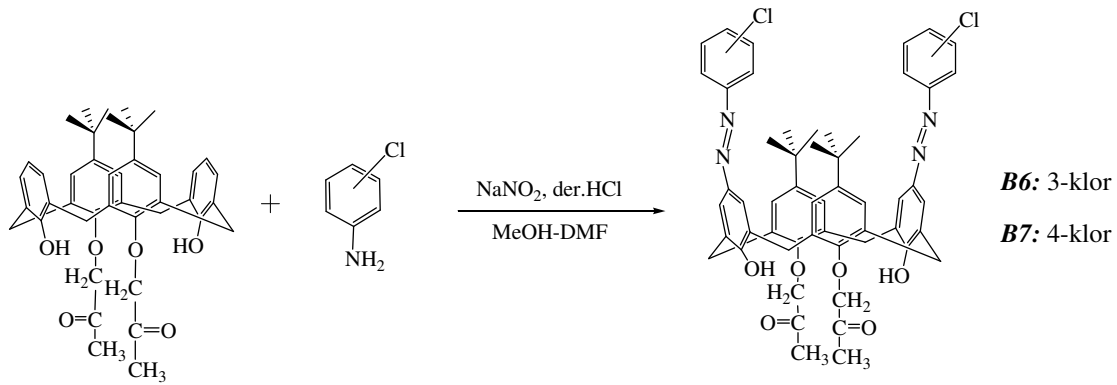
Şekil 4.9: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(nitro fenilazo)kaliks[4]aren 'lerin Sentezi

Koyu kahve renkli **B4** bileşiği, %60 verimle sentezlenmiş ve bileşiğin erime noktası 127 °C tesbit edilmiştir. IR sonucuna baktığımızda 3500 cm⁻¹ civarındaki -OH piki, 2900-3000 cm⁻¹ deki alifatik -CH piki, 1640 cm⁻¹ deki C=O piki ve 1490'daki -N=N- ve 1230 cm⁻¹ eterik C-O 'e ait gerilme titreşimleri bileşiği karakterize etmektedir. ¹H-NMR spektrumunda ise 1,3 ppm 'de *tert*-bütil protonlarının piki, 4,0-4,4 ppm 'de AB tipi metilen protonlarının pikleri, 7,8-8,0 ppm 'de aromatik protonlarının pikleri, 9,2 ve 10,0 deki tekli -OH pikleri görülmektedir.



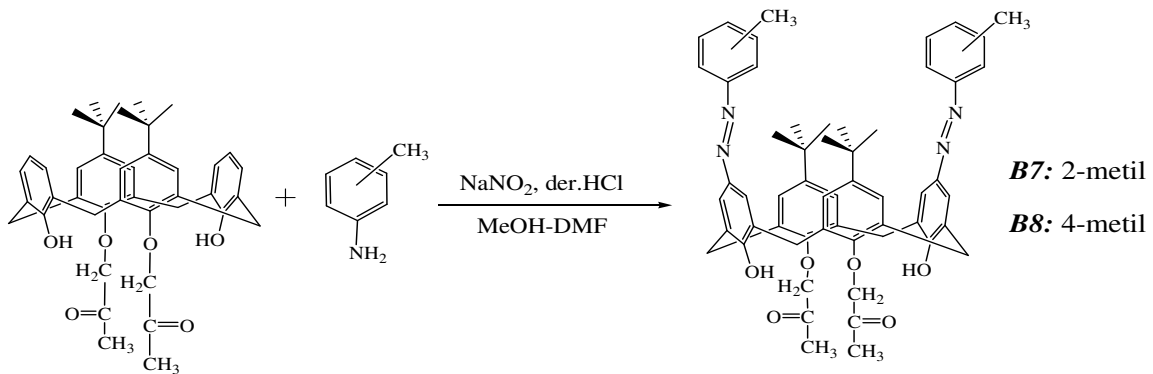
Şekil 4.10: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(4-fenilazofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi

Sırasıyla %50 ve %70 verimlerle elde ettiğimiz sarı renkli **B5** ve **B6** bileşikleri, 122 ve 120 °C erime noktalarına sahiptir. Yine bu bileşiklerin IR spektrumlarına bakıldığında; 3410-3450 cm⁻¹ 'de -OH, 2900-3000 cm⁻¹ 'de alifatik -CH, 1725-1740 cm⁻¹ 'de C=O ve 1483-1490 cm⁻¹ 'deki -N=N- gerilme titreşimleri yapıda *tert*-bütil, azo ve keton grubunun bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda 1,3 ppm 'de *tert*-bütil protonlarının verdiği tekli pik, 3,8-4,4 ppm 'de AB tipi metilen protonlarının pikleri, 7,8-8,1 ppm 'de klorobenzen protonlarının pikleri, 9-10 ppm arasındaki tekli iki tane -OH pikleri görülmektedir.



Şekil 4.11: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(kloro fenilazo) kaliks[4]aren `lerin Sentezi

Krem renkli **B7** ve **B8** bileşiklerinin verimleri sırasıyla %56 ve %52, erime noktaları ise 119 ve 128 °C olarak belirlenmiştir. IR spektrumlarında; 3340-3430 cm^{-1} `de $-\text{OH}$, 2900 cm^{-1} `de alifatik $-\text{CH}$, 1730 cm^{-1} `de $\text{C}=\text{O}$, 1498-1480 cm^{-1} `de $-\text{N}=\text{N}-$ ve 1220 cm^{-1} `de C-O fonksiyonlu grupları yapıdaki *tert*-bütil ve azo grubunun bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,1 ppm `de *tert*-bütil protonlarının verdiği tekli pik, 3,8-4,3 ppm `de metilen protonlarının pikleri, 6,9-7,3 ppm `de aromatik protonlarının pikleri, 9,0-10,0 ppm aralığındaki tekli $-\text{OH}$ pikleri yapıları aydınlatmaktadır.



Şekil 4.12: 25,27-Diasetoniloksi-26,28-dihidroksi-11,23-di-(*tert*-bütil)-5,17-(metil fenilazo)-kaliks[4]aren `lerin Sentezi

Bütün bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 2,5 ppm `de DMSO ve 3,5 ppm `de H_2O `ya ait pikler görülmüştür. Ayrıca *tert*-bütil grupları 0,8-1,4 ppm aralığında üç farklı rezonans vermesi ortalama 1,0 ppm olarak ifade edilmiştir.

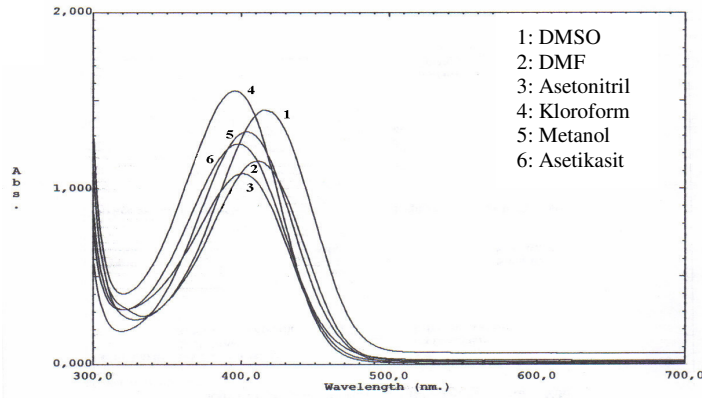
4.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi

Çalışmamızın bu bölümünde, elde edilen 16 yeni azokaliks[4]aren bileşiklerinin renkleri üzerine sübstitüentlerin, farklı çözücülerin ve ortam pH'nın etkileri incelenmesi amaçlandı. Buna yönelik olarak da sübstitüentlerin etkisi ve çözücü içindeki davranışları araştırıldı.

a) Çözücü Etkisi:

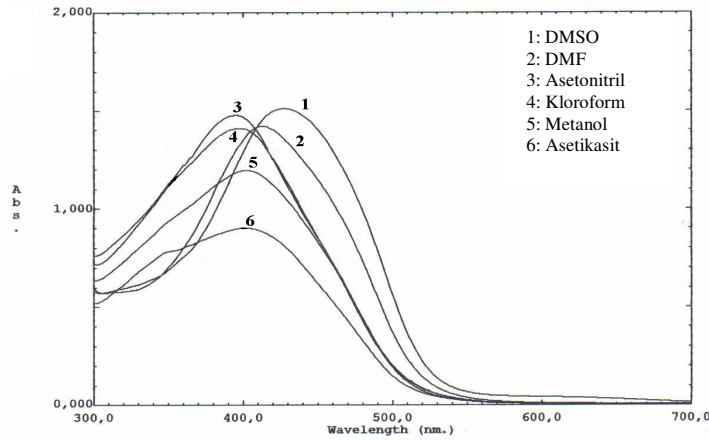
Sentezlenen bileşiklerin 6 farklı çözücü (DMSO, DMF, asetonitril, kloroform, metanol ve asetik asit) içerisinde absorpsiyon spektrumları alındı.

Bileşik *A1*'in asetonitril, kloroform, metanol ve asetik asit içerisindeki absorpsiyonları birbirine yakındır. Ancak DMSO ve DMF içerisindeki absorpsiyonları çok az uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir.



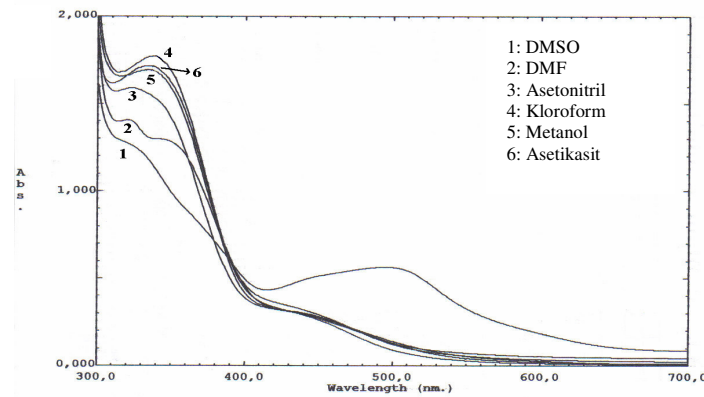
Şekil 4.13: Bileşik *A1*'in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Bileşik *A4*'ün asetonitril, kloroform, metanol ve asetik asit içerisindeki absorpsiyon spektrumları birbirine yakındır. Ancak DMSO ve DMF içerisindeki absorpsiyonları daha uzun dalga boyuna kaymıştır. Asetik asit içerisindeki absorpsiyon da ise daha kısa dalga boyunda omuzlanma görülmektedir.



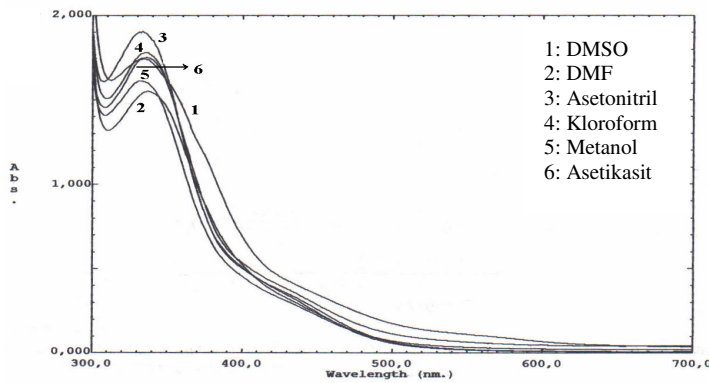
Şekil 4.14: Bileşik A4 `ün Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Bileşik A5 `in DMSO içerisindeki absorpsiyonunda λ_{\max} uzun dalga boyunda gözlenirken diğer çözücülerde daha kısa dalga boyunda gözlenmektedir. Kloroform, metanol ve asetik asit içerisindeki λ_{\max} değerleri birbirine çok yakındır.



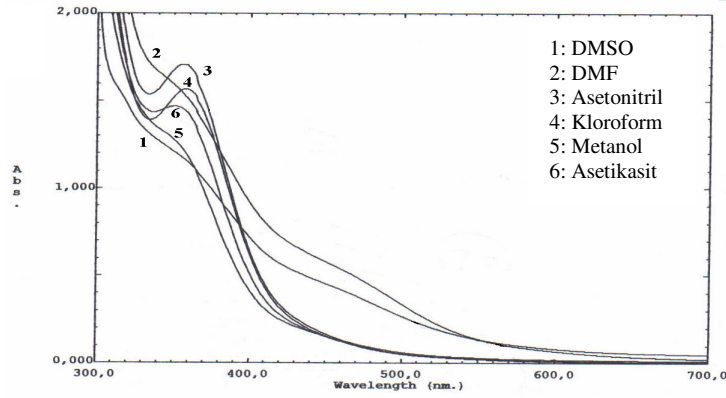
Şekil 4.15: Bileşik A5 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Bileşik A8 `in bütün çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları simetrik olup görünür bölgenin altında tek maksimum vermektedirler.



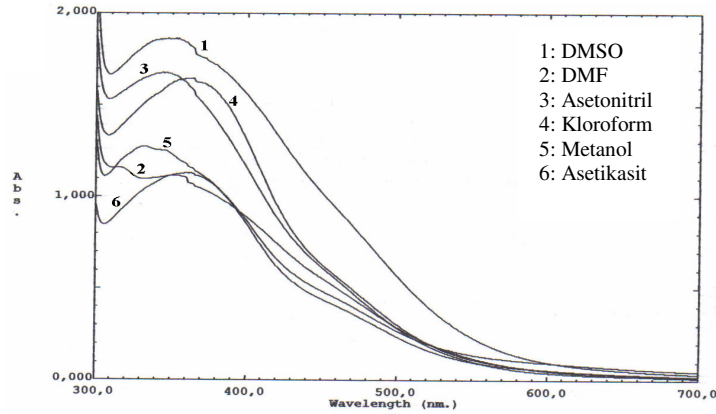
Şekil 4.16: Bileşik A8 `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

B grubu bileşikleri içinde aynı çözücüler ve aynı deney şartları oluşturularak absorpsiyon spektrumları incelendi. Bileşik **B1** 'in DMSO ve DMF içerisindeki absorpsiyonlarında uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Asetonitril ve kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumları simetriktir.



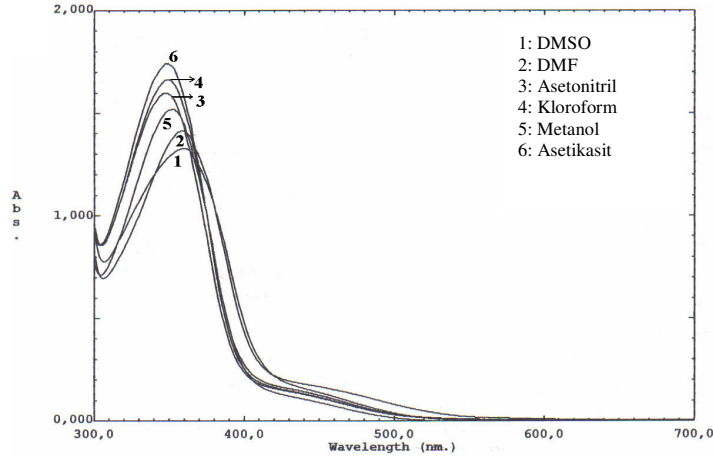
Şekil 4.17: Bileşik **B1** 'in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Bileşik **B4** 'ün kloroform ve asetik asit içerisindeki spektrumları simetriktir. Aynı şekilde asetonitril ve metanol içerisindeki spektrumları simetriktir ve daha kısa dalga boyuna kaymıştır.



