

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BİS-KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Sevil SÖYLEYİCİ**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emin ERDEM

HAZİRAN 2011

DOKTORA TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 05170005 nolu öğrencisi Sevil SÖYLEYİCİ tarafından hazırlanan “YENİ BİS-KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Emin ERDEM (Pamukkale Üniversitesi) 

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Yaşar GÖK (Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Halil İsmet UÇAN (Selçuk Üniversitesi) 

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Yüksel ŞAHİN (Adnan Menderes Üniversitesi) 

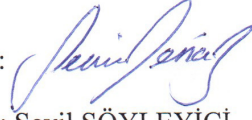
Jüri Üyesi : Doç.Dr. Rafet KILINÇARSLAN (Pamukkale Üniversitesi) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~06/07/2011~~ tarih ve ~~13/12~~ sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Sevil SÖYLEYİCİ

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, fenolik –OH bölgesinden türevlendirilmiş iki kalik[4]saren bileşiği kuyruk kuyruğa bağlanarak bis-kaliks[4]aren bileşiği elde edilmiştir. Bir kapsül özelliği gösteren bu bileşiğin divalent metal kompleksleri sentezlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanında pentaeritrol bileşiği kullanılarak aldehit grupları içeren yapı iskeleti oluşturularak, fenolik –OH bölgesinden bağlanmış tetrakis-kaliks[4]aren türevi ve bu bileşiğin metal kompleksleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

Doktora tezimin yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, çalışmamın tüm safhalarında yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Emin ERDEM 'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Bu çalışmanın gerçekleşmesi sürecinde değerli katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinde bulunan hocalarım sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK, sayın Doç. Dr. Muhammet Emin GÜNAY ve Prof. Dr. Hüseyin BAĞ'a, her konuda yardımını esirgemeyen arkadaşım Dr. Özlem ÖZEN KARAKUŞ'a ve her zaman yanımda olan eşim Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye ve her türlü desteklerinden dolayı anne ve babama çok teşekkür ederim.

Ayrıca 2008FBE020 nolu projeye verdikleri destekten dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (PAUBAP) ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Haziran 2011

Sevil SÖYLEYİCİ

Araş. Gör.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

Ö Z E T	XI
SUMMARY.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Literatür Özeti.....	2
1.3 Kaliksarenler.....	7
1.4 Kaliksarenlerin Adlandırılması.....	8
1.5 Kaliksarenlerin Sentezi.....	9
1.5.1 Kaliksarenlerin bazik ortamda sentezi.....	10
1.5.2 Asit katalizli ortamda kaliksaren sentezi	11
1.6 Kaliksarenlerin Konformasyonları.....	12
1.7 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması	13
1.7.1 Fenolik –OH’lar (alt köşe) üzerinden fonksiyonlandırma.....	14
1.7.2 <i>para</i> -Pozisyonları (üst köşe) üzerinden fonksiyonlandırma	15
1.8 Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri	16
1.9 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları.....	18
1.10 Aminoliz Reaksiyonu	21
1.11 Schiff Bazları	21
1.12 Kaliks[4]arenlerle Aminoliz ve Schiff Bazı Reaksiyonları.....	23
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	33
2.1 Materyal ve Deneysel Teknikler.....	33
2.1.1. Materyal ve Cihazlar	33
2.2. Sentez Çalışmaları.....	34
2.2.1. <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren (1) Sentezi	34
2.2.2. Kaliks[4]aren (2) Sentezi	34
2.2.3. 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3) sentezi.....	35
2.2.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-[(hidrazidokarbonilmetiloksi]kaliks[4]aren (4) sentezi	36
2.2.5. Bis-kaliks[4]aren (5).....	37
2.2.6. Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Metal Kompleksleri Sentezi	38
2.2.6.1 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Cu ²⁺ kompleksi (5a):	38
2.2.6.2 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Ni ²⁺ kompleksi (5b):.....	38
2.2.6.3 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Co ²⁺ kompleksi (5c):	39
2.2.6.4 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Zn ²⁺ kompleksi (5d):	39
2.2.7. Bis-kaliks[4]aren Bileşiği (5) ve Bakır Kompleksi (5a) Modelleme Çalışması.....	40
2.2.8. Pentaeritritiltetrabromür (6) Sentezi.....	43
2.2.9. Tetrakis[(2-formilfenoksi)metil]metan (7) Sentezi	43
2.2.10. Tetrakis-kaliks[4]aren (8) Sentezi	44

2.2.11. Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşigi Metal Kompleksleri Sentezi.....	45
2.2.11.1 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşigi Cu ²⁺ kompleksi (8a):	45
2.2.11.2 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşigi Ni ²⁺ kompleksi (8b):	46
2.2.11.3 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşigi Co ²⁺ kompleksi (8c):	46
2.2.11.4 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşigi Zn ²⁺ kompleksi (8d):	46
2.2.11.5 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşigi Cr ³⁺ kompleksi (8e):.....	47
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	64

KISALTMALAR

UV-vis	: Ultraviole–visible spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DMF	: Dimetilformamid
EtOH	: Etanol
İTK	: İnce tabaka kromatografisi
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol

TABLO LİSTESİ

Tablolar

1.1:	Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarına ait ¹ H NMR spektrumları.....	13
1.2:	Amin türevleri ile oluşan karbonil bileşiklerinin isimleri.....	22
1.3:	Bazı kondensasyon reaktiflerinin optimum pH'ları.....	23
3.1:	Sentezlenen ligand ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz değerleri.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1: Böhmer ve ark. sentezlediği bis-kalis[4]aren türevli bileşik.....	3
1.2: Mc Kerve ve Böhmer'in sentezlediği bis-kaliks[4]aren bileşiği.....	3
1.3: Neri ve ark. sentezlediği bis-kaliks[4]aren.....	4
1.4: Yılmaz ve ark. sentezlediği bis-kaliks[4]aren.....	4
1.5: Porfirin türevi bis-kaliks[4]aren.....	4
1.6: Yang ve ark. sentezlediği tris ve bis-kaliks[4]aren bileşikleri.....	5
1.7: Shinkai ve arkadaşlarının sentezlediği bis-kaliks[4]aren türevi bileşik..	5
1.8: Lhotak ve arkadaşlarının K^+/Ag^+ seçimliliğini inceledikleri bis-kaliks[4]aren türevi bileşik.....	6
1.9: Kumar ve arkadaşlarının sentezlediği bis-kaliks[4]aren türevi bileşik.	6
1.10: Tamburini ve arkadaşlarının sentezlediği imin türevi bis-kaliks[4]aren bileşiği.....	6
1.11: Vicens ve arkadaşlarının sentezlediği amid türevi bis-kaliks[4]aren bileşiği.....	7
1.12: <i>p</i> -alkilikaliks[n]arenlerin numaralandırması.....	9
1.13: Formaldehit ve <i>p</i> -substitue fenolun baz katalizli reaksiyonu.....	11
1.14: <i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]arenin konformasyonları.....	13
1.15: <i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]arenin <i>p</i> -pozisyonu ve fenolik OH bölgeleri.....	14
1.16: <i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]arenin fonksiyonlandırılması.....	15
1.17: <i>p</i> -alkilikaliks[4]aren' in kompleks oluşturma mekanizması.....	18
1.18: Potasyum seçimli bis-kaliks[4]aren.....	19
1.19: Civa bağlı kaliks[6]aren türevi ve malonik asit türevi.....	20
1.20: Naoko'nun sentezlediği metilkaliksaren türevi.....	20
1.21: Kolon dolgu maddesi kaliks[4]aren ve resorsinaren türevleri.....	20
1.22: Aminoliz reaksiyonu.....	21
1.23: Schiff Bazlarının oluşum mekanizması.....	22

1.24:	Karbonil kondensasyonunda reaksiyon hızı-pH değişimi.....	23
1.25:	Propranolol amit türevi <i>p-ally</i> kaliks[4]aren.....	24
1.26:	Diamit türevi kaliksaren ve muhtemel kromat etkileşimi.....	25
1.27:	Erdemir ve arkadaşlarının sentezlediği triamid türevi kaliks[4]aren.....	25
1.28:	Tabakçı ve arkadaşlarının sentezlediği izoniyazid türevi kaliksarenler...	26
1.29:	Podyachev ve ark. sentezlediği asetil hidrazit türevleri.....	27
1.30:	Podyachev ve ark. sentezlediği asetil hidrazit türevleri ve metal ekstraksiyon değerleri.....	28
1.31:	Quinlan ve ark. sentezlediği bileşik.....	28
1.32:	Kuhneri ve ark. sentezlediği Schiff Bazı kaliks[4]aren.....	29
1.33:	Kumar ve arkadaşlarının gümüş sensör özelliği gösteren Bis-kaliksaren bileşiği.....	30
1.34:	Kim ve arkadaşlarının sentezlediği imin türevi bis-kaliksarenler.....	30
1.35:	Yang ve arkadaşlarının sentezlediği imin türevi Bis-Kaliksarenler.....	31
1.36:	Debdeep ve arkadaşlarının sentezlediği bileşik ve önerilen kompleks yapıları.....	32
2.1:	<i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren (1).....	34
2.2:	Kaliks[4]aren (2).....	35
2.3:	25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3).....	36
2.4:	25,27-Dihidroksi-26,28-[Hidrazidokarbonilmetiloksi]kaliks[4]aren (4)	37
2.5:	Bis-Kaliks[4]aren (5).....	38
2.6:	Bis-Kaliks[4]aren metal kompleksi (5a-d).....	40
2.7:	Bis-kaliks[4]aren (5) bileşiği modelleme çalışması.....	41
2.8:	Bis-kaliks[4]aren bakır kompleksi (5a) modelleme çalışması.....	42
2.9:	Pentaeritritiltetrabromür (6).....	43
2.10:	Tetrakis[(2-formilfenoksi)metil]metan (7)	44
2.11:	Tetrakis-kaliks[4]aren.(8).....	45
2.12:	Tetrakis-kaliks[4]aren metal kompleksi (8a-e).....	47
3.1:	<i>p-tert</i> -Bütil kaliks[4]aren (1) ve kaliks[4]aren (2) sentezi.....	48
3.2:	Diester kaliks[4]aren (3) sentezi.....	49
3.3:	Diasetilhidrazit türevi kaliks[4]aren (4) sentezi.....	49
3.4:	Bis-kaliks[4]aren (5) sentezi.....	50
3.5:	Bis-kaliks[4]aren bakır ve nikel komplekslerinin Jobgrafikleri	52
3.6:	Pentaeritritiltetrabromür bileşiğinin (6) sentezi.....	53
3.7:	Aldehit türevi eritritol (7) bileşiğinin sentezi.....	53
3.8:	Tetrakis-kaliks[4]aren (8) sentezi.....	54

Ö Z E T

YENİ BİS-KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Supramoleküllerin bir türü olan kaliksarenler, kation, anyon ve organik moleküller için uygun birer reseptör olarak sentezlenebilen ve uygun şekilde dizayn edilebilen önemli bir bileşik sınıfıdır. Birden fazla kaliksareni bir araya getirerek çoklu kavite bölgeleri içeren ev sahibi moleküllere önemli bir örnek bis-kaliksaren türevleridir. Bağlandıkları bölgeye göre bis kaliksarenler üç farklı şekilde oluşturulabilir. Son 10 yılda anyonik ve kationik misafir bileşikler için yeni ev sahibi moleküllerin dizaynı ve sentezi koordinasyon kimyasında oldukça önemli yer tutmaktadır..

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde N,N-asetilhidrazit köprülü bis-kaliks[4]aren (**5**) ve hidrazit grupları içeren Schiff Bazı türevi tetrakis-kaliks[4]aren (**8**), ikinci bölümde elde edilen ligandların N_2O_2 üzerinden koordinasyonu ile metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, FT-IR, 1H ve ^{13}C -NMR, MALDI-TOF-MS), DTA-TG ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatıldı. Bis-kaliks[4]aren (**5**) ve bakır kompleksi (**5a**) bileşikler için Gaussian programı kullanılarak kuantum mekaniksel hesaplamalarla en kararlı yapı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Bis-Kaliks[4]aren, Hidrazit, Schiff Bazı, Metal Kompleksi

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL BIS-CALIX[4]ARENE COMPOUNDS AND METAL COMPLEXES

Calixarenes are an important class of supramolecular molecules which have been constructed in the design and synthesis of artificial receptors for cations, anions and neutral organic molecules. Host molecules which have multicavity can be synthesized by bringing together multiple calixarene regions. One of these is to create a derivative of bis-calixarenes. Bis-calixarenes can connect with three different ways depending on the region can be created. In the last decade design and synthesis of new hosts for anionic and cationic guests is a new and well documented field of coordination chemistry.

This study consists of two parts. In the first part N,N-acetylhydrazide linked bis-calix[4]arene (**5**) and Schiff Base derivative tetrakis-calix[4]arene (**8**) were synthesized. In the second part complexes of the ligands were synthesized. The structures of ligands and their N_2O_2 coordinated metal complexes have been synthesized and characterized by UV-vis, FT-IR, 1H and ^{13}C -NMR, MALDI-TOF-MS spectroscopic methods as well as DTA-TG and elemental analysis techniques. Most stable forms of the **5** and **5a** was determined with Quantum Mechanical Calculations by Gaussian program.

Key Words: Bis-calix[4]arene, Hydrazide, Schiff Base, Metal Complexes

1. GİRİŞ

Supramoleküler kimyada birinci ve ikinci kuşak olarak anılan kravn eterler ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak bileşikler olarak tanımlanan kaliksarenler, glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan kravn eterlere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan metasiklofan sınıfına ait bileşiklerdir. Kaliksarenler sensör, iyon taşıyıcı ve enzim model olarak kullanım gibi daha bir çok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu hızlı gelişme *p-tert*-bütilkaliksarenin kolaylıkla büyük miktarlarda sentezlenebilirliği ile açıklanabilir. *p-tert*-bütilfenol ve formaldehitin reaksiyon şartlarına bağlı olarak dört, altı ve sekiz fenol biriminin metilen köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla tek basamaklı ve yüksek verimli kondenzasyon reaksiyonu sonucunda, makrosiklik yapı oluşmaktadır (Gutsche, 1998). Sentez kolaylıklarının yanı sıra kaviteye sahip olmaları ve anyon, katyon ve nötral molekülleri tutabilecek şekilde türevlendirilebilmeleri de bu bileşiklere olan ilgiyi git gide arttırmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Çağımız teknolojilerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan ağır metal atıkları çevremiz ve insan sağlığı için git gide artan bir tehlike oluşturmaktadır. Bu zararlı etkinin giderilmesi için bir çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de bu ağır metal iyonlarına duyarlı, onları seçimli olarak buldukları ortamdan ayırmaya yarayan bileşiklerin sentezlenebilmesidir. Toksik metallerin dışında kullanıma kazandırılması gereken metaller de söz konusudur. Bu metallerin de elde edilmesi önemlidir. Alkali ve toprak alkali metallerin seçimliliği üzerine yapılan çalışmalara oranla geçiş metalleri ile yapılan çalışmalar daha sınırlı kalmaktadır.

Bu çalışmada da seçimlilik özelliği arttırılmış bis-kaliksaren türevi bileşikler sentezlenerek bu bileşiklerin ağır metal kirliliğinin giderilmesinde uygulama alanı bulması sağlanarak çevresel anlamda fayda sağlanılmaya çalışılmıştır.

Birinci aşamada çıkış maddesi olan kaliks[4]aren ve onun diester türevi sentezlendi ve hidrazin hidrat ile reaksiyona sokularak asetil hidrazid türevli kaliks[4]aren elde

edildi. Bu iki çıkış maddesi kaliks[4]aren türevi kullanılarak bis-kaliks[4]aren sentezlendi. Diğer hedef bileşiğinin sentezi için pentaeritrol türevlendirildi ve dihidrazid türevi kaliks[4]aren ile kondenzasyon reaksiyonu uygulanarak dört kaliks[4]aren grubu ihtiva eden makrosiklik yapı sentezlendi. Bu şekilde elde edilen bileşik birden fazla kaviteye sahip olduğundan ve uygun donör atomlara sahip gruplarla fonksiyonlandırıldığında ekstra koordinasyon bölgeleri oluşturulmuştur. Böylece birden fazla metal iyonu tutma özelliği kazandırılmıştır. Çalışmanın son aşamasında; elde edilen ligandların Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen her bir ligand ve kompleks bileşiğin yapısı spektral yöntemler (UV-vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MALDI-TOF-MS), Magnetik süsseptibilite, DTA-TG, Job metodu ve element analiz teknikleriyle karakterize edildi.

1.2 Literatür Özeti

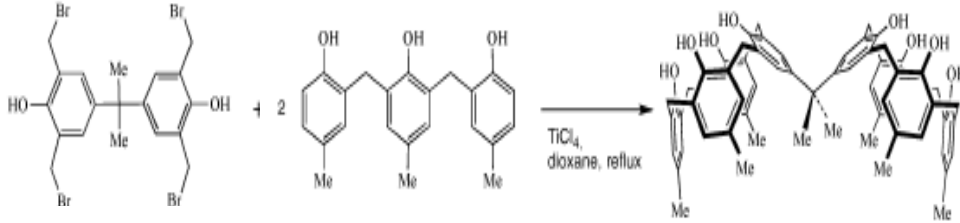
Kaliks[n]arenler, makrosiklik oligomerler olup, p-süstitüe fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan sentezlenir (Gutsche, 1989). Halkalı yapıda olmaları, kolaylıkla fonksiyonlandırılabilmeleri ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmeleri sebebiyle katyon, anyon ve aynı zamanda nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdırlar (Böhmer, 1995). Kaliks[n]arenler uygun şekilde modifiye edildiklerinde, metal iyon kompleksleri için uygun platformlar oluşturmaktadır. Modifiye edilmelerinde yararlanılan belli başlı iki bölge bulunmaktadır. Bu bileşikler fenolik -OH grupları (eter ve esterlerin oluşturulabildiği) ve p-pozisyonu (elektrofilik süstitüsyon, ipso süstitüsyon) üzerinden fonksiyonlandırılabilirler. Bu bölgelerin birbirinden bağımsız olarak modifiye edilmesi, siklodekstrinlere oranla kaliksarenler için büyük avantaj sağlamakta ve kaliksaren türevlerinin çok çeşitli olarak hazırlanabilmesine imkan sağlamaktadır (Asfari, 2001).

Kaliksaren türevlerinin sensör (yüksek seçimli ekstraktant), enzim modeli, seçimli katalizör platformu, nano boyutlu materyallerde yapı taşı ve ayırma biliminde gelişmiş özelliğe sahip bileşikler olarak kayda değer birçok uygulamaları bulunmaktadır. Son on yılda anyonik ve katyonik misafir bileşik ve iyonlar için eş

zamanlı olarak kompleksleşebilecekleri yeni ditopic reseptörlerin dizaynı ve sentezi koordinasyon kimyasında oldukça aktif yeni bir alanı oluşturmaktadır.

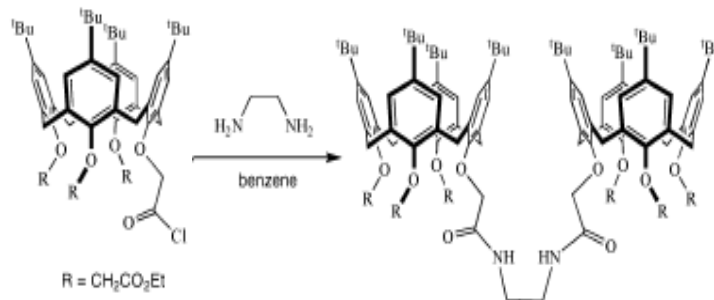
Monokaliksaren türevi bileşikler üzerine çok sayıda çalışma varken çoklu kaliksaren gruplarının bulunduğu çalışmalar özellikle son yıllarda gelişme göstermektedir. Bu tip bileşiklerin, yapılarında birden fazla kaviteye sahip grup bulundurması, nano boyutta yeni organize bileşiklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Kaliks[4]arenin sentezinden yalnızca on yıl sonrasında 1989’da Böhmer ve ark. ilk olarak iki kaliks[4]areni üst köşelerinden bağlayarak ikili kaliksaren türevini sentezlemişlerdir. Tetrabromometil difenol ile iki ekivalent lineer trimer, dioksan içerisinde $TiCl_4$ varlığında geri soğutucu altında kaynatılarak %13 verimle ikili kaliks[4]aren bileşiği elde etmişlerdir (Şekil 1.1) (Böhmer, 1989).



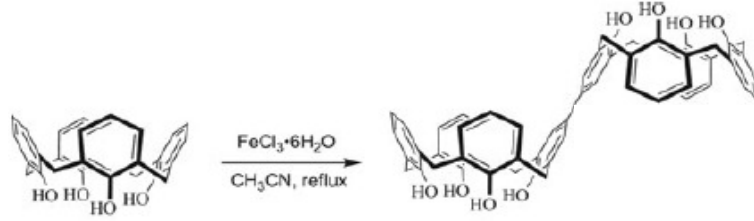
Şekil 1.1: Böhmer ve ark. sentezlediği bis-kaliks[4]aren türevli bileşik.

Mc Kerve ve Böhmer, daha sonra asit klorür türevi kaliks[4]arenin 1,2-diaminoetan ile reaksiyona sokulması ile amido türevi farklı bir kaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 1.2) (Mc Kerve, 1985).



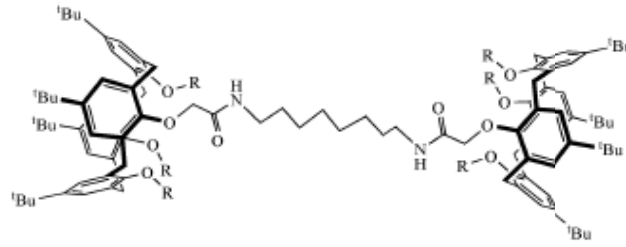
Şekil 1.2: Mc Kerve ve Böhmer’in sentezlediği bis-kaliks[4]aren bileşiği.

1998 yılında Neri ve ark. herhangi bir köprü grubu içermeyen bis-kaliks[4]areni; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve kaliks[4]arenin asetonitril ile kaynatılmasıyla %10 verimle elde etmişlerdir (Şekil 1.3) (Neri, 1998). Ayrıca katı fazda bileşiğin iki kavitesinin birbirine zıt konumda koni konformasyonunda olduğu ve örgü yapısı içinde organik çözücülerini tuttuğu belirlenmiştir.



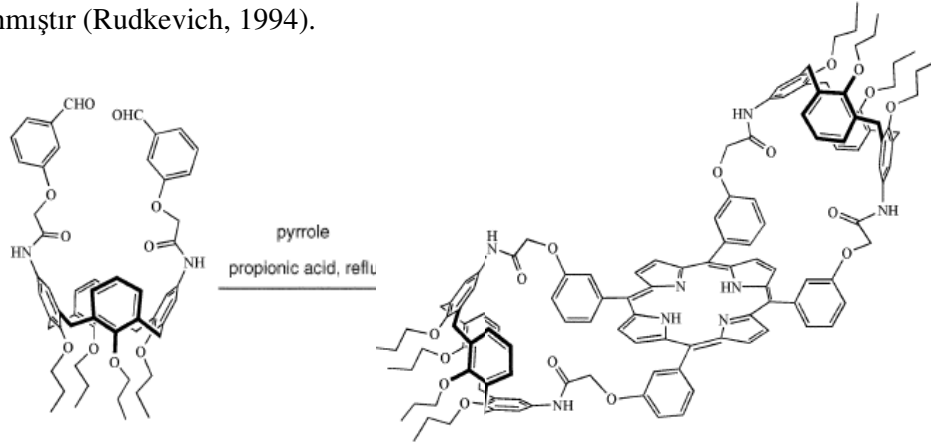
Şekil 1.3: Neri ve ark. sentezlediği bis-kaliks[4]aren.

Yılmaz ve ark. amido türevi kaliks[4]aren bileşiğini (Şekil 1.4) sentezlemişler ve bu bileşikle bazı alkali ve geçiş metal (Ag^+ , Hg^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) pikratları ile ekstraksiyon çalışması yapmışlar ve bileşiğin ester türevinin geçiş metallere olan afinitesinin alkali metallere oranla daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir (Yılmaz, 2006).



Şekil 1.4: Yılmaz ve ark. sentezlediği bis-kaliks[4]aren.

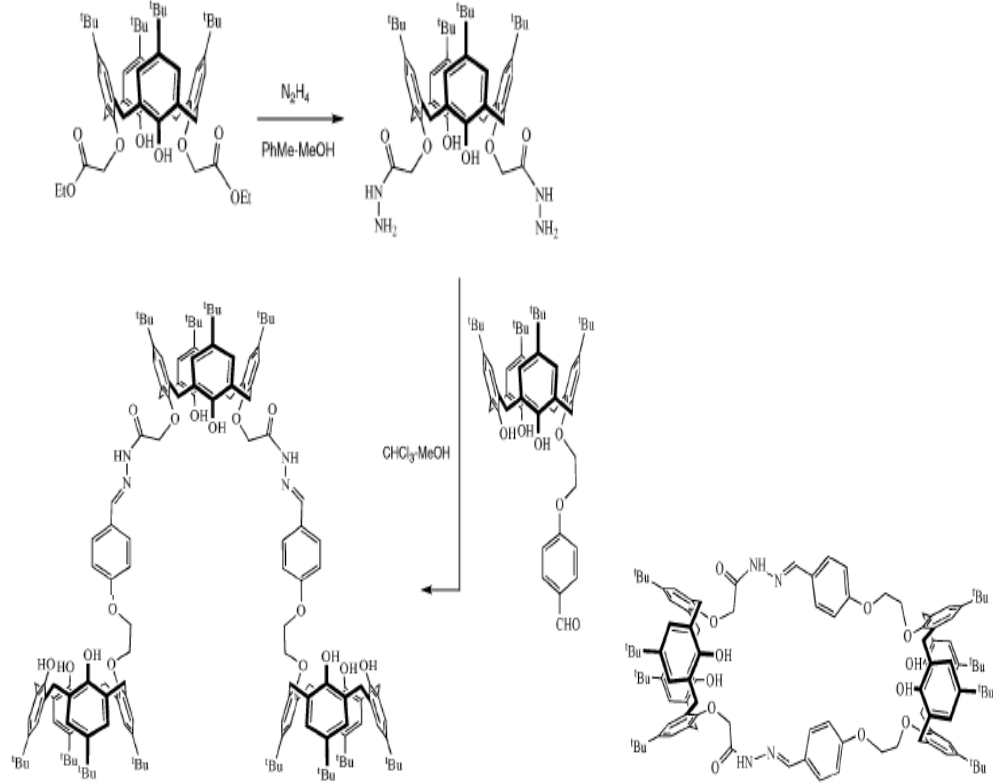
Başka bir çalışmada; Rudkevich ve Verboom, aldehit türevi kaliks[4]aren bileşiğini kullanarak porfirin sentezi yapmışlardır. Şekil 1.5’de gösterilen porfirin türevi bis-kaliks[4]aren düşük verimle de olsa sentezlenmiş ve bu bileşiğin çinko kompleksi hazırlanmıştır (Rudkevich, 1994).



Şekil 1.5: Porphirin türevi bis-kaliks[4]aren.

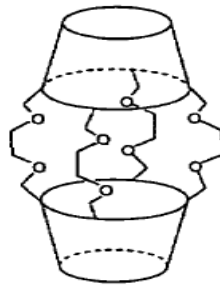
Yang ve ark. hidrazid türevi kaliks[4]areni kullanarak Schiff Bazı türevi tris ve bis-kaliks[4]aren bileşiklerini sentezlemişlerdir. Şekil 1.6’da görülen bu bileşiklerin alkali metaller ve Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , and Hg^{2+} ile ekstraksiyon çalışması yapılmış ve kompleksleşme yeteneklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Tris-kaliks[4]aren bileşiğinin sert geçiş metallere karşı yüksek afinite gösterdiği ancak esnek yapısı

nedeniyle herhangi bir seçimlilik göstermediğini görmüşlerdir. Daha rigid yapılı bis-kaliks[4]arenin ise Ag^+ iyonuna karşı yüksek seçimlilik gösterdiği belirlenmiştir (Yang, 2006).



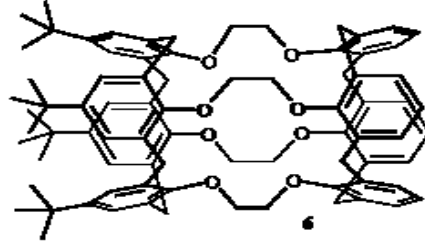
Şekil 1.6: Yang ve ark. sentezlediği tris ve bis-kaliks[4]aren bileşikleri.

Shinkai ve Araki Şekil 1.7’de gösterilen, glikol köprüleriyle kafa kafaya bağlı kafes şeklindeki ilk bis kaliksaren türevini sentezlemişler, sonrasında bu tip bileşiklere olan ilgi oldukça artmıştır. Ancak Shinkai ve arkadaşları sentezledikleri bu kafes şeklindeki molekülün metal tutması ile ilgili ilk aşamada herhangi bir çalışma yapmamışlardır (Araki, 1993).



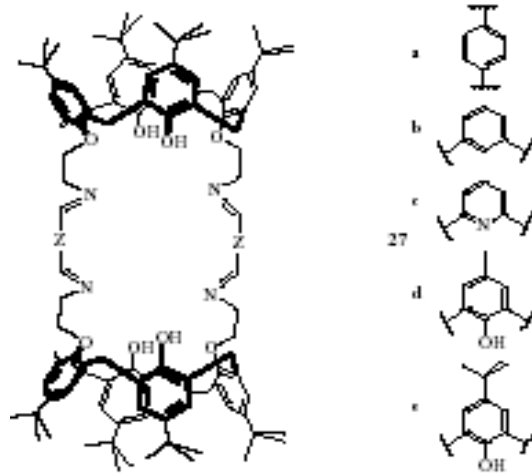
Şekil 1.7: Shinkai ve arkadaşlarının sentezlediği bis-kaliks[4]aren türevi bileşik.

Lhotak ve Budka; Shinkai ve grubunun sentezlemiş olduğu yukarıdaki bileşiğin benzerini kuyruk kuyruğa sentezlemişler ve bu bileşiğin reseptör olarak sert/yumuşak metallere olan seçimliliğini K^+/Ag^+ iyonları kullanarak incelemişlerdir (Budka, 2002).



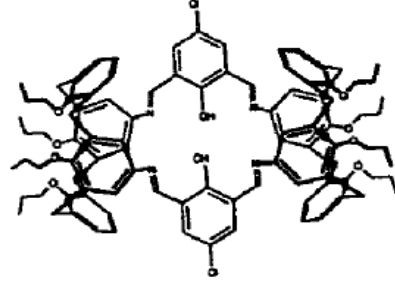
Şekil 1.8: Lhotak ve arkadaşlarının K^+/Ag^+ seçimliliğini inceledikleri bis-kaliks[4]aren türevi bileşik.

Kumar ve arkadaşları Şekil 1.9’da görülen bileşiğin Ag^+ iyonuna olan seçimliliğinin Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarına oranla daha fazla olduğunu gözlemişlerdir (Kumar, 2001).



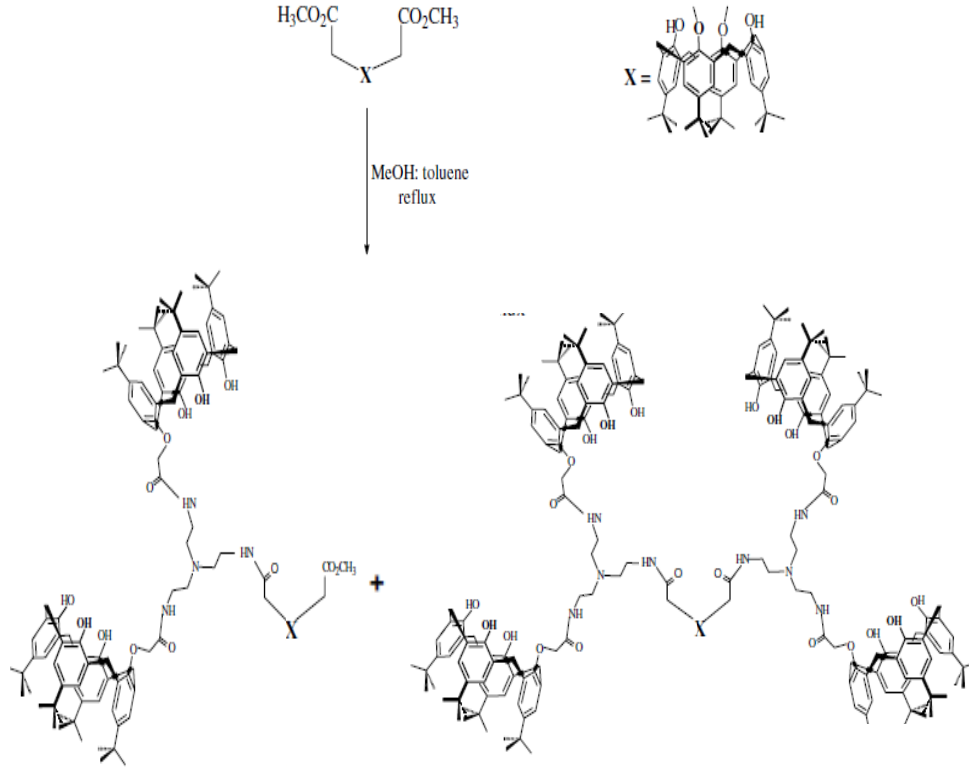
Şekil 1.9: Kumar ve arkadaşlarının sentezlediği bis-kaliks[4]aren türevi bileşik.

Tamburini ve arkadaşları 2,6-diformil-4-klorofenol ve 2,3-dihidroksi benzaldehit ile 5,17-diamino-25,26,27,28-tetrapropoksi kaliks[4]arenin kondenzasyonu ile yeni siklik ve asiklik Schiff Bazı ligandları ve bu ligandların d ve f bloku metal iyonları içeren komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.10) (Tamburini, 1997).



Şekil 1.10: Tamburini ve arkadaşlarının sentezlediği imin türevi bis-kaliks[4]aren bileşiği.

Vicens ve arkadaşları dallanmış, birden fazla kaliks[4]aren grubu içeren amit türevi Şekil 1.11’de gösterilen bileşiği sentezlemişlerdir (Vicens, 2003).