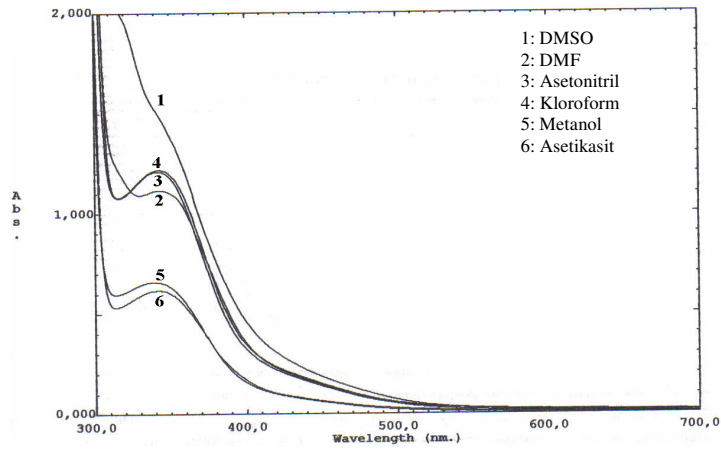
Şekil 4.18: Bileşik **B4** 'ün Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Bileşik **B5** `in bütün çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları simetrik olup görünür bölgenin altında tek maksimum vermektedirler.



Şekil 4.19: Bileşik **B5** `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Bileşik **B8** `in DMSO içerisindeki absorpsiyonunda maksimum absorpsiyon gözlenmezken, diğer çözücülerde simetrik bir absorpsiyon spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.20: Bileşik **B8** `in Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

Çizelge 4.1: B ileşiklerin (A1-A8) Farklı Çözücülerdeki Maksimum Absorbsiyon Değerleri (nm)

Bileşik No	DMSO		DMF		Asetonitril		Kloroform + Piperidin	Metanol		Asetik Asit	
	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>		<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>
A1	416	416	411	411	401	399	397 347	404	404	398	397
A2	439 588 ⁺	435 567 ⁺	494 326 ⁺	493 327 ⁺	480	480	335	481 ⁺	413 ⁺	324	325
A3	575 ⁺ 378	380	375	375	364	364	353	331	331	361	357
A4	427	421	413	412	394	394	336	401	403	403	402
A5	495	495	320 ⁺ 355 ⁺	319 ⁺ 355 ⁺	321	324	335 489 ⁺	334	333	335	332
A6	330 ⁺	329 ⁺	363 ⁺	363 ⁺	387 ⁺	380 ⁺	382 ⁺ 323 ⁺	325 ⁺	325 ⁺	326 ⁺	326 ⁺
A7	347 ⁺	347 ⁺	370 ⁺	370 ⁺	330 ⁺	330 ⁺	323	364 ⁺	364 ⁺	-	-
A8	333	333 417 ⁺	337	336	333	332	334	401	403	403	403

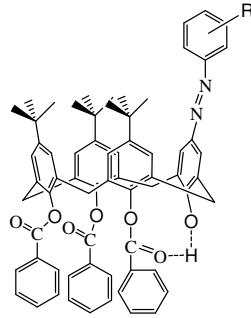
+ : Omuz

Çizelge 4.2: Bileşiklerin (**B1-B8**) Farklı Çözücülerdeki Maksimum Absorbsiyon Değerleri (nm)

Bileşik No	DMSO		DMF		Asetonitril		Kloroform + Piperidin	Metanol		Asetik Asit	
	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>	<u>Der.</u>	<u>Sev.</u>
B1	424 ⁺ 335 ⁺	417 ⁺ 335 ⁺	474 ⁺ 364	472 ⁺ 363 ⁺	356	355	359	351 ⁺	350 ⁺	350	348
B2	435 ⁺ 336 ⁺	400 ⁺ 320 ⁺	367	361 320 ⁺	366 ⁺	370 ⁺	473 ⁺ 361 ⁺	326	325	320	320
B3	378 486 ⁺	378 479 ⁺	375	375	352	355	335	359	362	358	359
B4	347	350	352 315 ⁺	353 314 ⁺	344	344	336	332	331	361	359
B5	361	360	359	358	348	347	336	352	351	348	348
B6	353	353	351	351	345 478 ⁺	345 477 ⁺	336 485 ⁺	347 465 ⁺	347 464 ⁺	346	346
B7	390	390	383	383	370	369	339	369	369	371	371
B8	343	343	344	344	341	341	321	339	323	341	340

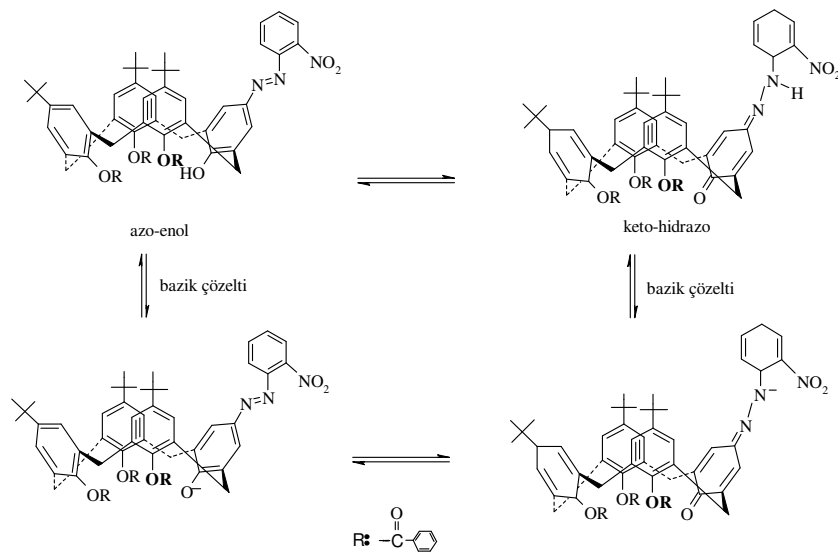
+ : Omuz

Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının çözücü etkisi incelendiğinde; **A1-A8** bileşikleri için benzoil karbonilinin kaliks[4]aren -OH`ine yakın olması, hidrojen bağının güçlü olduğunu gösteriyor. Sonuçta bu grup bileşikler çok fazla kayma göstermemektedirler (Çizelge 4.1). Bu bileşiklerin (**A1-A8**) 6 farklı çözücüdeki maksimum absorpsiyon değerleri ortalama 20-25 nm kaymaktadır. Bu durum ¹H-NMR verileri ile desteklenmektedir.



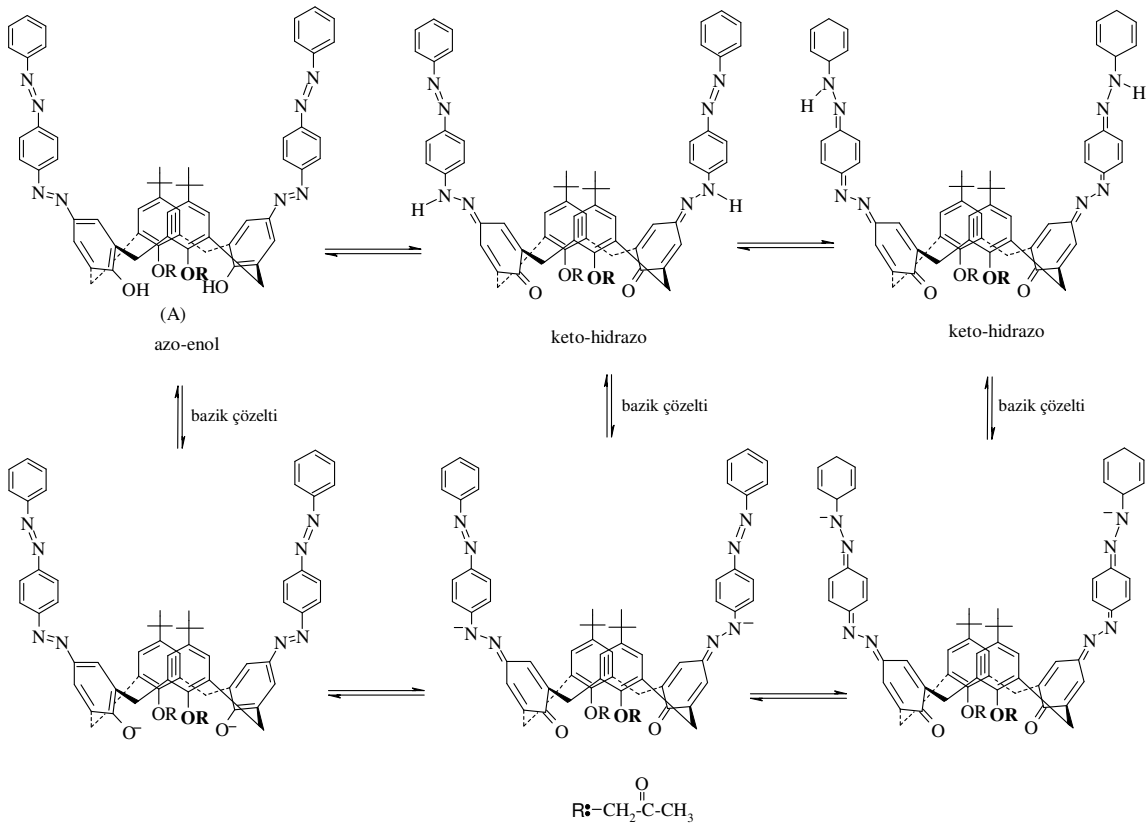
Şekil 4.21: A Grubu Bileşiklerinde H-Bağı

Diğer grup (**B1-B8**) bileşikleri için molekül hareketliliği ve konjugasyon değişimi önceki grup (**A1-A8**) bileşiklerinden daha fazladır. Bu gruptaki ¹H-NMR verileri 9,0 ve 10,0 ppm bölgesindeki birer eşdeğer proton -OH ve -NH protonlarına aittir. UV spektrumundaki omuzlanmalar ve 70-80 nm`lik kaymalar konjugasyondan kaynaklanmaktadır (Çizelge 4.2). **A1** bileşiği için örnek olarak 4 tautomerik form önerilebilir. Diğer taraftan bu sonuçlar Ertan ve arkadaşları ile Şener ve arkadaşlarının literatür sonuçları ile uyum içindedir (Ertan 2000; Şener, 2004).



Şekil 4.22: Bileşik A1`in Tautomerik Yapıları

B4 bileşiği için ise $^1\text{H-NMR}$ ve UV spektrumlarındaki kaymalar üçü iyonik, üçüde tautomerik yapıda 6 farklı yapının mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu bileşiğin çift diazo grubu içermesi, rezonansının kolay ve yapının simetrik olması durumları göz önüne alınarak aşağıdaki yapılar önerilmiştir. 9,0 ve 10,0 ppm `de görülen $^1\text{H-NMR}$ piklerinin ve 10,6-11,4 ppm `de de gözlenmesi, UV spektrumlarında en fazla batokromik ve hipsokromik etkilerin gözlenmesi ve asidik bazik bölgedeki net kaymalar bu bileşiğin aşağıdaki tautomerik formlarda olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.23: Bileşik **B4** `ün Tautomerik Yapıları

Sonuç olarak sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının çözücü ile değiştiği gözlemlenmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde izospektik noktaların var olduğu görülmüştür. Bu durum çözelti ortamında bir dengenin varlığını gösterir. Bu denge tautomerler ve anyonlar arasında olabilir.

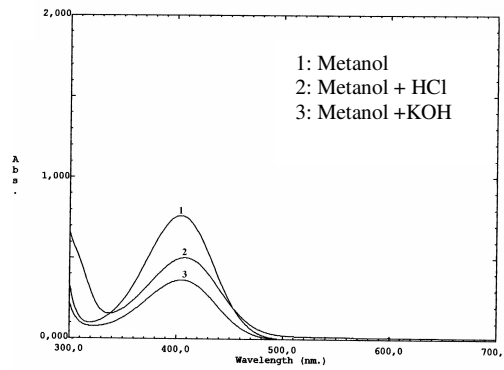
Çözücü etkisi düşünüldüğünde dengenin çözücünün asitliğine ve bazlığına göre değişmektedir. Genel anlamda bazik ortamlarda batokromik, asidik ortamlarda hipsokromik kaymalar gözlenmektedir. **A** grubu bileşiklerinin değişik çözücüler içerisinde kuvvetli hidrojen bağları dolayısıyla çok fazla kayma gözlenmemektedir. **A4** bileşiği için durum asidik ve bazik bölgede farklılık göstermektedir. Kuvvetli asidik veya bazik bölgelere kaymakla hidrojen bağlarının kırıldığı anyonik veya katyonik iyonlaşma dengelerinin oluştuğu düşünülmektedir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için bileşiklerin absorpsiyon bantlarının asit ve baz ile değişimi incelenmiştir.

b) Derişim ve Asit-Baz Etkisinin İncelenmesi

Çalışmamızın bu bölümünde de, derişim etkisini incelemek için bileşiklerin çözeltileri seyreltilerek absorpsiyonları alınmıştır. Bileşiklerin çoğunda absorpsiyon değerlerinin derişimle değişmediği gözlenmiştir.

Buna ilaveten bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki kaymalarını gözlemlemek için metanol içerisine HCl ve KOH ilave edilerek spektrumları alınmıştır.

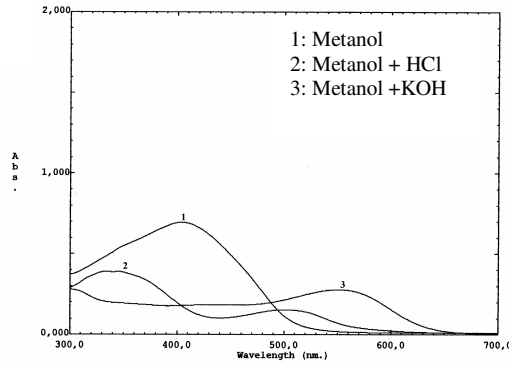
Bileşik **A1** 'in spektrumuna bakıldığında asidik ve bazik ortamda metanole göre bir kayma gözlenmemektedir.



Şekil 4.24: Bileşik **A1** 'in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

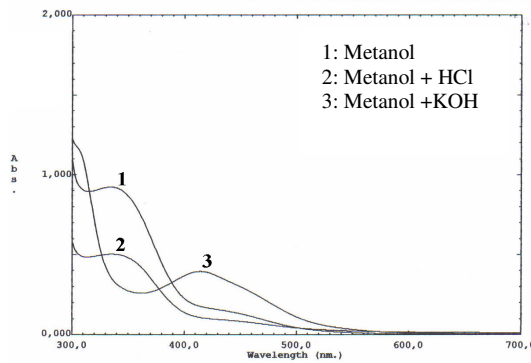
Bileşik **A4** 'ün metanol içerisindeki çözeltilisine KOH ilave edildiğinde absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kaydığı, HCl ilave edildiğinde ise daha kısa dalga boyuna

kaydığı görülmektedir. Bu sonuç önceki bölümde verilen ve altı farklı formda tautomerik ve iyonik yapı olarak tahmin edilen yapıların varlığını güçlendirmektedir.



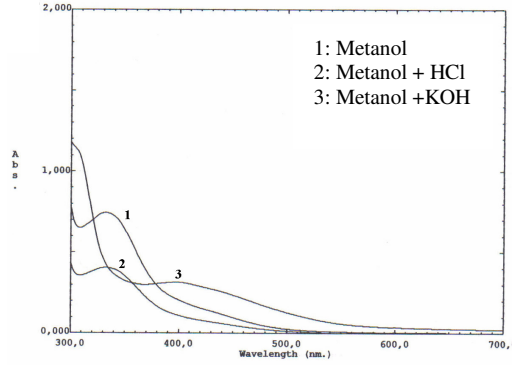
Şekil 4.25: Bileşik A4 `ün Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Bileşik A5 `in metanol + HCl çözeltisindeki λ_{max} değerinde metanole göre bir değişme gözlenmemektedir. Ancak metanol + KOH çözeltisindeki absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kaymaktadır.



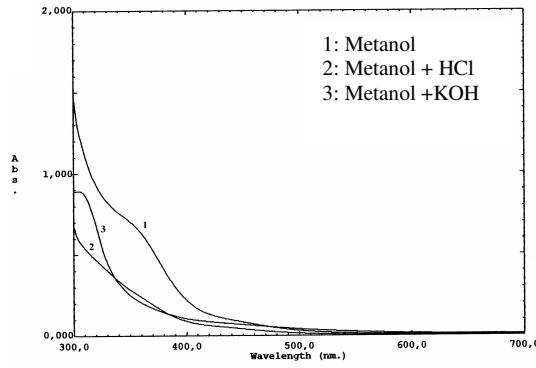
Şekil 4.26: Bileşik A5 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Bileşik A8 `in yine metanol ve metanol + HCl çözeltilerindeki absorpsiyonlarında değişiklik gözlenmemektedir. Ancak metanol + KOH çözeltisindeki absorpsiyonun daha uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir.



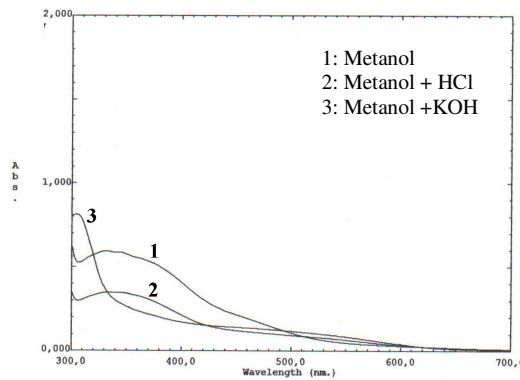
Şekil 4.27: Bileşik A8 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Bileşik **B1** `in metanol çözeltisindeki spektrumunda oluşan omuz metanol + HCl çözeltisinde kaybolmaktadır. Metanol + KOH çözeltisinde ise daha kısa dalga boyunda λ_{\max} değeri vermektedir.



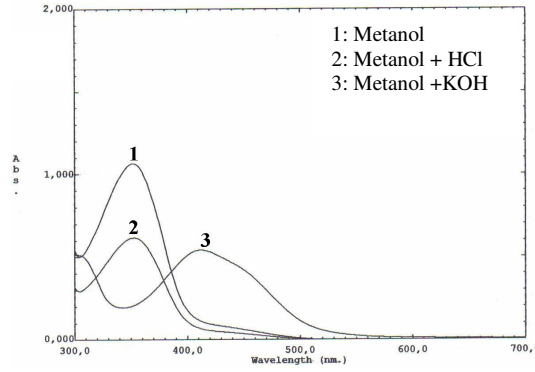
Şekil 4.28: Bileşik B1 `in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Bileşik **B4** `ün metanol ve metanol + HCl çözeltilerindeki absorpsiyonlarında bir değişme gözlenmemektedir. Ancak metanol + KOH çözeltisinde λ_{\max} değeri daha kısa dalga boyuna kaymaktadır.



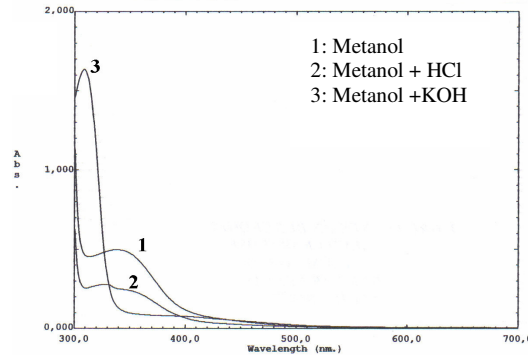
Şekil 4.29: Bileşik B4 `ün Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Bileşik **B5** 'in metanol ve metanol + HCl çözeltilerindeki absorpsiyonlarında bir değişme gözlenmemektedir. Ancak metanol + KOH çözeltisinde λ_{\max} değeri daha uzun dalga boyuna kaymıştır.



Şekil 4.30: Bileşik **B5** 'in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Bileşik **B8** 'in metanol ve metanol + HCl çözeltilerindeki absorpsiyonlarında bir değişme gözlenmemektedir. Ancak metanol + KOH çözeltisinde λ_{\max} değeri daha kısa dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 4.31: Bileşik **B8** 'in Asidik ve Bazik Ortamdaki Absorpsiyonları

Sentezlenen *mono-* ve *di-* azokaliks[4]arenlerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumları genelde bu tür maddelerin duyarlı olduğunu göstermektedir. Kloroform piperidinde ki kaymaların DMSO ve DMF içerisindeki kaymalara benzemesi, hem çözücünün hem de ilave edilen bazın karakterinden kaynaklanmaktadır. Yine bu maddelerin sıcaklık ve derişim ile absorpsiyon bantlarının değişmemesi dengenin iyonik olduğunu göstergesidir. Aynı durum asetik asit içerisindeki hipsokromik kaymalarda da gözlenmektedir.

c) Süstitüent Etkisinin İncelenmesi

Sentezlenen bileşikler öncelikle *mono-* ve *di-* çözücü, sıcaklık, derişim, asidik ve bazik ortamdaki sınıflandırmadan sonra, elektron çeken nitro ve klor gruplarının yanı sıra elektron verici metil grupları olarak da sınıflandırılmıştır. Elektron çeken grupları daha çok batokromik kaymaya, elektron veren grupların hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmiştir. **A8** ve **B8** bileşikleri için hipsokromik kaymalar net olarak gözlenmektedir.

4.3. Öneriler

- Asidik ve bazik ortamdaki net kaymalar pH indikatör maddesi olarak,
- İyonik yapıdaki rezonanslardan dolayı elektrokimyasal iletken olarak,
- Kimyasal ve optik sensörlerin dizaynında kullanmak için,
- Kaliksaren kimyasında konuk-konakçı kompleksler olarak,
- Mürekkep boyalarında microcontac piring (µCP) olarak,
- Metal-Ligand yük transfer (MLCT) bileşikler olarak,
- Kromoforik grupları dolayısıyla boyarmadde kimyasında,
- Faz transfer reaksiyonlarında,
 - Sert-yumuşak asit-baz etkileşimleri ile bazı iyonların iyon seçici elektrot (ISE) yapımında,
 - İyon seven özellikleri dolayısıyla kolon dolgu maddesi olarak,
 - Moleküler boşlukları dolayısıyla moleküler elekler olarak,
 - İyon taşıma özellikleri dolayısıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

Arduini, A., Pochini A., Reverberi, S. and Ungaro, R., *p-tert-Butylcalix[4]arene Tetracarboxylic Acid. A. Water Soluble Calixarene in a Cone Structure*, J. Chem. Soc., Commun. 981, **1984**

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., *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 **1995**

Arnaud-Neu, F., Collins, E.M., Deasy, M., Ferguson, G., Harris, S.J., Kaitner, B., Lough, A.J., McKervey, M.A., Marques, E., Ruhl, B.L., Schwing-Weill, M.J. and Sewart, E.M., *Synthesis, X-Ray Crystal Structures, and Cation-Binding Properties of Alkyl Calixaryl Esters and Ketones, A New Family of Macrocyclic Molecular Receptors*, J. Am. Chem. Soc., 11, 8681-8691, **1989**

Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J. and Vicens, J., *Calixarenes 2001*, Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, **2001**

Başer, İ. ve İnancı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi-Teknik Eğitim Fakültesi 482/2, İstanbul, **1990**

Beer P.D., Drew, M.G.B., Hazlewood, C., Heseck, D., Hodacova, J. and Stokes, S.E., *Dicarboxylate Anion Recognition by Redox-responsible Ditopic Bi-(cobalticinium) Calix[4]arene Receptor Molecule*, J. Chem. Commun., 3, 229-31, **1993**

Böhmer, V., Ferguson, G., Gallagher, J.F., Lough, A.J., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Philipps, J., Williams, G., *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, **1993**

- Breslow, R., *Biomimetic Chemistry and Artificial Enzymes*, Acc. Chem. Res. 28, 146-153, **1995**
- Cameron, B.R. and Loeb, S.J., *Bis(amido)calix[4]arenes in the Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen-bonding Anion Receptors*, Chem. Comm., 573, **1997**
- Casnati, A., Fochi, M., Miinari, P., Pochini, A., Reggiani, M., Ungaro, R. and Reinhoudt, D.N., *Upper-rim Urea-derivatized Calix[4]arenes as Neutral Receptors for Monocarboxylate Anions*, Gazzetta Chimica Italiana, 126, 99-106, **1996**
- Collins, E.M., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Owens, M., Ferguson G. and Harris, S.J., *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, **1991**
- Cornforth, J.W., Morgan E.D., Potts, K.T. and Dees, J.J.W., *Preparation of Antituberculos Polyoxyethylene ethers of Homogenous Structure*, Tetrahedron, 29, 1659-67, **1973**
- Cornils, B. and Hermann, W.A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 4, 163-180 **1998**
- Deligöz, H., *Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerin İncelenmesi*, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **1994**
- Deligöz, H. and Yılmaz, M., *Selective Extracation of Fe³⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters*, J Pol. Sci. Part A Polymer Chem., 32, 2961-2964, **1994**
- Deligöz, H. and Yılmaz, M., *Liquid-Liquid Extraction of Transition Metal Cation by Calixarenes-based Cyclic Ligands*, Solvent Extr. Ion. Exch., 13, 19-26, **1995^a**

Deligöz, H., and Yılmaz, M., *Selective Complexation of Na⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters*, J Polym. Sci. Part A Polymer Chem., 33, 2851-2853, **1995^b**

Deligöz, H. and Ercan, N., *The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups*, Tetrahedron, 58, 2881-2884, **2002**

Deng, G., Sakaki, T. and Shinkai, S., *Light-Switched Chromophoric Device Designed From An Ionophoric Calix[4]arene*, J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chem., 31, 1915-1919, **1993**

Dijkstra, P.J., Brunink, J.A.J., Bugge, K.E., Reinhoudt, D.N., Harkema, S., Ungaro, R., Ugozzoli, F. and Ghidini, E., *Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations With Rigidified Calix[4]arenes-Synthesis, X-Ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherands*, J. Am. Chem. Soc., 111, 7567-7575, **1989**

Dumazet, I., -de-Vains, J.B.R. and Lamartine, R., *Synthesis and Characterization of p-tert-Butylcalix[9, 10, 11 and 12]arenes*, Synth. Commun., 27(15), 2547-2555, **1997**

Glennon, J.D., Harris, S.J., Walker, A., McSweeney, C.C. and O'Connell, M., *Carrying Gold in Supercritical CO₂*, Gold Bulletin, 32, 52-58, **1999**

Gutsche, C. D., Dhawan, B. and No, K. H.; Muthukrishnan, R., *Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tert-Butylphenol*, J. Am. Chem. Soc., 103, 3782-3792, **1981**

Gutsche, C.D. and Bauer, I.J., *Calixarenes 5. Dynamic NMR Characteristics of p-tert-Butylcalix[4]arene*, Tetrahedron Lett., 22, 4763-4766, **1981**

Gutsche, C.D. and Levine, J.A., *Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2652-2653, **1982**

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levine, J.A., No, K.H. and Bauer, I.J., *Calixarenes.9. Conformational Isomers of The Ethers and Esters of Calixarenes*, Tetrahedron, 39, 409-429, **1983**

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

Gutsche, C.D. and Bauer, L.J., *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, **1985**

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

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

Gutsche, C.D., *Calixarenes*, Prog. Macrocyclic Chem., 3, 93-165, **1987**

Gutsche, C.D., *Calixarenes*, Prog. Macrocyclic Chem., 3, 93, **1987**

Gutsche, C.D., *Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, **1989a**

Gutsche, C.D., *Topics in Calixarene Chemistry*, J. Inc. Phenom., 7, 61-72, **1989b**

Gutsche, C.D., *p-tert-Butylcalix[4]arene*, Organic Synthesis. 68, 234-237, **1990a**

Gutsche, C.D., *p-tert-Butyl calix[6]arene*, Organic Syntheses, 68, 238-242, **1990b**

Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V., *Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes*, 3-37, **1990c**.

Gutsche, C.D., *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**

Hayes, B.T. and Hunter, R.F., *Phenol-Formaldehyde and Allied Resols VI: Rational Synthesis of a 'Cyclic' Tetranuclear p-Cresol Novolak*, J. Appl. Chem., 8, 743-748, **1958**

Izatt, R.M., Lamb, J.D., Hawkins, R.T., Brown, P.R., Izatt S.R. and Christensen, J.J., *Selective M⁺-H⁺ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands*, J. Am. Chem. Soc., 105,1782-1785, **1983**

Kim, J.M., Chun, J.C. and Nam, K.C., *Selective Acyl and Alkylation of Monobenzoyl p-tert-Butylcalix[4]arene*, Bull.Korean Chem. 18(4), 409-415, **1997**

Kammarer, H., Kern, W. and Hauser, G., *Molekular Gewichtsverteilungen in Polykondensaten aus 2,6-Dioxymethyl-4-methylphenol (Polyoxybenzylathern). Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen Unter Einem Molekulargewicht von 20000 mit Einem Modifizierten Heppichen Osmometer*, J. Polym. Sci., 28, 331-340, **1958**

Knop, A. and Plato, A., *Phenolic Resins*, Springer Verlag, Berlin, **1985**

Lee, Y.K., Ryu, Y.K., Ryu, J.W., Kim, B.E. and Park, J.H., *Reversed-Phase Liquid Chromatography of some Positional Isomers on Calix[6]arene-p-Sulfonate-Bonded Silica*, Chromatographia 46, 507-510, **1997**

- Leverd, P.C., Bonnamour, I.D., Lamartine, R. and Nierlich, M., *Using a Large Calixarene as a Polyalkoxide Ligand: p-tert-Butylcalix[12]arene and Its Complex with the Uranyl Cation*, Chem. Commun., 493-494, **2000**
- Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q. and Liu, M., *Preparation and Characterization of a p-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded Silicagel Stationary Phase for Liquid Chromatography*, J. of Chromatography A., 1040, 53-61, **2004**
- Maksimov, A.L., Buchneva, T.S. and Karakhanov, E.A., *Supramolecular Calixarene-Based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of Higher Alkenes*, Journal Molecular Catalysis A: Chemical, 217, 59-67, **2004**
- McKervey, M.A., Seward, E.M., Ferguson G. and Ruhl, B.L., J. Org. Chem., 51, 3581-3584, **1986**
- McKervey, M.A., Schweing-Weill, M-J. and Arnaud-Nue, F., *in Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Gokel G.W., Ed Pergamon 1: 537, **1997**
- Memon, S., Yılmaz, A. and Yılmaz, M., *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, **2000**
- Nam, K.C., Ko, S.W. and Kim J.M., *Synthesis and Conformational Properties of Monoesters of Calix[4]arene*, Bull. Korean Chem. Soc., 19(3), 345-348, **1998**
- Oshima, T., Inoue, K., Uezu, K. and Goto, M., *Dominant Factors Effecting Extraction Behaviour of Compounds by a Calix[6]arene Carboxylicacid Derivatives*, Analytical Chimica Acta. 509, 137-144, **2004**
- Otwinowski, Z., and Minor, W., *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. Methods Enzymol.* 276:307-326, **1997**