Şekil 1.11: Vicens ve arkadaşlarının sentezlediği amid türevi bis-kaliks[4]aren bileşiği.

1.3 Kaliksarenler

Supramoleküler kimyayı, en basit anlamda, birtakım kovalent olmayan (nonkovalent) bağlanma ve kompleksleşme olayı olarak düşünürsek, bağlanmayı neyin sağladığını belirtmemiz gerekir. Bu bağlamda genellikle bir molekülün ev sahibi (host) başka bir molekülün konuk (guest) olarak davranarak bir “host-guest”

kompleksi ya da “supramolekül” oluşturmak üzere bağlandığını düşünürüz. Genellikle ev sahibi türü, ortasında büyük boşluk bulunduran bir moleküldür. Misafir türü ise monoatomik bir katyon, basit bir inorganik anyon ya da bir hormon, feromon ya da norotransmitter gibi daha karmaşık bir molekül olabilir (Durmaz 2007).

Glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan krovn eterlere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan kaliksarenler, bu bileşiklerin sahip olduğu özelliklerin yanında artı özelliklere sahiptirler büyük miktarlarda sentezlenebilir ve çok kolay fonksiyonlandırılabilirler. Sabit halka yapıları nedeniyle de metal iyonlarını ve nötral molekülleri seçici olarak tutma özeliğine sahiptirler. Bu yüzden sentez ve uygulama alanları büyük önem kazanmaktadır.

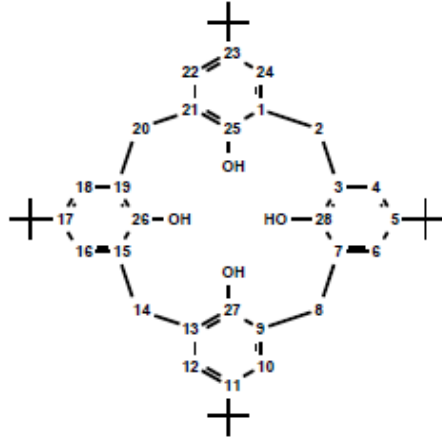
Kaliks[n]arenler; ilk olarak 1905’te Nobel ödülü alan Johann Fiedrich Wilhelm Adolph von Baeyer tarafından 1872 yılında sentezlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır (Gutsche, 1989). 20. yüzyılda Leo Hendrick Baekeland, fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak katı, esnek bir reçine elde etmiş ve “Bakalit” adı altında ticari başarı sağlamıştır (Baekeland, 1908). Bu gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Zinke ve Ziegler *p*-substitüe fenoller ile formaldehiti reaksiyona sokarak elde ettikleri bu ürünün siklik tetramer olduğunu iddia etmişlerdir. 1980’lerde Gutsche ve grubu halkalı yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 fenol birimden oluşan kaliks[n]arenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır (Gutsche, 1990). Bu bileşiklerden tetramer, heksamer ve oktamer yüksek verimle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük verimle elde edilmiştir. Günümüze kadar farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliks[n]arenler sentezlenmiştir (Mc Mahon, 2002).

1.4 Kaliksarenlerin Adlandırılması

Kaliksarenlerin, IUPAC tarafından da kabul edilen pratik ve kısa adlandırılması; bu bileşiklerin yapısı tam olarak aydınlanmış ve ilk sentezini gerçekleştiren Gutsche (1978) tarafından yapılmıştır. Gutsche bu makrosiklik bileşikleri “*Calix Creator*” olarak bilinen yunan vazosuna benzettiği için “*Calix[n]arenes*” olarak adlandırmıştır. Burada “calix” kelimesi yunanca vazo anlamında olan “*chalice*” kelimesinden

gelmektedir. “*arene*” ise aromatik halkayı ifade etmektedir. “n” harfi ise yapıdaki aromatik halka sayısını ifade etmektedir.

Kaliksarenlerin türevlendirilmesiyle birlikte adlandırmayı IUPAC’a göre sistematik hale getirmek için numaralandırma sistemi uygulanmıştır. Şekil. 1.12’de görülen, pratik adı *p-tert butil-kaliks[4]aren* olan bileşik IUPAC’a göre “5,11,17,23-tetraalkil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren” olarak adlandırılır. Ayrıca bu bileşik daha kısa bir ifadeyle “*p-alkilkaliks[4]aren*” şeklinde de adlandırılabilir.



Şekil 1.12: *p*-alkilkaliks[n]arenlerin numaralandırması.

1.5 Kaliksarenlerin Sentezi

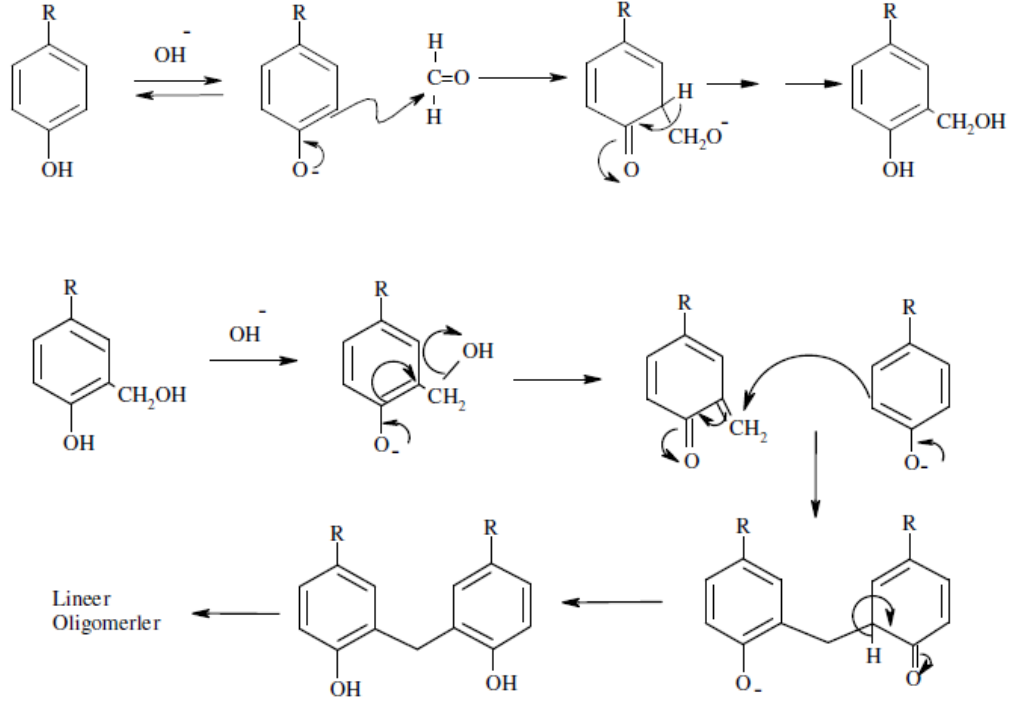
Kaliksarenlerin sentezi için kullanılan reaksiyon şartları üzerinde yapılan ve uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda fenol-formaldehit kondenzasyonunda fenol yerine *p*-süstitüe fenollerin kullanılması gerektiği, aksi taktirde hem orto hem de para konumundan bağlanmalar gerçekleşeceğinden çapraz bağlı polimerler elde edilebileceği ispatlanmıştır. Bu konuda çalışmalarını yoğunlaştıran Gutsche ve çalışma grubu özellikle halkalı tetramer, hegzamer ve oktamer şeklindeki kaliks[4]aren ve türevlerinin sentezi üzerinde durmuşlardır. Bu tür kaliksarenler hem kolay hem de yüksek verimlerle sentezlenebilmekte ve özellikle *p-tert*-butilfenol kullanıldığında en iyi sonuç elde edilmektedir (Gutsche 1981, 1990).

1.5.1 Kaliksarenlerin bazik ortamda sentezi

Kaliksarenlerin bazik ortamdaki sentezleri üzerine yapılan araştırmalar sonucu *p-t*-butilkaliks[4]arenin sentezinde maksimum verim elde etmek için gerekli olan baz miktarının yaklaşık 0.03-0.04 eşdeğer oranda olması gerektiği bulunmuştur. Bu değerin altında baz kullanıldığında verim azalırken, baz miktarı artırıldığında halkalı tetramerin miktarının azalarak sifıra kadar düştüğü gözlenmiştir. Eğer baz miktarı daha da fazla (stokiyometrik oranda) alınacak olursa halkalı hegzamer oluşacaktır. Halkalı oktamer için ise katalitik miktarda baz kullanımı gereklidir (Gutsche 1981, Dhawan, 1987).

Ayrıca kullanılan baz miktarı kadar türü de kaliksarenlerin sentezi için oldukça önemlidir. Kaliksarenlerin oluşum mekanizmaları incelendiğinde, oksijen atomları arasındaki uzunluklara uygun olarak kullanılan alkali metal bazının, atom çapının ne kadar etkili olduğu daha net bir biçimde anlaşılmıştır. Bu yüzden halkalı tetramer, hegzamer ve oktamerin sentezi için farklı alkali metal hidroksitleri kullanılmaktadır. Kaliksarenlerin bazik ortamdaki sentezlerinin ilk basamağında fenoksit iyonu oluşur ve bu nükleofil formaldehitin karbonil karbonuna saldırarak hidroksimetil fenol oluşturmasıyla devam eder. Uygun şartlar altında reaksiyon bu basamakta durdurulabilir ve hidroksimetil fenoller izole edilip karakterize edilebilir (Gutsche 1989).

Hidroksimetilfenolun başlangıç fenolu ile muteakip kondenzasyonu sonucunda lineer dimerler, trimerler, tetramerler oluşur ve bu prosesler nispeten ılıman şartlar altında gerçekleşir. Lineer dimer, trimer ve tetramerlerin oluşumu hidroksimetilfenollerin su kaybetmesiyle oluşan *o*-kinonmetit ve fenolat anyonları ara ürünleri arasındaki Michael Katılması tipi reaksiyonu sonucu gerçekleşir. Oluşan dimerik yapı, reaksiyonun devam etmesi sonucunda önce trimerik ardından da tetramerik yapıya dönüşür.



Şekil 1.13: Formaldehit ve *p*-substitue fenolun baz katalizli reaksiyonu.

Elde edilen karışımın HPLC analizi sonucunda 36 dan fazla asiklik bileşenin varlığı belirlenmiş, ancak hiç siklik bileşen tespit edilememiştir (Gutsche 1989). Bu karışımdan siklik oligomerlerin nasıl oluştuğu ise hala belirsizliğini korumakta; fakat hidrojen bağının bu süreçte önemli bir rol oynadığı yönünde kanıtlar bulunmaktadır. Kaliksarenlerin çok güçlü molekül içi hidrojen bağlarına sahip olduğu IR spektrumlarında yaklaşık 3200 cm^{-1} de görülen OH gerilme bantları ile belirlenmiştir. X-ışını kristalografi çalışmaları *p-tert*-butilkaliks[4]aren'in katı halde koni konformasyonunda bulunduğunu göstermektedir ve bu durumda dört tane OH grubu birbirine çok yakın konumda bulunmaktadır.

1.5.2 Asit katalizli ortamda kaliksaren sentezi

p-alkilfenol ile formaldehitin reaksiyonunun asidik şartlar altında gerçekleştirilmesi halinde çok yüksek verimlerle lineer oligomerler oluşmasına rağmen, çok düşük verimlerle halkalı oligomer elde edilmiştir. Bununla birlikte *p-t*-butilfenol ile s-trioxane, *p*-toluen sulfonik asit varlığında kloroformda oldukça yüksek verimli kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Gutsche 1990). Bazik ortamdaki reaksiyon şartlarının tersine, asit katalizörlü ortamda yüksek verimlerle saf bir halkalı oligomer

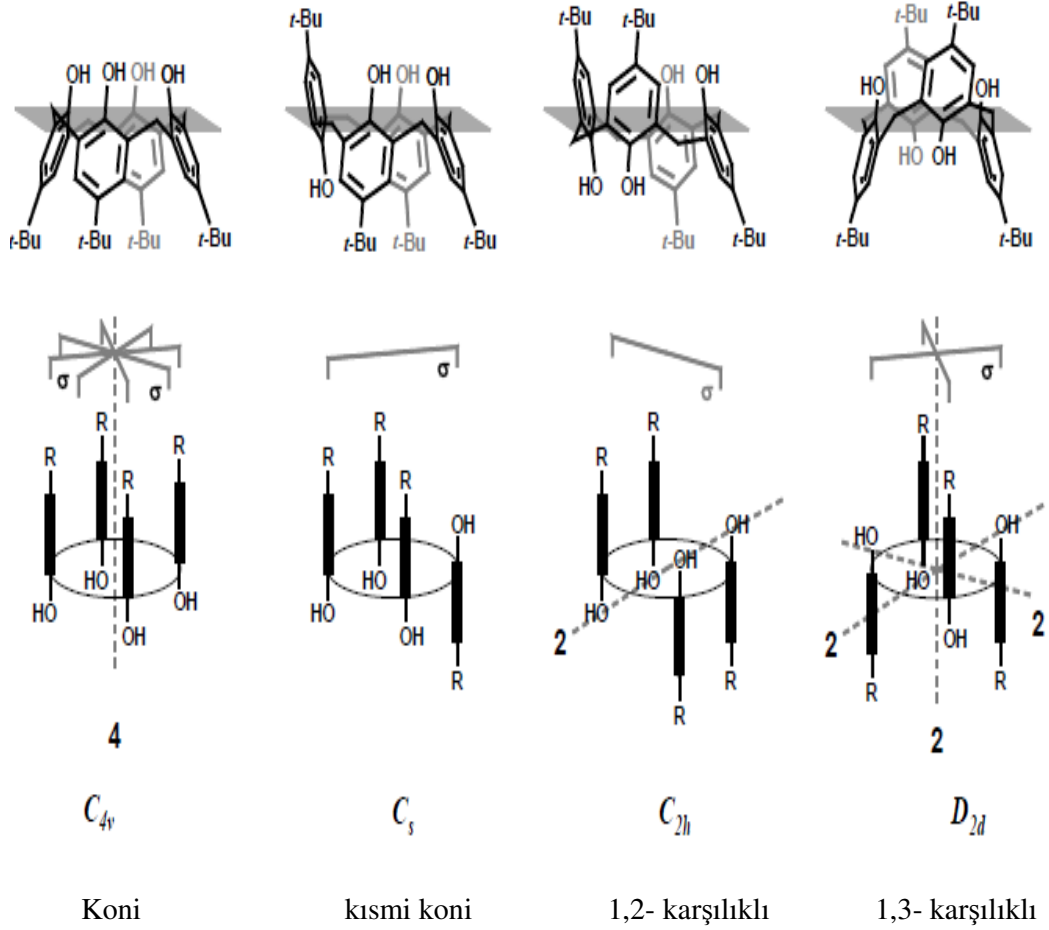
elde edilememiştir. Bunun yerine halkalı tetramer ve daha çok aromatik halkaya sahip (7, n>8) kaliksarenler, bazik ortamda daha büyük verimle elde edilebilmektedir. Her ne kadar *p*-alkilfenoller formaldehit ile oldukça kolay biçimde asit katalizli kondenzasyona uğrasa da bu reaksiyon sonucunda kaliksarenlerin oluştuğuna dair herhangi bir kanıt yoktur.

1.6 Kaliksarenlerin Konformasyonları

Kaliksarenlerde fenolik halkaların; çözücü, kullanılan baz ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak yönlendiğiyle konformasyon değişikliği meydana gelmektedir. Bu bileşiklerde aromatik halka, fenolik hidroksil, *p*-alkil ve köprü metilen grupları bulunmaktadır. ¹H NMR spektroskopisi ile bu gruplara ait (özellikle metilen grupları) protonların sinyallerinden kaliksarenlerin konformasyonları tespit edilebilmektedir. Kaliks[4]arenlerin “koni”, “kısmi koni”, 1,2- karşılıklı” ve “1,3- karşılıklı” olmak üzere dört farklı spesifik stereoisomeri bulunmaktadır.

Genellikle sübtitüe olmamış kaliks[4]arenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde konformasyonel olarak hareketlidir. Ancak bu bileşik kristal yapıda incelendiği zaman koni konformasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Burada konformasyonel hareketliliğin azaltılması için ya fenolik oksijenlerden ve *p*-pozisyonundan büyük hacimli gruplar bağlamak, yada her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak gerekir. Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızını sübtitüentlerin yanı sıra, kullanılan çözücüler de önemli ölçüde etkilemektedir. Toluen, brombenzen, karbon disülfür, karbontetraklorür gibi çözücüler kaliksarenlerle kompleks oluşturduğu için konformasyon dönüşüm hızını azaltır. Aseton, asetonitril, piridin gibi polar çözücüler ise molekül içi hidrojen bağlarını bozarak konformasyon dönüşüm hızını artırır (Gutsche, 1985).

Konformasyonel dönüşüm sıcaklığa da bağlıdır. Örneğin *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin koni konformasyonunda metilen protonları yaklaşık 10°C’de bir çift dublet verirken, 60°C’de keskin bir singlet verir (Gutsche, 1985). Ayrıca kullanılan bazın cinsi konformasyonda etkilidir. Eğer baz olarak NaOH veya Na₂CO₃ kullanılırsa koni, Cs₂CO₃ kullanılırsa 1,3- karşılıklı konformasyonda kaliks[4]aren elde edilir. Şekil 1.14’de *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin konformasyonları, Tablo 1.1’de de bu konformasyonlara ait ¹H-NMR spektrumları görülmektedir.



Şekil 1.14: *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin konformasyonları.

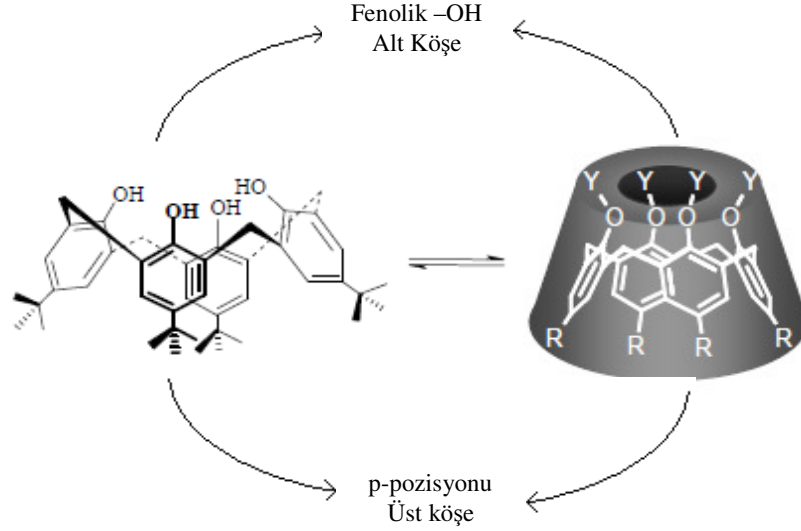
Tablo 1.1: Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarına ait ^1H NMR spektrumları

Konformasyon	Ar- <u>CH₂</u> -Ar protonuna ait sinyaller
Koni	Bir çift dublet
Kısmi Koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet
1,2- Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3- Karşılıklı	Bir singlet

1.7 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Başlangıç maddesi olan *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerin çözünürlükleri düşük olduğundan, istenilen amaca göre kullanım alanları sınırlanmaktadır. Bu amaçla kaliksarenlerin upper rim (fenil halkasının para köşesinden) veya lower rim (fenolik oksijen) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi gerekmektedir

(Şekil 1.15). Kaliksarenlerin modifikasyonu ile kaliksaren çatısına farklı fonksiyonel grupların bağlanarak yeni ev sahibi moleküller oluşturulmasının yanı sıra, konformasyonlarının kontrolü de sağlanmış olur. Bu şekilde konformasyonel dönüşüm engellenmiş olur.



Şekil 1.15: *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin *p*-pozisyonu ve fenolik OH bölgeleri.

1.7.1 Fenolik –OH’lar (alt köşe) üzerinden fonksiyonlandırma

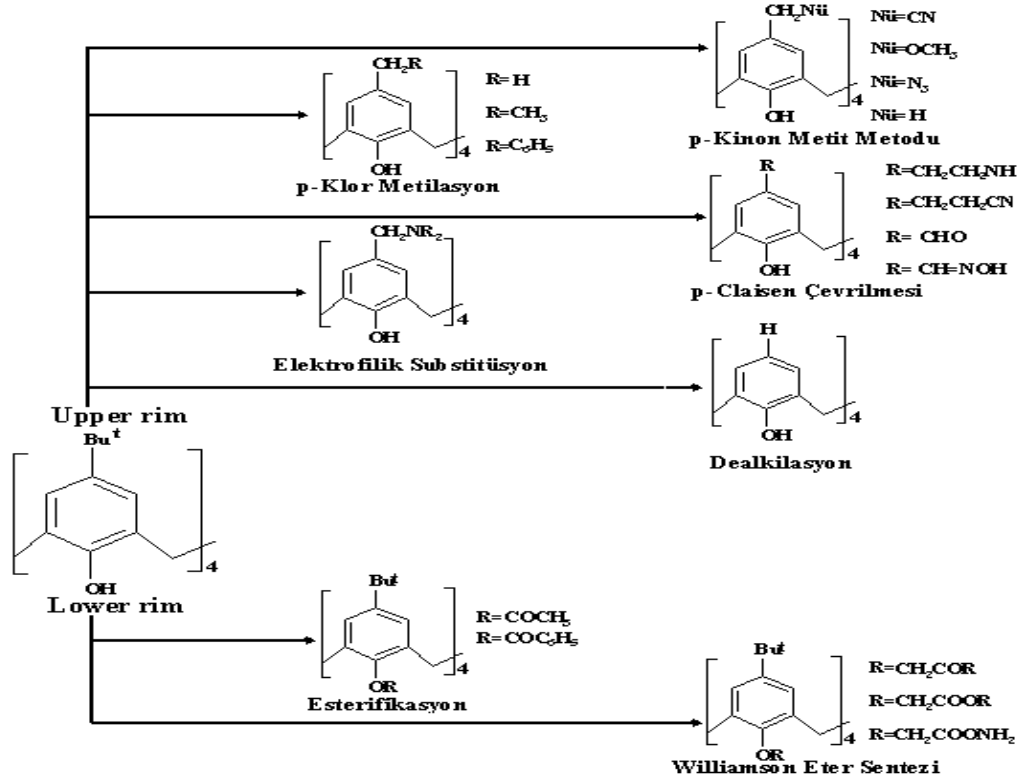
Kaliksarenlerin fenolik –OH gruplarının bulunduğu bölge üzerinden fonksiyonlandırılmaları; alkil, karbonat, asetat, ester, amit, keton, amin, imin, oksim ve kiral alkil gruplar gibi birimlerin bağlanmasıyla gerçekleştirilir (Bott 1986, Arduini 1984, McKervy 1985, Ungaro 1984, Bozkurt 2005, Durmaz 2006). Eter türevleri Williamson Eter Sentezi’ne göre alkil halojenürlerle reaksiyon sonucu elde edilir. Esterler, asitler, amit ve keton türevi kaliksaren bileşikleri iyonofor olarak kullanılabilirdiğinden, α -halokarbonil bileşikleriyle olan reaksiyonlar da özel bir öneme sahiptir (Gutsche 1989, Arnaud-Neu 1992, Bozkurt 2005, Karaküçük 2005).

OH gruplarının tümü üzerinden fonksiyonlandırma yaygındır, fakat seçimli modifikasyon da mümkündür (Yoshimura 1996). *p-tert*-butilkaliks[4]aren’in tetraalkil eterleri ve esterleri oluşturmak üzere tamamen alkillenmesi ya da açillenmesi farklı reaksiyon şartları altında gerçekleştirilebilir ve eğer hacimli gruplar alt köşeden bağlanırsa olası tüm konformasyonların karışımı oluşur (Groenen 1991). Stereokimyanın kontrolü uygun baz ve çözücünün seçimi ile sağlanabilir. Bu sayede kaliks[4]arenin 1,2-di, 1,3-di, tri ya da tetra eter veya ester türevleri kolaylıkla hazırlanabilir. Örneğin; *p-tert*-butilkaliks[4]aren’in alkilasyonu baz olarak NaH ve

çözücü olarak ise DMF ve THF kullanılarak gerçekleştirilirse sadece koni konformasyonu oluşur. Bu reaksiyonda mono, di ya da tri alkillenmiş ürünler gözlenmemiştir (Shinkai 1993). Asetonitril içerisinde Cs_2CO_3 kullanılması ile 1,3 karşılıklı konformasyon elde edilirken, benzen içerisinde potasyum *tert*-bütoksitin kullanılması ile kısmi koni konformasyonlu ürünler elde edilir.

1.7.2 *para*-Pozisyonları (üst köşe) üzerinden fonksiyonlandırma

Fenil halkalarına bağlı *tert*-bütül gruplarının Friedel-Crafts dealkilasyonu ile, toluen içerisinde katalizör olarak $AlCl_3$ kullanılarak giderilmesi, kaliksarenlerin *p*-pozisyonuna çok sayıda değişik fonksiyonel grubun bağlanabilmesine olanak sağlar. Ayrıca *o*-açilli veya *o*-alkilli kaliksarenlerin *tert*-bütül grupları seçimli olarak dealkilasyon işlemiyle uzaklaştırılabilmektedir (Dalbavie, 2000). Daha sonra amaca göre sülfolama (Shinkai, 1986), nitrolama (Vanloon, 1992), bromlama (Hamada, 1990), açilleme (Gutsche, 1986), klormetilleme (Nagasaki, 1993), diazolama (Shinkai, 1989, Deligöz, 2002), formülasyon (Arduni, 1991) ve alkilleme gibi kısmi sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Şekil 1.16'da *p*-*tert*-bütütkaliks[4]arenin fonksiyonlandırılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.16: *p*-*tert*-bütütkaliks[4]arenin fonksiyonlandırılması.

Bu kimyasal modifikasyonlar ek grupların bağlanmasıyla sadece yeni ev sahibi moleküllerinin sentezine değil aynı zamanda kaliks[n]arenlerin kompleksleşmesinde seçicilik ve etkililiğin artırılmasını sağlar. Fenolik oksijenler üzerinden fonksiyonlandırma, konformasyonel dönüşümü engelleyerek sabitler. Hacimli sübstitüentler (asetil, propil ya da daha büyükleri) makrosiklik yapının içinden geçemeyeceğinden, bu grupları taşıyan moleküllerin konformasyonlarını sabitleme ve izole etmek mümkündür. Koni konformasyonunun oluşması çoğu zaman ortamda bulunan Na^+ gibi metal iyonlarının varlığından kaynaklanan “template etki”nin bir sonucudur. Bundan dolayı, *tert*-butilkaliks[4]arenler etilbromasetat ile aseton içinde Na_2CO_3 varlığında reaksiyona sokulduğunda yüksek miktarda koni izomeri oluşur. Konformasyonel değişikliğin başka bir etkisi de kaliksarenin çözünürlüğünün arttırılabilmesidir. Kaliksarenler çoğu organik çözücüde az çözünürler fakat suda çözünmezler. Kaliksarenlerin alt köşeden ester, alkil ya da amit gruplarıyla fonksiyonlandırılması organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırır. Üst köşeden sülfonat gruplarıyla fonksiyonlandırma ile suda çözünebilir sülfolanmış kaliksarenler elde edilir.

1.8 Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri

Kaliksarenler, oda sıcaklığında kristal yapıda ve katı halde bulunan bileşiklerdir. Fiziksel özellikleri, fenolik -OH grupları arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarıyla belirlenir. Karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. Erime noktaları 300°C 'nin üzerindedir. *p-tert*-bütil kaliks[4]aren; 342-344, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren; 380-381 ve *p-tert*-bütil kaliks[8]aren $411-412^\circ\text{C}$ 'de erir. Erime noktası, *p-tert*-bütil kaliks[n]arenlerin saflıklarını kontrol etmek için önemli bir parametredir. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılmasıyla, hem organik çözücülerdeki hem de sudaki çözünürlükleri değişir. Örneğin ester, sülfonat ve amino gibi fonksiyonel bir grup içeren kaliksarenlerin sudaki çözünürlükleri artar. Çözünürlüğe etkisi olan bir diğer durum ise, kaliksarenlerin para pozisyonunda bulunan gruplardır. *p*-pozisyonunda oktil gibi uzun zincirli alkil gruplarının bulunması çözünürlüğü önemli şekilde artırır. Organik çözücülerde çözünürlükleri az olduğu için ayrışmaları, saflaştırılmaları ve yapılarının belirlenmesi zordur. Ancak kloroform, piridin, karbon disülfür, dimetilformamit ve dimetilsülfoksit gibi organik çözücülerde yeterli miktarda çözünürler.

Kaliksarenlerin pKa değerleri, potansiyometrik olarak yapılan titrasyon çalışmalarında, susuz çözücülerde (etilendiamin veya benzen/izopropilalkol) *o,o'*-dihidroksi difenil metanın ve yüksek asitliğe sahip olan 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 dengeleyen hidrojen bağıyla açıklanmaktadır (Gutsche, 1989)

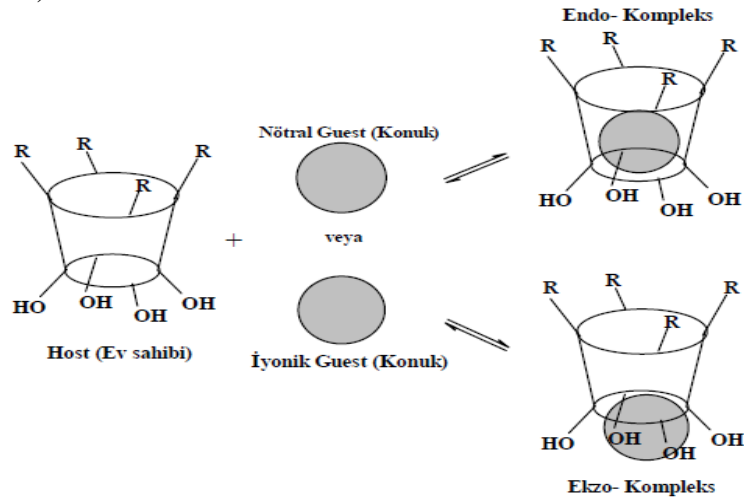
Kaliksarenlerin en belirgin spektral özelliklerinden biri IR spektrumlarında parmak izi piklerinin (900-1500 cm⁻¹) birbirinin aynısı olmasıdır. 3150 cm⁻¹ civarındaki OH titreşimlerinin geniş bir pik olarak gözlenmesi molekül içi hidrojen bağının önemli bir göstergesidir. Kaliksarenlerde 762 cm⁻¹'de siklik 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. Siklik veya lineer fenol-formaldehit oligomerleri, UV bölgede 280-288 nm'de λ_{max} değerlerine sahiptirler. Bu durum yapıda yer alan fenolik gruplardan kaynaklanmaktadır ve absorplama kapasitesi halka sayısına bağlıdır (Gutsche, 1989).

¹H-NMR spektrumunda, kaliksarenlerin simetrik olarak para pozisyonunda taşıdıkları ayrı gruplar tek pik verir. ¹H-NMR spektrumunda en ilginç rezonans piki metilen köprülerindedir. Yüksek sıcaklıkta singlet verirken, düşük sıcaklıkta bir çift dublet verirler (Gutsche, 1989). 3.5–5.0 ppm bölgesi konformasyonun belirlenmesinde oldukça belirleyicidir. Çünkü metilen köprü protonları konformasyonel değişikliklerden oldukça çok etkilenir. Örneğin koni konformasyonunda hiç bir proton boşluk içine yönelmez. Bu nedenle ¹H-NMR spektrumunda biri 3.2 ppm ve diğeri 4.9 ppm civarında bir çift dublet gözlenir. Fenolik -OH gruplarına ait 10 ppm civarında olması gereken protonlar, molekül içi hidrojen bağlarının oluşturduğu perdeleme etkisinden dolayı yukarı alana kayar ve bir singlet verir. Para pozisyonundaki tersiyer bütül gruplarına ait hidrojenler yüksek sıcaklıkta singlet verirken düşük sıcaklıklarda bir çift dublet verir. Kaliksarenlerin molekül ağırlıklarını, düşük çözünürlüklerinden dolayı ebüliyoskopik ve kriyoskopik ölçümlerle tayin etmek oldukça zordur. Ancak osmometrelerde molekül ağırlıkları yaklaşık olarak tayin edilebilmektedir. Molekül ağırlıkları kütle spektrofotometresi (MS) ile tam olarak belirlenebilir.

1.9 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

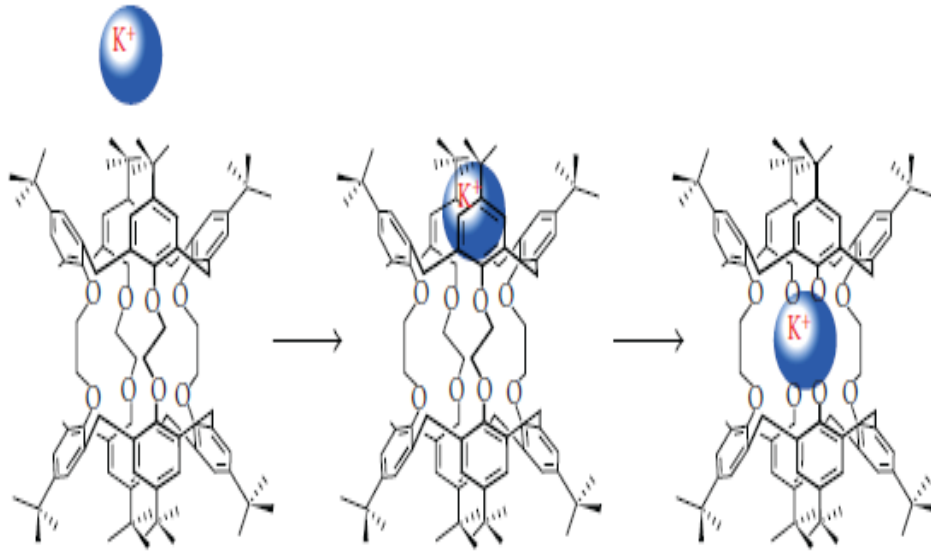
Son 25 yılda kaliksaren üzerine yapılan çalışmalar, farklı türevlendirme ve sentez teknikleri ile birçok fonksiyonel grubun kaliksarene bağlanabileceğinin görülmesiyle büyük artış göstermiştir. Bu artıştaki en temel faktör alt veya üst köşeden kaliksarenenin kuyruklandırılarak kompleksleşme reaktifi olarak kullanılabilmesidir. Modifiye edilmiş bu kaliksaren türevleri, metal iyonları, organik/nötral moleküller ve ilaç tanıma sensörü olarak büyük ilgi görmüştür. Kimyagerlerin bu bileşiğe olan merakı ev sahibi-misafir (host-guest) kimyasının köklerini oluşturmuştur. Ev sahibi molekül farklı bağlanma molekülleri ile birleştirilmiş organik molekül veya iyon, misafir molekül ise bu bağlanma bölgeleri ile ayrılacak organik molekül veya metal iyonu olmaktadır. Ev sahibi-misafir kompleks kimyasında, birçok farklı etkileşim yer almaktadır (dipol-dipol etkileşimi, hidrojen bağı, π - π -etkileşimi gibi).