Park, Y.J., Shin, J.M. and Nom, K.C., *Structure Identification of 1,2-Disubstituted Chiral Calix[4]arene*, Bull Korean Chem. Soc., 17, 643-647, **1996**

Shinkai, S., Koreishi, H., Ueda, K., Arimura, T. and Manabe, O., *Molecular Design of Calixarene-Based Uranophiles With Remarkable High Stability and Selectivity*, J. Am. Chem. Soc., 109, 6371-6376, **1987**

Shinkai, S., Kawaguchi, H. and Manabe, O., *Selective Adsorption of UO_2^{2+} to a Polymer Resin Immobilizing Calixarene-based Uranophiles*, J. Polym. Sci., Part C, Polymer Lett., 26, 391-396, **1988**

Shinkai, S. and Iwamoto, K., *Synthesis of All Possible Conformational Isomers of O-Alkyl p-tert-Butylcalix[4]arenes*, Tetrahedron 47(25), 4325-4342, **1991**

Stewart, D.R. and Gutsche, C.D., *The One-Step Synthesis of p-tert-Butylcalix[5]arene*, Org. Prep. Proced. Int., 25, 137-139, **1993**

Şener, İ., *Kaliks[n]aren ve Heterohalkalı Aminlerden Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Elektronik Spektrumlarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2004**

Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L.C., van Loon, J-D. and Reinhoudt, D.N., *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, **1990**

Tyson, J.C., Collard, D.M. and Hughes, K.D., *Chromophoric Water-Soluble Tetrakis(4-Carboxyphenylazo)-calix[4]arene: Binding of Arylammonium Ions and Benzene*, J. of Incl. Phenom., 29, 109-118, **1997**

Verboom, W., Durie, A., Egberink, R.J.M., Asfari, Z. and Reinhoudt, D.N., *IpsO Nitration of p-tert-Butylcalix[4]arenes*, J. Org. Chem., 57, 1313-1316, **1992**

Yamamoto, H. and Shinkai, S., *High 105.0-105.3 Sodium/Potassium Selectivity*, Chem. Lett., 1115-1118, **1994**

Yilmaz, M. and Deligöz, H., *Selective Ionophores for Fe (III) Ion Derived from Calixarenes*, Macromol. Rep., A31, 137-144, **1994**

Yilmaz, M. and Deligöz, H., *Studies On Compounds of Uranium(VI) with Two vic-Dioxime Derivatives of Calix[4]arene.*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28(5), 851-861, **1998**

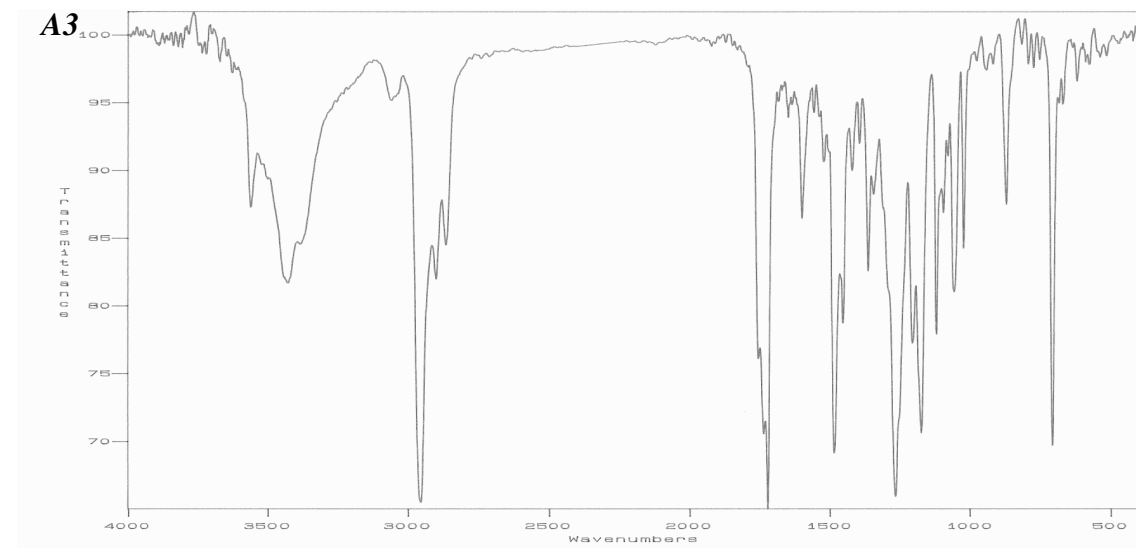
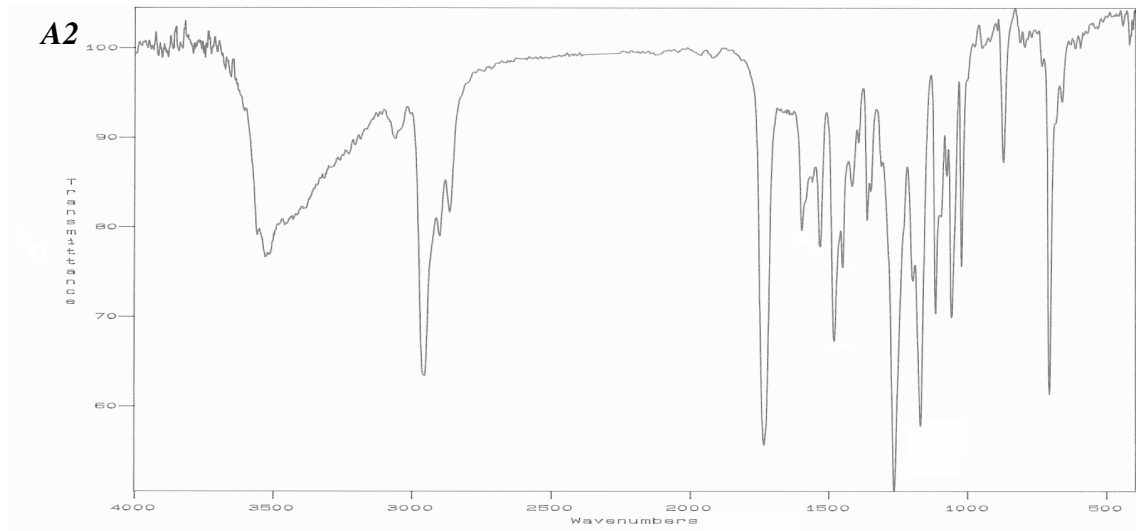
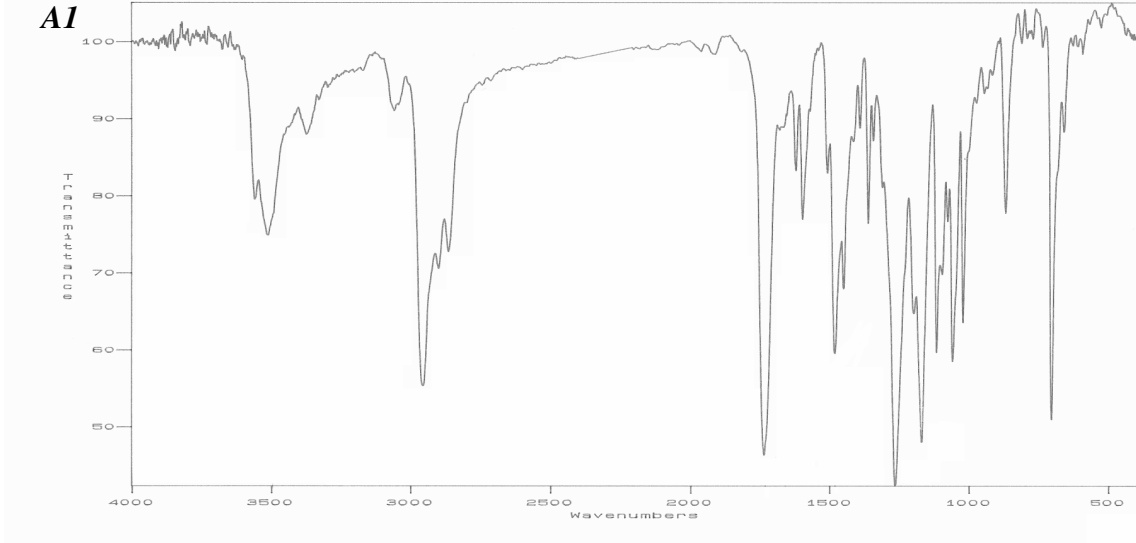
Yilmaz, M., *Synthesis of An Oligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li⁺*, React. and Func. Polym., 40, 129-133, **1999**

Zinke, A. und Ziegler, E., *Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen*, X. Mitteilung, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 77(B), 264-72. Berlin, **1944**

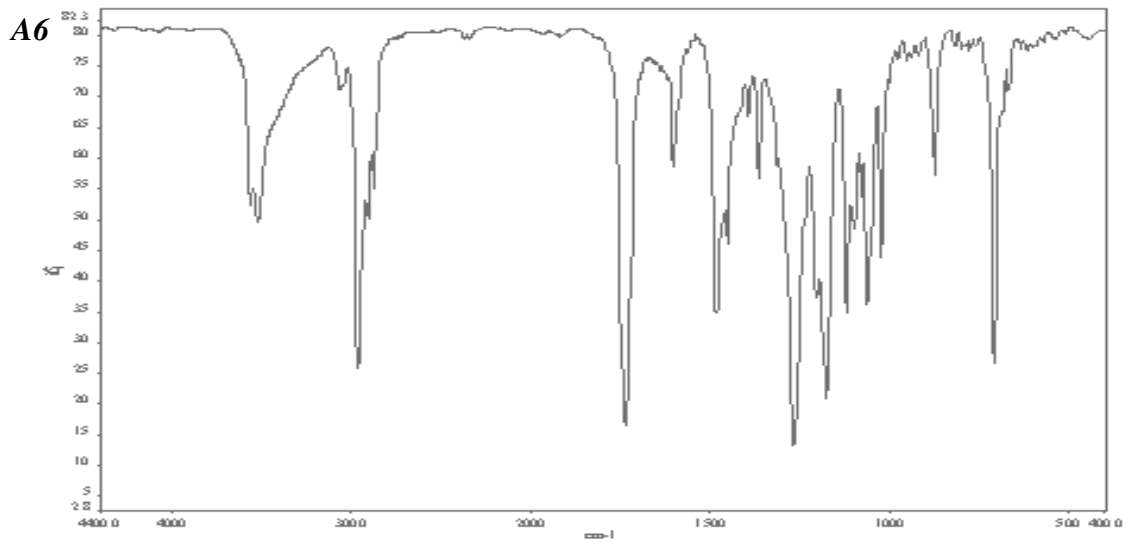
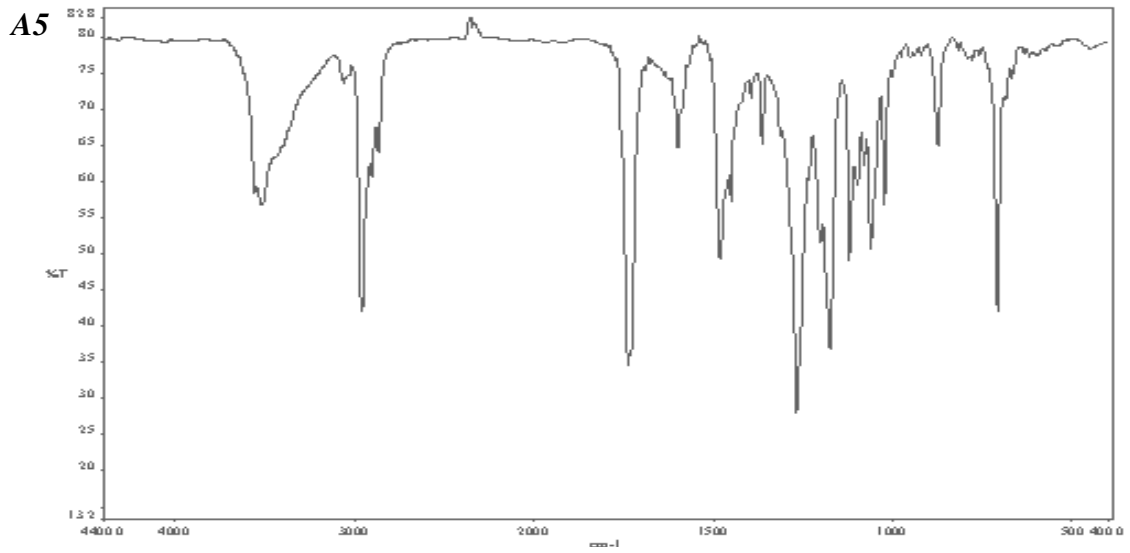
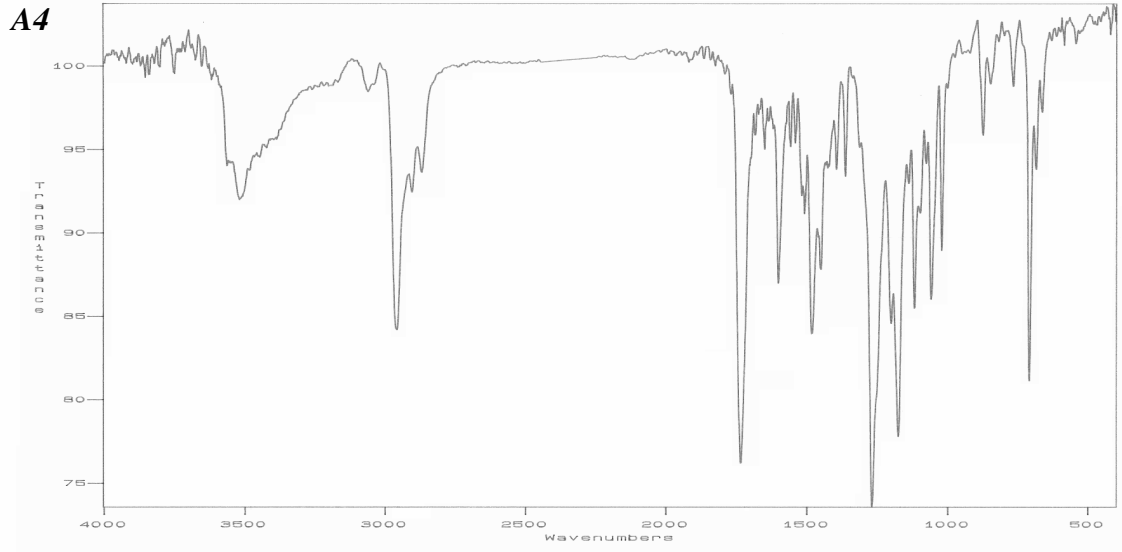
Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E. und Hössinger K., *Zur Kennets des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd*, Hen-Monatsh.Chem., 83, 1213-28, **1958**