Kaliksarenlerin en önemli özelliklerinden birisi de farklı konformasyonları ve yapılarında bulunan halka boşluğu sayesinde küçük nötral molekülleri ve iyonları (metal katyonları ve anyonları) tersinir olarak tutma yetenekleridir. Bu kompleksler endo- ve ekzo- kompleksler şeklinde adlandırılmaktadır (Şekil 1.17). Örnek olarak, *p-t*-butilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol ve piridin gibi çözücülerle tersinir moleküler kompleksler vermektedir. Bunlardan toluenle yaptığı kompleksin x -ışını kristalografik analizi, toluen molekülünün *p-tert*-butilkaliks[4]aren'in boşluk kısmında tutunduğunu (endo-kompleks) göstermiştir. (Ungaro, 1979).



Şekil 1.17. *p*-alkilkaliks[4]aren'in kompleks oluşturma mekanizması.

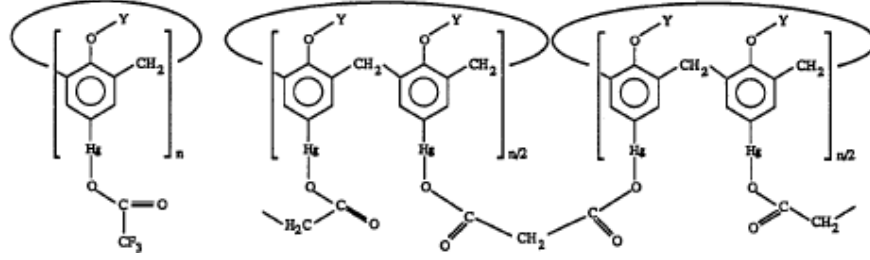
Eter gruplarına oranla daha etkili olan ester grupları türevlendirmede daha çok kullanılmaktadır. Bu grupların alkali metaller ile olan ekstraksiyon çalışmaları dikkate değer ölçüdedir. Mc Kervey, Diamond ve Svehla'nın sentezledikleri tetra etil ester türevi kaliks[4]aren, elektrokimyasal sensör olarak (Na^+ elektrot olarak) kandaki sodyum derişiminin ölçümü için hastanelerde kullanılmaktadır [McMahon, 2003]. Dört tetraaliltetra(tosiloksietoksi) grubuyla bağlanarak oluşturulan ve kaliks tüp olarak adlandırılan bis-kaliksaren bileşğinin IA grubu metallerini ve baryum metalinin bulunduğu karışımda, potasyuma yüksek seçimlilik gösterdiği belirlenmiştir. İyonların tutulması Şekil 1.17 de gösterilmektedir (Matthews, 2002).



Şekil 1.18: Potasyum seçimli bis-kaliks[4]aren.

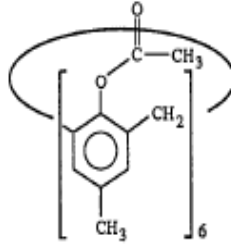
Bazı kaliksaren türevleri ile tek tabaka filmlerin başarılı şekilde elde edildiği görülmüştür. Böhmer (Nakamoto, 1988) ve Shinkai (İshikawa, 1989) p-octadesilkaliks[4]aren veya ester türevi kaliksarenlerle kararlı Langmuir tek tabaka elde etmişlerdir.

Regen ve arkadaşları (Markowitz, 1988) ultra incelikte, gözenekli civa bağlı kaliks[6]aren türevini, malonik asit zincirleri ile birbirine bağlayarak daha kararlı bir yapı oluşturmuşlardır. Bu bileşik şekil 1.19 da görülmektedir.



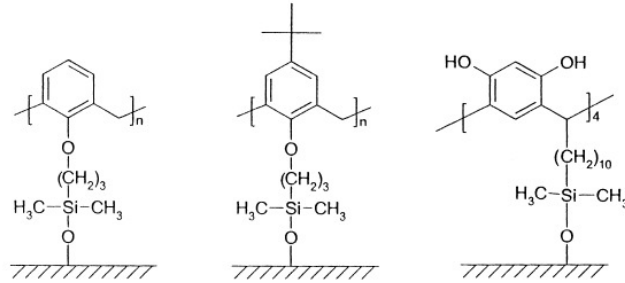
Şekil 1.19: Civa bağlı kaliks[6]aren türevi ve malonik asit türevi.

Sert ve ısı direnci yüksek metilkalis[n]aren türevi bileşikler organik çözücülerde çözünmezken, asetillendirildiklerinde organik çözücülerdeki çözünürlükleri belirgin şekilde artmakta ve şaşırtıcı şekilde ısı dayanımları değişmemektedir (Şekil 1.20). Naoko yaptığı bu çalışmalarla patent almıştır (Naoko, 1991).



Şekil 1.20: Naoko'nun sentezlediği metilkaliksaren türevi.

Jira ve ark. 2002 yılında durgun faza bağlı kaliksaren ve resorsinaren türevlerini HPLC'de kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlar ve tioksanten, dibenz[b,e]oxepin'in *cis* ve *trans* izomerlerini ayırma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (Jira ve ark., 2002) (Şekil 1.21).



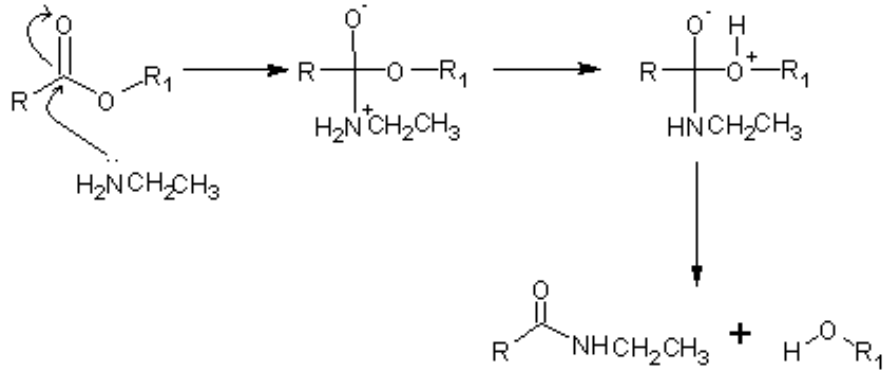
Şekil 1.21: Kolon dolgu maddesi kaliks[4]aren ve resorsinaren türevleri.

Kaliksarenler gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi ve kapiler elektroforezde hareketli faz ya da sabit faz olarak kullanılabilir. Sonuçlar özellikle aromatik

gruplar için makrosiklik yapıların seçiciliğe önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermektedir.

1.10 Aminoliz Reaksiyonu

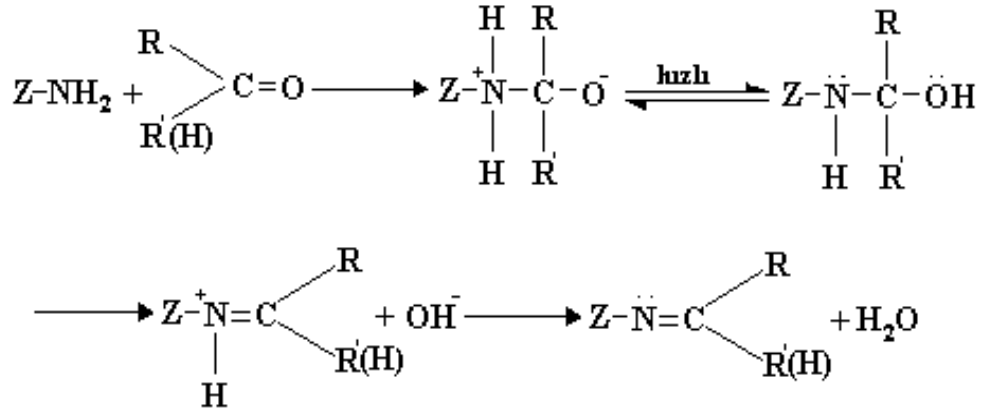
Amitler genel olarak karboksilik asidin bir aminle tepkimesi ile oluşurlar. Amonyaktaki hidrojenlerin yerine açıl grupları getirilerek primer, sekonder , tersiyer amitler elde edilir. Ayrıca karboksili asitlerdeki –OH grubu yerine –NH₂ girdiğinde amitler elde edilir. Amitlerin birçok sentez yöntemi vardır. Nükleofilik açıl süstitüsüonu, yükseltgenme, nükleofilik reaksiyonlar ve çevrilme reaksiyonları genel elde edilme yöntemleridir. Nükleofilik açıl süstitüsüonu içinde yer alan yöntemlerden biri, esterlerden amit eldesidir (Aminoliz). Sentezde amitleştirme aracı olarak en çok NH₃ veya sterik engeli olmayan aminler kullanılır. Reaksiyon aşağıda Şekil 1.22’de gösterilmektedir.



Şekil 1.22: Aminoliz reaksiyonu.

1.11 Schiff Bazları

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve bir çok enzimatik reaksiyonda ana ürün olarak meydana gelirler. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda OH, SH gibi gruplar üzerinden metale koordine olarak dayanıklı kompleksler oluştururlar (Akay, 1995). Schiff Bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1.26’da verilmiştir.



Şekil 1.23: Schiff Bazlarının oluşum mekanizması.

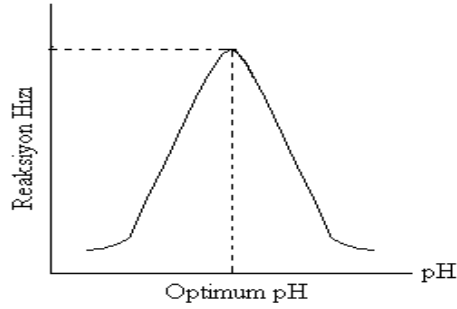
Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydıracağından ortamın susuz olması gerekmektedir.

Schiff Bazları aldehit ve ketonların kondensasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleşir ve reaksiyon mekanizması katılma-ayrılma şeklindedir. Karbonil bileşiklerinin $\text{H}_2\text{N-Z}$ şeklindeki türevlerinin verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlı olup, çoğu kolay kristallenen, belirgin erime noktasına sahip bileşiklerdir. Bunlar aldehit veya ketonları tanımak için katı türev olarak sentezlenebilmektedir. Bu amaçla, hidrosilamin ($\text{H}_2\text{N-OH}$), hidrazin ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$), fenilhidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$), p-nitrofenilhidrazin ($\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-NH}_2$), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) gibi bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşiklerle oluşan karbonil kondensasyon bileşiklerinin isimleri şunlardır (Tablo 1.2):

Tablo 1.2: Amin türevleri ile oluşan karbonil bileşikleri

Bileşik	Türev
Hidrosilamin	Oksim (aldoksim veya ketoksim)
p-nitrofenilhidrazin	p-nitro fenilhidrazon
2,4-dinitrofenilhidrazin	2,4-dinitrofenilhidrazon
Semikarbazit	Semikarbazon
Hidrazin	Hidrazon
Anilin	Azometin (Schiff bazı)

Karbonil kondensasyonu ürün lehine olan bir denge reaksiyonudur ve denge sabiti oldukça büyüktür. Reaksiyon hızı hem karbonile hem de amine bağlı olduğundan reaksiyon ikinci derecedendir. Ancak reaksiyon hızı reaktifin türüne bağlı olarak belirli bir pH değerinde maksimumdan geçer. Yani her reaktifin kendine özgü optimum bir pH'ı vardır. Reaksiyon hızının pH'a göre değişimi çan eğrisi şeklindedir. Bu nedenle, karbonil reaksiyonları, kullanılan reaktifin optimum pH'sına göre belirlenen tamponlaşmış ortamlarda yapılmalıdır. Karbonil kondensasyonunda reaksiyon hızı-pH değişimi aralığı Şekil 1.24'de verilmiştir.



Şekil 1.24: Karbonil kondensasyonunda reaksiyon hızı-pH değişimi.

Bileşiklerin kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü, katalizör gibi faktörler; reaksiyonun dengesini ve verimini etkiler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondensasyonunda amine ve aldehite göre orto ve para yerindeki elektron verici veya alıcı süstitüentler reaksiyon hızını etkiler. (Balkan ve diğ., 1986). Bazı kondensasyon reaktiflerinin pH değerleri ise Tablo 1.1'de verilmiştir

Tablo 1.3 Bazı kondensasyon reaktiflerinin optimum pH'ları

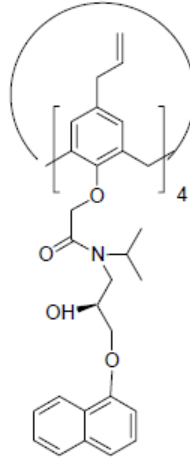
pH	Kondensasyon reaktifleri
2	<i>p</i> -nitrofenilhidrazin
4	Fenilhidrazin
7	Anilin
8	Hidrazin
9	Hidroksilamin

1.12 Kaliks[4]arenlerle Aminoliz ve Schiff Bazı Reaksiyonları

Amit türevi kaliksarenler ilk olarak Ungaro ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş (Arnaud-Neu, 1995) ve daha sonra sırası ile Mc Kervev (Mc Kervev, 1996) ve Beer

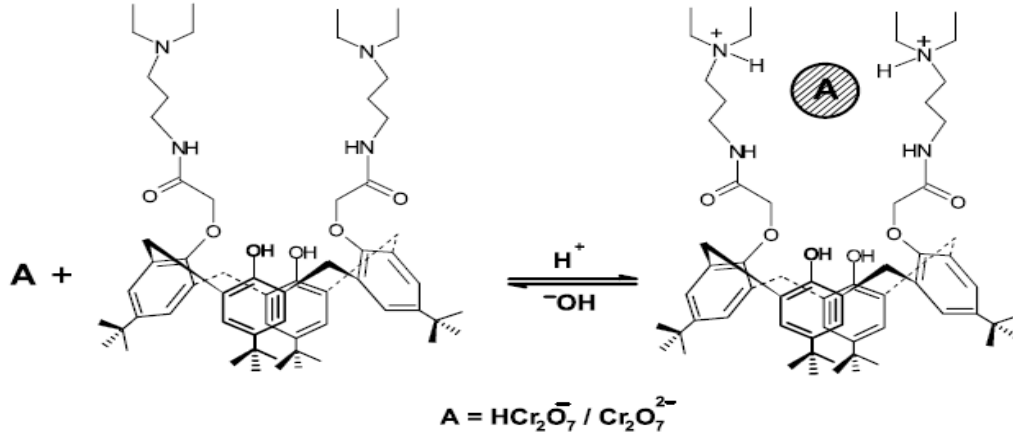
(Beer, 1997) tarafından detaylandırılmıştır. Eter, ester ve keton grupları ile karşılaştırıldıklarında amit türevi kaliksarenlerin daha etkili metal kompleksi oluşturdukları belirlenmiştir. Siklik tetramer türevi kaliksaren ile yapılan seçicilik çalışmalarında, Pr^{3+} ve Yb^{3+} yanında Eu^{3+} 'a karşı seçiciliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Mc Kervey, 1996). Amit türevi farklı bir kaliksaren türevi bileşiği, hidrofobik anyonların yer aldığı sinerjistik karışımlardan Sr^{2+} 'nin ayrılmasında ISE (İyon Seçici Elektrot) membran olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir (Cadogan 1999).

Kiralite moleküllerin davranışını ve aktivitesini belirler. Doğadaki biyolojik moleküller enantiomerlerin sadece birinden meydana gelmiştir. Örneğin bütün aminoasitler L-formundadır. Bu yüzden özellikle ilaçlarda kullanılan maddelerden bir tanesinin bir enantiomeri iyileştirici özellik gösterirken diğer enantiomeri vücuda zarar verebilir. Bu nedenle özellikle aminler, amino alkoller ve amino asitler gibi kiral bileşiklerin enantiomerik tanınması oldukça önemlidir. Floresans özellik gösteren gruplar bağlanmış, propranolol grubu içeren amit türevi kaliksaren bileşiklerinin fenilalaninol enantiyomerlerini farklılaştırabildiği belirlenmiştir (Şekil 1.25) (Lynam, 2002).



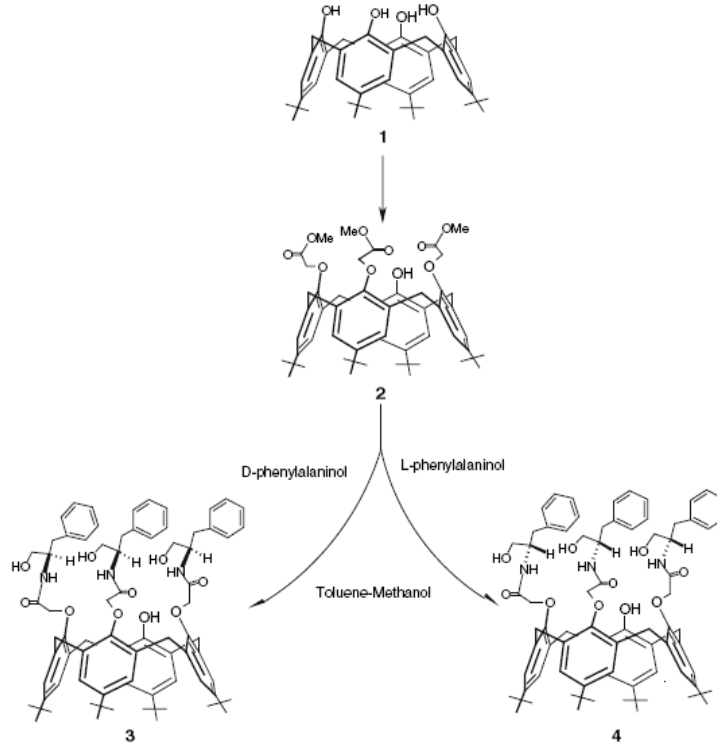
Şekil 1.25: Propranolol amit türevi *p*-allylkaliks[4]aren.

Durmaz ve ark., yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]arenin diamit türevlerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin farklı pH'larda dikromat anyonu ekstraksiyonunu araştırmışlardır (Durmaz, 2006). Yapılan ekstraksiyon çalışması sonucunda düşük pH'larda bu bileşiklerin dikromat anyonunu ekstrakte ederken, yüksek pH'larda bu etkinin azaldığını belirlemişlerdir. Diamit türevi kaliksaren ve muhtemel kromat anyonu etkileşimi Şekil 1.26 da görülmektedir.



Şekil 1.26: Diamit türevi kaliksaren ve muhtemel kromat etkileşimi.

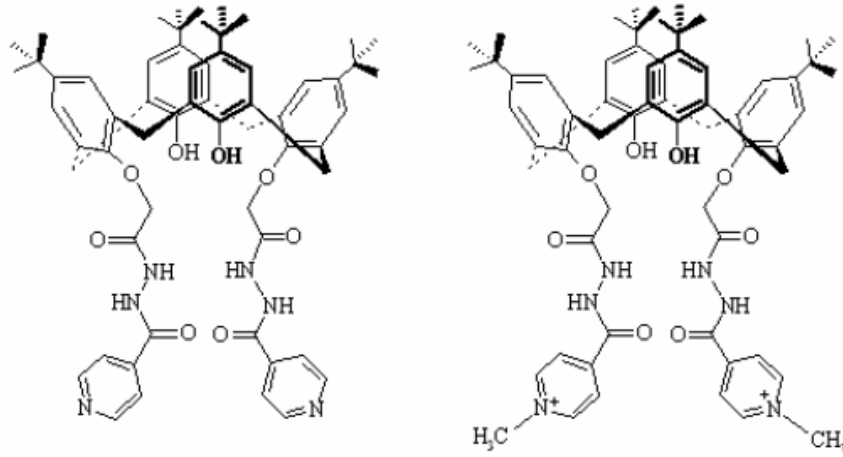
Erdemir ve ark. (Erdemir 2006) yaptıkları bir çalışmada yeni kiral kaliks[4]aren triamit türevlerini sentezlemişler ve bu türevlerin sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduyla seçilmiş amino asit metil esterlerine karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 1.27’de bileşiğin sentez şeması görülmektedir.



Şekil 1.27: Erdemir ve arkadaşlarının sentezlediği triamit türevi kaliks[4]aren.

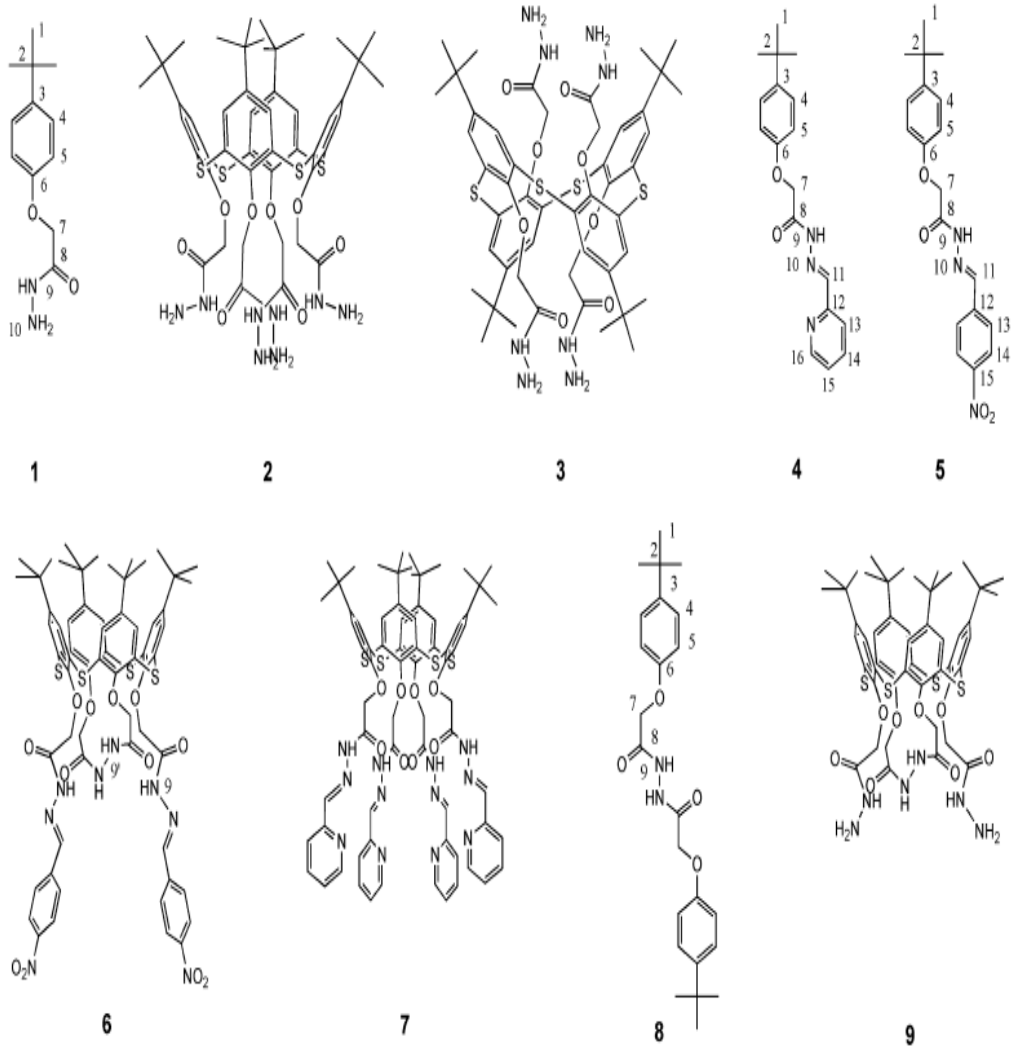
Yapılan çalışmada; **1** ve **2** nolu reseptörlerin seçilen aminoasit metil esterleri için iyi bir ekstraktant özelliği göstermediği görülmüştür. Fakat **3** ve **4** nolu reseptörlerin iyi

seçicilik özelliği göstermese de iyi bir ekstraktant olduğu gözlenmiştir (Yılmaz, 2006). Katyonların ve anyonların seçimli olarak ekstraksiyonu ile ilgili yapılan başka bir çalışmada ise Tabakçı ve ark. (Tabakçı 2003), *p-tert*-butilkaliks[4]arenin alt köşesi üzerine koni konformasyonunda izoniyazid grubu bağlanmış ve bu bileşik metil iyodür ile etkileştirilerek piridin halkasındaki azot atomu metillendirilmiştir. Metillenmeyen bileşiğin alkali ve geçiş metali ekstraksiyonunda alkali metallerle ilgi duymadığı, geçiş metalleri için ise çok etkili ekstraktant olduğu gözlenmiştir. Bu bileşik Şekil 1.28’de gösterilmiştir.



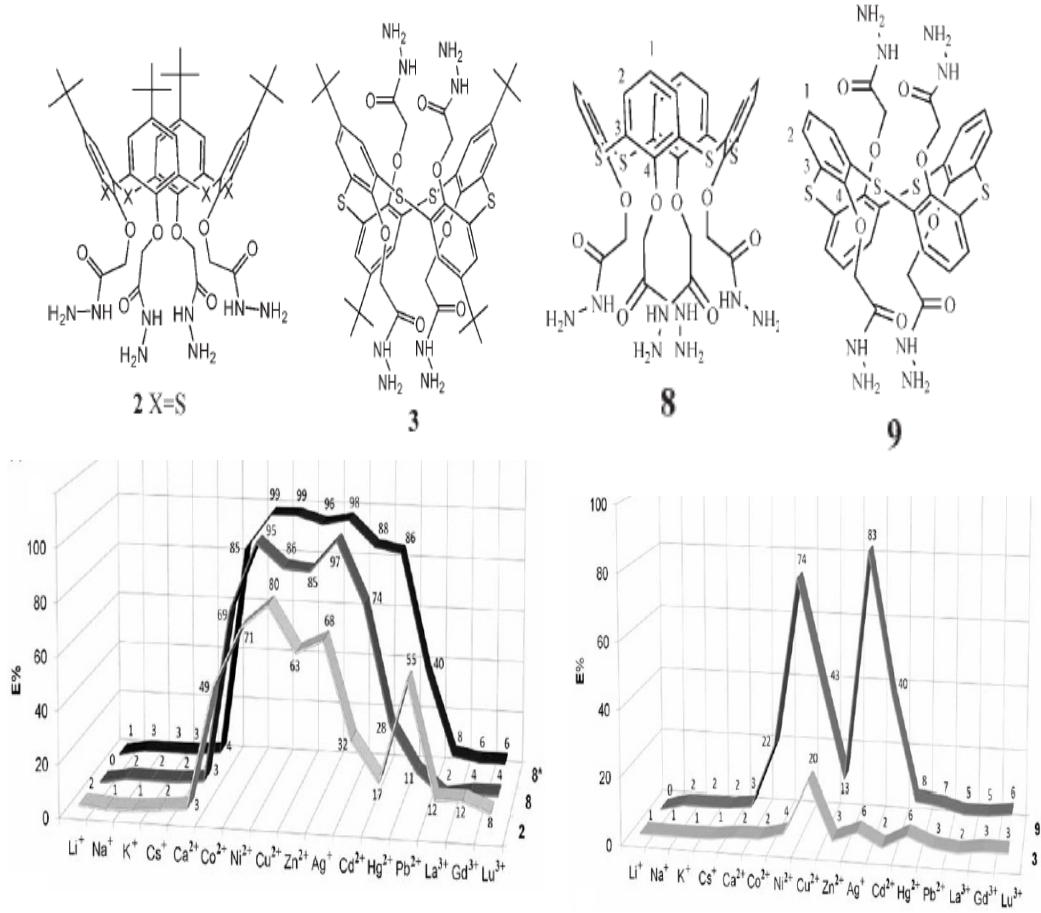
Şekil 1.28: Tabakçı ve arkadaşlarının sentezlediği izoniyazid türevi kaliksarenler.

Asetil hidrazit türevi kaliksarenler üzerine özellikle Podyachev ve arkadaşlarının birçok çalışması bulunmaktadır. Podyachev ve grubu yaptıkları çalışmada asetil hidrazit türevi kaliksarenleri ve bu bileşiklerin Schiff Bazı türevi hidrazonları sentezlemişlerdir. Spektroskopik yöntemlerle bileşiklerin yapılarını aydınlatarak çözücü ve sıcaklığın konformasyona etkisini incelemişlerdir. Bu bileşikler Şekil 1.29’da gösterilmektedir (Syakaev, 2008)



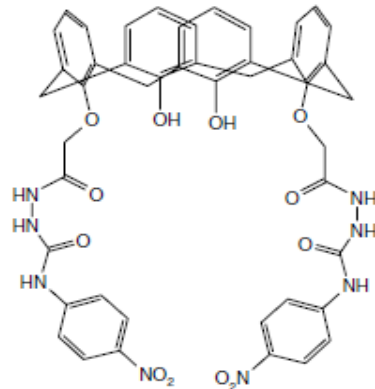
Şekil 1.29: Podyachev ve ark. sentezlediği asetil hidrazit türevleri.

Podyachev ve arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada; sentezledikleri asetil hidrazit türevi tetraiyakaliks[4]aren bileşiğinin geçiş metallerine karşı ekstraktant özelliğini incelemiştir. Şekil 1.30'da bu bileşikler ve ekstraksiyon tablosu yer almaktadır (Podyachev, 2009).



Şekil 1.30: Podyachev ve ark. sentezlediği asetil hidrazit türevleri ve metal ekstraksiyon değerleri.

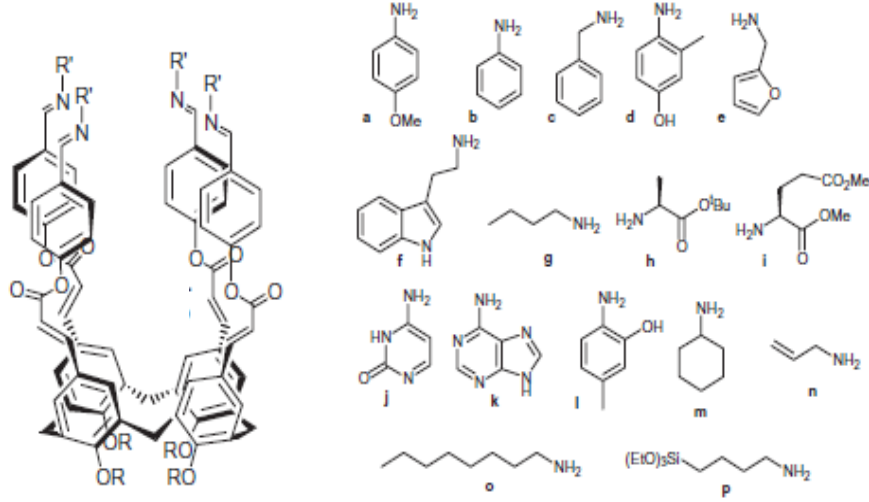
Quinlan ve arkadaşları (Quinlan, 2006) Şekil 1.31’de gösterilen kaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişler ve bu bileşiğin anyon sensörü özelliğini incelemişlerdir.



Şekil 1.31: Quinlan ve ark. sentezlediği bileşik.

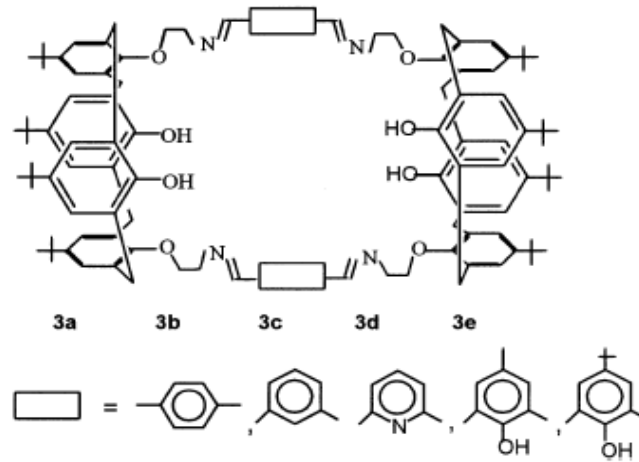
F⁻, Cl⁻, Br⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻ ve pirofosfat anyonları ile yapılan çalışmada bileşiğin F⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻ ve pirofosfat anyonlarına karşı seçicilik gösterdiği, Cl⁻, Br⁻ anyonlarına karşı ise herhangi bir seçicilik göstermediği belirlenmiştir.

Kuhnert ve ark. (Kuhnert, 2005) tetra aldehit kaliks[4]aren ile çeşitli amin bileşikleri ve amino asitleri kullanarak, Schiff Bazı bileşikleri sentezlemiştir (Şekil 1.32)



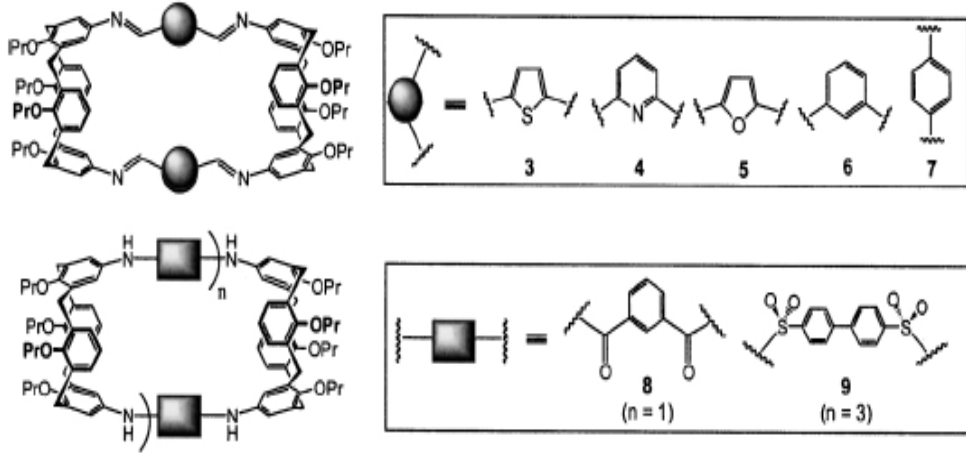
Şekil 1.32: Kuhneri ve ark. sentezlediği Schiff Bazı kaliks[4]aren.