EKLER

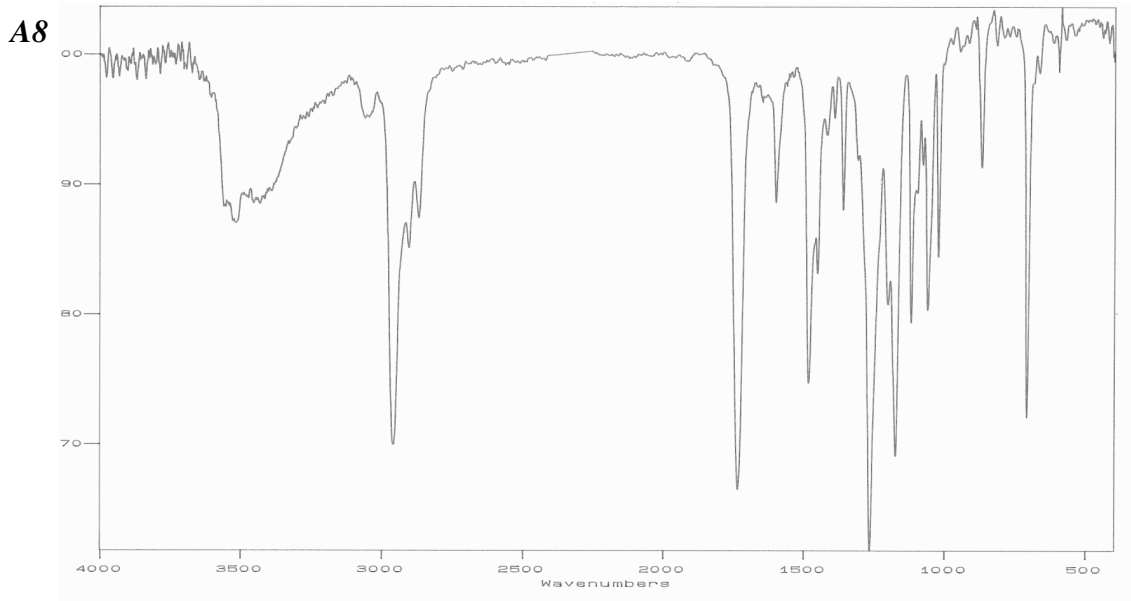
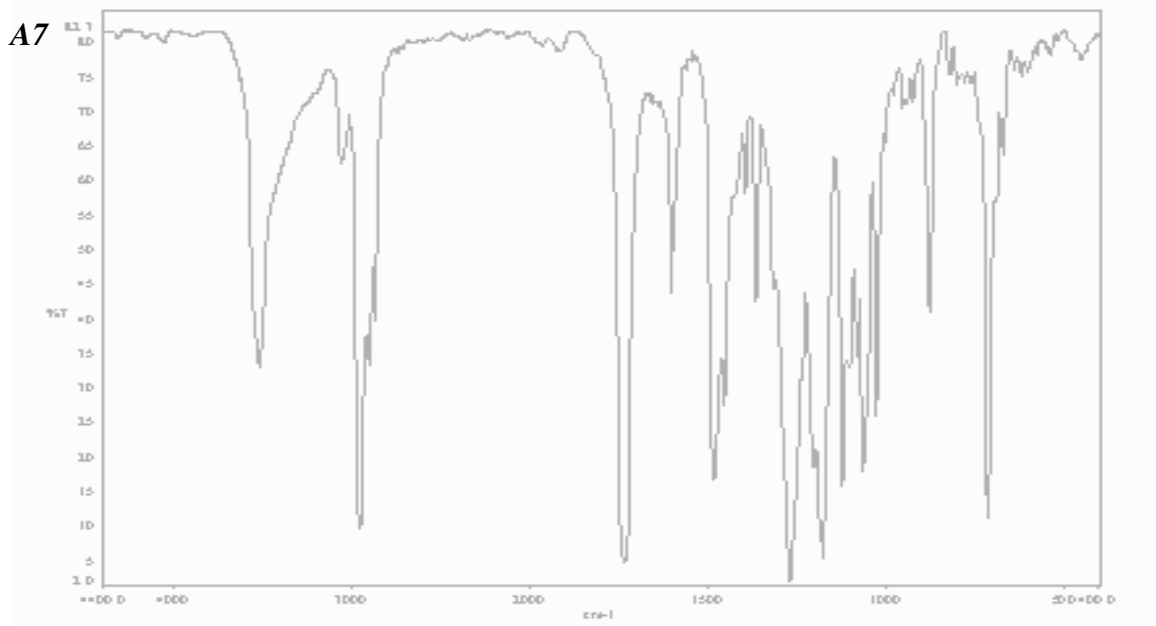
Ek1.1: <i>A1, A2, A3</i> Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	83
Ek1.2: <i>A4, A5, A6</i> Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	84
Ek1.3: <i>A7, A8</i> Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	85
Ek1.4: <i>B1, B2, B3</i> Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	86
Ek1.5: <i>B4, B5, B6</i> Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	87
Ek1.6: <i>B7, B8</i> Bileşiklerinin IR Spektrumları.....	88
Ek2.1: <i>A1, A2, A3</i> Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	89
Ek2.2: <i>A4, A5, A6</i> Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	90
Ek2.3: <i>A7, A8</i> Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	91
Ek2.4: <i>B1, B2, B3</i> Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	92
Ek2.5: <i>B4, B5, B6</i> Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	93
Ek2.6: <i>B7, B8</i> Bileşiklerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	94



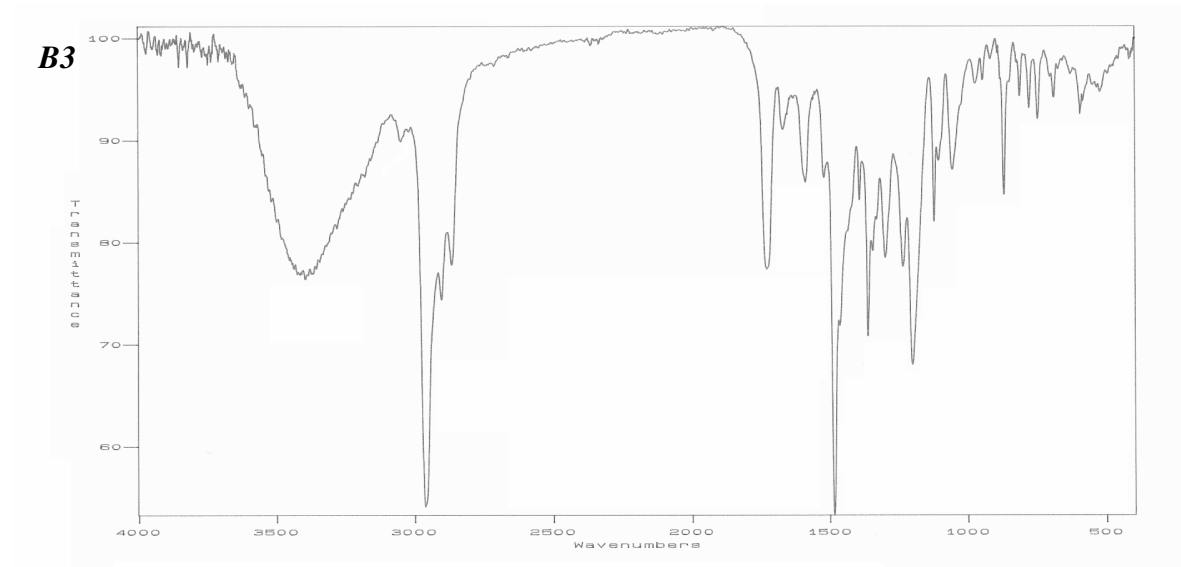
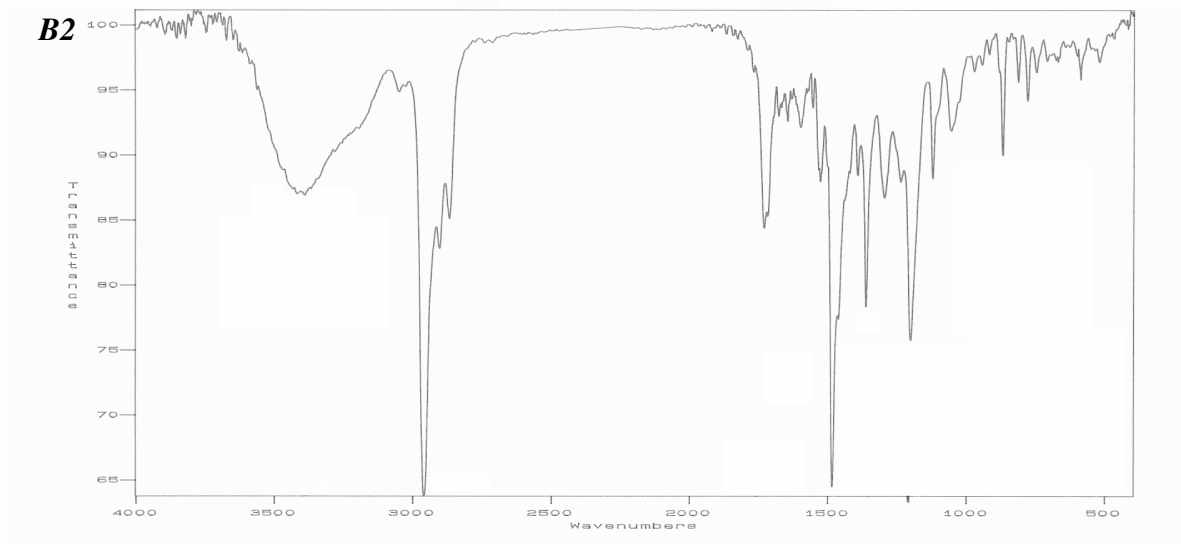
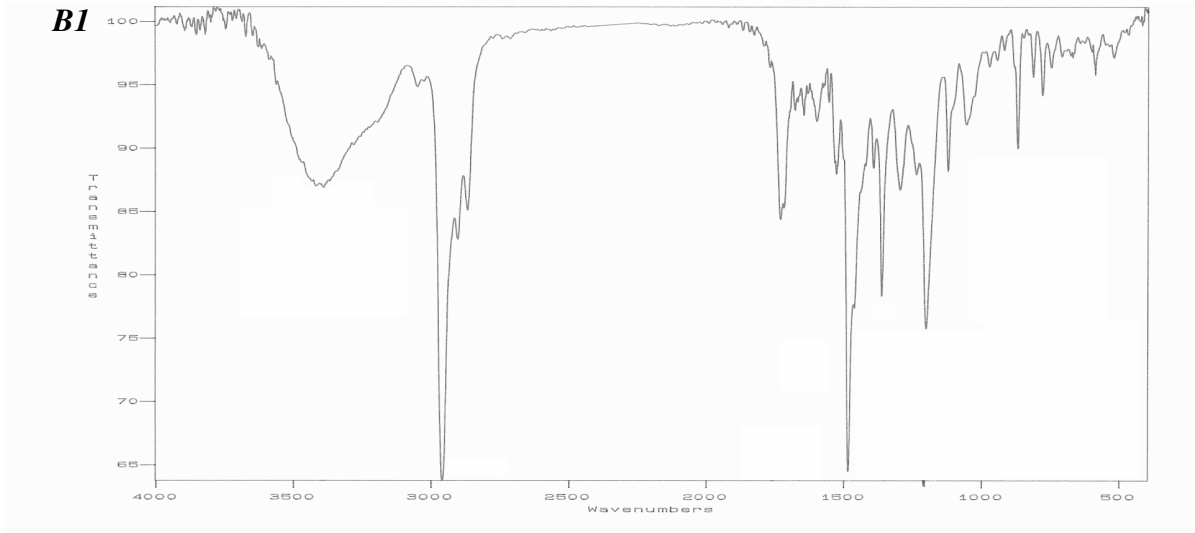
Ek1.1: A1, A2,A3 Bileşiklerinin IR Spektrumları



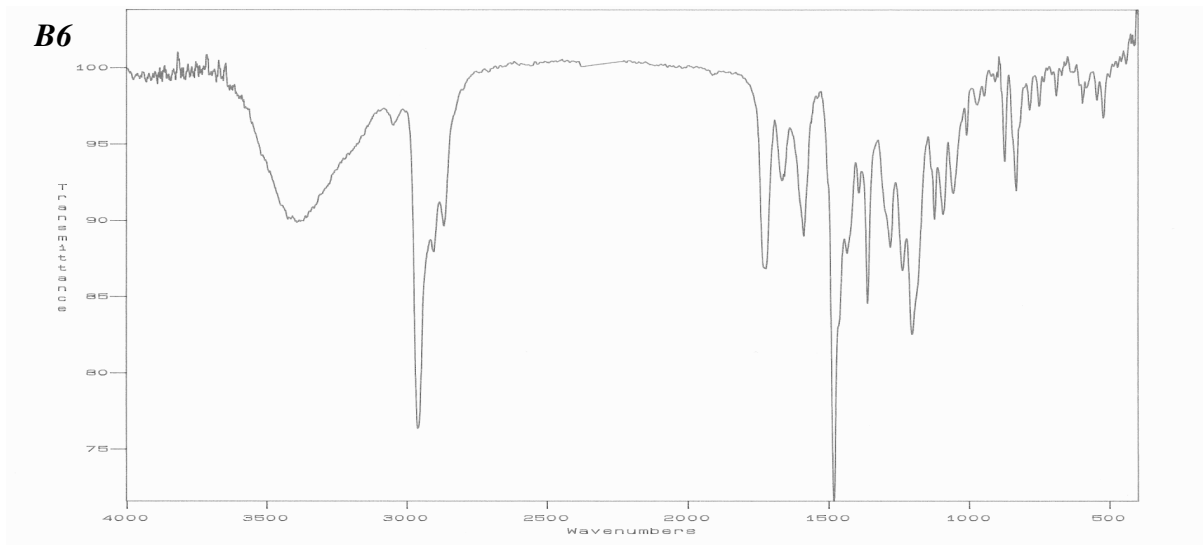
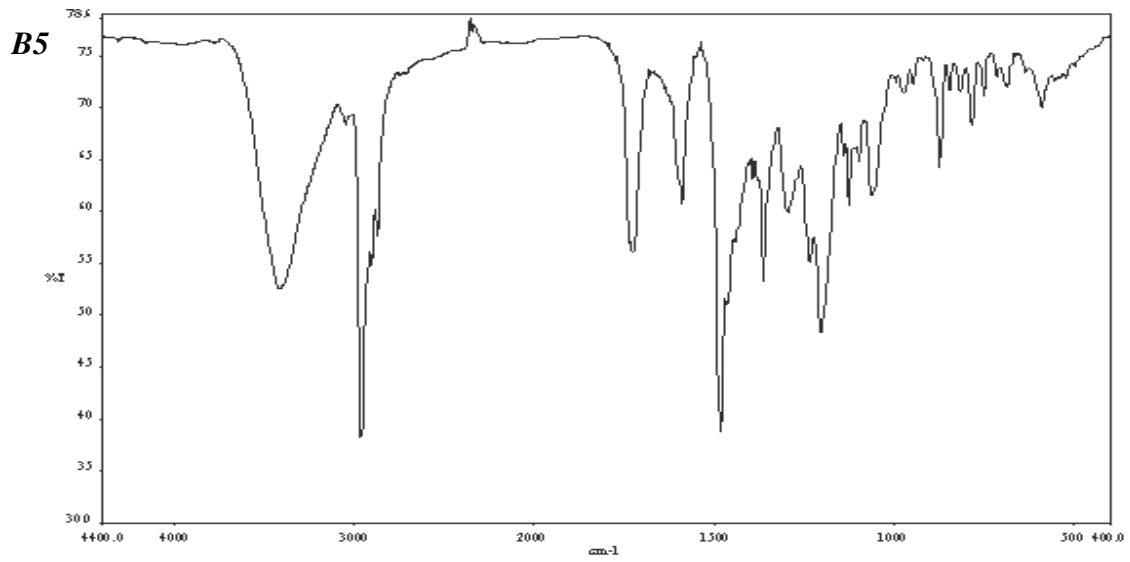
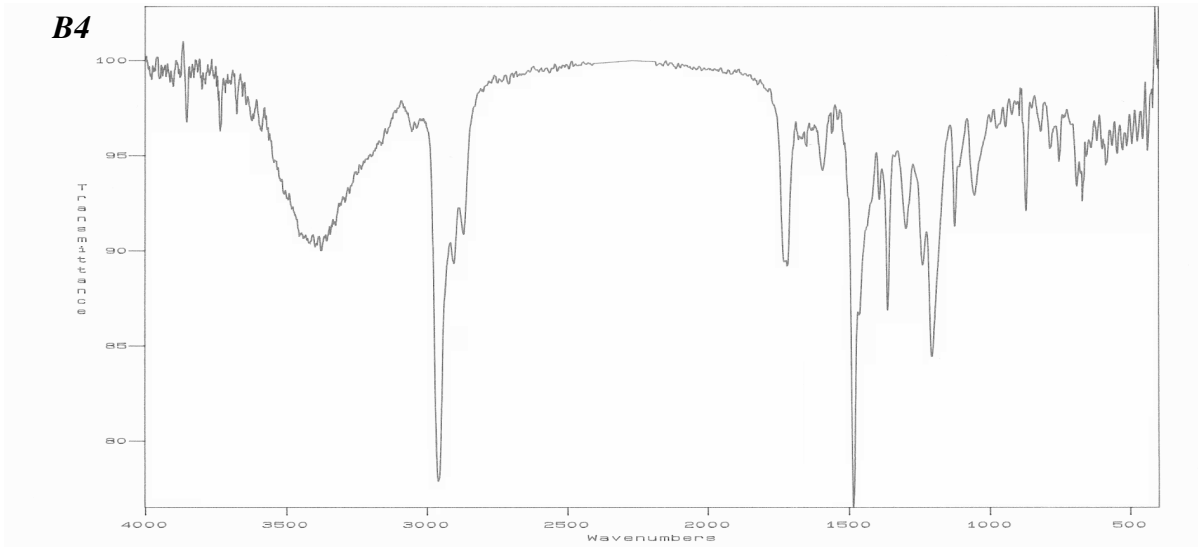
Ek1.2: A4, A5,A6 Bileşiklerinin IR Spektrumları