Kumar ve arkadaşları (Kumar, 2001); gümüş seçimli sensör özelliği gösteren imin köprüleri ile bağlı bis-kaliks[4]aren bileşiği elde etmişlerdir (Şekil 1.33).



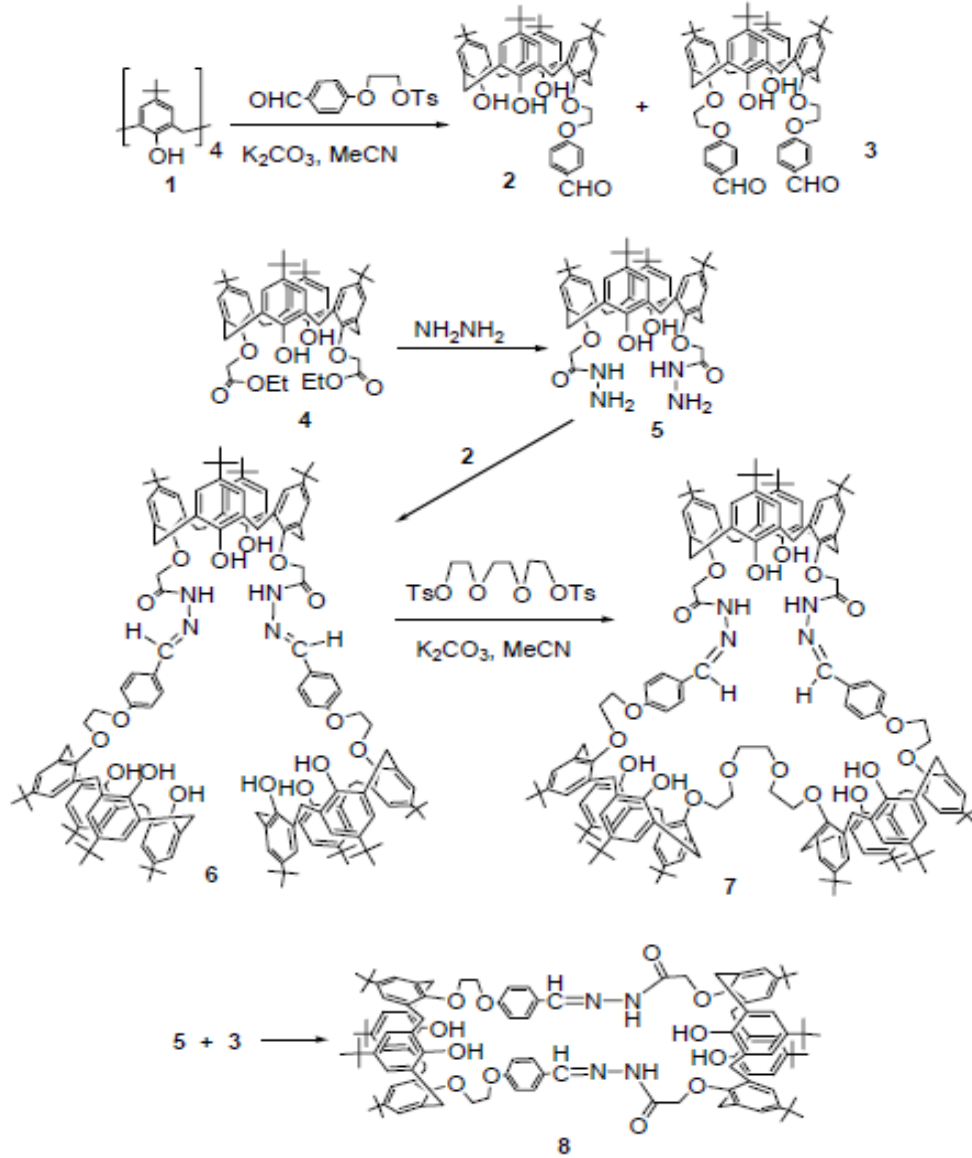
Şekil 1.33: Kumar ve arkadaşlarınınca sentezlenen ve gümüş sensör özelliği gösteren bis- kaliksaren.

Diğer bir çalışmada; Kim ve arkadaşları (Kim 2003) imin grupları ile kafa kafaya bağlı kaliksaren bileşikleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^+ , NH_4^+ ve MeNH_3^+ iyonlarını ve bipiridinyum türevi bileşikleri tutma özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 1.34).



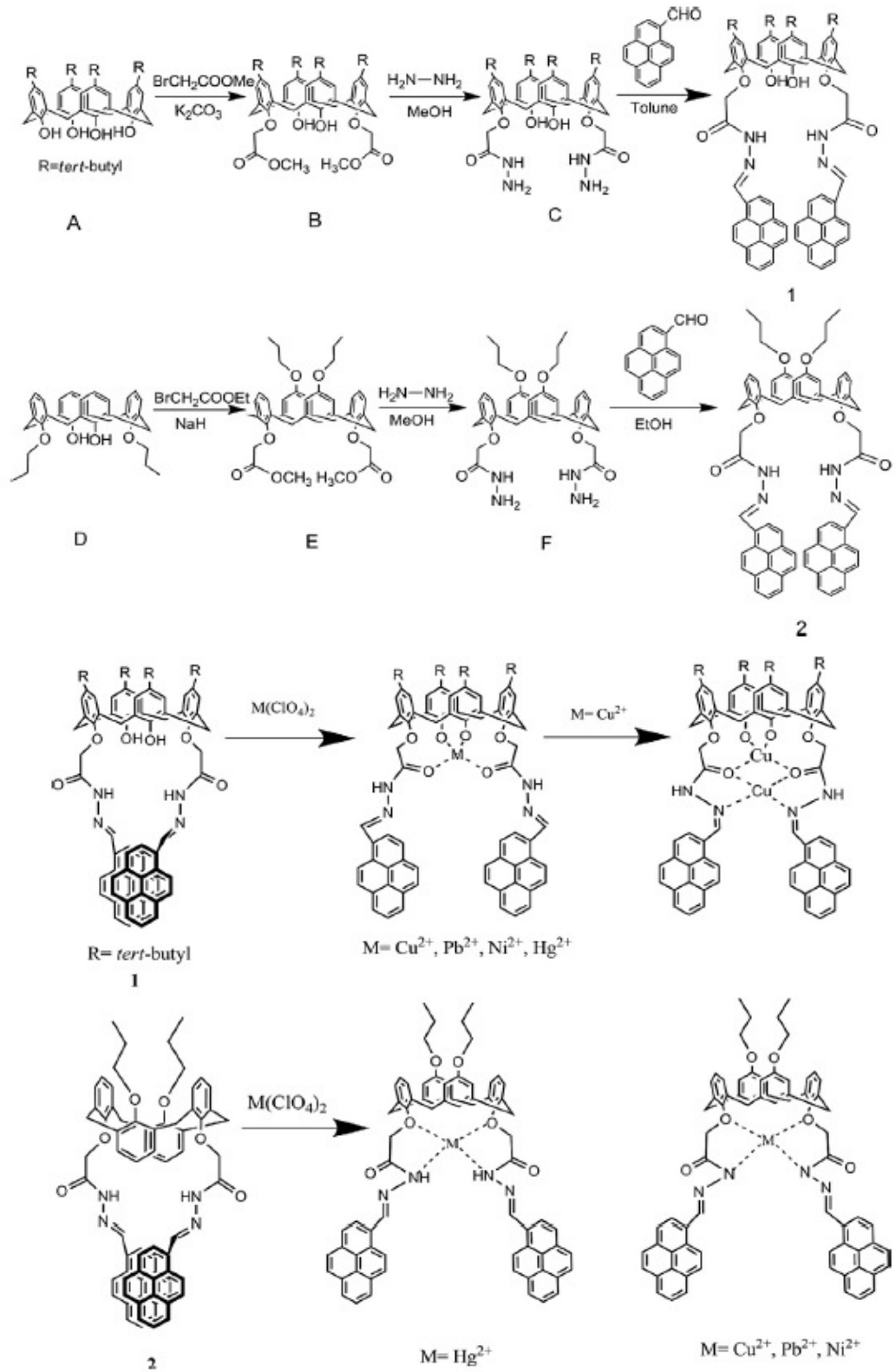
Şekil 1.34: Kim ve arkadaşlarının sentezlediği imin türevi bis-kaliksarenler.

Yang ve arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada Schiff Bazı türevi bis ve tris-kaliks[4]aren bileşikleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin alkali-geçiş metal katyonları ve bazı aminoasitlerle ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Bileşikler seçimlilik göstermede de katyonlara olan ilgilerinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.35).



Şekil 1.35: Yang ve arkadaşlarının sentezlediği imin türevi bis-kaliksarenler.

Debdeep ve ark (Depdeep, 2011), florojenik özellik taşıyan piren grubu bağlı asetil hidrazit türevi kaliks[4]aren bileşiğinin Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonları ile F⁻ gibi anyonlarla floresans reseptör özelliklerini incelemiştir. Bileşiğin asetonitril-kloroform çözücü karışımı içerisinde metal katyonları ile kuvvetli şekilde kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 1.36'da incelenen bileşiklerin sentez şeması verilmiştir.



Şekil 1.36: Debdeep ve arkadaşlarının sentezlediği bileşik ve önerilen kompleks yapıları.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Materyal ve Deneysel Teknikler

2.1.1. Materyal ve Cihazlar

Çalışmalarımızda; Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan döner buharlaştırıcı (Buchi waterbath B-480), erime noktası tayin cihazı (Electrothermal IA9100), etüv (Mettler 100-180), terazi (Vibra AFR-220, 0.001 g), mantolu ısıtıcı (EM0500/CE), ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (IKA-RH Basic 2), UV-vis (Shimadzu UV-1601 UV-visible), FT-IR (Perkin Elmer 60X FT-IR), DTA-TG (Shimadzu DTG-60H), magnetik süsseptibilite (Sherwood Scientific) kullanılarak yapıldı. Kütle (Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spektrometre) ve NMR (Varian UNITY INOVA 500MHz NMR) spektrumları Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü laboratuvarlarında, elementel analiz (LECO CHNS 932 analyser) ölçümleri Süleyman Demirel Üniversitesinde alındı. Teorik hesaplama, Linux tabanlı iş istasyonu ile Gaussian 03 paket programı [Hartree-Fock (HF)] ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki ligandın ve komplekslerin DTA-TG analizleri α -Al₂O₃ (Alümina) pelet kullanılarak, azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında 1000 °C'ye çıkılarak yapılmıştır. Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri Gouy metoduna göre Bohr Magnetonu cinsinden hesaplandı. Toz haline getirilen numune, ölçüm tüpüne doldurulduktan sonra hava kalmamasına dikkat edilerek sıkıştırma işlemi uygulandı. Tüpe konulan numune yüksekliğinin 1,5 cm'nin altında olmamasına dikkat edildi.

Deneylerde Merck, Fluka ve Carlo Erba ticari markalı kimyasal maddeler kullanıldı. Çözücü olarak kullanılan asetonitrilin kurutulması; silikajel ve CaH₂ ile DMF'nin kurutulması ise BaO ile gerçekleştirildi. Kolon kromatografisi çalışmaları ve deney takibinde silikajel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar (Silikajel 60, SiO₂, Merck 70-230 Mesh) kullanıldı.

2.2. Sentez Çalışmaları

2.2.1. *p-tert*-Bütikaliks[4]aren (1) Sentezi

1 L 'lik üç boyunlu bir balona 10 g (0,067 mol) *p-tert*-bütifenol, 6,2 mL (0,083 mol) %37 'lik formaldehit ve 0,12 g (0,003 mol) NaOH ilave edildi. 110-120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Önce berrak haldeyken sonra vizkoz hale gelen reaksiyon karışımı soğutuldu ve 80–100 mL difenil eter ilave edilerek 2-3 saat azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 150 mL etil asetat ilave edildi ve 30 dk karıştırıldı ve süzüldü. Süzülen madde sırasıyla etil asetat, asetik asit, su ve aseton ile yıkandı. Beyaz toz halinde elde edilen *p-tert*-bütikaliks[4]aren toluenden kristallendirildi (Gutsche, 1990a).

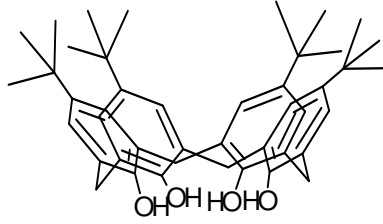
Verim: 6,6 g (% 61), **en:** 340 °C (lit. 344-346 °C).

Elementel Analiz C₄₄H₅₆O₄

Hesaplanan C: 81,66 H: 8,87

Bulunan C: 81,71 H: 9,08

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3450 (OH gerilme), 2956-2887 (Alifatik CH gerilme)



(1)

Şekil 2.1 : *p-tert*-Bütikaliks[4]aren (1).

2.2.2. Kaliks[4]aren (2) Sentezi

500 mL 'lik iki boyunlu bir balonda 13,3 g (0,02 mol) *p-tert*-bütikaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g (0,11 mol) AlCl₃, 125 mL toluen içinde azot gazı atmosferi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 mL HCl ilave edilerek organik faz ayrıldı. Toluenin bir kısmı destilendi. Metil alkol ilave edilerek çöktürüldü. Çökelek süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen ham ürün CH₃OH-CHCl₃ 'dan kristallendirildi (Gutsche, 1986).

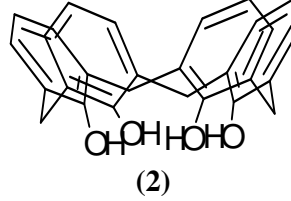
Verim: 6,77 g (%78), **en:** 312 °C (lit. 313–315 °C).

Elementel Analiz: C₂₈H₂₄O₄

Hesaplanan C: 79,22 H: 5,70

Bulunan C: 80,69 H: 5,58

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹: 3450 (OH gerilme).



Şekil 2.2 : Kaliks[4]aren (2).

2.2.3. 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3) sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 9,8 g (0,023 mol) kaliks[4]aren, 3,5 g (0,026 mol) K₂CO₃ ve 300 mL kuru asetonitril ilave edildi. Karışıma üzerine 5,7 mL etilbromasetat ilave edildi ve 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım kuruluğa kadar evapore edildi. Balonda kalan madde diklorometan ile çözülerek alındı. Diklorometan fazı iki kez su, bir kez tuzlu su ile yıkanarak erlene alındı. Susuz MgSO₄ ilave edildi ve bir gün bekletildi. Organik faz süzüldü ve çözücüsü buharlaştırıldı. Kloroform ve metanolden kristallendirildi (Collins, 1991).

Verim: 10,36 g (%78), **en:** 175-177 °C (lit. 173-175 °C).

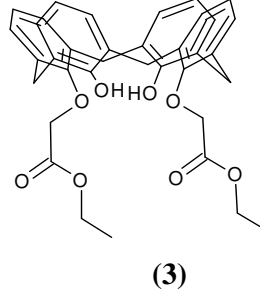
Elementel Analiz: C₃₆H₃₆O₈

Hesaplanan C: 72,47 H: 6,08

Bulunan C: 73,39 H: 5,38

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹: 3427 (OH gerilme), 1753 (C=O gerilme)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 1,38 (t, 6H, -CH₃), 3,40 (d, J = 13 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4,35 (q, 4H, O-CH₂) 4,45 (d, J = 13 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4,75 (s, 4H, CH₂-C=O) 6,65 (t, 2H, ArH), 6,75 (t, 2H, ArH), 6,90 (d, 4H, ArH), 7,05 (d, 4H, ArH), 7,60 (s, 2H, ArOH).



Şekil 2.3 : 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren **(3)**.

2.2.4. 25,27-Dihidroksi-26,28-[(hidrazidokarbonilmetiloksi]kaliks[4]aren **(4)** sentezi

Tek boyunlu 100 mL'lik balona konan 2 g ($3,35 \cdot 10^{-3}$ mol) diester kalisk[4]aren 50 mL metanol-toluen (1:1) eklenerek karıştırılmaya başlandı. Yağ banyosunda 40 °C de karışan karışım üzerine 5 mL hidrazin hidrat eklendi. Bir saat sonra beyaz katının çöktüğü gözlemlendi. Karışım 24 saat bu sıcaklıkta ısıtılarak karıştıktan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Soğuyan karışım süzülmeden evapore edildi. Oluşan beyaz katı üzerine 25 mL su ve 15 mL metanol eklendi, elde edilen beyaz çökelek süzüldü ve kurutuldu (Quinlan, 2006).

Verim: %90, **e.n:** 263-265°C

Elementel Analiz: $C_{32}H_{32}N_4O_6$

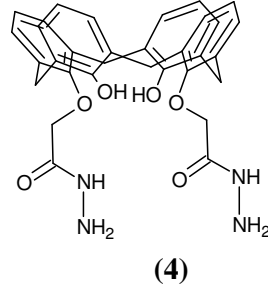
Hesaplanan C: 67,61 H: 5,80 N: 9,86

Bulunan C: 68,43 H: 5,80 N: 9,54

IR v_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3313 (OH gerilme), 1664 (C=O gerilme)

MALDI-TOF-MS : $m/e = 569$ ($M^+ + H^+$), 661 ($M^+ + H^+ + Toluen$)

1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ 3,47 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4,21 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4,51 (s, 4H, CH₂-C=O), 4,80 (br. s NH₂), 6,58 (t, 2H, ArH), 6,80 (t, 2H, ArH), 7,04 (d, 4H, ArH), 7,16 (d, 4H, ArH), 8,28 (s, 4H, NH-NH₂), 9,51 (s, 2H, ArOH).



Şekil 2.4 : 25,27-Dihidroksi-26,28-[Hidrazidokarbonilmetiloksi]kaliks[4]aren **(4)**

2.2.5. Bis-kaliks[4]aren **(5)**

0,075 g ($1,378 \cdot 10^{-4}$ mol) **(4)** bileşiğinin 25 mL metanol:toluen çözeltisi ve 0,082 g ($1,378 \cdot 10^{-4}$ mol) **(3)** bileşiğinin 25 mL metanol:toluen çözeltisi, 250 mL'lik yuvarlak dipli balonda bulunan 50 mL toluen ve 50 mL metanol çözücücü karışımına yavaş yavaş damlatıldı. Karışım 3 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz çökelek süzüldü, kurutuldu.

Verim: %33, **e.n:** 234-236 °C

Elementel Analiz: C₆₄H₅₆N₄O₁₂

Hesaplanan C: 72,08 H: 5,58 N: 4,74

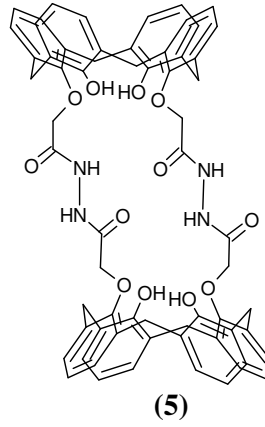
Bulunan C: 71,43 H: 6,02 N: 4,98

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3288 , 3358 (-NH), 3260- 3183 cm⁻¹(OH), 1695- 1709 (C=O)

MALDI-TOF-MS m/e = 1076 (M⁺+ 3H⁺), 1183 (M⁺+ H₂O+Toluen)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) : δ 9,52 (s, 4H, -OH), 8,62 (br s, 4H, -NH), 6,60 (t, 4H, -ArH), 6,80 (t, 4H, -ArH), 7,04 (d, 8H, -ArH), 7,14 (d, 8H, -ArH), 4,76 (s, 8H, -O-CH₂-C=O), 3,39-4,20 d, 8H, Ar-CH₂-Ar), 3,47-4,30(d, 8H, Ar-CH₂-Ar).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 298 K): δ 166,928 (C=O), 151,862 (C-OH), 151,320(C-O), 133,413, 129,093, 128,654, 127,263, 125,740, 119,459 (Ar-C), 72,457(-O-CH₂-), 38,092-30,493 (Ar-CH₂-Ar).



Şekil 2.5: Bis-kaliks[4]aren (**5**).

2.2.6. Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Metal Kompleksleri Sentezi

0,1 g ($9,32 \cdot 10^{-5}$ mol) (**5**) bileşiği ve 0,093 g ($4,66 \cdot 10^{-4}$ mol) metal tuzu ($M(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) EtOH-DMF karışımında 6-7 saat kaynatılmadan ısıtılarak karıştırıldı. Çözelti bir gece bekletildi. Saf su eklenerek kompleks çöktürüldü, süzülen çökelek bol su ile yıkandı ve kurutuldu.

2.2.6.1 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Cu^{2+} kompleksi (**5a**):

Renk :Koyu yeşil. **Verim**: %77 **Bozunma noktası**: >300 °C

Element Analizi: $\text{C}_{71}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{-Cu}$

Hesaplanan C: 67,41 H: 5,38 N: 4,43

Bulunan C: 67,96 H: 5,88 N: 4,53

IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 3413 (H_2O), (-OH), 1656 (C=O)

UV-Vis (DMSO) [λ_{max} , (nm)]: 277($n \rightarrow \pi^*$), 437 (d→d)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K): 2,16 (ölçülen), 1,73 (teorik)

MALDI-TOF-MS m/e = 1247 [$M^+ + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{Toluen}$]

2.2.6.2 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Ni^{2+} kompleksi (**5b**):

Renk: Kahverengi **Verim**: % 50 **Bozunma noktası**: >300 °C

Elementel Analiz $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{-Ni}$

Hesaplanan C: 67,22 H: 4,94 N: 4,78

Bulunan C: 68,01 H: 4,90 N: 4,82

IR ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3368 (-OH), 1650 ($\nu\text{C}=\text{O}$)

UV-Vis (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 285 ($n\rightarrow\pi^*$), 313 ($\pi\rightarrow\pi^*$), 354-587 ($d\rightarrow d$)

Magnetik Süsseptibilite μ (298 K): 2,82 (ölçülen), 2,83 (teorik)

2.2.6.3 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Co^{2+} kompleksi (5c):

Renk: Lacivert. **Verim:** %52 **Bozunma noktası:** >300 °C

Elementel Analiz $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Co}$

Hesaplanan C: 67,17 H: 4,94 N: 4,61

Bulunan C: 67,93 H: 5,02 N: 4,81

IR ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3400 (-OH), 1656 ($\text{C}=\text{O}$)

UV-Vis (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 282-271 ($n\rightarrow\pi^*$), 374,5 ($\pi\rightarrow\pi^*$), 589 ($d\rightarrow d$)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K):5,50 (ölçülen), 3,87 (teorik)

MALDI-TOF-MS $m/e=1133$ [M^++Co]

2.2.6.4 Bis-kaliks[4]aren Bileşiği Zn^{2+} kompleksi (5d):

Renk: Beyaz-krem. **Verim:** % 58 **Bozunma noktası:** >300 °C

Elementel Analiz $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Zn}$

Hesaplanan C: 66,83 H: 4,91 N: 4,59

Bulunan C: 67,04 H: 5,06 N: 4,48

IR ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3400 (H_2O), 1656 ($\text{C}=\text{O}$)

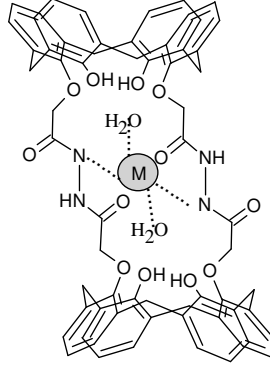
UV-Vis spektrum (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 282-271 ($n\rightarrow\pi^*$)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K): Diamagnetik

MALDI-TOF-MS $m/e=1139$ [$\text{M}^++\text{Na}+\text{Zn}$]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 10,19 (s, 4H, -OH), 9,00 (s, 2H, -NH)
(Kaymaların olduğu pik değerleri verilmiştir)

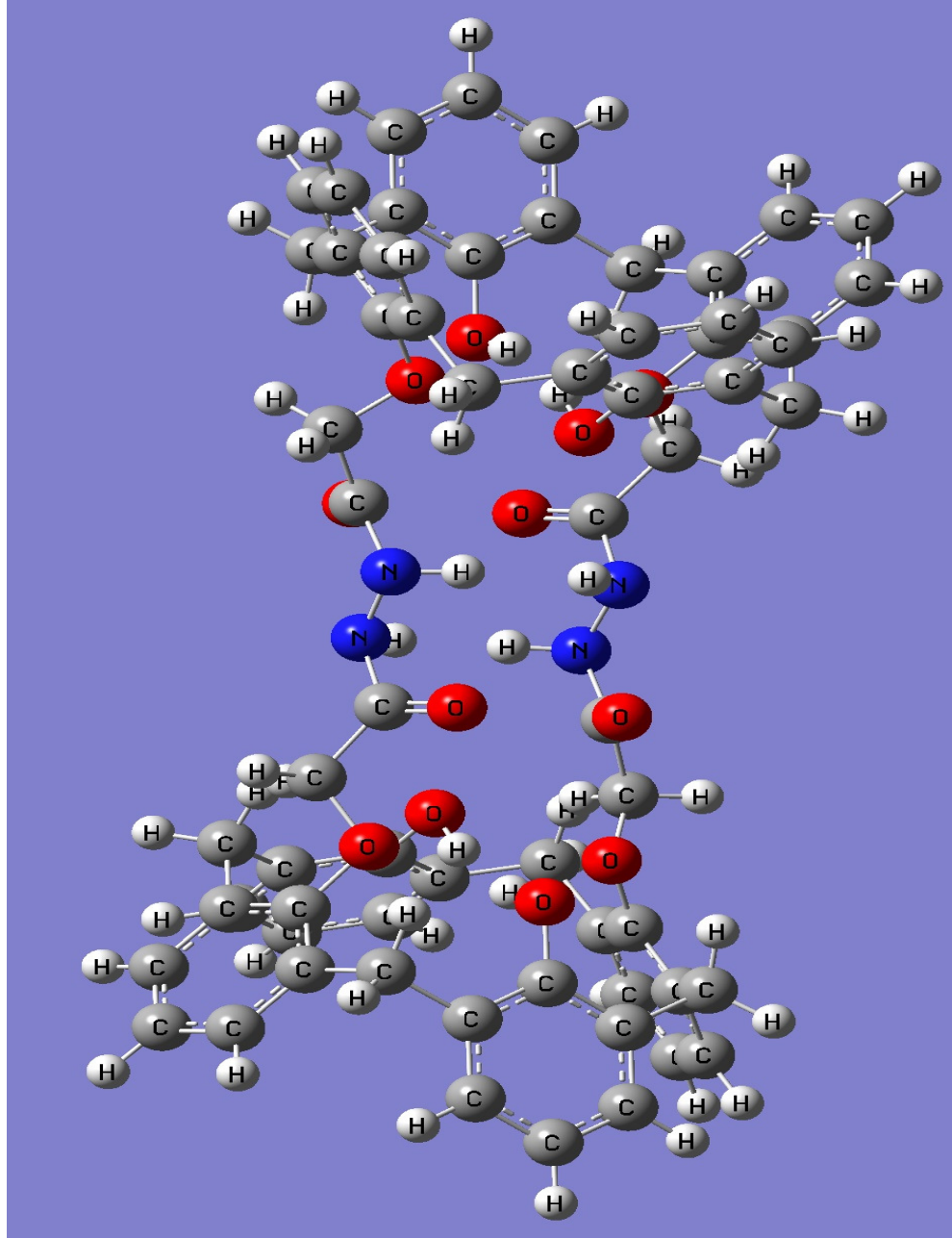
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 298 K): δ 183,828-175,888-166,167- 165,162 (C=O)



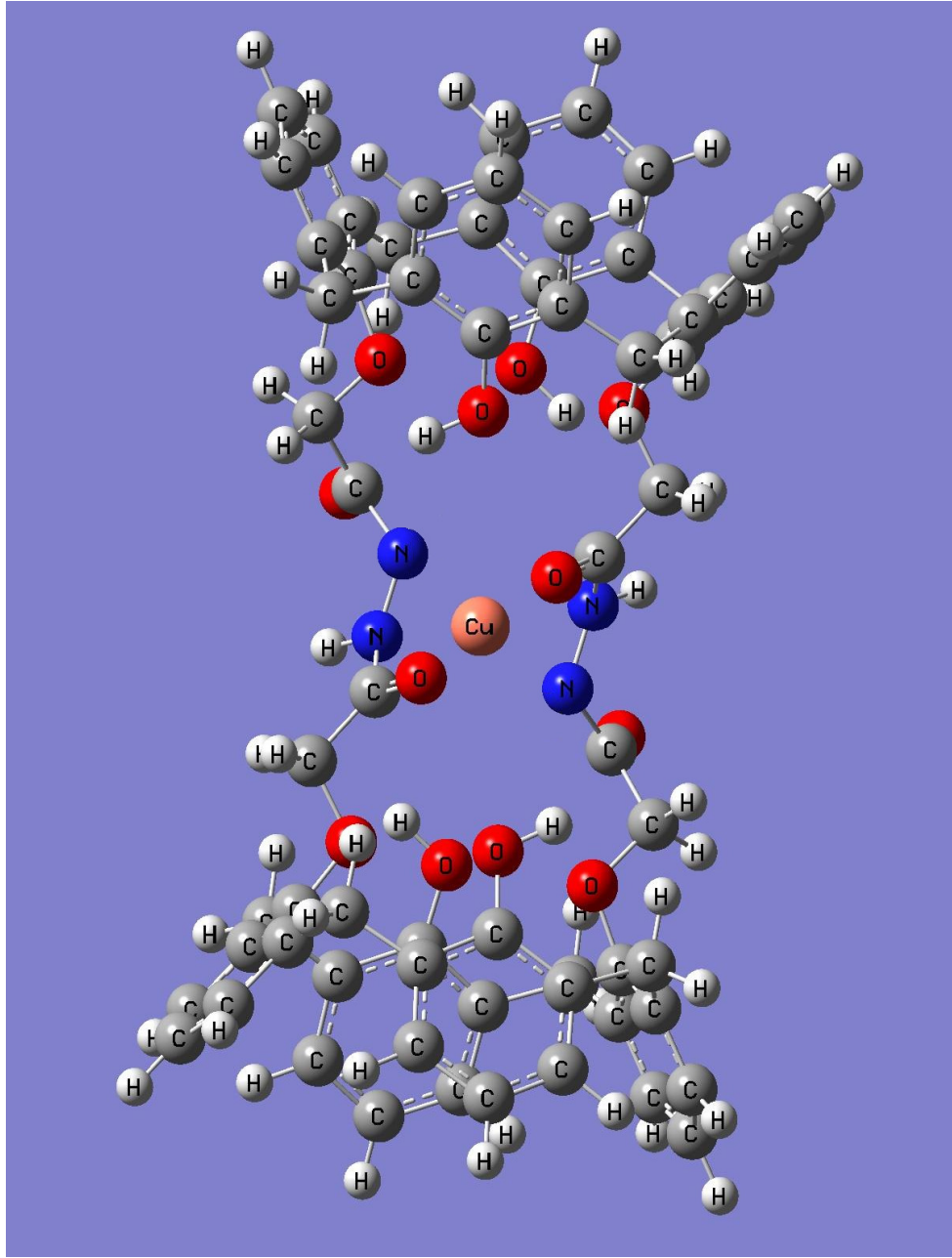
şekil 2.6: Bis-kaliks[4]aren metal kompleksi (**5a-d**).

2.2.7. Bis-kaliks[4]aren Bileşiği (5) ve Bakır Kompleksi (5a) Modelleme alışması

Modelleme alışması sonucu elde edilen (5) ve (5a) bileşiklerine ait modeller şekil 2.7 ve 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.7: Bis-kaliks[4]aren (5) bileşiği modelleme çalışması

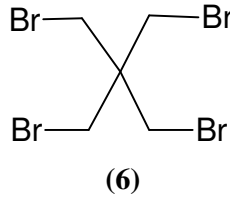


Şekil 2.8: Bis-kaliks[4]aren bakır kompleksi (**5a**) bileşiği modelleme çalışması.

2.2.8. Pentaeritritiltetrabromür (6) Sentezi

12,5 g (0,92 mol) pentaeritritol 250 mL'lik iki boyunlu balona kondu. Su banyosunda ısıtıldıktan sonra taze damıtılmış 17,5 mL (0,185 mol) PBr₃ damlatma hunisi ile yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma bittikten sonra su banyosu yerine yağ banyosu konularak sıcaklık 170-180 °C ye getirildi ve 24 saat ısıtıldı. Oluşan kırmızı-turuncu karışım, içinde soğuk su bulunan behere boşaltıldı ve karıştırıldı.. Elde edilen katı süzüldü ve birkaç kere sıcak su ve etil alkolle yıkandı, kurutuldu. Katıya %95 lik etil alkol ile Sokslet ekstraksiyonu yapıldı ve etil alkol ile kristallendirildi.

Verim: 85% **e.n:** 160-162°C (Lit: 163 °C)



Şekil 2.9: Pentaeritritiltetrabromür (6).

2.2.9. Tetrakis[(2-formilfenoksi)metil]metan (7) Sentezi

12.2 g (0,1 mol) salisilaldehitin DMF'deki çözeltisi üzerine 5.3 g (0.05 mol) Na₂CO₃ yavaş yavaş ilave edildi. Karışım bir saat ısıtılarak karıştırıldı. 9.7 g (2.5 mmol) pentaeritritoltetrabromür yavaş yavaş karışıma eklendi ve karışım N₂ atmosferi altında 80-90 °C'de 24 saat ısıtıldı. Oluşan kahve renkli karışım buzlu su içerisine döküldü ve 2 gün buzdolabında bekletildi. Krem renkli katı süzüldü, su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu (Laliberte, 2004).

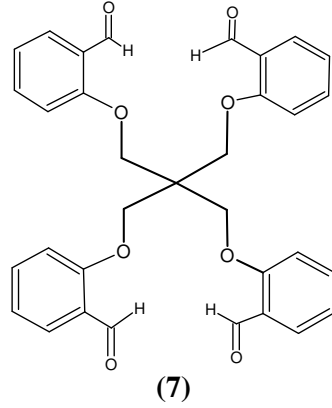
Verim: 87%, **e.n:** 148-150°C.

Elementel Analiz: C₃₃H₂₈O₈

Hesaplanan C: 71.71 H: 5.07

Bulunan C: 71.02 H: 5.09

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 1685 (C=O) **¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K):** δ 4,32 (s, 8H, OCH₂-C), 7,05-7,79 (m, 16H, ArH), 10,36 (s, 4H, HC=O).



Şekil 2.10: Tetrakis[(2-formilfenoksi)metil]metan (7).

2.2.10. Tetrakis-kaliks[4]aren (8) Sentezi

0.2 g (0,36 mmol) (7) bileşiğinin kloroformdaki (10 mL) çözeltisi geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Daha sonra 30 mL (1:2) CHCl₃:MeOH çözeltisi içindeki 1,65 g (2,9 mmol) (4) bileşiği damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan açık kahve renkli-sarımtırak reaksiyon karışımı içindeki beyaz çökelek süzülerek ayrıldı. Açık kahve-sarı renkli çözelti kuruluğa kadar evapore edildi. Kalıntı kloroformda çözüldü ve su ile yıkandı, susuz MgSO₄ ile kurutuldu. Süzülen organik faz evapore edildi. Elde edilen katı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (2:1 / hegzan:etilasetat).

Verim: 64% **e.n:** 246-248 °C

Elementel Analiz: C₁₆₁H₁₄₈N₁₆O₂₈

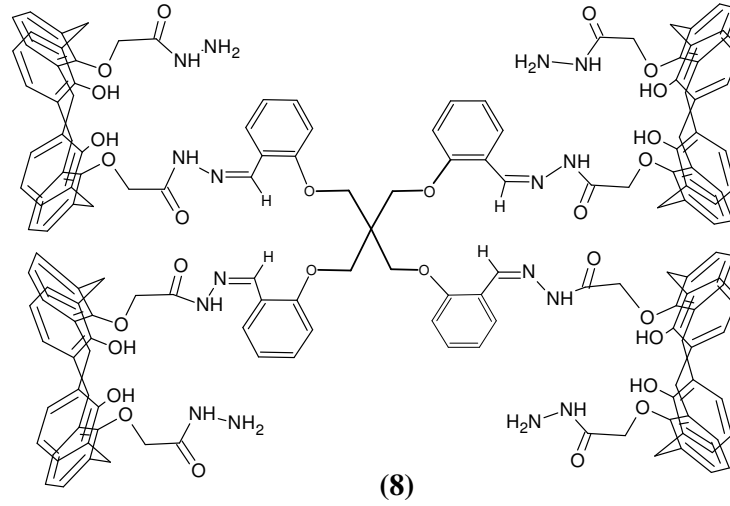
Hesaplanan C: 70,20 H: 5,38 N: 8,14

Bulunan C: 71,03 H: 5,40 N: 8,54

IR (KBr) v_{max} cm⁻¹ : 3361 (-OH), 1691 (NH-C=O), 1647 (CH=N).

MALDI-TOF-MS m/e: 2754.98 (M⁺)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 2,04 (s, 2H, CONHN=CH), 2,92 (s, 2H, CONHN=CH), 3,38-3,54 (d, 16H, ArCH₂Ar), 4,31-4,47 (d, 16H, ArCH₂Ar), 4,22 (s, 8H, NH₂), 4,12 (s, 8H, O-CH₂), 5,00 (s, 16H, O-CH₂-C=O), 6,67-7,11 (m, 64, ArH), 8,02 (s, 4H, NH-NH₂), 8,99 (s, 8H, ArOH), 12,39 (s, 4H, CH=N).



Şekil 2.11: Tetrakis-kaliks[4]aren (8)

2.2.11. Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşiği Metal Kompleksleri Sentezi

0,1 g ($3,63 \cdot 10^{-5}$ mol) tetrakis kaliksaren 0,1g ($3,63 \cdot 10^{-4}$ mol) $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ CHCl_3 -EtOH karışımında ısıtılarak karıştırıldı. 48 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Çözelti reaksiyon sonunda kuruluğa kadar evapore edildi. CHCl_3 içerisinde çözülen karışım 4-5 defa su ile yıkandı. Ayrılan organik faz susuz MgSO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve evapore edildi. Elde edilen katılar desikatörde kurutuldu.

2.2.11.1 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşiği Cu^{2+} kompleksi (8a):

Renk : Koyu yeşil. **Verim:** 67% **Bozunma noktası:** >250 °C

Elementel Analiz: $\text{C}_{161}\text{H}_{148}\text{N}_{16}\text{O}_{28}-4\text{Cu}$

Hesaplanan C: 64,23 H: 4,92 N: 7,45

Bulunan C: 65,06 H: 5,01 N: 7,92

IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3422 (-OH), 1750 (C=O)

UV-Vis (DMSO) [λ_{max} , (nm)]: 262 ($n \rightarrow \pi^*$), 434 ($d \rightarrow d$)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K): 2,9 (ölçülen), 1,73 (teorik)

MALDI-TOF-MS m/e = 3010,515 [$M^+ + 4\text{Cu}$]

2.2.11.2 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşiği Ni²⁺ kompleksi (8b):

Renk : Açık yeşil. **Verim:** 65% **Bozunma noktası:** >250 °C

Elementel Analiz: C₁₆₁H₁₄₈N₁₆O₂₈-4Ni

Hesaplanan C: 64,68 H: 4,96 N: 7,50

Bulunan C: 64,28 H: 5,07 N: 7,61

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3419 (-OH), 1683 (ν C=O)

UV-Vis spektrum (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 277 (n→ π^*), 320 (π → π^*), 413 (d→d)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K): 3,25 (ölçülen), 2,83 (teorik)

MALDI-TOF-MS m/e = 2986,767 [M⁺+4Ni]

2.2.11.3 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşiği Co²⁺ kompleksi (8c):

Renk : Kahverengi **Verim:** %58 **Bozunma noktası:** >250 °C

Element Analizi: C₁₆₁H₁₄₈N₁₆O₂₈-4Co

Hesaplanan C: 64,67 H: 4,95 N: 7,50

Bulunan C: 64,98 H: 5,09 N: 7,48

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3413 (-OH), 1683 (C=O)

UV-Vis (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 299 (n→ π^*), 319 (π → π^*), 510 (d→d)

Magnetik Süsseptibilite: μ_f (298 K): 5,52 (ölçülen), 3,87 (teorik)

MALDI-TOF-MS m/e = 2991,662 [M⁺+4Co]

2.2.11.4 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşiği Zn²⁺ kompleksi (8d):

Renk : Krem **Verim:** 67% **Bozunma noktası:** >250 °C

Element Analizi: C₁₆₁H₁₄₈N₁₆O₂₈-4Zn

Hesaplanan C: 64,14 H: 4,91 N: 7,44

Bulunan C: 64,98 H: 5,12 N: 7,64

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3338 (-OH), 1684 (ν C=O)

UV-Vis spektrum (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 299 ($n \rightarrow \pi^*$), 338 ($\pi \rightarrow \pi^*$)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K): Diamagnetik

MALDI-TOF-MS m/e = 3013,569 [$M^+ + 4Zn$]

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ 1.92 (s, 1H, CONHN=CH), 2.14 (s, 1H, CONHN=CH), 6.58 -7.06 (m, 64, ArH), 8.02 (s, 2H, NH-NH₂), 9.77 (s, 4H, ArOH), 10.55 (s, 4H, CH=N) (Kaymaların olduğu pik değerleri verilmiştir)

2.2.11.5 Tetrakis-kaliks[4]aren Bileşiği Cr^{3+} kompleksi (8e):

Krom kompleksi diğer kompleks (8a-d) sentez şartlarında geręekleřtirildi ve metal (II) asetat yerine $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanıldı..

Renk : Mor **Verim:** 57% **Bozunma noktası:** >250 °C

Elementel Analiz: $C_{161}H_{148}N_{16}O_{28} \cdot 4Cr$

Hesaplanan C: 65,27 H: 5,00 N: 7,57

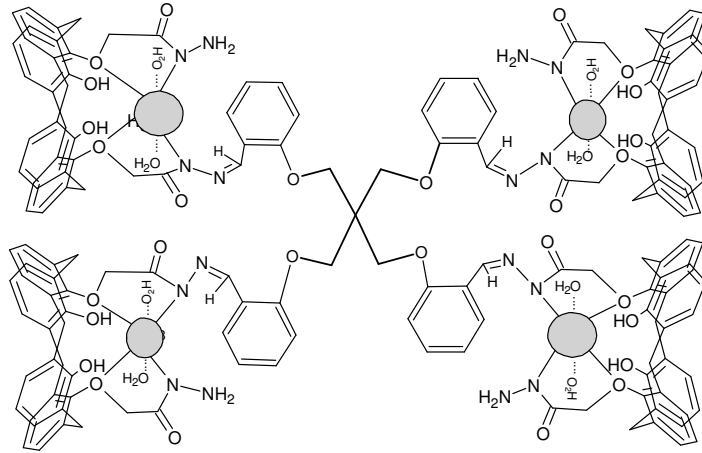
Bulunan C: 65,02 H: 5,11 N: 7,66

IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3390, 3338 (-OH), 1684 (C=O)

UV-Vis (DMSO) [λ_{\max} , (nm)]: 308 ($n \rightarrow \pi^*$), 320 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 441, 566,5 (d \rightarrow d)

Magnetik Süsseptibilite: μ (298 K): 5,02 (ölçülen) 3,87 (teorik)

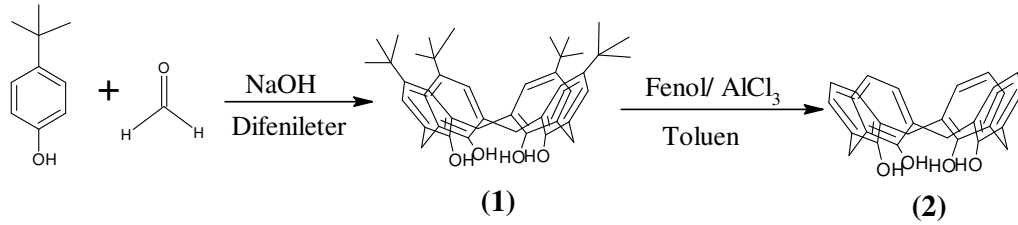
MALDI-TOF-MS m/e = 2969,868 [$M^+ + 4Cr$]



şekil 2.12: Tetrakis-kaliks[4]aren metal kompleksi (8a-e).

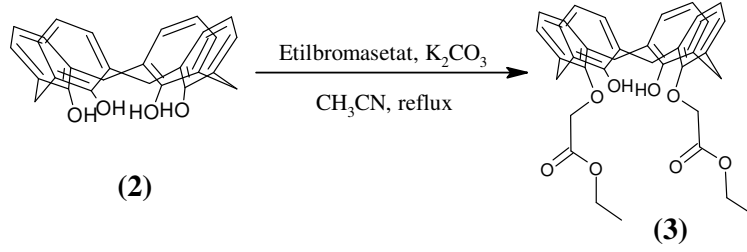
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Farklı kaliksaren türevleri elde etmek için çıkış maddesi olan *p-tert*-bütil kaliks[4]aren (**1**) ve kaliks[4]aren (**2**) literatüre göre sentezlendi (Gutsche, 1990, 1986). Saflaştırma işlemlerinden sonra (**1**) nolu bileşiğin erime noktası 340°C, (**2**) nolu bileşiğin 312°C olarak literatür ile uyumlu olarak belirlendi. Elde edilen (**1**) nolu bileşiğin *tert*-bütil grupları susuz AlCl₃ katalizörlüğünde toluen içinde uzaklaştırılarak (**2**) nolu bileşik elde edildi. 2956-2886 cm⁻¹'deki alifatik CH gruplarına ait piklerin yok olması *tert*-bütil gruplarının ayrıldığını göstermiştir.



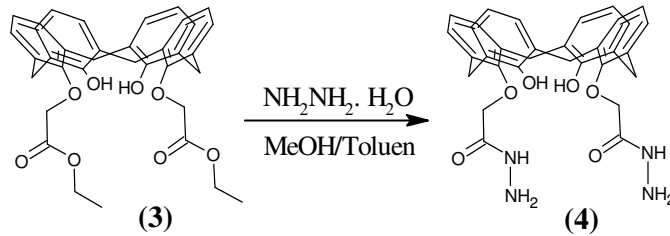
Şekil 3.1 : *p-tert*-Bütil kaliks[4]aren (**1**) ve kaliks[4]aren (**2**) sentezi.

Kaliks[4]aren bileşiği kuru asetonitril ortamında etilbromasetat ile etkileştirilerek, fenolik hidroksil gruplarının modifikasyonu ile diester yapılu bileşik (**3**) yüksek verimle (%78) sentezlendi. (**3**) no'lu bileşiğin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Bileşiğin ¹H-NMR ve FT-IR spektrumu (Şekil A.1) 'de verilmiştir. FT-IR spektrumunda 1753 cm⁻¹'deki ester karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. ¹H-NMR spektrumunda, 1,38 ppm'de metil (-CH₃) protonlarına ait triplet, 4,35 ppm'de ester grubuna ait metilen (-O-CH₂-) protonlarının kuartet yarılanması ve 4,75 ppm 'de (-OCH₂-C=O) protonlarına ait singlet pikler görülmektedir. Pik alanları arasındaki oranlar yapıda iki ester grubunun varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3.2 : Diester kaliks[4]aren (3) sentezi.

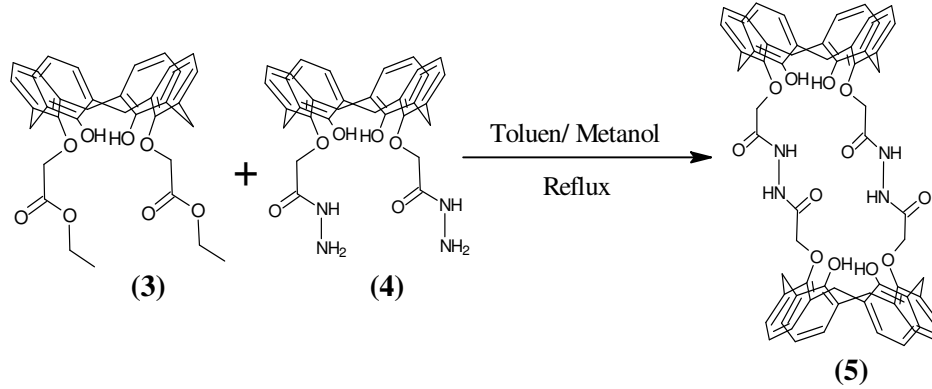
(3) no'lu bileşik hidrazin hidrat ile toluen:metanol (1:1) çözücü karışımında yağ banyosu içinde 40 °C'de 24 saat ısıtıldı. Süre sonunda evapore edilen reaksiyon karışımına su ve metanol eklenerek elde edilen katı süzüldü, kurutuldu. Ele geçen asetil hidrazit türevi kaliks[4]arenin (4) FT-IR ve ¹H-NMR spektrumu (Şekil A.2)'de verilmiştir. Bileşik (4)'ün FT-IR spektrumunda 1664 cm⁻¹'deki amit karbonil pikinin gözlenmesi bileşiğin olduğunu gösterdi. ¹H-NMR spektrumunda estere ait 1,38 ve 4,35 ppm 'deki etil protonlarına ait piklerin kaybolması ve 4,80 ppm de -NH₂ protonlarının ve 8,28 ppm de NH-NH₂ protonlarına ait piklerin oluşması bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır. ¹H-NMR spektrumunda kaliks[4]arene ait karakteristik köprü -CH₂- protonları 3,47-4,21 ppm'de bir çift dublet olarak görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda (Şekil A.2) moleküler iyon piki beklenildiği üzere 569 (M⁺+H⁺) olarak okundu. Ayrıca 661 ppm'deki pikin varlığı yapıda bir molekül toluenin de tutulmuş olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.3 : Diasetilhidrazit türevi kaliks[4]aren (4) sentezi.

Bir sonraki basamakta (3) ve (4) kullanılarak bis-kaliks[4]aren bileşiği sentezlendi. (5) nolu bileşiğin FT-IR ve ¹H-NMR ve kütle spektrumu (Şekil A.3)'de verilmiştir. FT-IR spektrumunda her iki çıkış maddesine ait 1753 cm⁻¹ ester karbonili ve 1664 cm⁻¹ de görülen amit karbonillerine ait piklerin kaybolduğu ve 1695 ve 1709 cm⁻¹'de yeni piklerin oluştuğu görüldü. Bileşiğin (5) ¹H-NMR spektrumunda özellikle diasetil hidrazit türevinde belirgin olan 4,80 ppm deki -NH₂ protonlarının kaybolduğu gözlemlendi. Ayrıca N,N-diasetil hidrazit köprüsünün oluşumuyla, asetil hidrazit

türevindeki amit (O=C-NH) protonuna ait 8,28 ppm deki pikin 8,62 ppm'e kaydığı görüldü.



Şekil 3.4 : Bis-kaliks[4]aren (5) sentezi.

Kütle spektrumunda 1076'daki moleküler iyon pikinin ($M^+ + 3H^+$) gözlenmesi yapının oluştuğunu gösteren başka bir delildir. Ayrıca bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil A.4)'de verilmiştir.

Ligandın (5), DTA-TG termogramında (Şekil A.4) 200°C civarında yaklaşık %10'a karşılık gelen endotermik pik kavitede yerleşmiş toluenin ayrılmasına karşılık gelmektedir. Daha sonra 230-240°C civarındaki yayvan endotermik pik TG eğrisinde kütle kaybı ile birlikte izlenmekte ve ligandın bozunmasına karşılık gelmektedir. Ayrıca ligandın tamamen bozularak hiç kalıntı bırakmadığı görülmüştür.

Ligandın sentezi tamamlandıktan sonra metal komplekslerinin sentezi için metal katyonlarının asetat tuzları kullanıldı. Sentezlenen ilk bileşik olan hidrazit türevi bis-kaliks[4]arenin (5) Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metal kompleksleri hazırlandı. DMF-EtOH karışımında ısıtılarak karıştırılan ligand üzerine ayrı bir yerde EtOH'de çözülmüş $M(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Metal tuzu eklendikten kısa bir süre sonra metal katyonunun türüne göre karışımın renginin değişmesi komplekslerin oluştuğuna dair ilk ipucunu verdi. 6-7 saat ısıtılarak karıştırılan reaksiyon karışımı üzerine soğuk su eklenerek madde çöktürüldü. Farklı çözücü türleri ile kristallendirilmeye çalışılan kompleksler nötral oldukları için kristallendirilemedi. Elde edilen toz halindeki komplekslerde koordinasyona giren atomların belirlenmesinde FT-IR, kütle analizleri ve çinko kompleksi için 1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri yapıldı. Geometrinin belirlenebilmesi için magnetik süsseptibilite değerleri ölçüldü ve Job metodu uygulanarak metal:ligand oranı belirlendi.

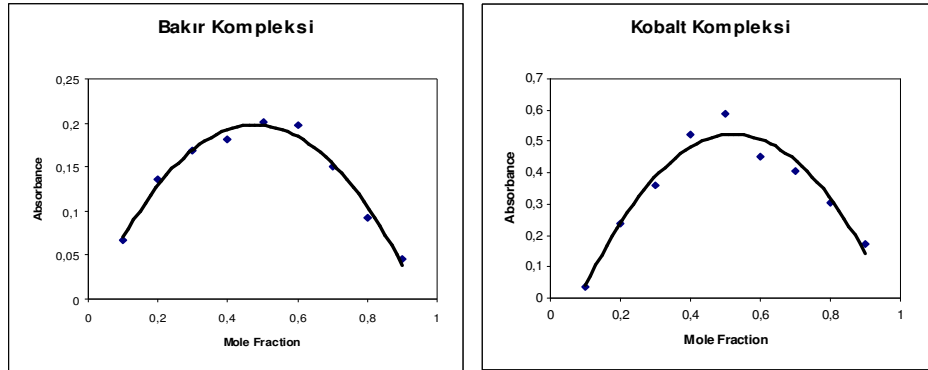
Ligandın UV spektrumunda 279 cm^{-1} 'de tek ve şiddetli pik varken komplekslerde bu pike ilave yeni pikler gözlenmesi kompleksin oluştuğunun göstergesidir. Cu^{2+} kompleksinde beklendiği gibi 437 nm 'de (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$) tek pik gözlenmiştir. Ni^{2+} kompleksinde $354, 587\text{ cm}^{-1}$ 'de iki pik gözlenmiştir. Üçüncü pik liganda ait pik altında kaldığı için gözlenememiştir. Bu geçişler ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ve ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ olan geçişlerdir. Co^{2+} kompleksinde 374.5 ve 589 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. Ni^{2+} kompleksinde olduğu gibi üçüncü pik liganda ait pikler nedeniyle gözlenememiştir. Zn^{2+} komplekslerinde beklenildiği üzere yeni pik oluşumu olmasa da liganda ait piklerde küçük bir kayma gözlenmiştir. UV-Vis spektrumlarında yeni piklerin oluşumu komplekslerin oktahedral yapısını ve kompleksin oluşumunu desteklemektedir.

Ligandın FT-IR spektrumunda asetil hidrazit gruplarına ait $1695-1709\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin belirgin şekilde $1650-56\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması, bu grup üzerinden koordinasyonun oluştuğunu göstermektedir. Bis-kaliks[4]aren (**5**) bileşiğinin çinko kompleksine ait (**5d**) ${}^1\text{H}$ ve ${}^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları (Şekil A.8 ve A.9)'da verilmiştir. ${}^1\text{H}$ - NMR spektrumunda $9,52\text{ ppm}$ 'deki $-\text{OH}$ protonlarının $10,19\text{ ppm}$ 'e kaymış ancak proton sayısı değişmemiştir. $8,62\text{ ppm}$ 'deki NH protonlarına ait pikin $9,00\text{ ppm}$ 'e kaymış ve proton sayısının yarıya düşmüştür. ${}^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda sırasıyla bileşiğin koordinasyona giren ve girmeyen iki farklı karbonil grubuna ait $182,828\text{ ppm}$ ve $166,167\text{ ppm}$ 'de pikler izlenmiştir. Her iki analiz sonucuna dayanılarak, koordinasyonun iki karbonil ve iki hidrazit grubu azot atomu üzerinden gerçekleştiği düşünülmüştür.

Komplekslerin (**5a-d**) DTA-TG termogramları (Şekil A.5, A.6, A.7 ve A.9) da verilmiştir. DTA-TG eğrilerinde komplekslerin bozunma noktalarının liganda oranla yükseldiği görülmektedir. Kompleks oluşumu sırasında M-O ve M-N koordine kovalent bağlarının oluşumu, molekül ağırlığının artışı ve şelat etkisinin yapıya kazandırdığı kararlılık kompleksin yüksek sıcaklıkta bozunmasına neden olmaktadır. Ancak ligand ve komplekslerde karmaşık organik yapı nedeniyle erime değil bozunma gözlenmiştir. Komplekslerde $100-150^\circ\text{C}$ aralığında izlenen ve ligandın termogramında izlenmeyen %3'lük kütle kaybı 2 mol suya karşılık gelmektedir. Kütle kaybı ile izlenen ve daha yüksek sıcaklıklarda ($\sim 300^\circ\text{C}$) gözlenen endotermik bozunma pikleri komplekslerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu göstermiştir. Tüm komplekslerde kütle sıfırlanmamış, metal oksit-metal nitrür kalıntısı kalmıştır.

Bis-kaliks[4]aren metal komplekslerinde kalıntı miktarlarının yaklaşık %5 olduğu ve bileşimin yapısıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu miktarlar kütle spektrumundan elde edilen metal ligand oranlarını desteklemektedir. Komplekslerin kütle spektrumlarından (Şekil A.5, A.7, A.8)'de verilmiştir.

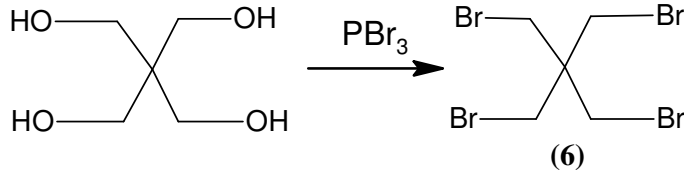
Bis-kaliks[4]aren (5) metal komplekslerinin metal ligand oranının belirlenmesi amacı ile Job Metodu uygulandı. Belirli derişimlerde hazırlanan metal asetat ve ligand çözeltileri deney tüplerinde karıştırılıp absorban değerleri okundu. Bakır ve kobalt kompleksi için yapılan ölçüm değerlerine göre çizilen grafikler Şekil 3.5'de görülmektedir. Grafiklerde tepe noktası 0,5 olarak izlenmiş ve diğer analiz sonuçlarında olduğu gibi metal:ligand oranı 1:1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.5 : Bis-kaliks[4]aren bakır ve kobalt komplekslerinin Job grafikleri

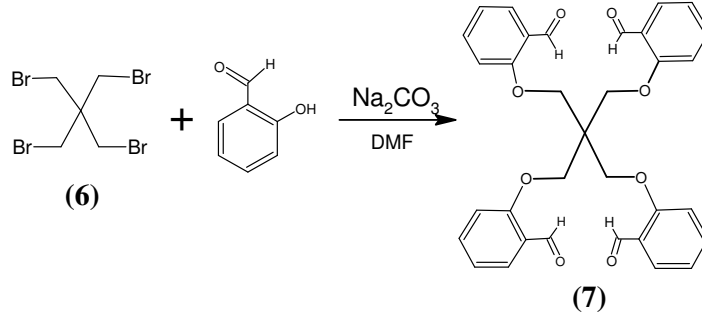
Komplekslerin magnetik süseptibilite değerleri beklenildiği gibi teorik değerlere yakındır. Bu değerlerden Zn^{2+} kompleksi diamagnetiktir. Diğer komplekslerin magnetik süseptibilite değerlerinden komplekslerin geometrisinin bozulmuş oktahedral yüksek spinli kompleksler olduğu belirlenmiştir.

Farklı bir bis-kaliks[4]aren bileşimi sentezlemek düşüncesiyle pentaeritritol ana iskeleti kullanıldı. Pentaeritritol bileşimi literatüre uygun olarak bromlandı (Organic Syntheses Coll. 1943). Elde edilen bileşimin (6) erime noktası 160-162°C olarak belirlendi ve literatür ile (Lit: 163°C) uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca pentaeritritolün FT-IR spektrumundaki -OH piklerinin kaybolması pentaeritritiltetrabromür bileşiminin (6) oluştuğunu gösterdi (Şekil 3.6).



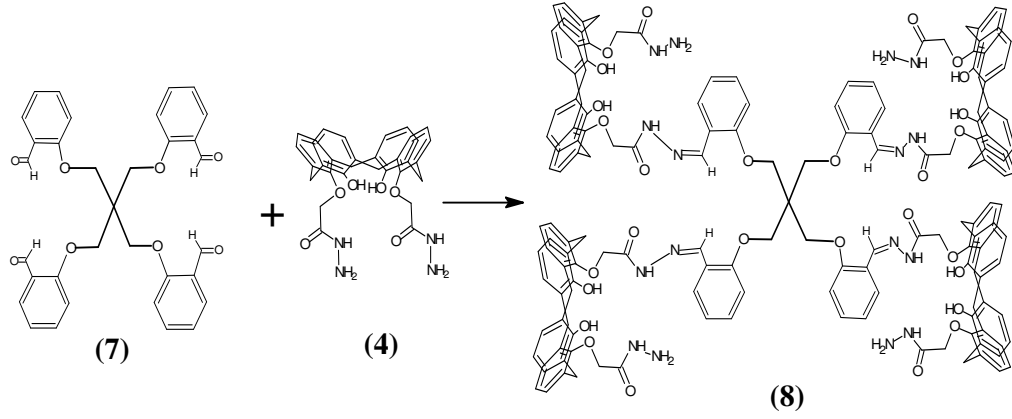
Şekil 3.6 : Pentaeritritiltetrabromür bileşiğinin **(6)** sentezi

Elde edilen pentaeritritiltetrabromürün DMF içinde Na_2CO_3 varlığında salisilaldehit ile etkileşmesi sonucu **(7)** bileşiği elde edildi (Laliberte, 2004). Bileşiğin FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil A.10)'da verilmiştir. Bu bileşiğin FT-IR spektrumunda 1685 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait pik ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 10.36 ppm deki aldehit grubuna ait pik bileşiğin sentezlendiğini gösterdi.



Şekil 3.7 : Aldehit türevi eritritol **(7)** bileşiğinin sentezi

Bir sonraki basamakta, hedeflenen diğer bis-kaliks[4]aren bileşiğinin sentezi için **(4)** bileşiği ve **(7)** bileşiği reaksiyona sokuldu. Spektral analizler (MS ve FT-IR) sonucunda bileşiğin beklenen bis-kaliks[4]aren yapısında olmadığı görüldü. Bis-kaliks[4]aren sentezi için yapılan diğer çalışmalar sonucunda da istenilen bisli yapıdaki bileşik elde edilemedi. Dört kaliksaren grubunun da bağlanması ve kompleksleşme yeteneği daha fazla olan ligand elde etmek amacıyla; **(4)** bileşiğinin aşırısı ile **(7)** bileşiği geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK (2:1 Hegzan:EtOAc) ile takip edildi.



Şekil 3.8 : Tetrakis-kaliks[4]aren (**8**) sentezi

En yüksek verim 10 gün geri soğutucu altında yapılan sentezlerde elde edildi. Seyreltik çözücü ortamında yapılan çalışmada istenilen ürün veriminin %16 da kaldığı ve reaksiyon süresinin daha da uzadığı görüldü. Sentez sonunda elde edilen katı, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bileşiğin (**8**) FT-IR ve ¹H-NMR spektrumu (Şekil A.11)'de verilmiştir. FT-IR spektrumunda ortaya çıkan 1691 cm⁻¹ de karbonil ve 1647 cm⁻¹'de imin gruplarına ait pikler, ¹H-NMR spektrumunda (**7**) nolu bileşikte 10.36 ppm'de gözlenen aldehit gruplarına ait pikin kaybolması ve bunun yerine 12.32 ppm'de imin (CH=N) gruplarına ait yeni pikin oluşması, dörtlü tetrakis-kaliks[4]aren (**8**) bileşiğinin oluştuğunu gösterdi. Yapının diğer önemli bir kanıtı da kütle spektrumunda (Şekil A.12) 2754'de görülen moleküler iyon pikidir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1 de verilmiştir.

(**8**) bileşiğinin metal komplekslerinin sentezi için (**5**) nolu bileşikte olduğu gibi Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ metal kanyonlarından farklı olarak Cr³⁺ metal kompleksleri sentezlendi. Kompleksler CHCl₃-EtOH karışımında ligand (**8**) ve metal tuzlarının 48 saat kaynatılması ile elde edildi. Reaksiyon ilerledikçe karışımın renginin değişmesi diğer kompleks (**5a-d**) sentezlerinde gözlemlendiği gibi komplekslerin oluştuğuna dair ilk ipucunu verdi. Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında ligandlardan farklı olarak metaldeki d→d geçişlerinden kaynaklanan pikler ortaya çıkmıştır. Literatürde Ni²⁺

Tablo 3.1: Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Değerleri

Bileşik	Formül	MA (g/mol)	Renk	% Verim	En (°C)	Element Analizi		
						C	H	N
1	C ₄₄ H ₅₆ O ₄	648	Beyaz	66	340	81.66 (81.71)	8.87 (9.08)	-
2	C ₂₈ H ₂₄ O ₄	424	Beyaz	78	312	79.22 (80.69)	5.70 (5.58)	-
3	C ₃₆ H ₃₆ O ₈	596	Beyaz	78	175	72.47 (73.39)	6.08 (5.38)	-
4	C ₃₂ H ₃₂ N ₄ O ₆	568	Beyaz	90	263	67.61 (68,43)	5.80 (5,80)	9.86 (9,54)
5	C ₆₄ H ₅₆ N ₄ O ₁₂	1073	Beyaz	33	234	72.08 (70.43)	5.58 (6.02)	4.74 (4.98)
5a	C ₇₁ H ₆₈ N ₄ O ₁₄ Cu ²⁺	1264	Koyu Yeşil	77	>300	67.41 (67.96)	5.38 (5.88)	4.43 (4.53)
5b	C ₆₄ H ₆₀ N ₄ O ₁₄ Ni ²⁺	1165	Kahverengi	50	>300	67.22 (68.01)	4.94 (4.90)	4.78 (4.82)
5c	C ₆₄ H ₆₀ N ₄ O ₁₄ Co ²⁺	1167	Lacivert	52	>300	67.17 (67.93)	4.94 (5.02)	4.61 (4.81)
5d	C ₆₄ H ₆₀ N ₄ O ₁₄ Zn ²⁺	1173	Beyaz-krem	58	>300	66.83 (67.04)	4.91 (5.06)	4.59 (4.48)
6	C ₃₃ H ₂₈ O ₈	552	Beyaz	87	148	71.71 (71.02)	5.07 (5.09)	-
7	C ₁₆₁ H ₁₄₈ N ₁₆ O ₂₈	2754	Açık Sarı	64	246	70.20 (71.03)	5.38 (5.40)	8.14 (8.54)
7a	C ₁₆₁ H ₁₄₈ N ₁₆ O ₂₈ 4Cu ²⁺	3010	Koyu yeşil	67	>250	64.23 (65.06)	4.92 (5.01)	7.45 (7.92)
7b	C ₁₆₁ H ₁₄₈ N ₁₆ O ₂₈ 4Ni ²⁺	2989	Açık yeşil	65	>250	64.68 (64.28)	4.96 (5.07)	7.50 (7.61)
7c	C ₁₆₁ H ₁₄₈ N ₁₆ O ₂₈ 4Co ²⁺	2990	Kahverengi	58	>250	64.67 (64.98)	4.95 (5.09)	7.50 (7.48)
7d	C ₁₆₁ H ₁₄₈ N ₁₆ O ₂₈ 4Zn ²⁺	3014	Krem	67	>250	64.14 (64.98)	4.91 (5.12)	7.44 (7.64)
7e	C ₁₆₁ H ₁₄₈ N ₁₆ O ₂₈ 4Cr ²⁺	2962	Mor	57	>250	65.27 (65.02)	5.00 (5.11)	7.57 (7.66)

kompleksinde ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ve ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ olmak üzere üç muhtemel geçiş söz konusu iken Cu^{2+} kompleksinde ${}^2E_g \rightarrow {}^3T_{2g}$ geçişinden dolayı tek pik görülmüştür. Co^{2+} kompleksinde de ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ve ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ geçişleri nedeni ile üç pik yerine iki pik gözlenmiştir. Cr^{3+} kompleksinde ise ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ve ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ olarak üç pik gözlenmiştir. Zn^{2+} kompleksinde ise pik gözlenmemiş ancak mevcut ligand piklerinde kayma olmuştur (Sacconi, 1968). Bu verilere dayalı olarak ligandların spektrumları ile komplekslerin spektrumlarını karşılaştırdığımızda, kompleksler için pik sayısının beklenildiği gibi olduğu, bazı geçişlere ait piklerin ligandlara ait piklerce örtüldüğü görüldü. Komplekslerin UV spektrumlarında yeni piklerin oluşumu ve pik maksimumlarındaki kaymalar metalin koordinasyona girdiğini ve kompleksin oluştuğunun başka bir göstergesidir.