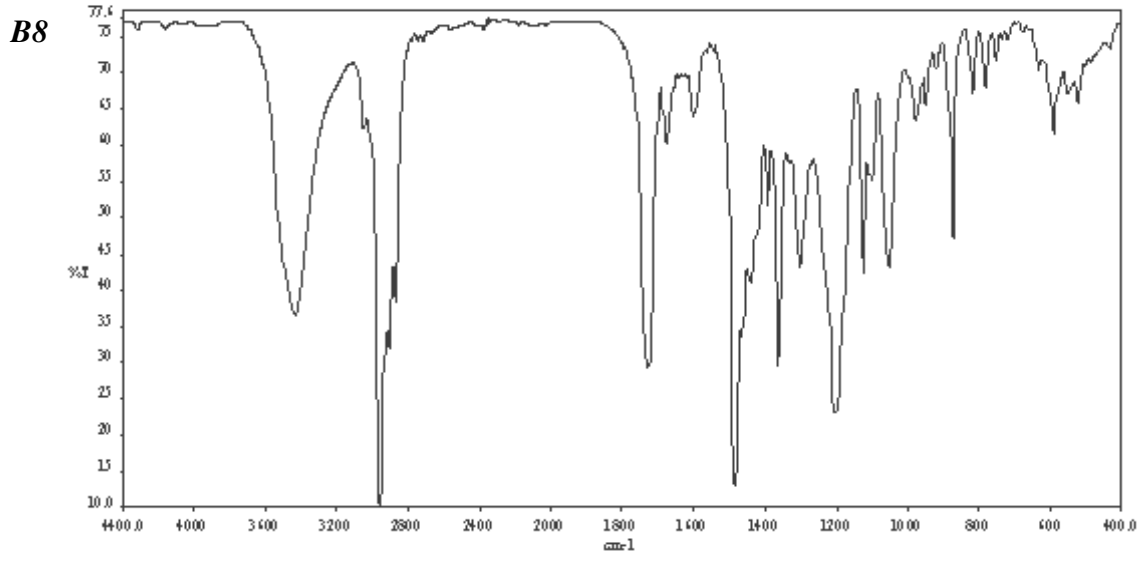
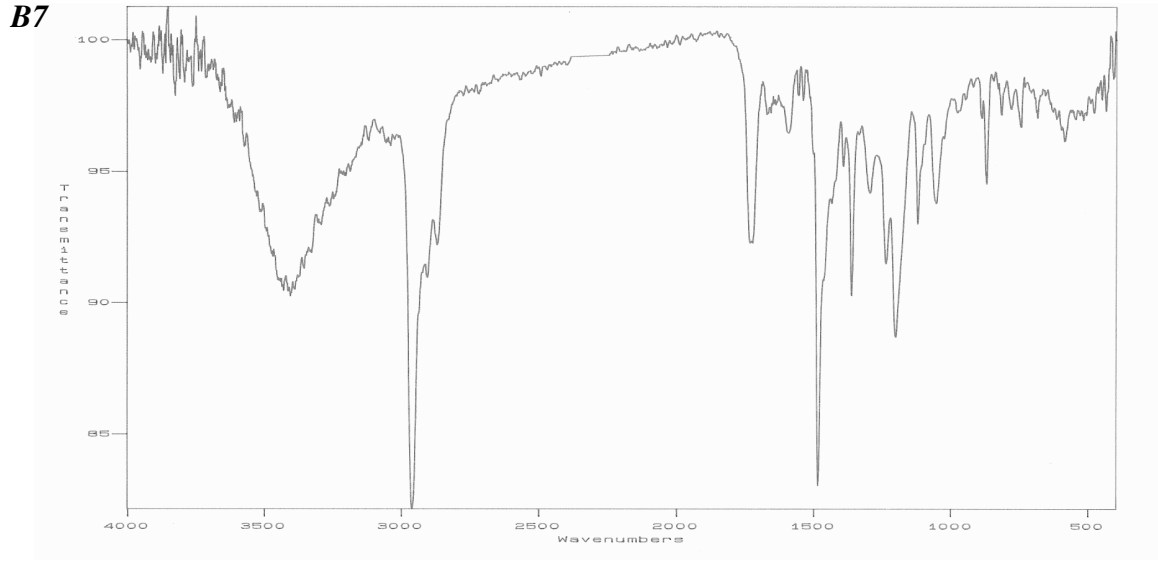
Ek1.3: A7, A8 Bileşiklerinin IR Spektrumları



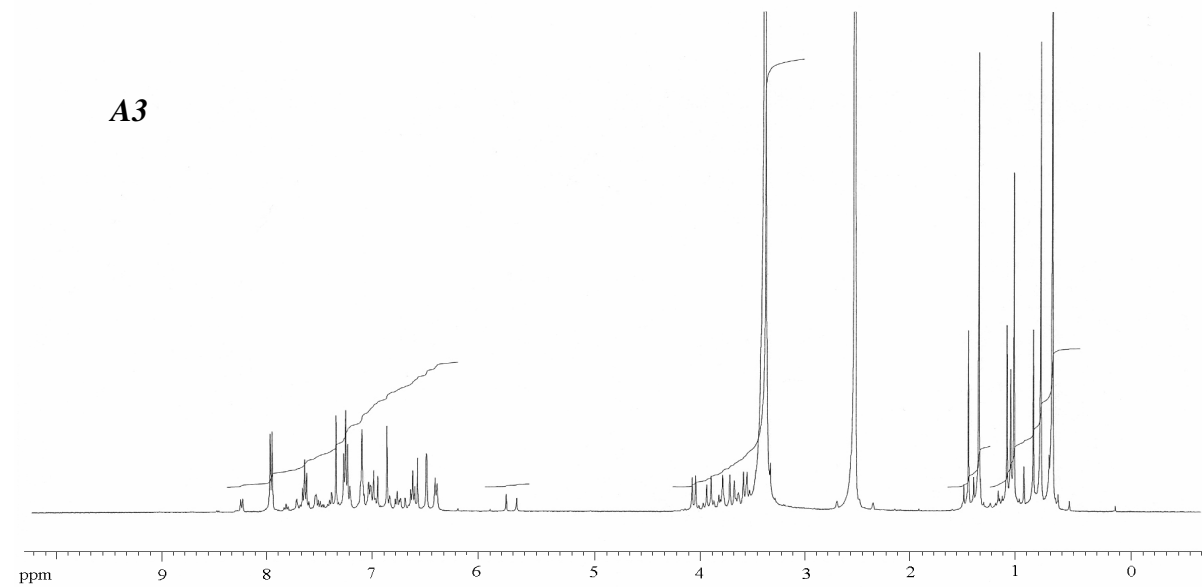
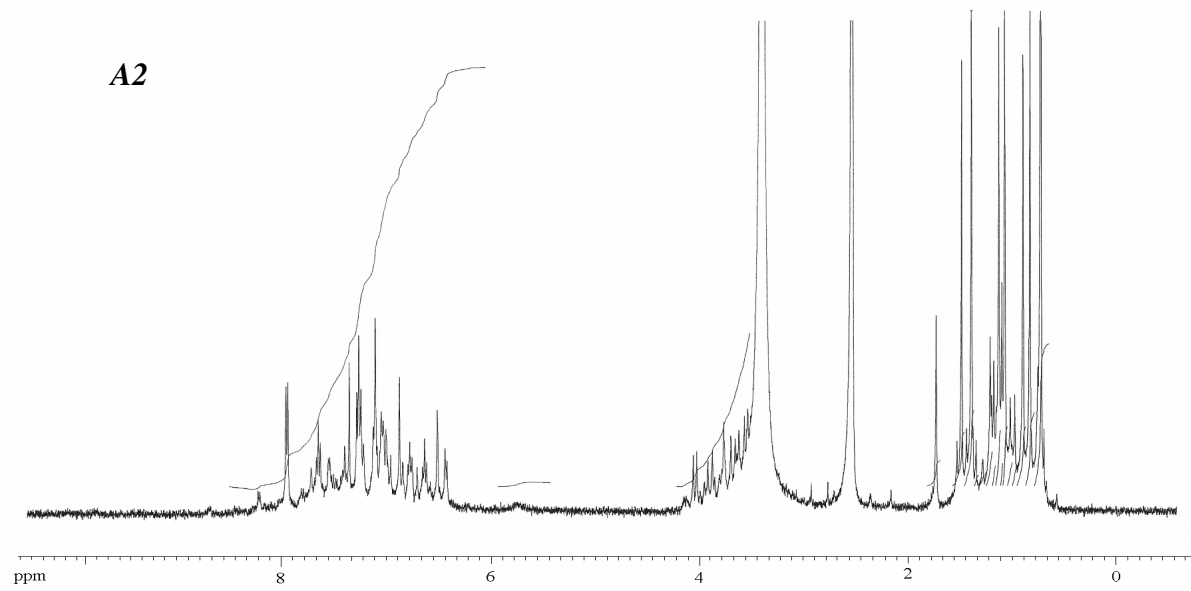
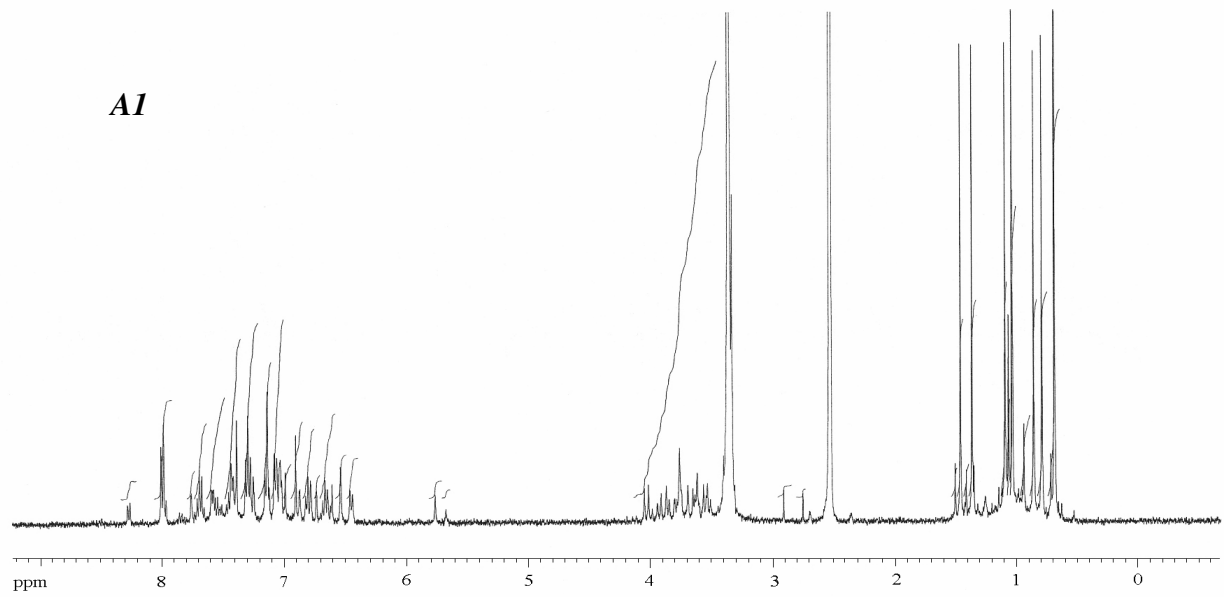
Ek1.4: *B1*, *B2*, *B3* Bileşiklerinin IR Spektrumları