Tetrakis-kaliks[4]aren komplekslerine (**8a-e**) ait FT-IR spektrumlarına bakıldığında (Şekil A13-16, A.18) (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumundaki (Şekil A.11) 1691 cm^{-1} karbonil ve 1647 cm^{-1} 'de imin gruplarına ait piklerde belirgin bir kayma olduğu görüldü. Zn^{2+} kompleksinin 1H -NMR spektrumunda (Şekil A.16), (**8**) bileşiğinin 1H -NMR spektrumundan (Şekil A.11) farklı olarak 12.32 ppm 'deki imin protonlarına ait pikin 10.55 ppm 'e kaydığı görülmüştür. Ayrıca amit protonlarındaki kaymalar koordinasyonun azot atomları ve oksijenler üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Zn^{2+} kompleksinde amit protonlarına ait tam olarak kaybolmamış piklerin, safsızlık olarak kalan ligandan geldiği düşünülmüştür.

(**8**) nolu liganda ait DTA-TG eğrisinde (Şekil A.12) bileşiğin tamamen bozunduğu ve geriye kalıntı kalmadığı görüldü. Tetrakis-kaliks[4]aren türevi komplekslerin DTA-TG spektrumlarında (Şekil A13-15, A.17-18) koordinasyonu tamamlayan iki su molekülünün $100-150^\circ\text{C}$ aralığında izlenen ortalama %5 lik kütle kaybı değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. DTA-TG termogramlarına bakıldığında molekülün büyüklüğünden dolayı parçalanma ürünleri tam olarak açıklanamamaktadır ancak bu bileşiklerde de metal oksit ve nitrürlerin kalıntı olarak kaldığı net olarak izlenmektedir.

Tetrakis-kaliks[4]aren metal komplekslerinin kütle spektrumlarına (Şekil A13-15, A.17-18) bakıldığında metal ligand oranının belirgin şekilde 1:4 oranında olduğu görülmüştür.

Magnetik süsseptibilite değerlerinin teorik değerlerden biraz yüksek olduğu görölmüştür. Bu durum yapıda dört metal atomunun bulunması ve bu metallerin magnetik alanlarının birbirini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak her iki ligandla hazırlanan komplekslerin oktahedral yapıda olduğu, koordinasyonun N_2O_2 şeklinde gerçekleştiği, iki molekül su ile oktahedral (bozulmuş oktahedral) yapı oluştuğu söylenebilir. Sentezlenen ligandların büyük ve çoklu donör grupları içeriyor olmaları, komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında zorluklara neden olmaktadır. Ligand ve komplekslerin tek kristalleri hazırlanamadęı için bileşiklerin x-ışını analizleri yapılamamıştır.

ÖNERİLER

Bu çalışmada; yapısında amit ve imin grupları içeren bis ve tetrakis-kaliks[4]aren bileşikleri sentezlenmiştir. Bis-kaliks[4]aren bileşiğinin çözünürlüğü düşük olduğundan uygulamada bazı sorunlar yaşansa da ilerleyen çalışmalarda eklenecek çözüdürücü gruplarla farklı amaçlara yönelik kaliksaren bileşikleri hazırlanabilir ve tek kristal elde edilerek yapı daha net olarak karakterize edilebilir. Tetrakis-kaliks[4]aren türevinin yaygın olarak kullanılan CHCl_3 gibi çözücülerde kolay çözünüyor olması bu bileşiğin analitik amaçlı olarak kullanılabilirliğine imkan sağlamaktadır. Sentezlenen bu bileşikte dört farklı bölgede metal koordinasyonu mümkün olduğundan özellikle metal iyonlarına karşı seçiciliği araştırılabilir. Bunun yanında bileşikte bulunan serbest NH_2 grupları kullanılarak bileşik daha farklı amaçlar için türevlendirilebilir. Ayrıca bu bileşiklerin optikçe aktiflik ve florasans özellikleri de incelenebilir. Bunun yanında her iki ligand ve komplekslerle anti-mikrobiyal ve biyolojik yıkım çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Andreetti, G.D., Ungaro, R. and Pochini, A.**, 1979: "Crystal and Molecular Structure of Cyclo{quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]}toluene (1:1) Clathrate." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005.
- Araki, K., Sisido, K., Hisaichi, K., Shinkai, S.**, 1993: Synthesis of extended chromogenic tetra-(p-substituted-phenyl)-tetraethoxycalix[4]arenes, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8297.
- Akay, A.M.**, 1995: Bazı Schiff Bazlarının İyonlaşma Sabitlerinin Spektrofotometrik Metotla Tayini, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Arduini, A.; Pochini, A.; Raverberi, S.; Ungaro, R.**, 1984, "p-t-Butylcalix[4]arene tetracarboxylic acid. A water soluble calixarene in a cone structure", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 981-982.
- Arduni, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R.**, 1991, Selective Formylation of Calix[4]arenes At The Upper Rim and the Synthesis of New Cavitanes, *J. Chem.Soc. Chem. Commun.*, **14**, 936.
- Arnaud-Neu, F., Barrett, G., Harris, S. J., Owens, M., McKerverey, M. A., Schwing-Weill, M. J. and Schwinte, R.**, 1992, "Cation Complexation by Chemically Modified Calixarenes. 5. Protonation Constants for Calixarene Carboxylates and Stability Constants of Their Alkali and Alkaline-earth Complexes", *Inorg. Chem.*, **32**, 2644-2650
- Arnaud-Neu, F., Fanni, S., Guerra, L.**, 1995: "Cation Complexation By Chemically Modified Calixarenes—Part 7: Transport Of Alkali Cations By P-Tert-Butylcalix[n]arene Esters And Amides" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 113–118.
- Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, M. McB., Vincens, J.**, 2001, Calixarenes 2001, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht.
- Baekeland, L. H.**, 1908: Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde, *U. S. Patent Number(s)* 942, 699.
- Balkan, Ş., Tezcab, İ., Aydoğan, C.**, 1986: "H-Kelatları Kütle Spektrometresi ile Schiff Bazlarında İnceleme", Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri dergisi, Sayı 3, 68-89.
- Beer, P. D., Drew, M. G. B and Ogden, M. I.**, 1997: "First- And Second-Sphere Coordination Of A Lanthanum Cation By A Calix[4]arene

Tetraamide In The Partial-Cone Conformation” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **9**, 1489–1492.

- Bott, S. G., Coleman, A. W., Atwood, J. L.**, 1986, “Inclusion Of Both Cation and Neutral Molecule By A Calixarene. Structure of the [p-tertbutylmethoxycalix[4]arene-sodium-toluene]⁺ Cation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1709- 1710.
- Bozkurt S., Karakucuk A., Sirit, A., Yilmaz M.**, 2005: “Synthesis Of Two Calix[4]arene Diamide Derivatives For Extraction Of Chromium (VI)”, *Tetrahedron*, **61**, 10443-10448
- Böhmer, V.**, 1995: "Calixarenes, Macrocycles with (almost) unlimited possibilities" *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 713-745.
- Böhmer, V., Goldmann, H., Vogt, W., Vicens, J and Asfari, Z.**, 1989: The synthesis of double-calixarenes, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1391-1394.
- Budka, J. Lhotak, P, Stibor, I., Michlova, V., Sykorab, J. and Cisarova, I.**, 2002: A Biscalix[4]Arene-Based Ditopic Hard/Soft Receptor For K⁺/Ag⁺ Complexation, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2857–2861.
- Cadogan, F., Kane, P, McKervey, M. A. and Diamond, D.**, 1999: “Lead-Selective Electrodes Based On Calixarene Phosphine Oxide Derivatives,” *Analytical Chemistry*, vol. **71**, no. 24, 5544–5550.
- Cornils, B. ve Hermann, W.A.**, 1998: Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, Vol: **4**, pp. 163-180.
- Dalbavie, J.O., Regnouf, de Vains, J.B., Lamartine, R., Lecocq, S. and Perrin, M.**, 2000: Complexation of Cobalt (II) at the Upper Rim of Two New Calix[4]arene/Bipyridine-Based Podands, *J.Inorg. Chem.*, 683
- Dhawan, B.; Chen, S.-I.; Gutsche, C. D.**, 1987, “ Calixarenes .19. Studies of The Formation of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols And Formaldehyde” *Makromol. Chem.*, **188**, 921-950.
- Deligöz, H., Ercan, N.**, 2002, “The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups”, *Tetrahedron*, **58**, 2881.
- Durmaz, M., Alpaydin, S., Srit, A., Yilmaz, M.**, 2006, “Chiral Schiff Base Derivatives Of Calix[4]Arene: Synthesis And Complexation Studies With Chiral And Achiral Amines”, *Tetrahedron: Asymmetry*, **17**, 2322-2327.
- Erdemir, S., Tabakci, M., and Yilmaz, M.**, 2006, “Synthesis And Chiral Recognition Abilities Of New Calix[6]Arenes Bearing Amino Alcohol Moieties”, *Tetrahedron: Asymm.*, **17**, 1258-1263.
- Groenen, L.C., Van Loon, J.D., Verboom, W., Harkema, S., Casnati, A., Ungaro, R., Pochini, A., Ugozzoli, F., Reinhoudt, D.N.**, 1991, “The 1,2-alternate Conformation Of Calix[4]arenes: A Rare Conformation Dynamic ¹H-NMR studies of flexible tetraalkylated calix[4]arenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2385-2392.
- Gutsche, C.D.**, 1989: Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes; *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London.

- Gutsche, C. D. and Iqbal, M.**, 1990a: p-tert-Butylcalix[4]arene, *Org. Synt.*, **68**, 234-237.
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H. and Muthukrishnan, R.**, 1981: "The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-tertbutylphenol", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782-3792
- Gutsche, C.D.; Dhawan,B.; Levine, J. A.; No, K.H.; Bauer, L. J.** 1983: "Calixarenes 9 : Conformational Isomers Of The Ethers And Esters Of Calix[4]arenes" *Tetrahedron*, **39**, 409.
- Gutsche, C. D. and Lin L.-G.**, 1986: "Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes", *Tetrahedron*, **42**, 1633-1640.
- Gutsche, C. D. and Pagoria, P. F.**, 1985: "Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: Direct Substitution Route", *J. Org. Chem.*, **50**, 5795-5802.
- Hamada, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W., Zhang, H. and Atwood, J.L.**, 1990: "Thiocalix[4]arenes .1. Synthesis and Structure of Ethylthiocalix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether", *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **9**, 195-206
- Ishikawa, Y., Kunitake, T., Matsuda, T., Otsuka T. and Shinkai, S.**, 1989: "Formation Of Calixarene Monolayers Which Selectively Respond To Metal Ions", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 736.
- Jira, T, Sokolieb, T., Menyes, U., Roth, U.**, 2002: "Separation Of Cis- And Trans-Isomers Of Thioxanthene And Dibenz[B,E]Oxepin Derivatives On Calixarene- And Resorcinarene-Bonded High-Performance Liquid Chromatography Stationary Phases", *Journal of Chromatography A*, **948**, 309-319.
- Karaküçük, A., Kocabaş, E., Sirit, A., Memon, S., Yılmaz, M., Roundhill, D.M.**, 2005: "Polymer Supported Calix[4]arene Schiff Bases: A Novel Shelating Resin for Hg²⁺ and Dichromate Anions", *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, **42**, 691-704.
- Kim, S.K., Sim, W., Vicens, J. and Kim, J.S.**, 2003: "Modular Chemistry. Double-And Multi-1,3-Alternate-Calixcrowns", *Tetrahedron Lett.*, **44**, 805-809.
- Kuhnert, N., Le-Gresley, A.**, 2005: "The Use Of Deep Cavity Tetraformyl Calix[4]Arenes In The Synthesis Of Static And Dynamic Macrocyclic Libraries" *Tetrahedron Letters*, **46**, 2059-2062
- Kumar, M., Mahajan, R. K., Sharma, V., Singh H.**, 2001: "Synthesis Of New Bis-Calix[4]Arenes With İmine Linkages. A Search For New Silver-Selective Sensors", *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5315-5318
- Laliberte, D.; Maris, T.; Wuest, J.D.**, 2004: "Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether", *J. Org Chem.*, **69**, 1776-1787

- Lynam, C., Jennings, K., Nolan, K., Kane, P., McKervey, M.A., Diamond, D.,** 2002: Tuning and Enhancing Enantioselective Quenching Of Calixarene Hosts By Chiral Guest Amines, *Anal. Chem.*, **74**(1), 59.
- Maity, D., Chakraborty, A., Gunupuru, R., Paul, P.,** 2011: “Calix[4]arene Based Molecular Sensors With Pyrene As Fluoregenic Unit: Effect Of Solvent In Ion Selectivity And Colorimetric Detection Of Fluoride”, *Inorganica Chimica Acta*, **372**, 126-135.
- Markowitz, M. A, Bielski R. and Regen, S . L.,** 1988: Perforated Monolayers: Porous And Cohesive Monolayers From Mercurated Calix[6]arenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7545-7546
- Matthews, S. E., Schmitt, P., Felix, V., Drew, M. G. B., and P. D. Beer,** 2002: “Calix[4]Tubes: A New Class Of Potassiumselective Ionophore,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. **124**, no. 7, 1341–1353.
- Memon S. and Yilmaz, M.,** 2000: Liquid—Liquid Extraction of Alkali and Transition Metal Cations by Two Biscalix[4]arenes, *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 457-467
- Mc Kervey, M. A., Seward, E. M., Ferguson, G., Ruhl, B., Harris, S. J.,** 1985: “Synthesis, X-Ray Crystal Structures, And Cation Transfer Properties Of Alkyl Calixaryl Acetates, A New Series Of Molecular Receptors”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 388-390.
- Mckervey, M. A., Schwing-Weill, M. J., and Arnaud-Neu, F.,** 1996: “Cation Binding By Calixarenes,” in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, V:1, 537–603, Pergamon Press, Oxford, UK.
- Mc Mahon, G., Wall, R., Nolan, K. and Diamond, D.,** 2002: Characterization of the Ester-Substituted Products of the Reaction of p-tert-butyl calix[4]arene and Ethyl Bromoacetate Using LC-UV-MS and LC-DAD, *Talanta*, **57**, 1119.
- Mc Mahon, G., O'Malley, S., Nolan, K., and Diamond, D.,** 2003: “Important Calixarene Derivatives—Their Synthesis And Applications,” *Arkivoc*, vol. **2003**, no. 7, 23–31
- Nagasaki, T., Tajiri, Y. and Shinkai, S.,** 1993: “New Water-Soluble Calixarenes Modified with Amino Acids at The Upper Rim” *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **112**, 407.
- Nakamoto, Y., Kallinowski, G., Bohmer V. and Vogt, W.,** 1989: “Langmuir Monolayers Of p-Octadecylcalix[4]Arene”, *Langmuir*, **4**, 1116–1117.
- Naoko, M.,** 1991: Eur. Patent Appl. EP 456497
- Organic Syntheses, Coll.*, 1943, Vol. **2**, .476; *Organic Syntheses, Coll.* 1937, Vol. **17**, 73.
- Ozerov, O.V., Patrick, B.O. and Ladipo, F.T.,** 2000: Highly Regioselective [2 + 2] Cycloaddition of Terminal Alkynes Catalyzed by η^6 -Arene Complexes of Titanium Supported by Dimethylsilyl-Bridged p-tert-Butyl Calix[4]arene Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6423-6431.

- Quinlan, E., Matthews S.E. and Gunnlaugsson, T.,** 2006: “Anion Sensing Using Colorimetric Amidourea Based Receptors Incorporated Into A 1,3-Disubstituted Calix[4]Arene” *Tetrahedron Letters*, **47**, 9333–9338.
- Rudkevich, D. M., Verboom W. and Reinhoudt, D. N.,** 1994: Biscalix[4]Arene-Zn-Tetraarylporphyrins, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7131-7134.
- Sacconi, L.,** 1968: *Transition Metal Chem*, **61**, 943.
- Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., Manabe, O.,** 1986: “Hexasulfonated Calix[6]Arene Derivatives: A New Class Of Catalysts, Surfactants, and Host Molecules”, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2409-2416.
- Sergey N. Podyachev,** 2010: “Tunable Fluorescent Sensing Of Cysteine and Homocysteine By Intramolecular Charge Transfer”, *Supramolecular Chemistry*, Vol. **22**, No. 6, June, 339–346.
- Shinkai, S., Araki, K., Shibata, J., Tsugawa, D., Manabe, O.,** 1989: “Diazo-Coupling Reactions with Calix[4]arene - pKa Determination with Chromophoric Azocalix[4]arenes”, *Chem. Lett.*, **6**, 931-934
- Shinkai, S.,** 1993: “Calixarenes – The Third Generation of Supramolecules”, *Tetrahedron*, **49**, 8933-8968.
- Syakaev, V.V. et al.,** 2008: “Synthesis Of New Hydrazones Based On Tetrathiacalix[4]Arene In The 1,3-Alternate Conformation” *Journal of Molecular Structure*, **885**, 111–121.
- Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M. and Roundhill, D. M.,** 2003: “Synthesis and Extraction Studies Of A Versatile Calix[4]arene-Based “Proton-Switchable Extractant” for Toxic Metals and Dichromate Anions”, *J. Inc. Phenom. Mac. Chem.*, **45**, 265-270.
- Tamburini, S., Tamasin, P., Vigato, P.A., Casnati, A., Domiano, L.,** 1997: Novel Schiff Base Compounds Containing Calix[4]arene, *Inorganica Chimica Acta*, **254**, 209-212.
- Ungaro. R., Pochini, A., Andreetti, G. D.,** 1984: “New Ionizable Ligands From p-tert-butylcalix[4]arene”, *J. Inclusion Phenom. Macrocyc. Chem.*, **2**, 199-206.
- Vanloon, J.D., Verboom, W, Reinhoudt, D.N.,** 1992: “Selective Functionalization and Conformational Properties of Calix[4]arenes”, *Org. Prep. Proc. Int.*, **24**, 437-462
- Yang, F, Ji, Y., Zheng, L, Guo, H. and Lin, J,** 2006: design, Syntheses And Extraction Properties Of Novel Bis-Calix[4]Arene and Tris-Calix[4]Arene Containing Two Kinds Of Calix[4]Arene Derivative Units, *Supramol. Chem.*, **18**, 177-181.
- Yoshimura, K., Fukazawa, Y.,** 1996: “C-H Acidity Effect Of Guest Molecules On The Complexation With Monomethyl Ether Or Monodeoxycalix[4]Arene”, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1435- 1438.

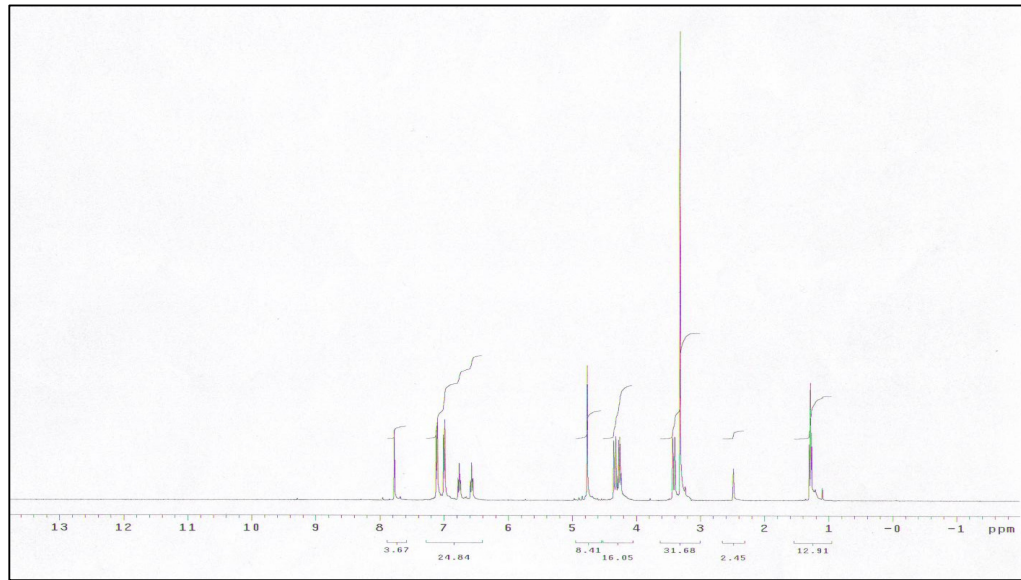
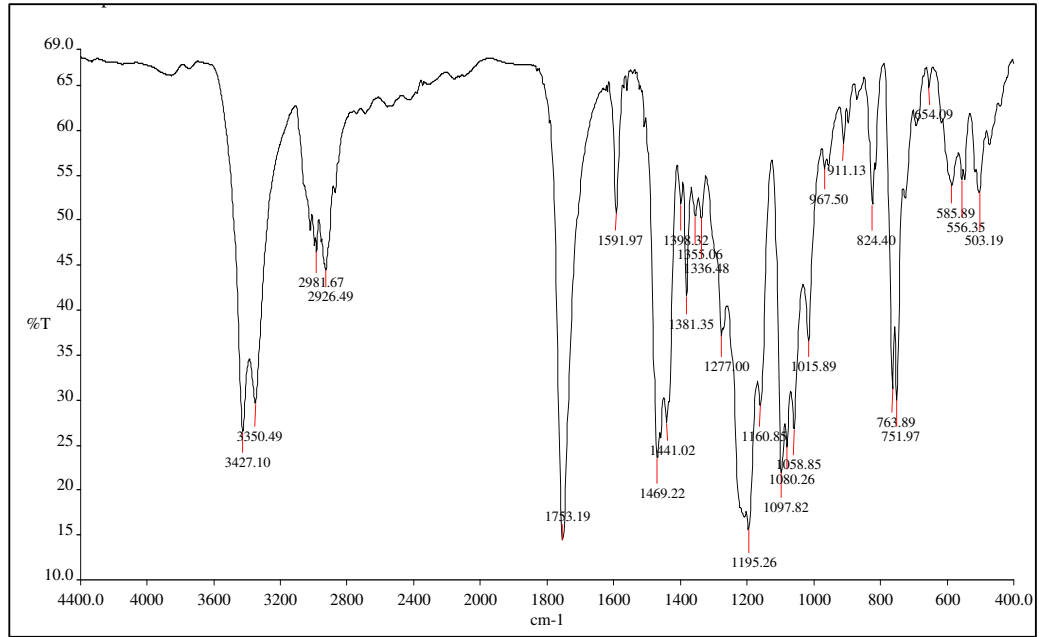
EKLER

- EK A.1:** 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin ¹H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.2:** 25,27-Dihidroksi-26,28-[(Hidrazidokarbonilmetiloksi)kaliks[4]arenin FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle Spektrumu
- EK A.3:** Bis-kaliks[4]arenin FT-IR, ¹H-NMR, Kütle Spektrumu
- EK A.4:** Bis-kaliks[4]arenin ¹³C-NMR Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.5:** Bis-kaliks[4]aren Bakır Kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.6:** Bis-kaliks[4]aren Nikel Kompleksi FT-IR Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.7:** Bis-kaliks[4]aren Kobalt Kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.8:** Bis-kaliks[4]aren Çinko Kompleksi FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle Spektrumu
- EK A.9:** Bis-kaliks[4]aren Çinko Kompleksi ¹³C-NMR Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.10:** Tetrakis[(2-formilfenoksi)metil]metan FT-IR, ¹H-NMR Spektrumu
- EK A.11:** Tetrakis-kaliks[4]aren FT-IR, ¹H-NMR Spektrumu
- EK A.12:** Tetrakis-kaliks[4]aren Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.13:** Tetrakis-kaliks[4]aren Bakır kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.14:** Tetrakis-kaliks[4]aren Nikel kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.15:** Tetrakis-kaliks[4]aren Kobalt kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı
- EK A.16:** Tetrakis-kaliks[4]aren Çinko kompleksi FT-IR, ¹H-NMR Spektrumu

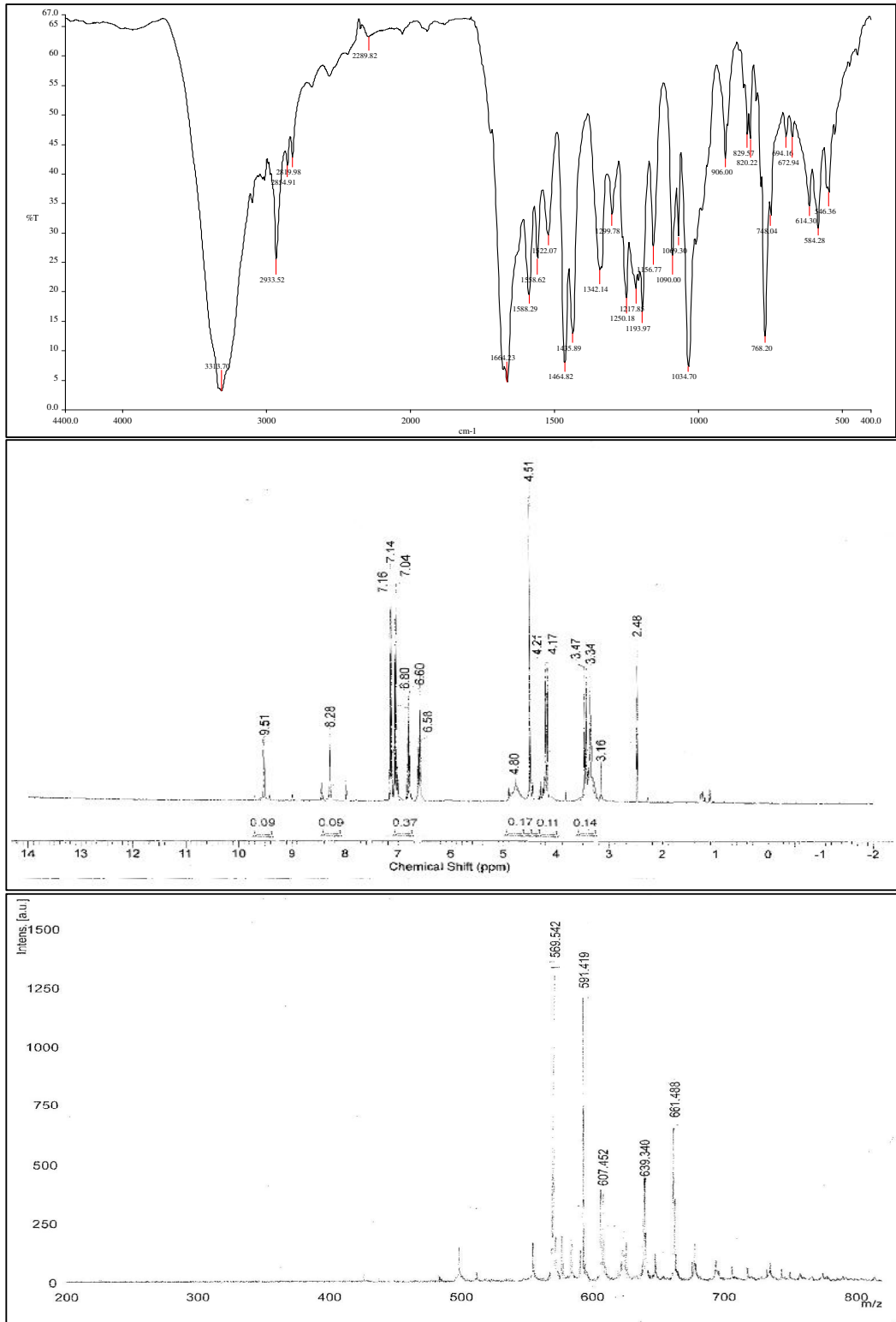
EK A.17: Tetrakis-kaliks[4]aren Çinko kompleksi Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı

EK A.18: Tetrakis-kaliks[4]aren Krom kompleksi FT-IR, ¹H-NMR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı

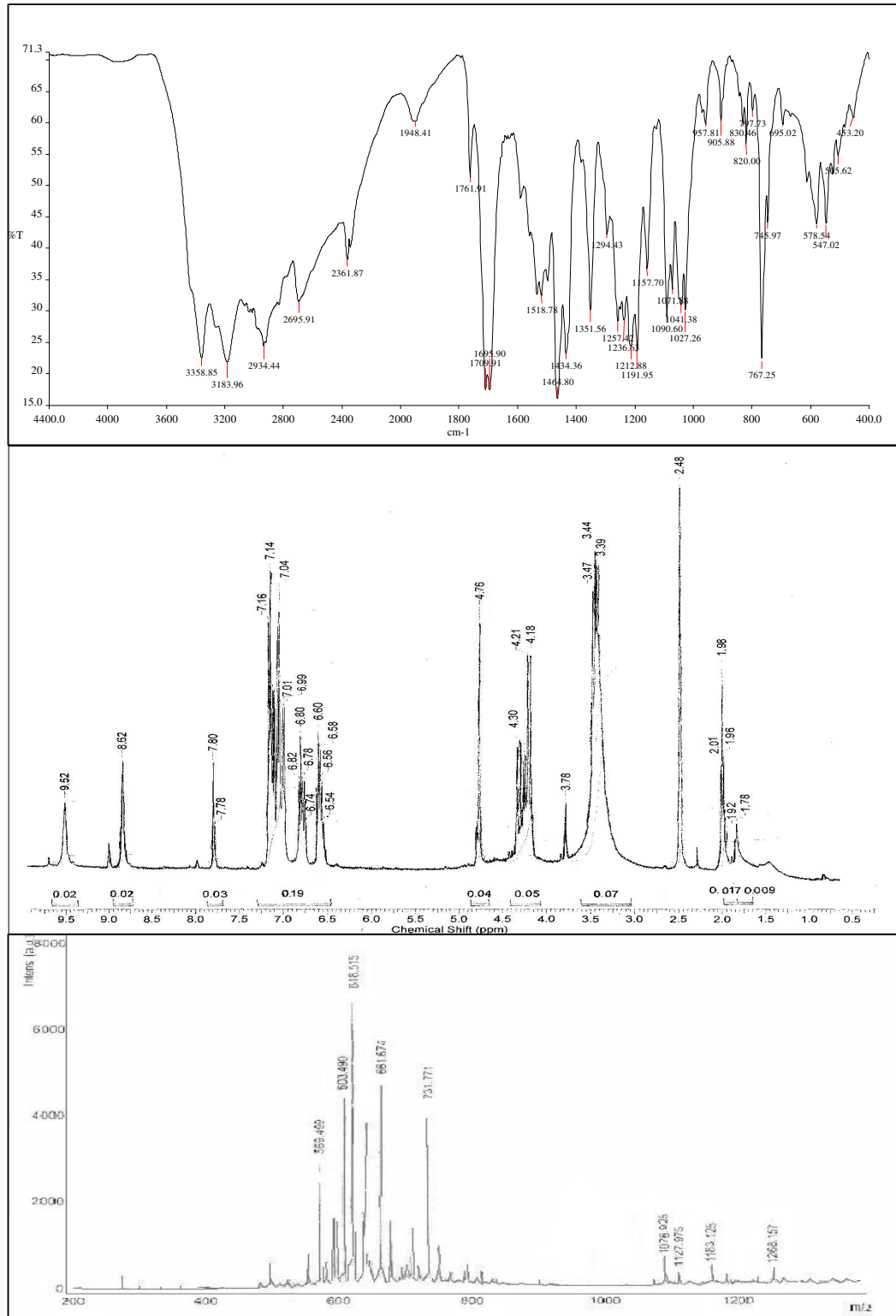
EK A: Spektrumlar



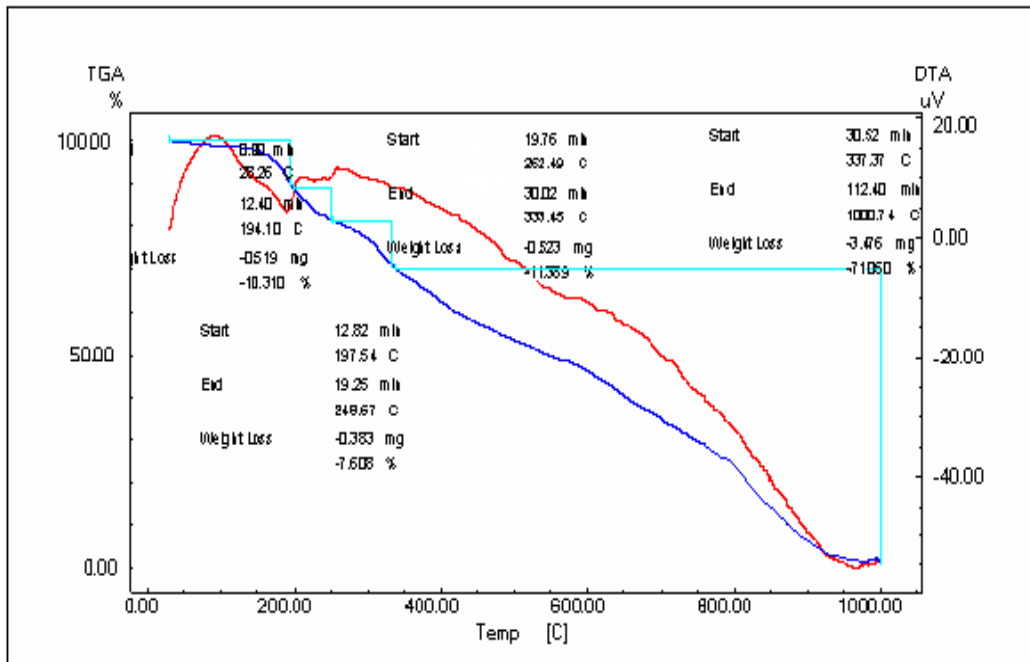
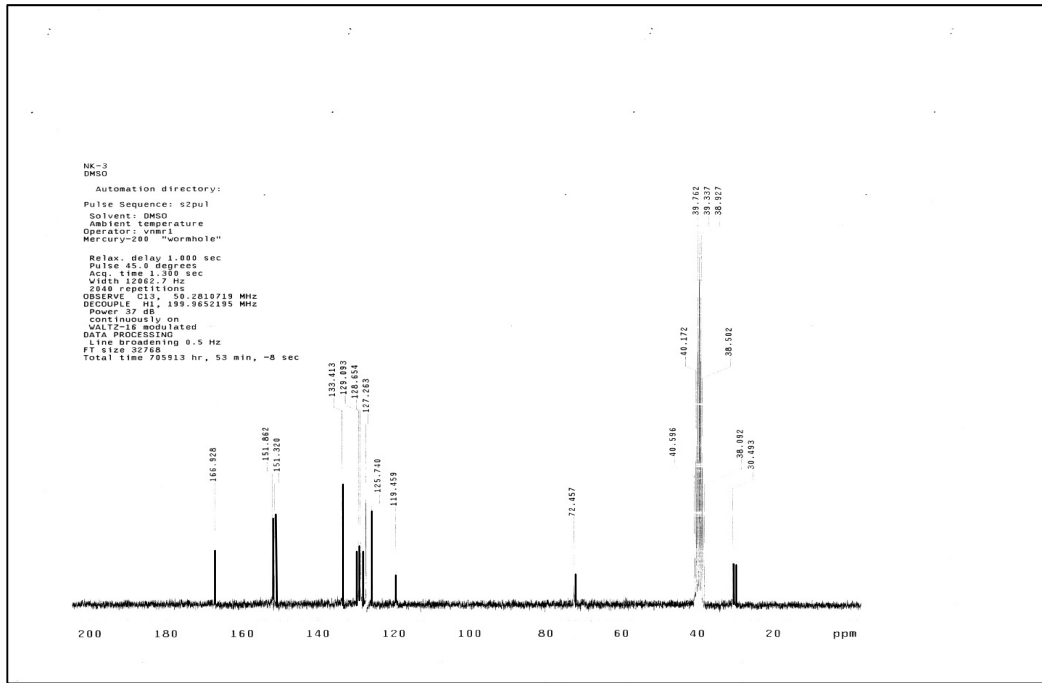
Şekil A.1: 25,27-Diethylasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu



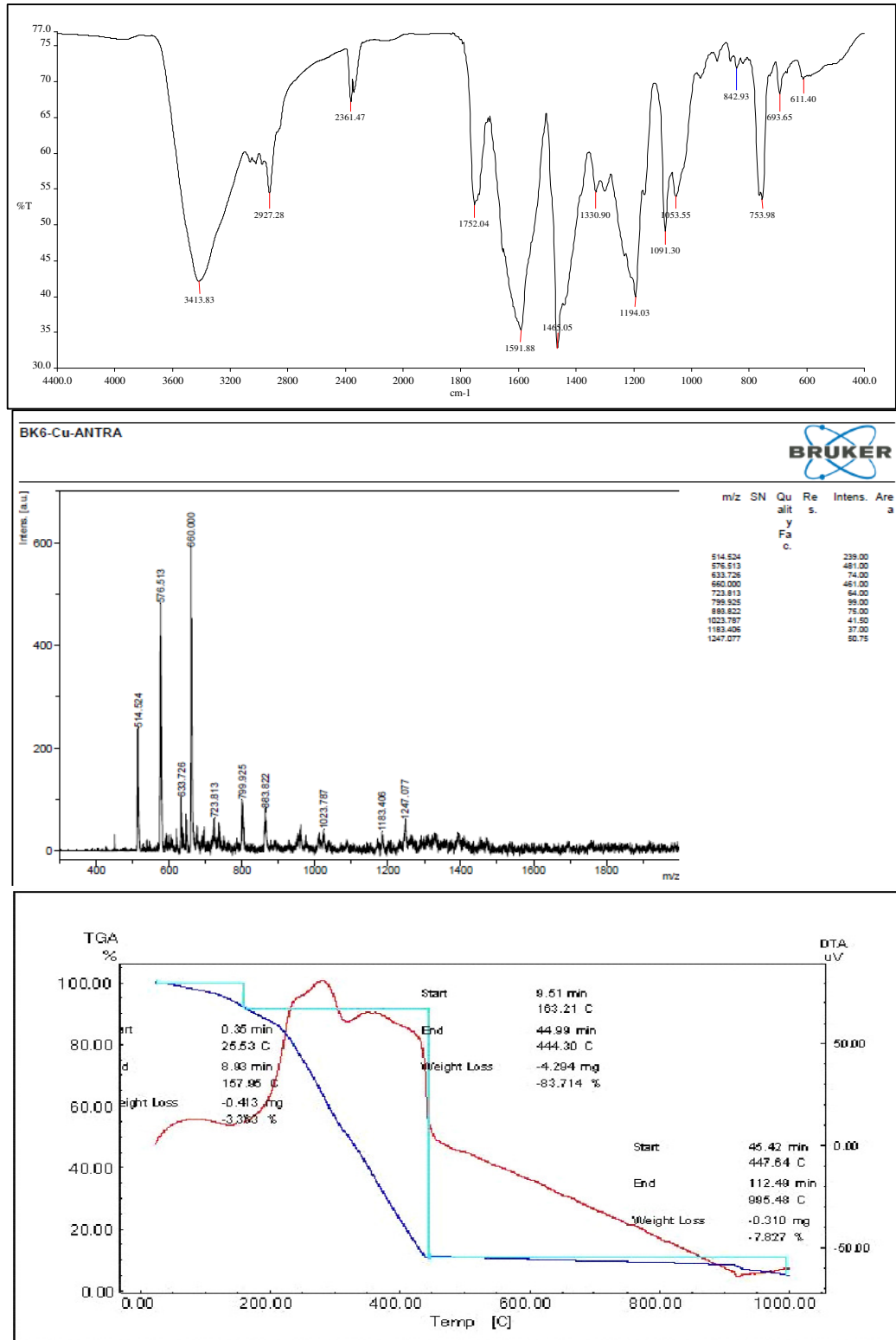
Şekil A.2: 25,27-Dihidroksi-26,28-[(Hidrazidokarbonilmetiloksi]kaliks[4]arenin FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle Spektrogramı



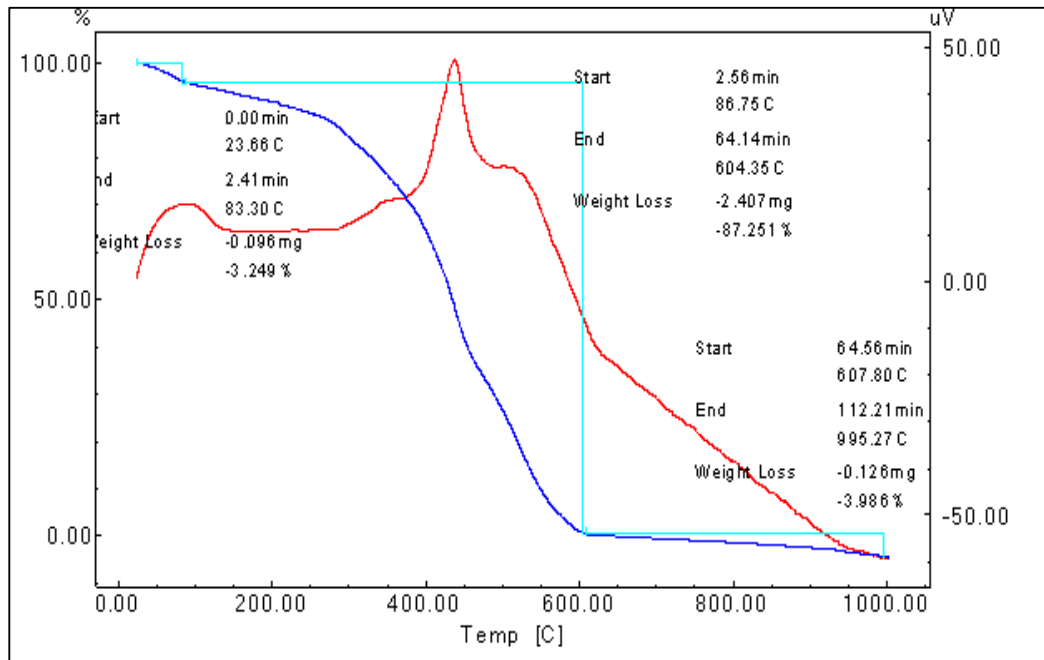
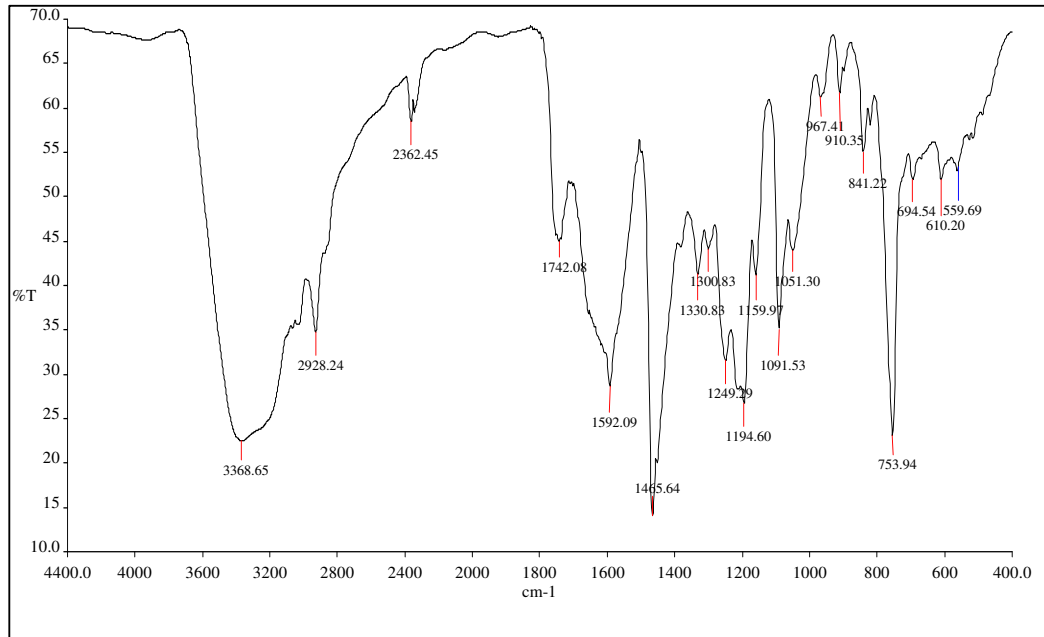
Şekil A.3: Bis-kaliks[4]arenin FT-IR, ¹H-NMR, Kütle Spektrumu



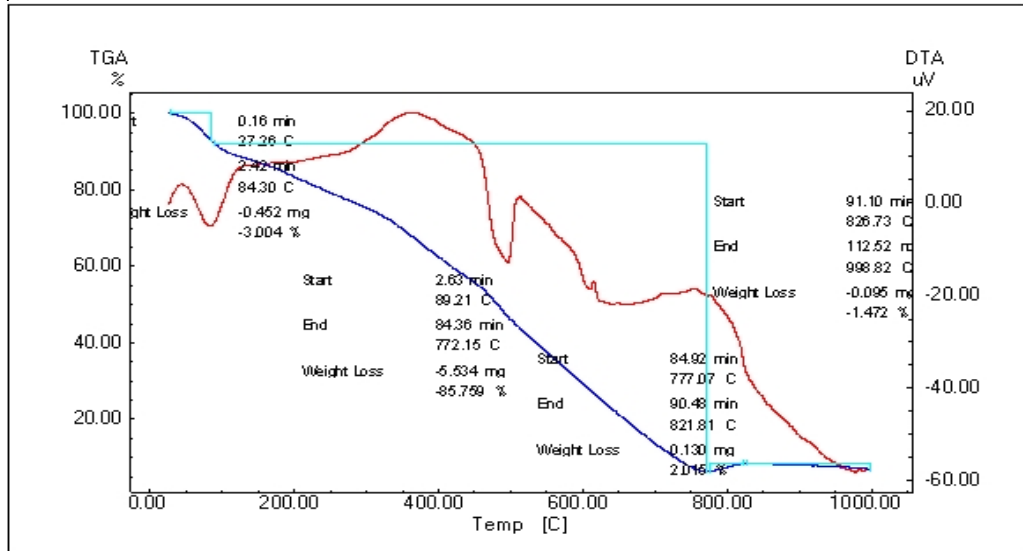
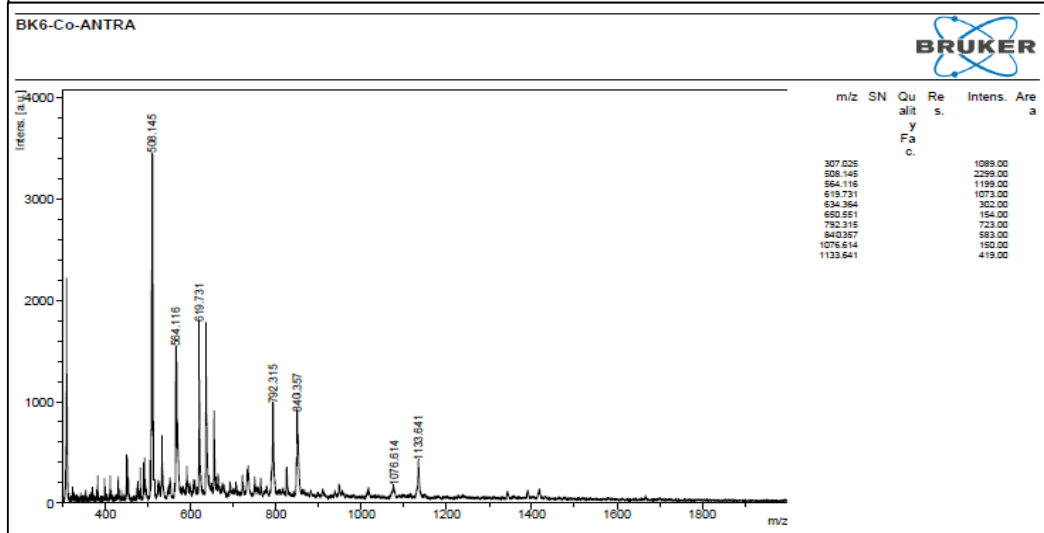
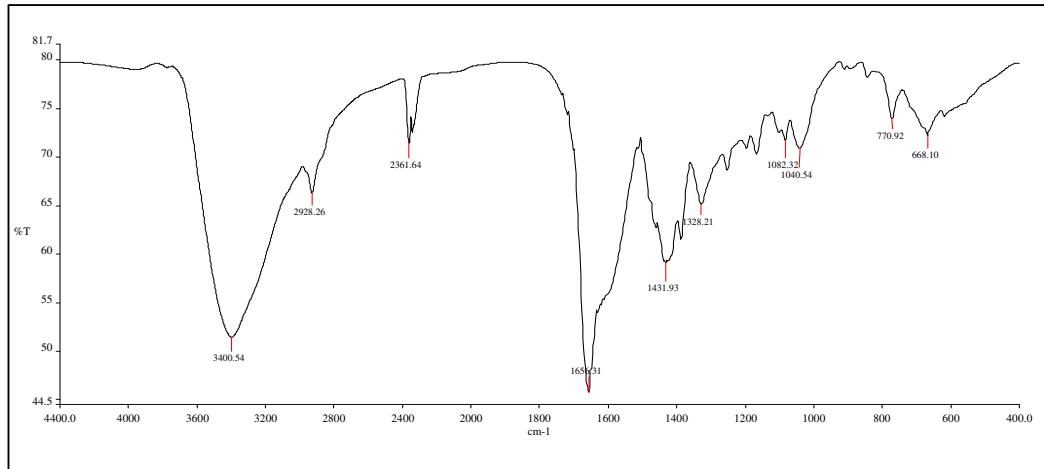
Şekil A.4 Bis-kaliks[4]arenin ¹³C-NMR Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



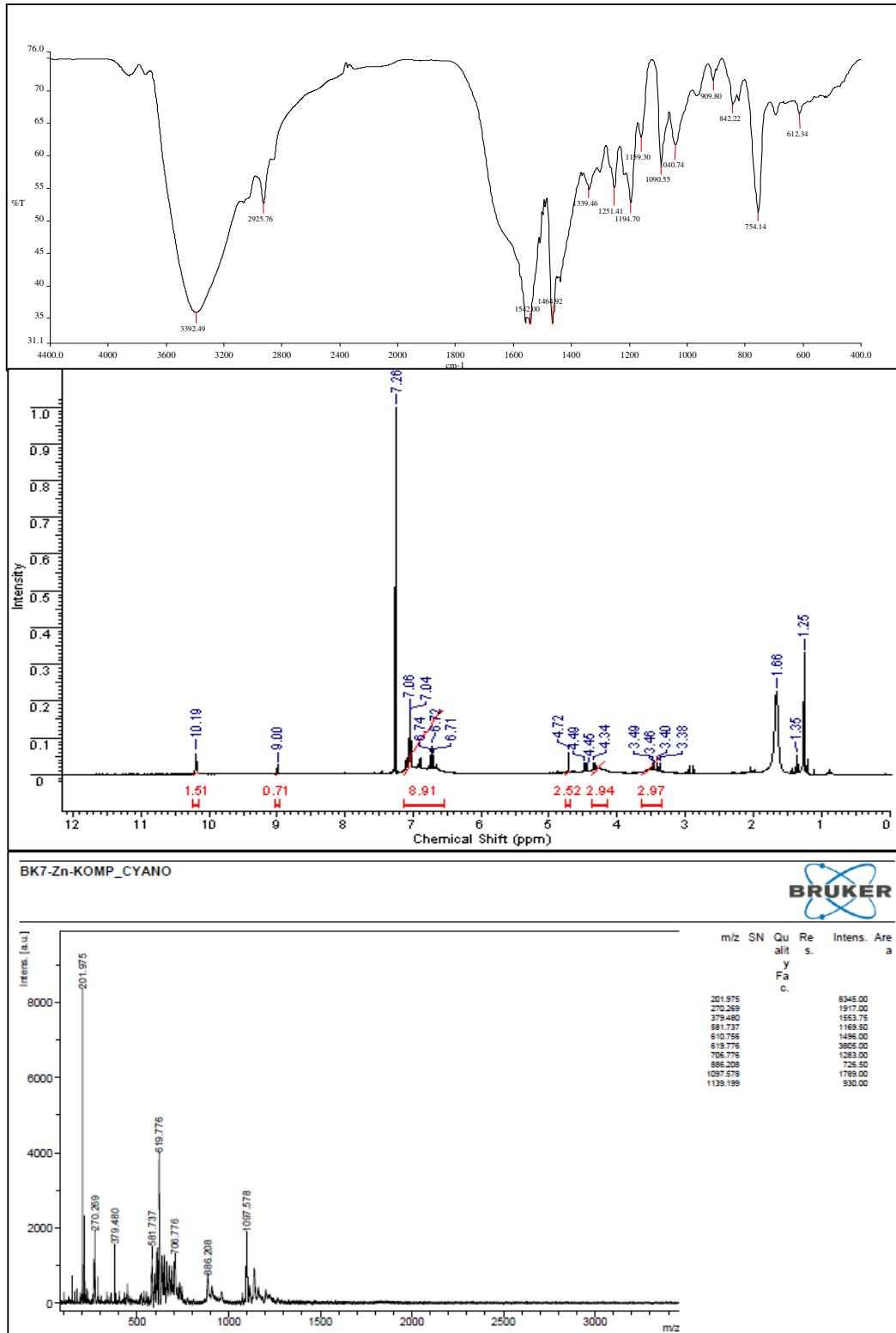
Şekil A.5: Bis-kaliks[4]aren Bakır Kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



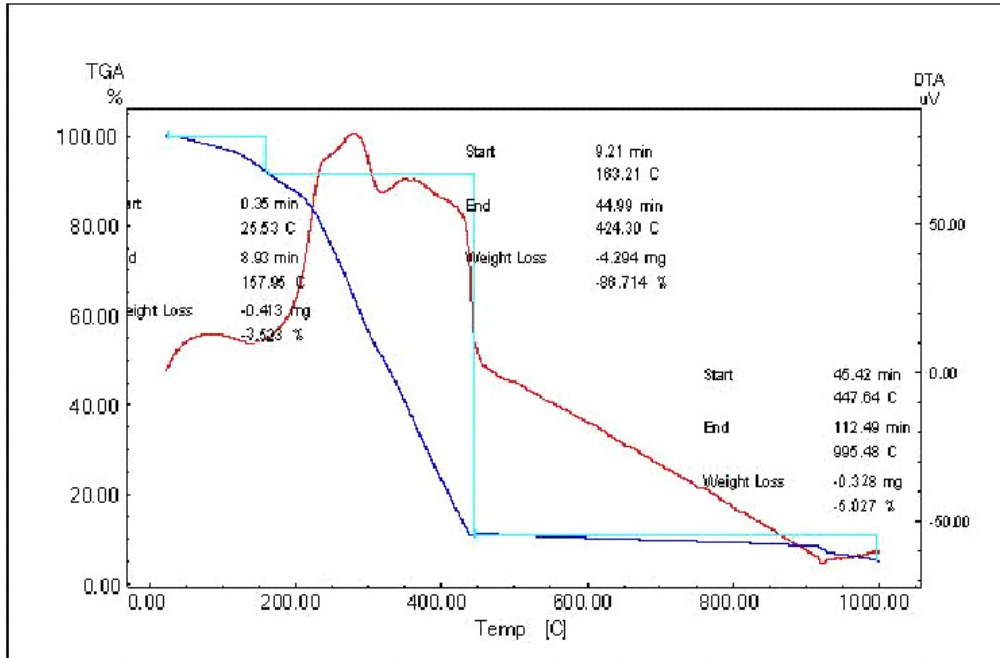
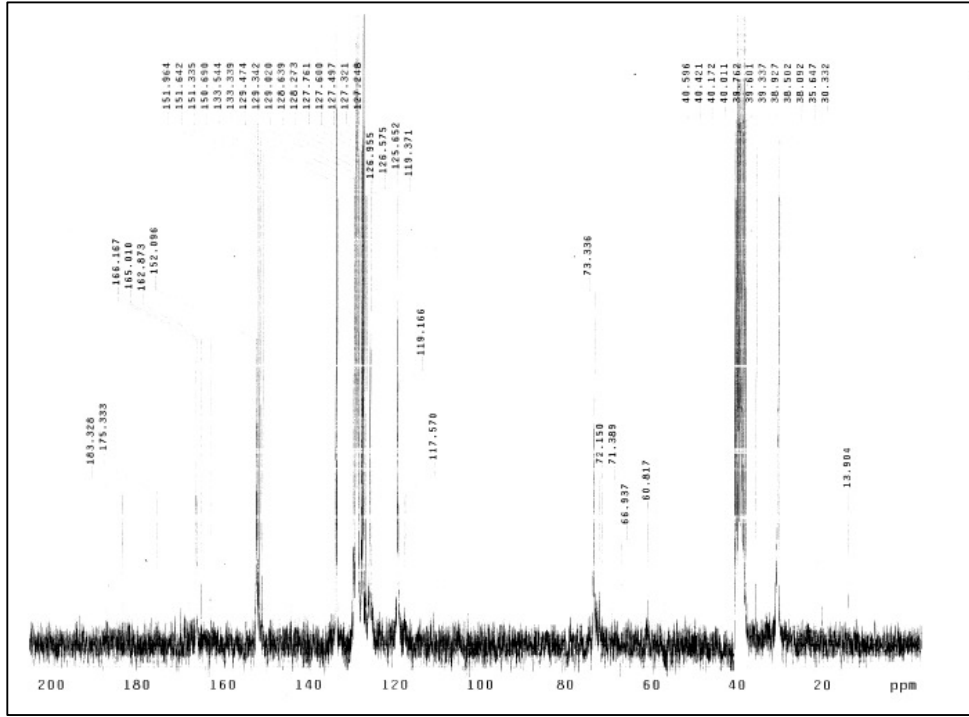
Şekil A.6: Bis-kaliks[4]aren Nikel Kompleksi FT-IR Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



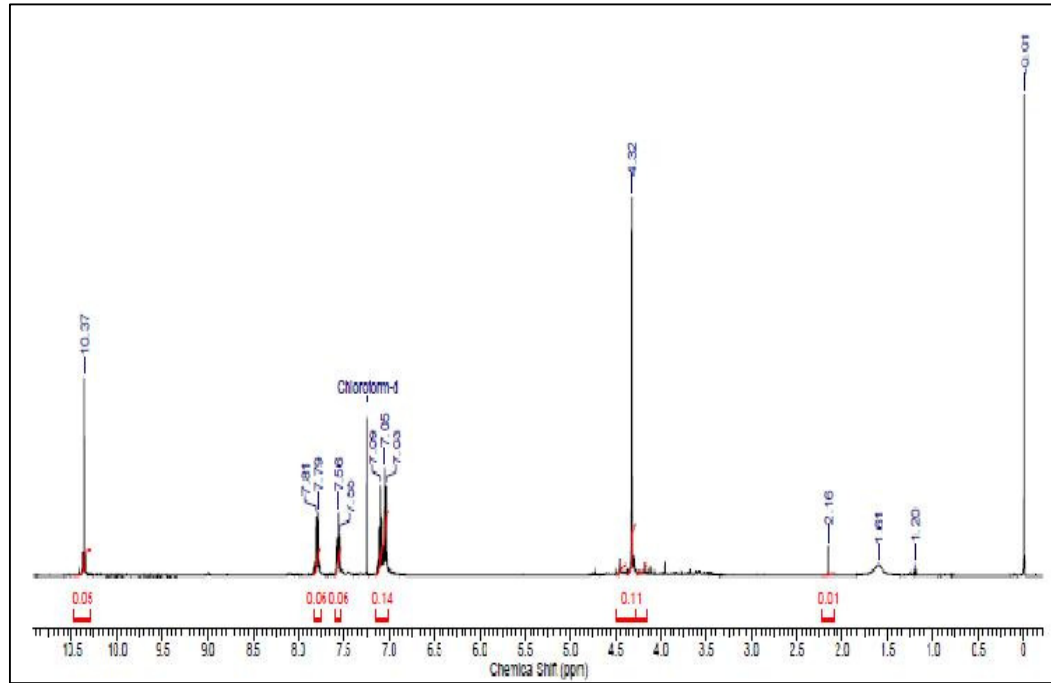
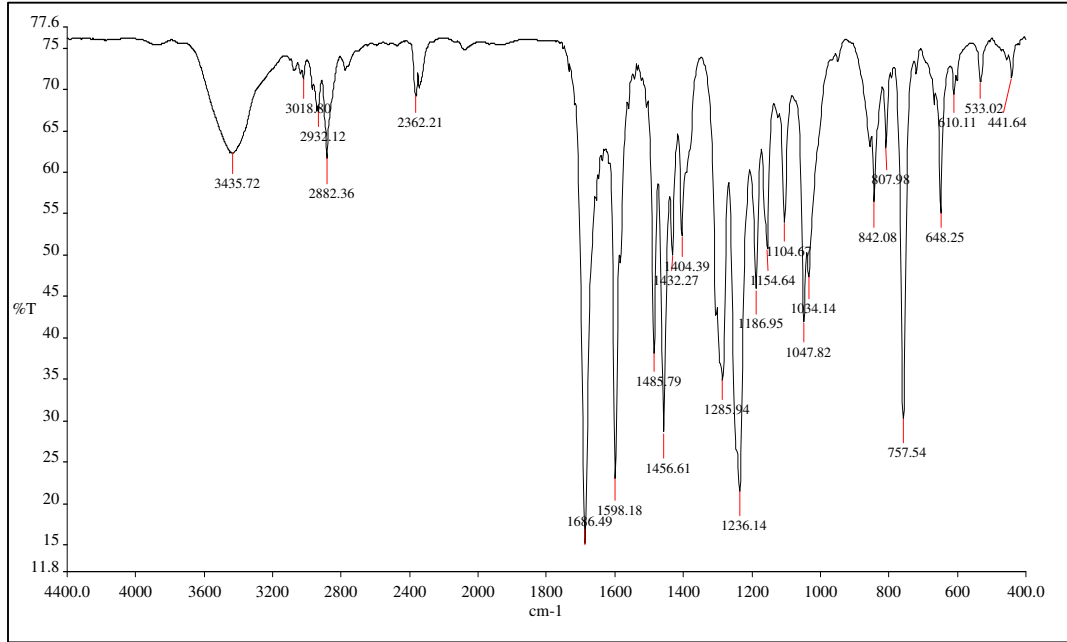
Şekil A.7: Bis-kaliks[4]aren Kobalt Kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



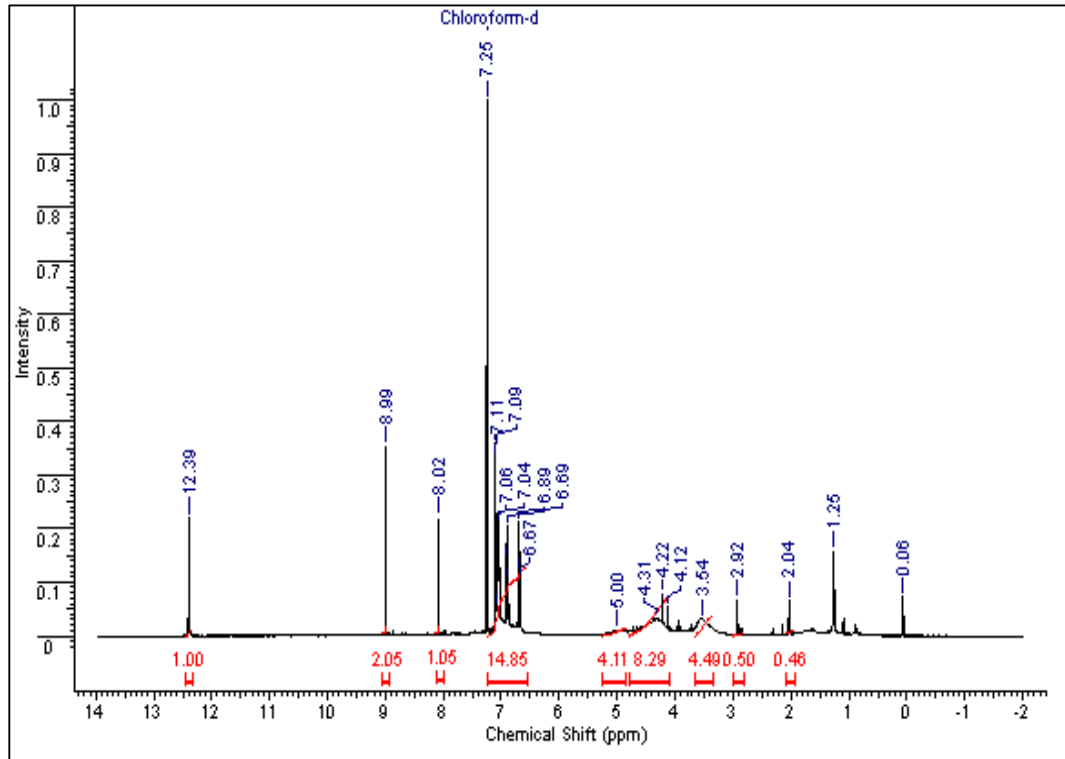
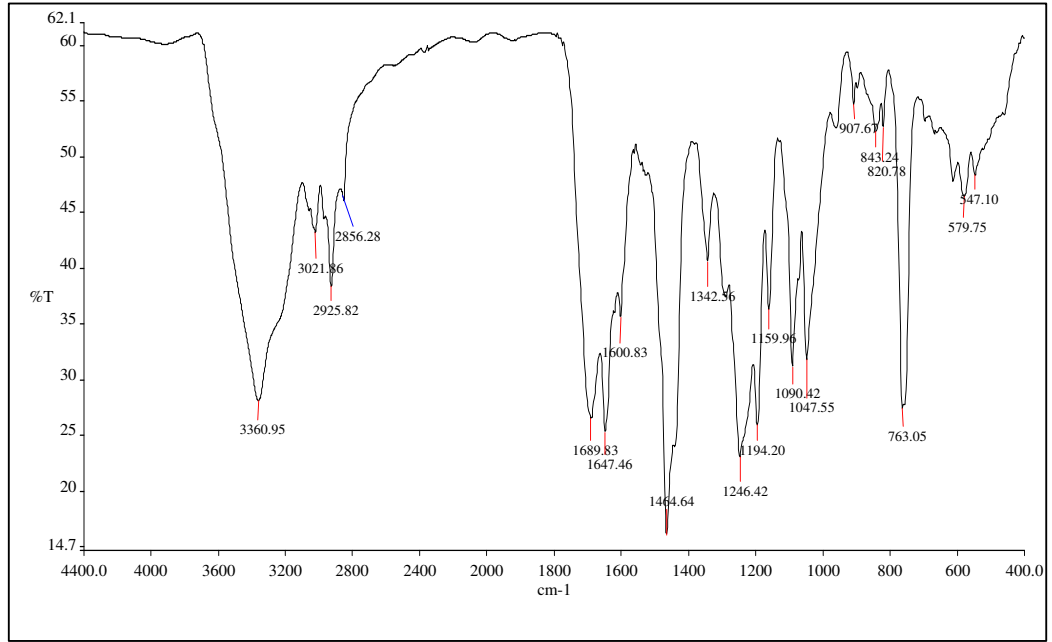
Şekil A.8: Bis-kaliks[4]aren Çinko Kompleksi FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle Spektromu