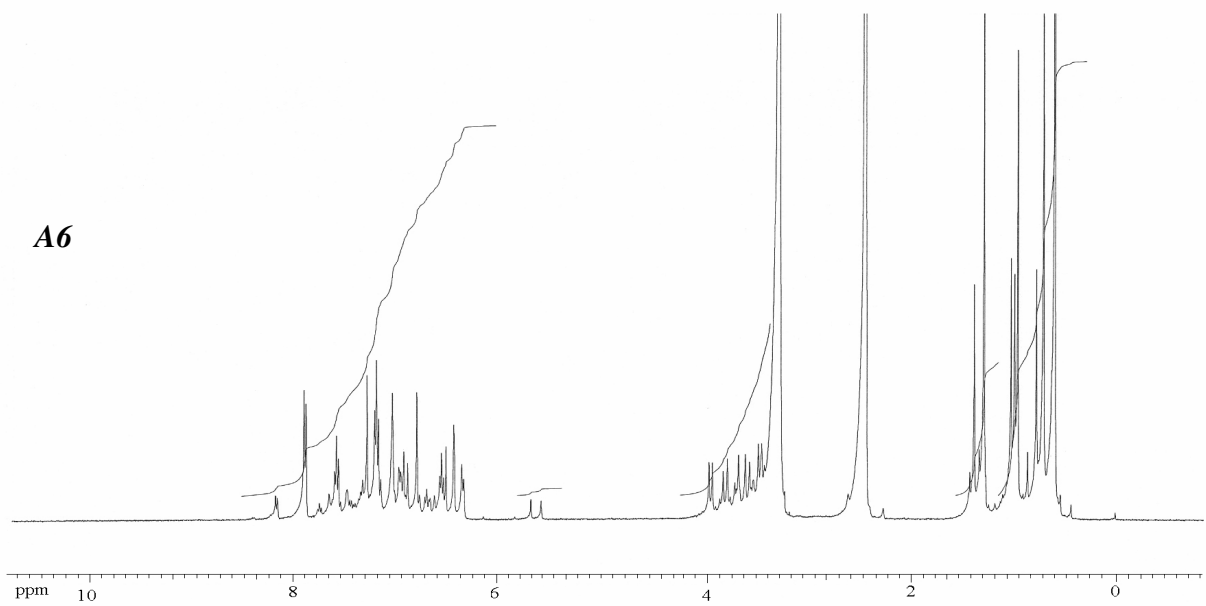
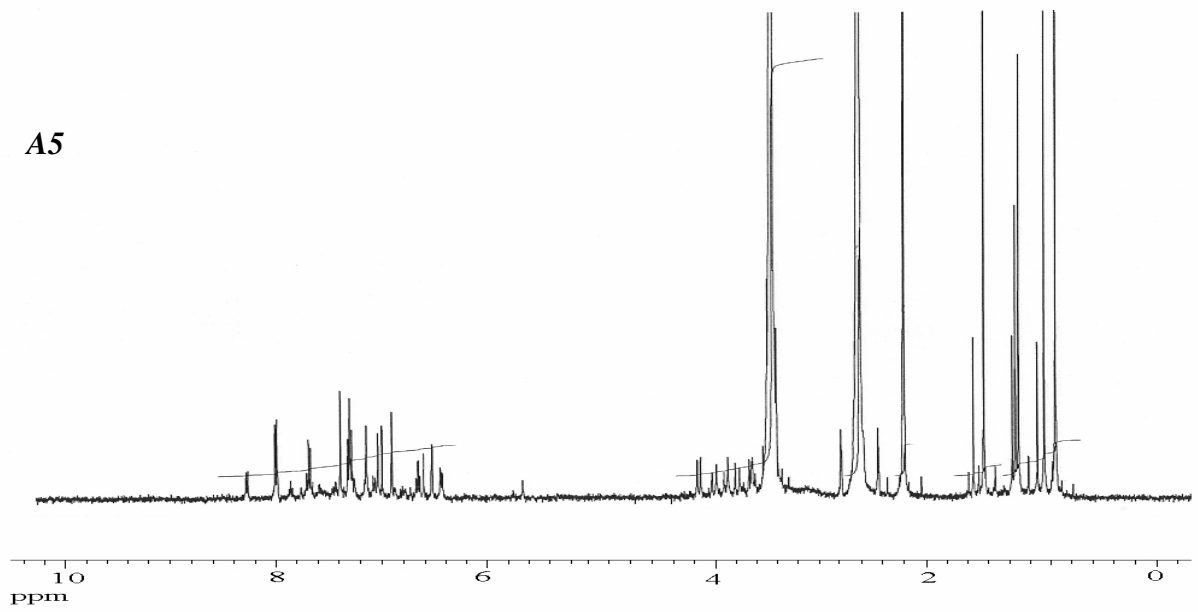
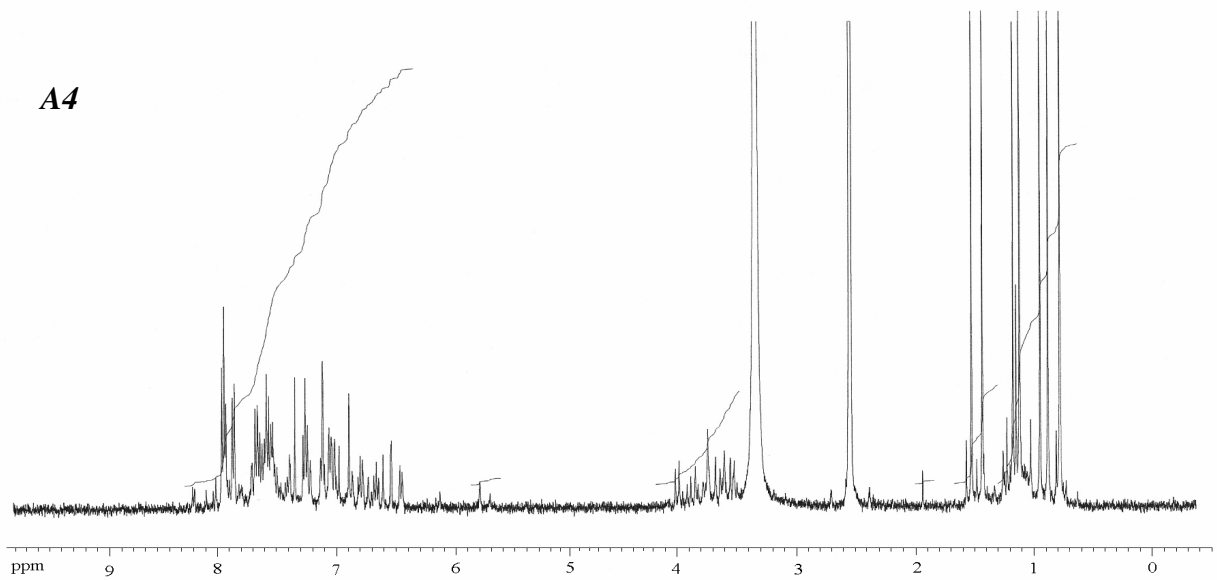
Ek1.5: B4, B5, B6 Bileşiklerinin IR Spektrumları



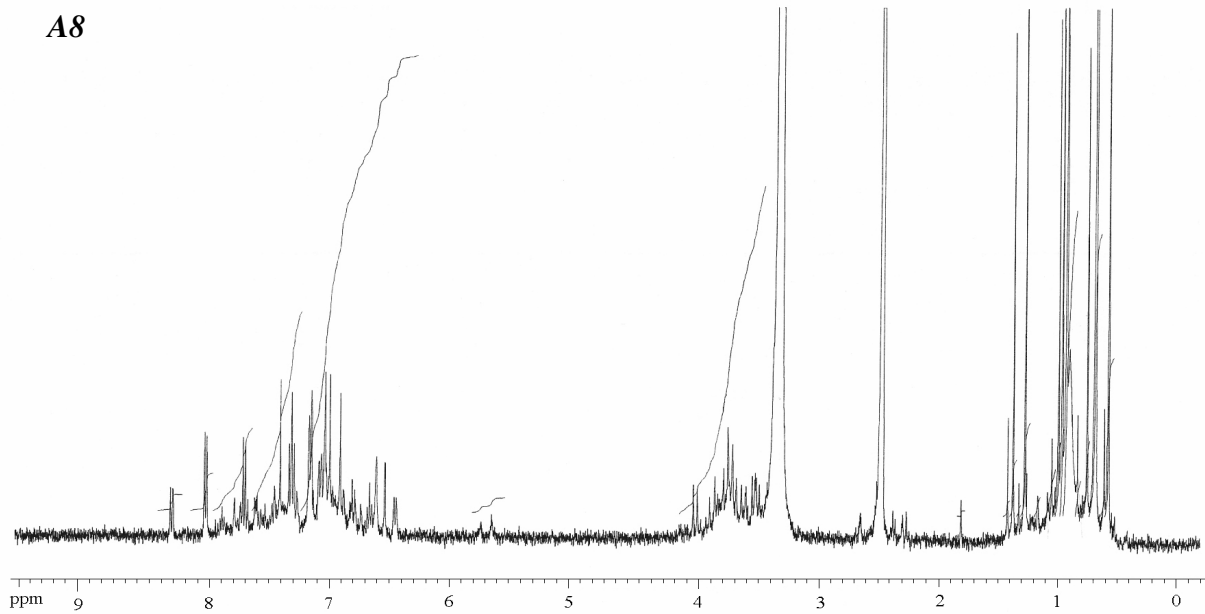
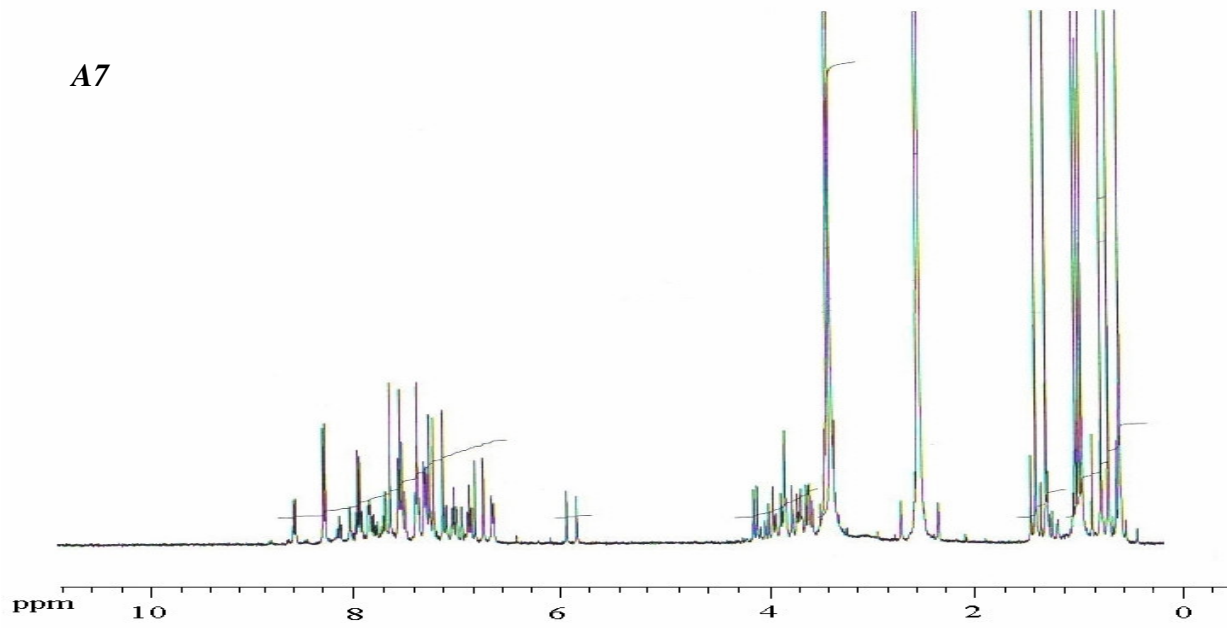
Ek1.6: *B7*, *B8* Bileşiklerinin IR Spektrumları



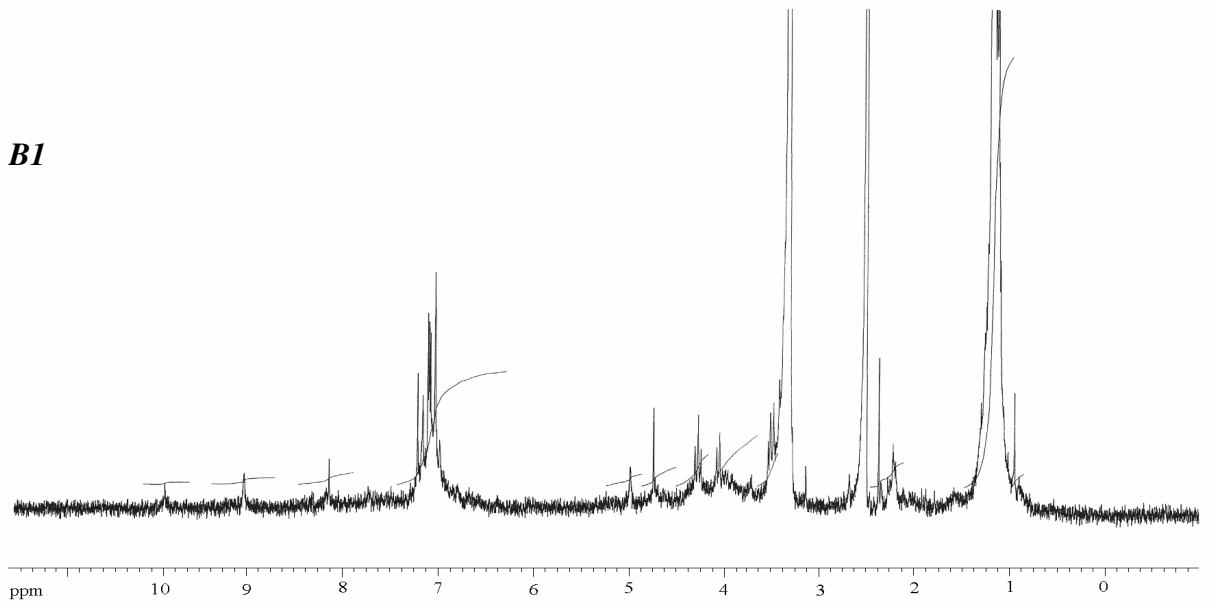
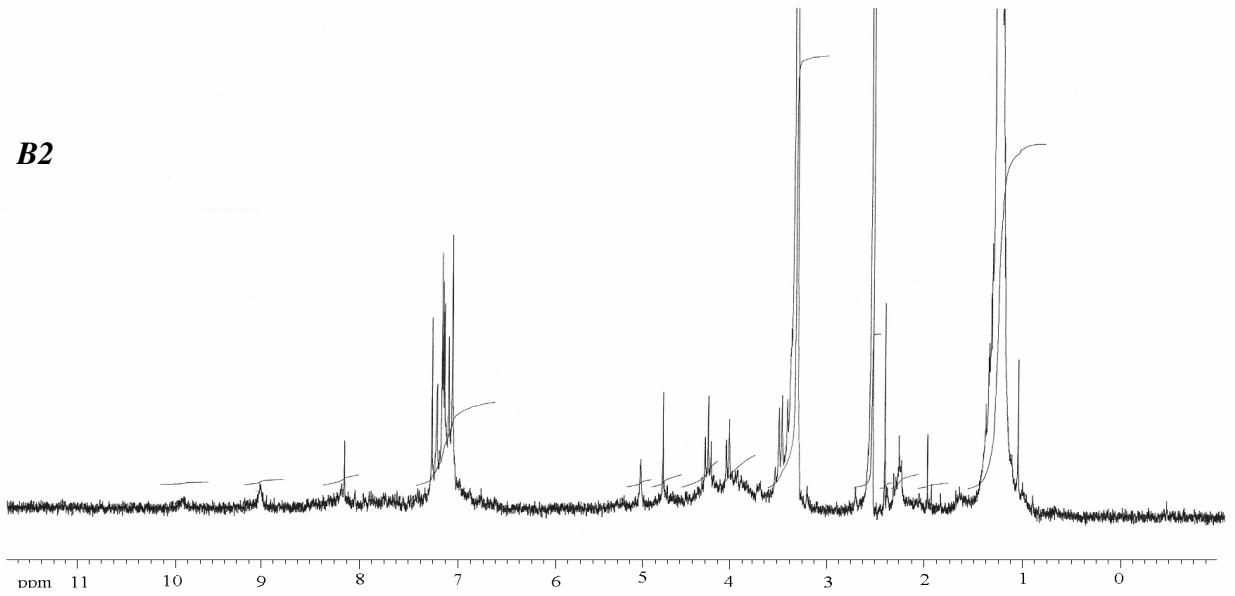
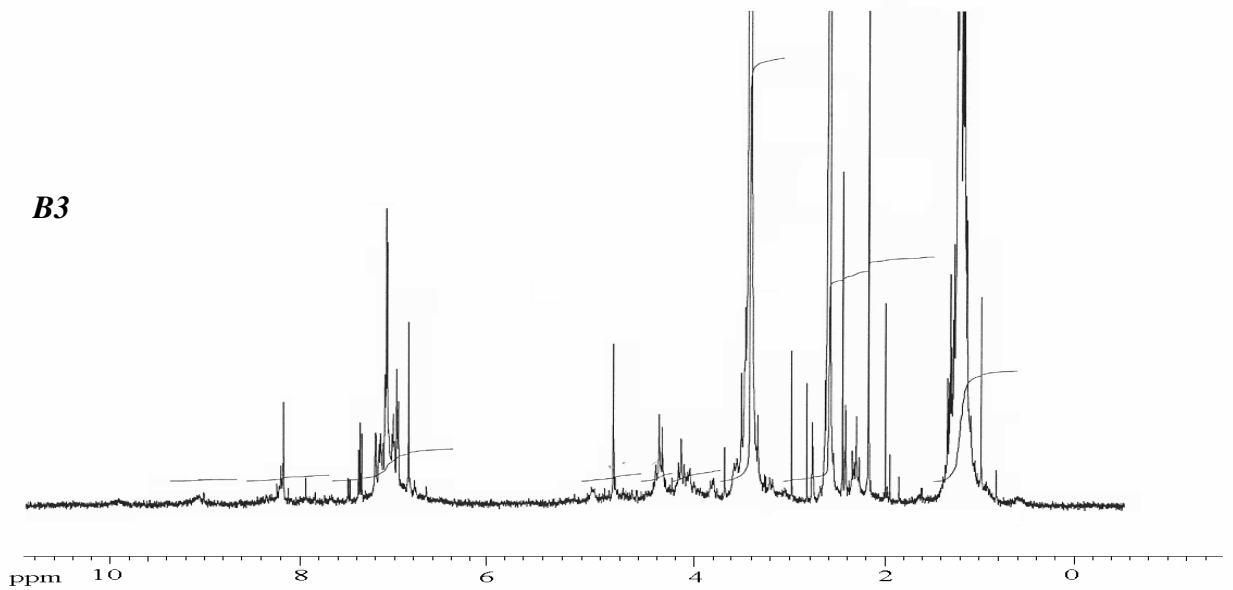
Ek2.1: A1, A2,A3 Bileşiklerinin ^1H -NMR Spektrumları