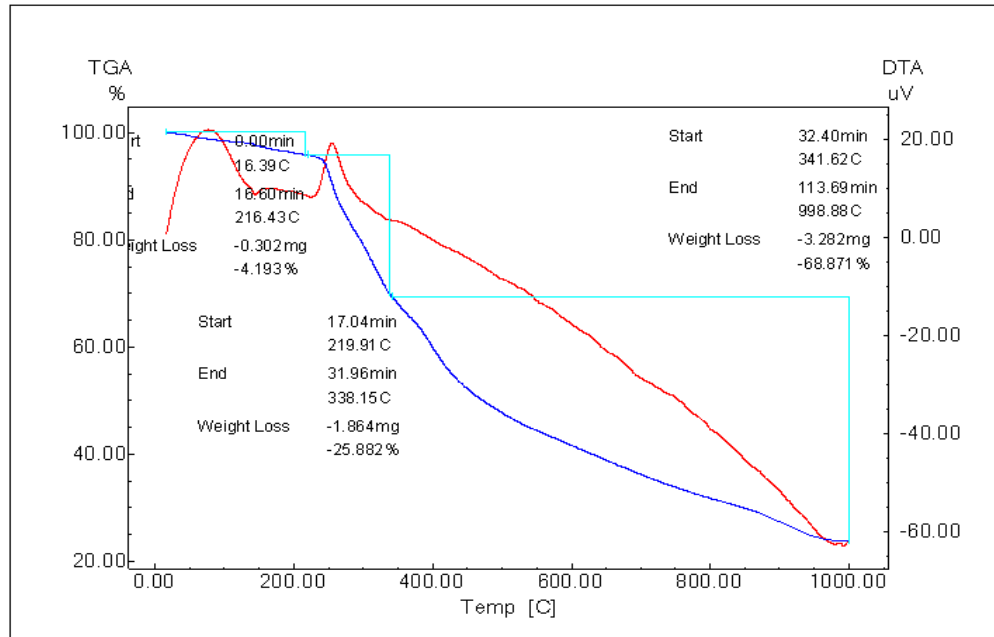
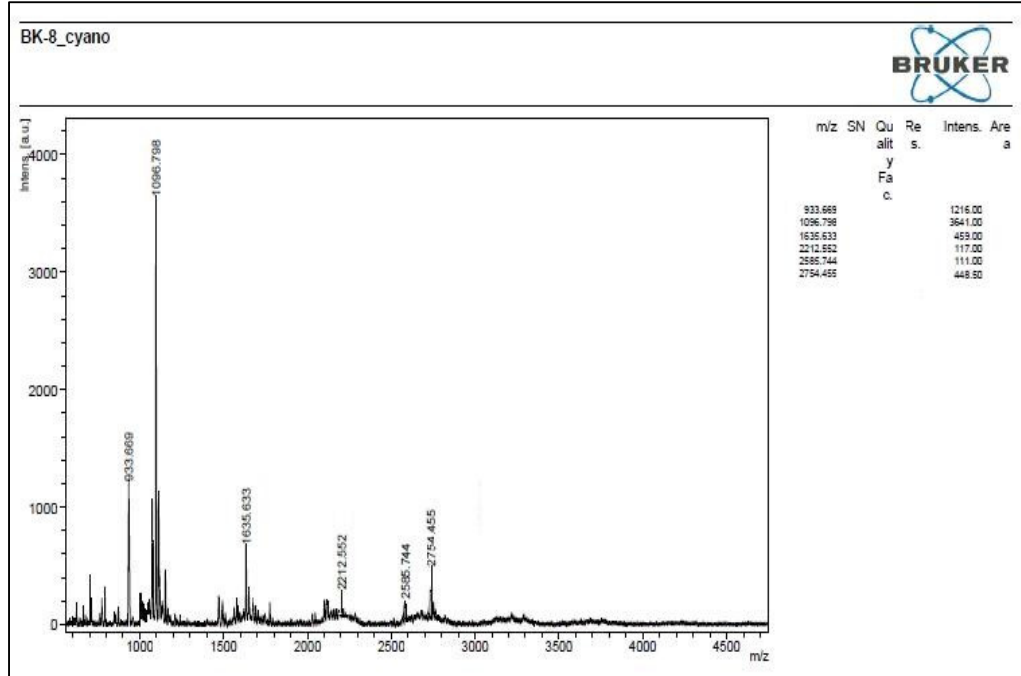
Şekil A.9: Bis-kaliks[4]aren Çinko Kompleksi ¹³C-NMR Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



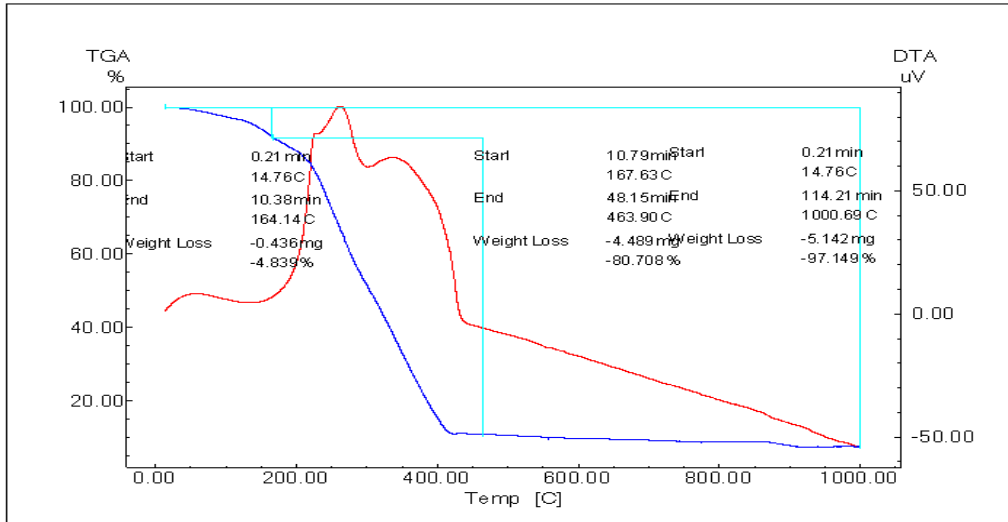
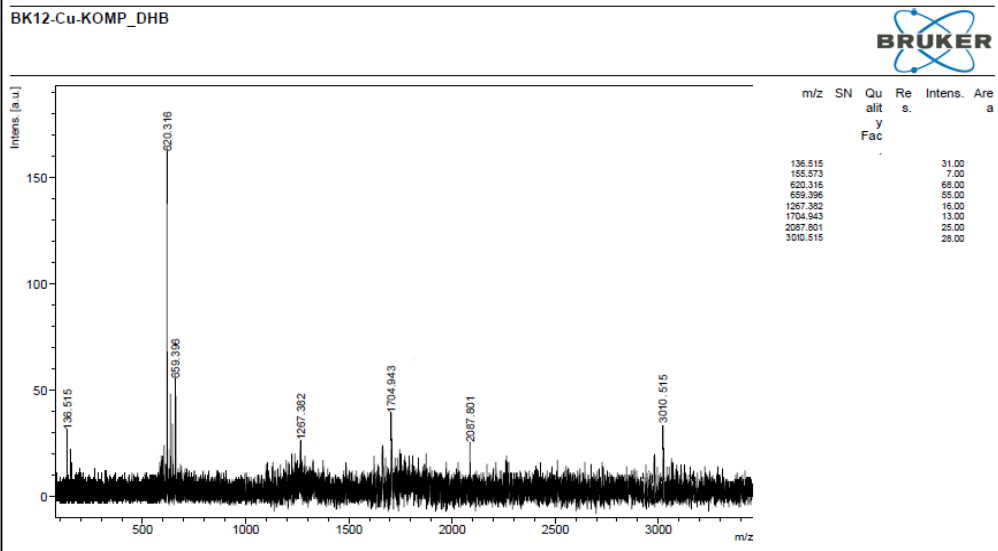
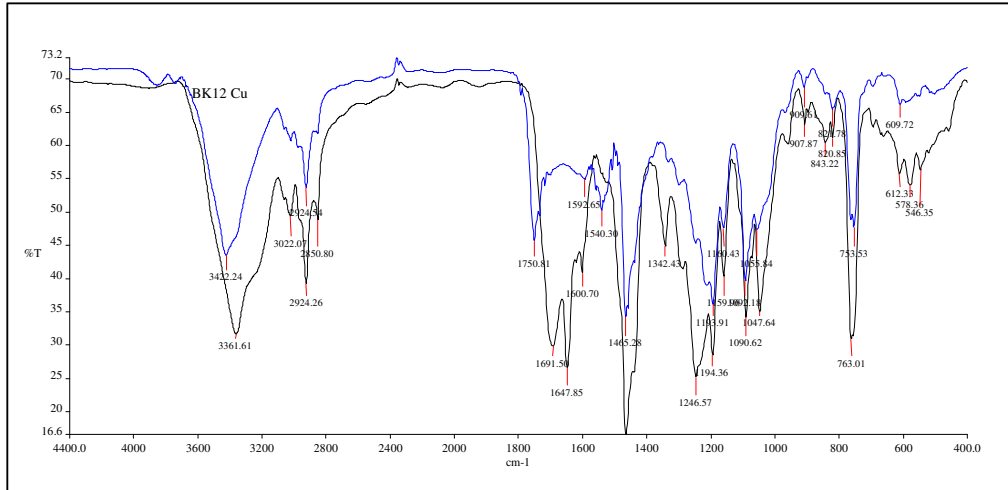
Şekil A10: Tetrakis(2-formilfenoksi)metan FT-IR, ¹H-NMR spektrumu



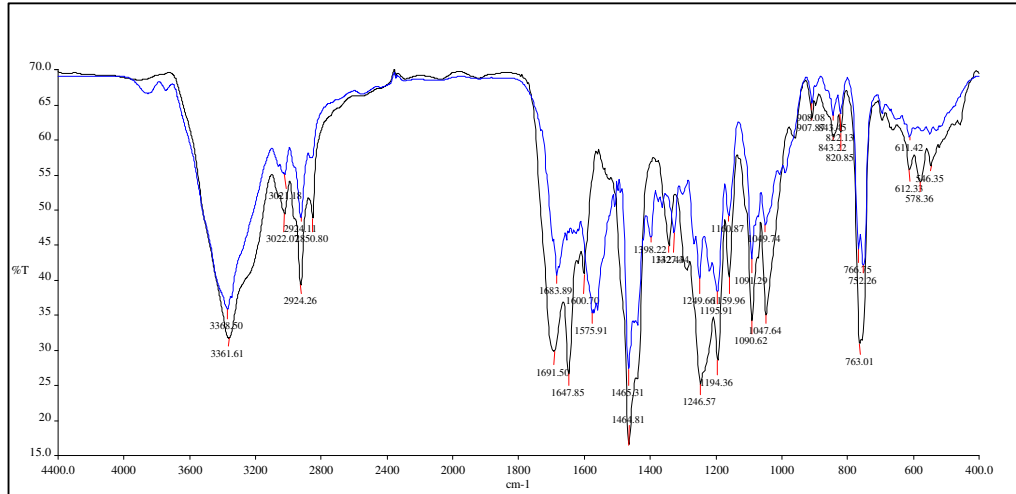
Şekil A.11: Tetrakis-kaliks[4]aren FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



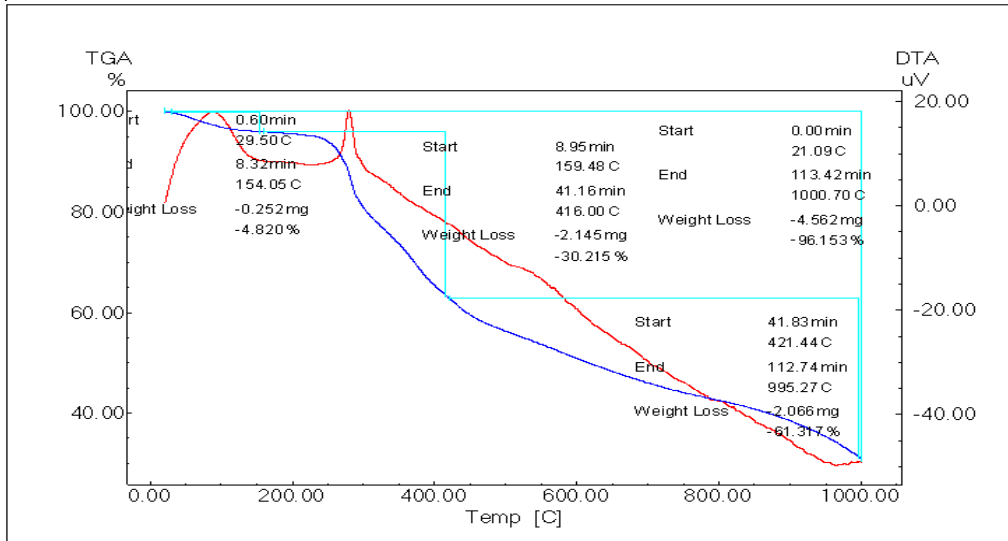
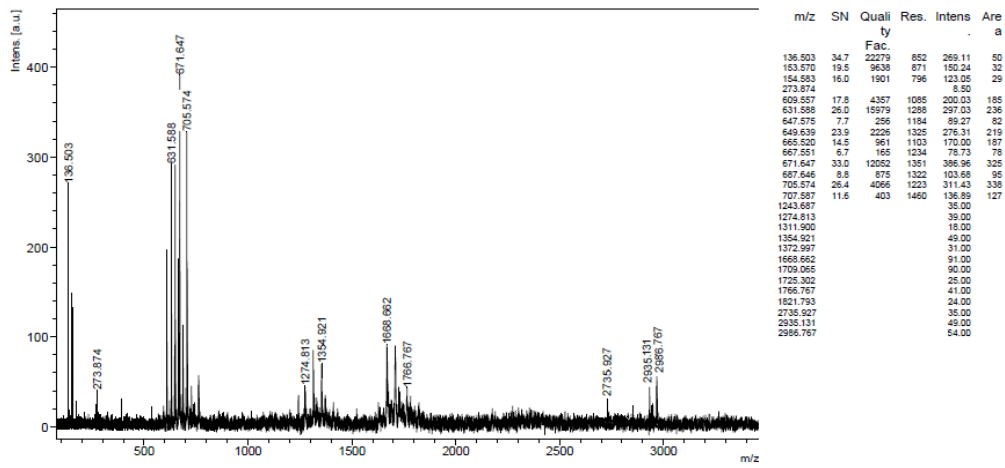
Şekil A.12: Tetrakis-kaliks[4]aren Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



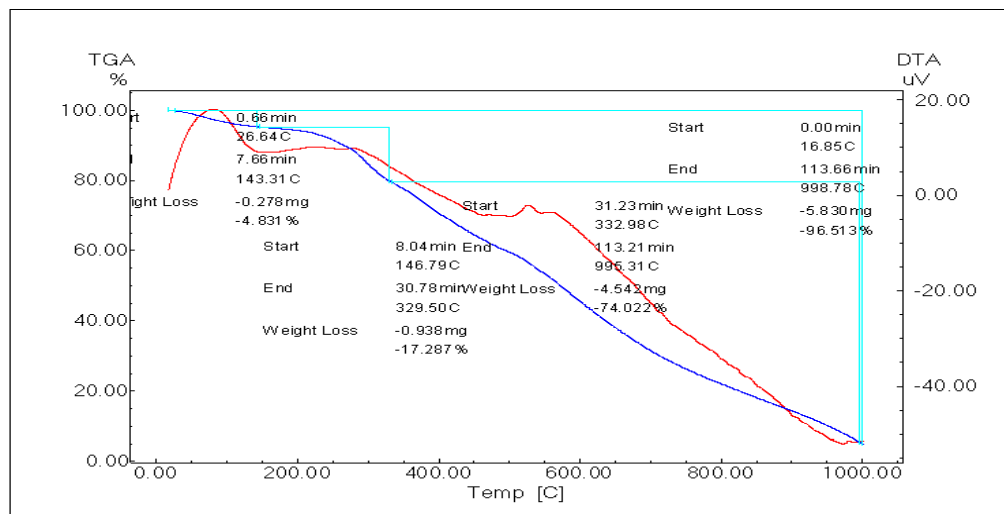
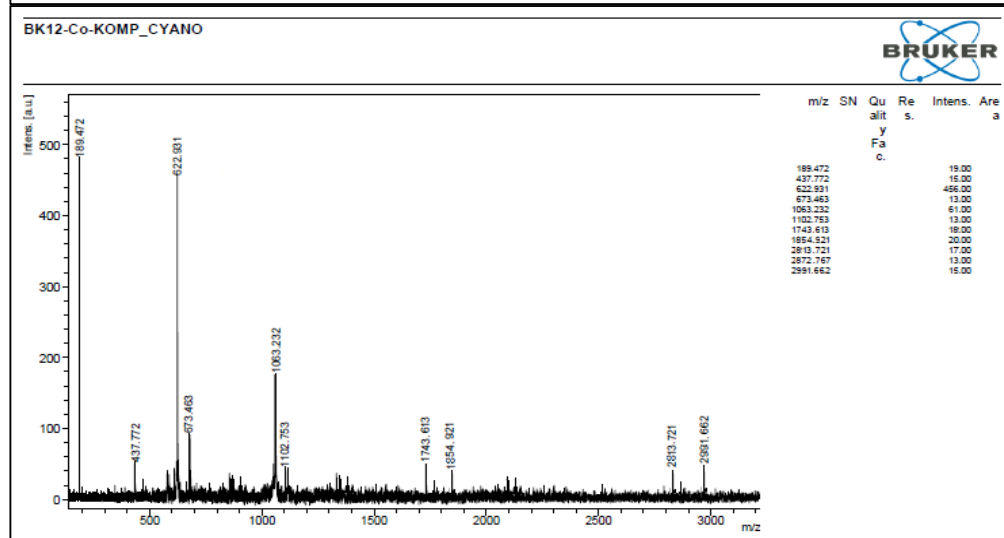
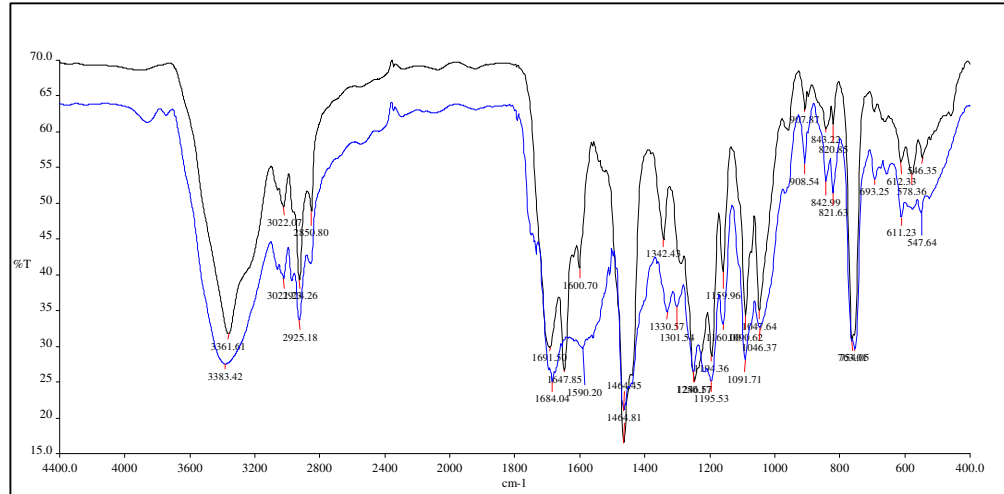
Şekil A.13: Tetra-kaliks[4]aren Bakır kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı.



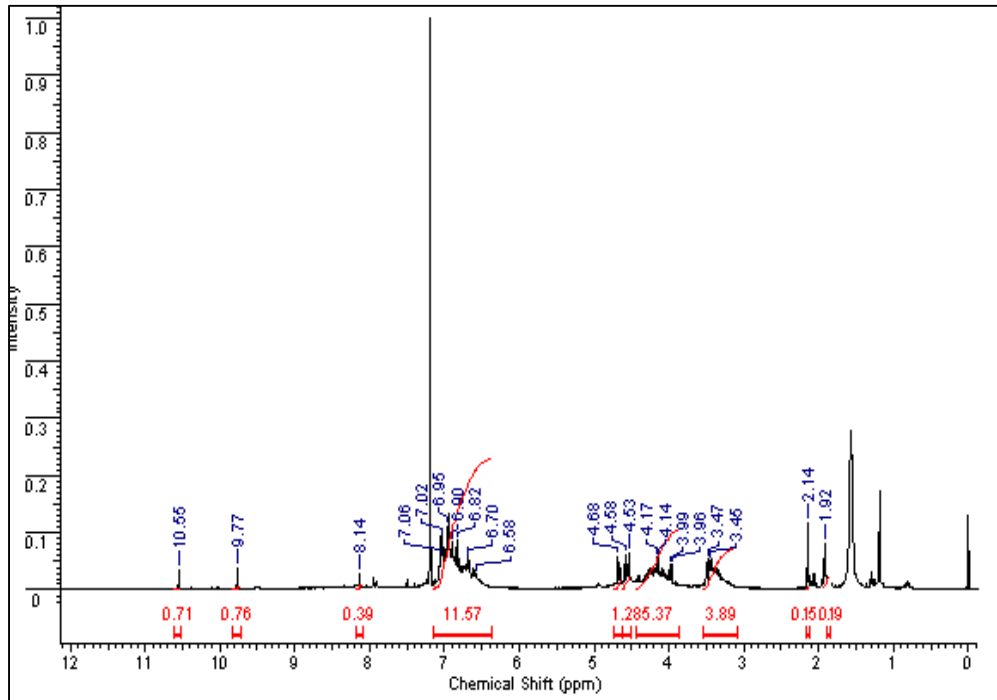
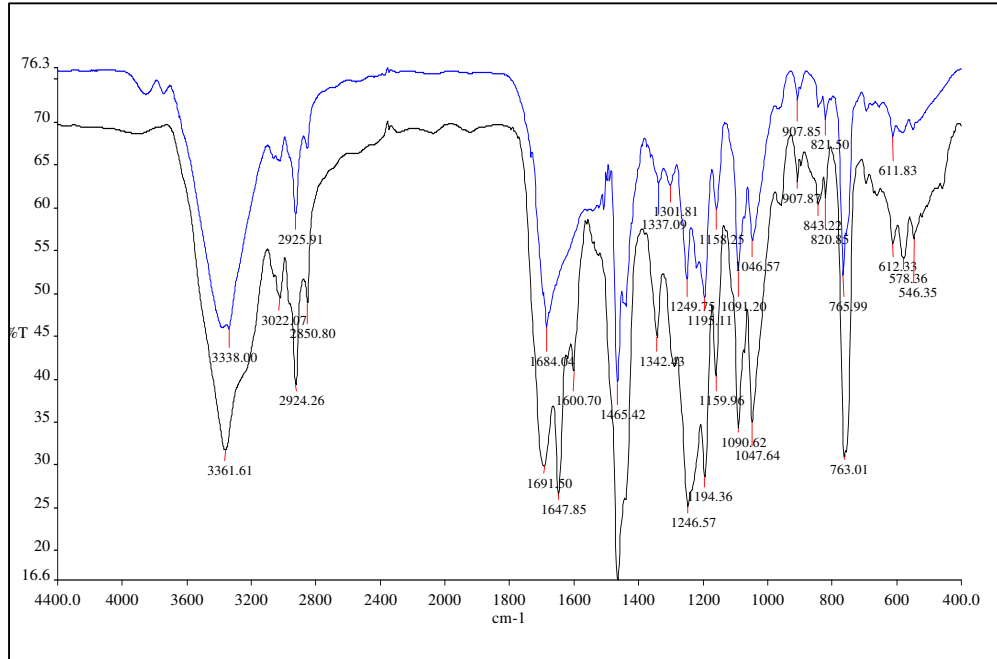
BK12-Ni-KOMP_DHB



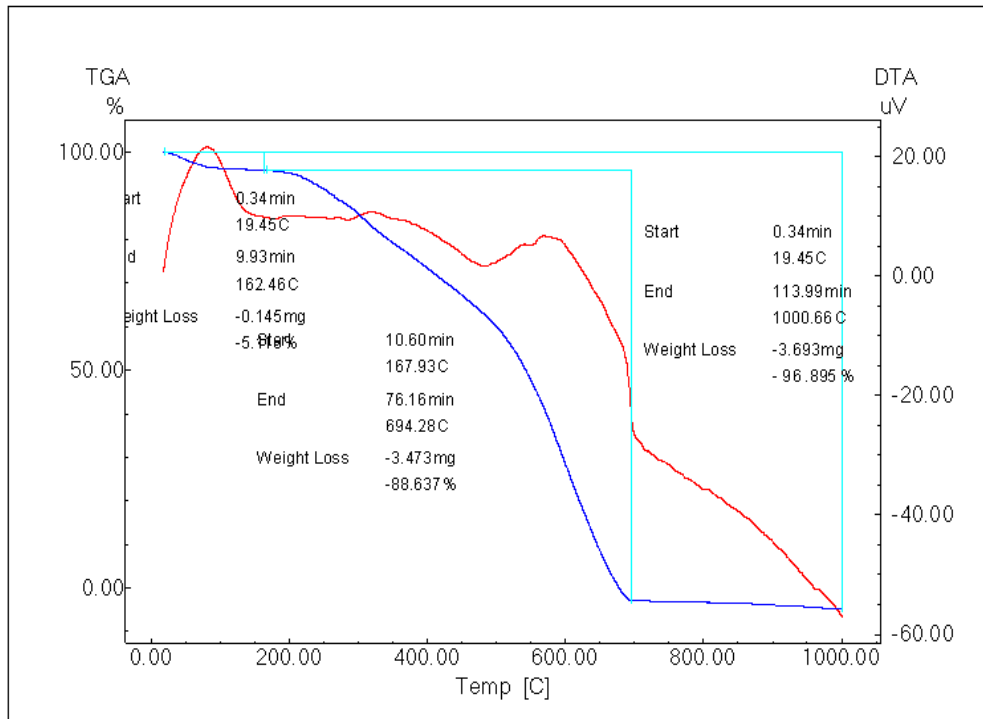
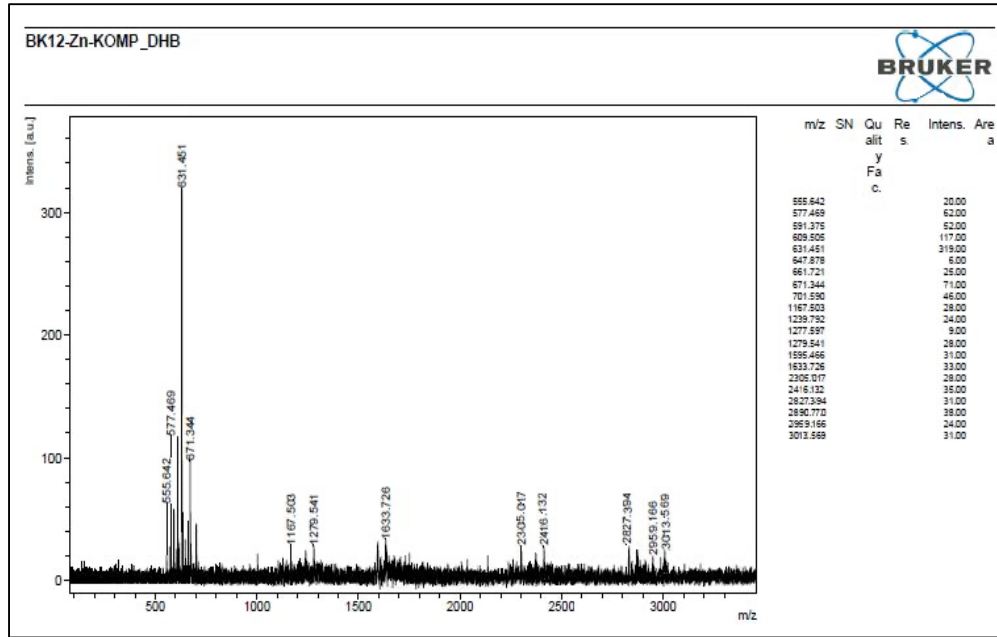
Şekil A.14: Tetrakis-kaliks[4]aren Nikel kompleksi FT-IR, Kütle Spektromu ve DTA-TG Termogramı



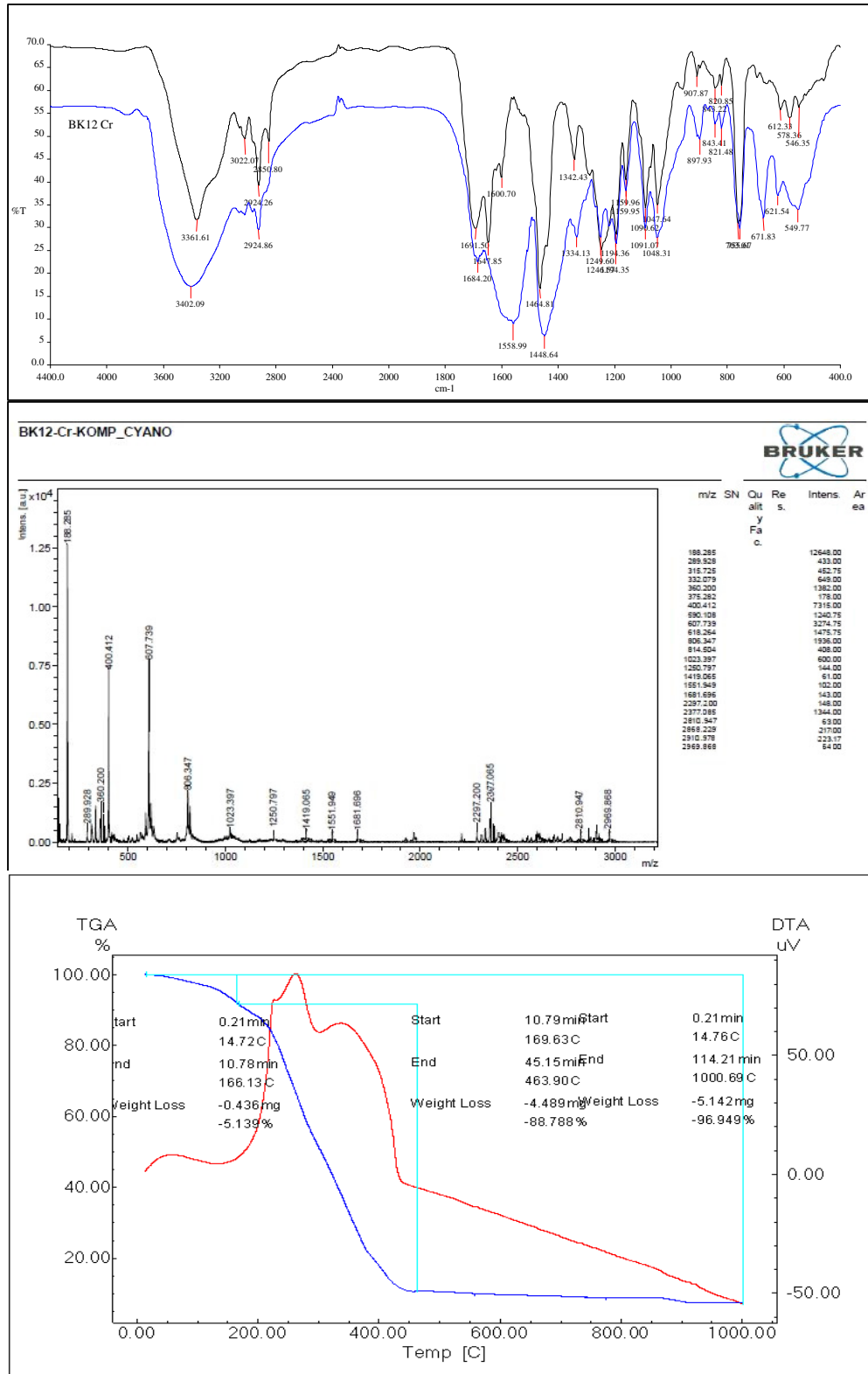
Şekil A.15: Tetrakis-kaliks[4]aren Kobalt kompleksi FT-IR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



Şekil A.16: Tetrakis-kaliks[4]aren Çinko Kompleksi FT-IR, ¹H-NMR Spektrumu



Şekil A.17: Tetrakis-kaliks[4]aren Çinko kompleksi Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



Şekil A.18: Tetrakis-kaliks[4]aren Krom kompleksi FT-IR, ¹H-NMR, Kütle Spektrumu ve DTA-TG Termogramı



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sevil SÖYLEYİCİ

Doğum Yeri ve Tarihi: Kayseri 15.08.1978

**Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kınıklı
DENİZLİ**

Lisans : Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

MAKALELER

1- Nilgün Kabay, Sevil Söyleyici, Yaşar Gök. “The Synthesis And Characterization Of Novel Metalloporphyrine Containing Crown Ether Linked Calix[4]Arene Moieties”, Inorganic Chemistry Communications 12 (2009) 304–307.

ULUSAL BİLDİRİLER

1. **S. Zencir**, A. Akdoğan E. Erdem, , “ Dodurgalar-Keloğlan Mağarasındaki Sarkıt ve Dikitlerin Kimyasal Yapısının Belirlenmesi” I. Acıpayam Sempozyumu, Denizli, 2003, (Sözlü)
2. **S. Zencir**, E. Erdem, “Diazolu ve Schiff Bazlı Kaliks[4]aren Bileşikleri ve Metal Kompleksleri”, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Poster, Kuşadası, 2005.(Poster).
3. Kabay, N., **Söyleyici, S.**, Gök, Y., “ Kaliks[4]aren Grupları Taşıyan Yeni Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, I. Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Adana, 20-23 Nisan 2007.
4. **Söyleyici, S.**, Kabay, N., Gök, Y., Erdem, E., “ Makrobisiklik Gruplar Taşıyan Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu”, I. Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Adana, 20-23 Nisan 2007.

5. Gamze Yılmaz, Hatice Ardağ Akdoğan, **Sevil Söyleyici**, “ *Pleurotus Ostreatus* İle Kaliks[4]aren Türevi Schiff Bazı Bileşiği'nin Biyolojik Yıkımının Araştırılması”, I. Eser Analiz Çalıştayı, Pamukkale-Karahayıt- Denizli, 22-25 Nisan 2010.
6. Çağrı Ergin, Macit İlkit, Yaşar Gök, Mustafa Zafer Özel, Ahmet Hilmi Çon, Nilgün Kabay, **Sevil Zencir**, Aylin Ateş, “Trichophyton Mentagropyhtes ve Trichophyton Rubnum Kompleks Yapılarının Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi ile Değerlendirilmesi”, 6. Ulusal Tanısal ve Moleküler Mikrobiyoloji Kongresi, ODTÜ Kültür ve Kongre Merkezi, Ankara, 15-19 Haziran 2010.
7. **Sevil Söyleyici**, Emin Erdem, “Yeni Bis-kaliks[4]aren Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 18 Mart Üniversitesi, Çanakkale-Türkiye, 19-22 Mayıs 2011.