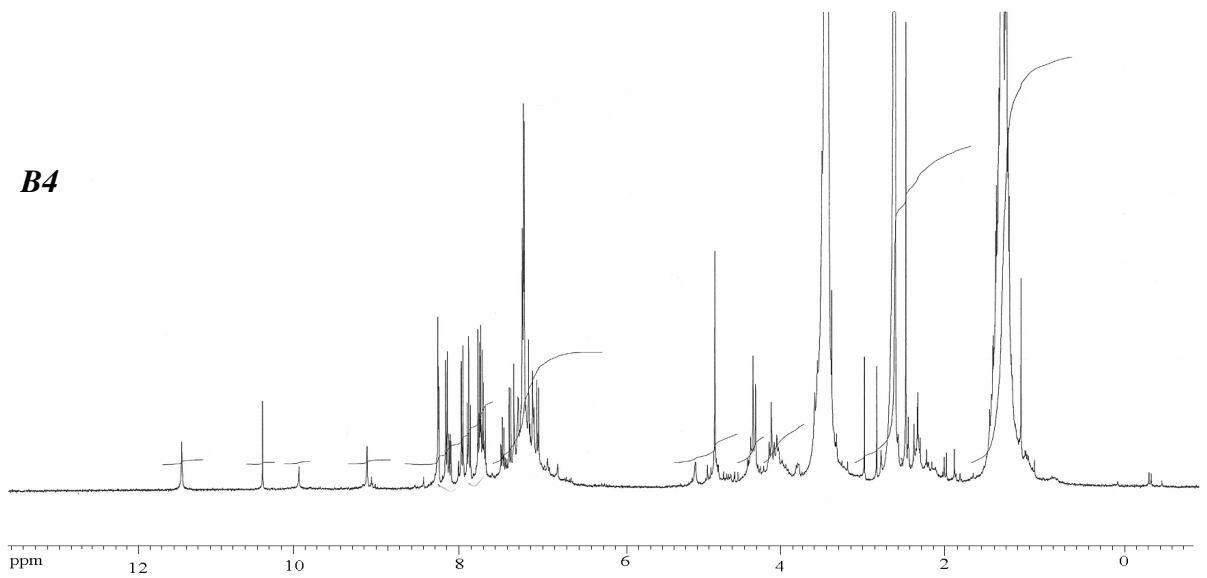
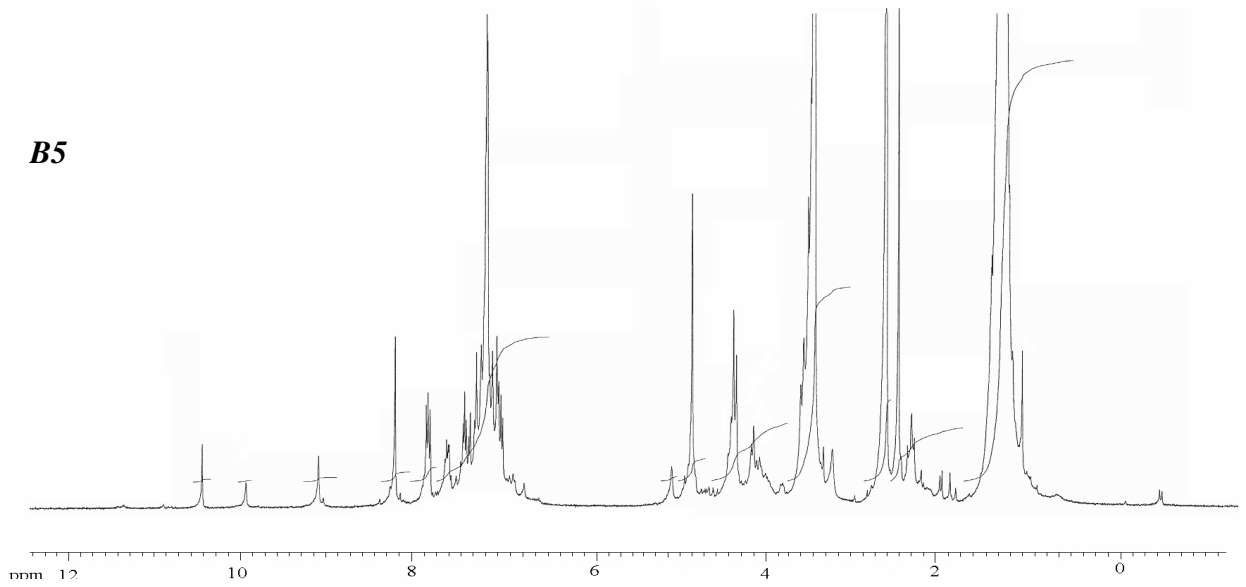
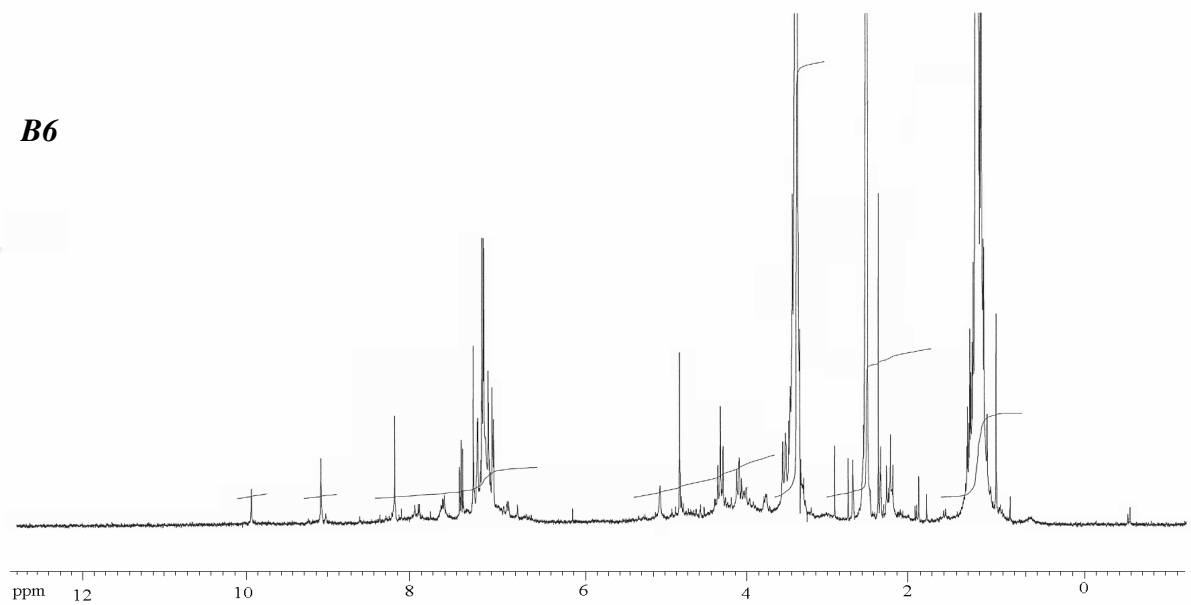


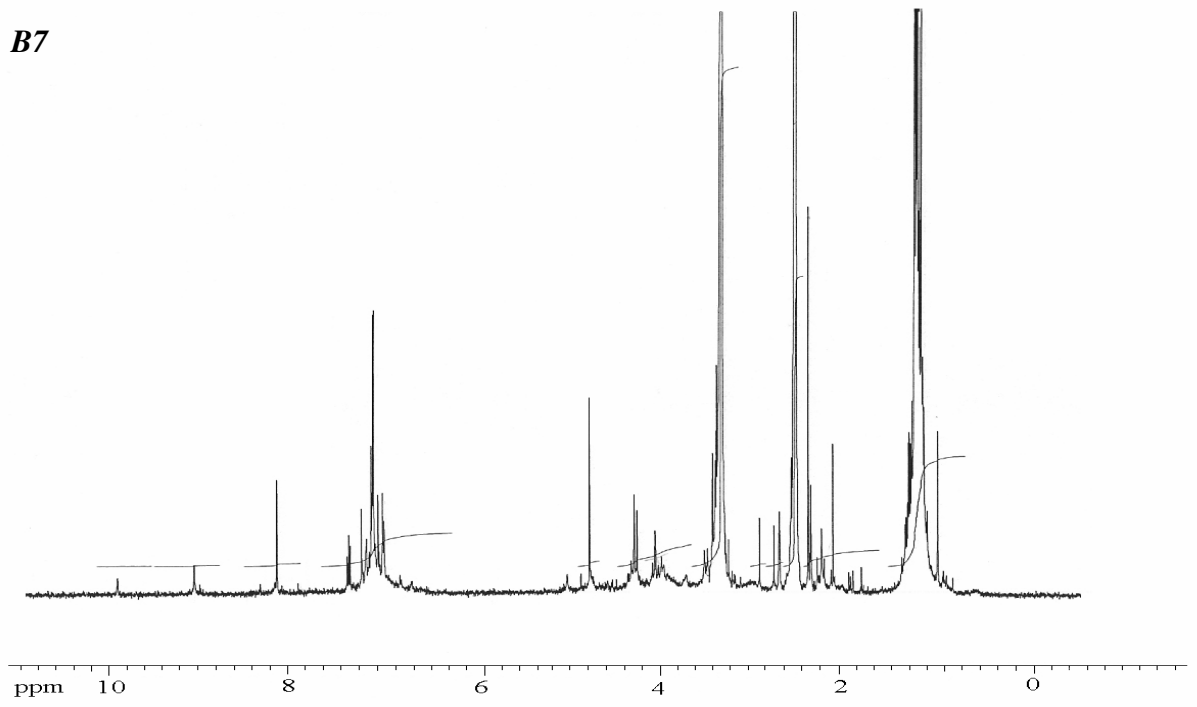
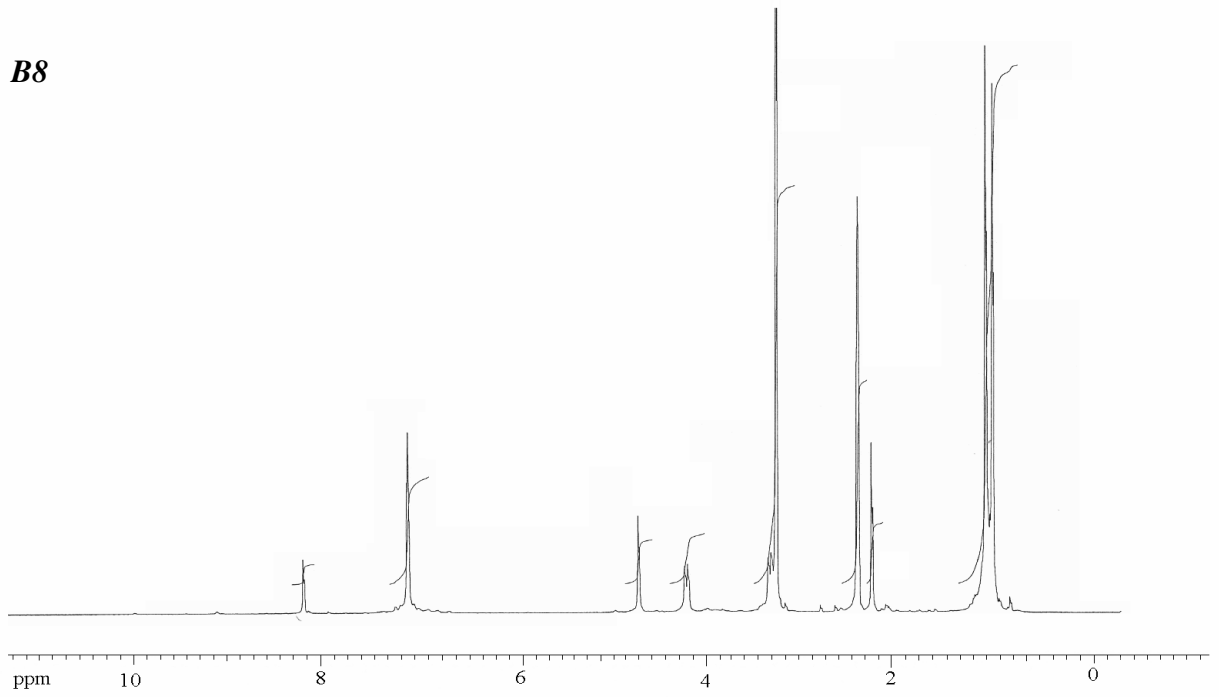
Ek2.2: A4, A5,A6 Bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



Ek2.3: A7, A8 Bileşiklerinin ^1H -NMR Spektrumları

B1***B2******B3*****Ek2.4:** *B1*, *B2*, *B3* Bileşiklerinin ¹H-NMR Spektrumları

B4**B5****B6****Ek2.5:** B4, B5, B6 Bileşiklerinin ¹H-NMR Spektrumları

B7**B8****Ek2.6:** B7, B8 Bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Arař.Gör.Özlem ÖZEN

1979 yılında Denizli`de doğdu. 1997 yılında Denizli Anafartalar Lisesi`nden mezun olduktan sonra Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü`nde lisans öğrenimime başladı. 1998-1999 öğretim yılında Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü `ne yatay geçiş yaptı. 2000-2001 öğretim yılında lisans eğitimini tamamladı. 2002-2003 öğretim yılında Pamukkale Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü `nde Yüksek Lisans eğitime başladı. Aynı dönem Pamukkale Üniversitesi Fen edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde araştırma görevliliğine başladı. Halen aynı bölümde görevine devam etmektedir.