

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL SENSÖRLER İÇİN POTANSİYEL İYONOFOR OLAN YENİ
SCHIFF BAZI AZOKALİKS[4]ARENLERİN SENTEZİ VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeliz KOÇ

Anabilim Dalı : Kimya


Programı : Organik Kimya

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ

HAZİRAN 2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429011 nolu öğrencisi Yeliz KOÇ tarafından hazırlanan “**Metal Sensörler İçin İyonofor Olan Yeni Schiff Bazı Azokaliks[4]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ (PAÜ) 
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa Yılmaz (SÜ) 

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İzzet ŞENER (PAÜ) 

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/09/2017 tarih ve 29/13 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

: 

Öđrenci Adı Soyadı: Yeliz KOÇ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ'ün danışmanlığında hazırlanarak, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü ve TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Projesi olarak desteklenmiştir.

Bu çalışmanın yürütülmesinde görüş ve desteklerini esirgemeyen, bilgi ve görüşlerinden faydalandığım, değerli danışman hocam sayın Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ' e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca devamlı yardım ve desteklerini gördüğüm Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Doç.Dr. Özlem ÖZEN KARAKUŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında yorumları ve bilgisiyle bana yardımcı olan Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki değerli hocalarıma ve Doktora Öğrencisi Serkan ELÇİN'e, teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan, varlıkları ile sonsuz huzur ve mutluluk duyduğum çok değerli aileme teşekkür ederim.

Ayrıca Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun vermiş olduğu proje (TUBİTAK, 112T649) ile Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin proje (BAP, 2011FBE068) desteği ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Haziran 2013

Yeliz KOÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	XI
ABSTRACT	XII
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Literatür Özeti	2
1.3 Kaliksarenler	5
1.4. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi.....	6
1.5 Kaliks[4]arenin Sentezi.....	7
1.6 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri.....	8
1.6.1 Erime Noktası.....	8
1.6.2 Çözünürlük.....	9
1.6.3 pKa Değerleri	9
1.7 Kaliks[n]arenlerin Konformasyonları	10
1.8 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması	12
1.8.1 Kaliksarenlerin Fenolik-O' den Fonksiyonlandırılması.....	13
1.8.2. Kaliksarenlerin <i>p</i> - Köşesinden Fonksiyonlandırılması	14
1.9. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları	15
1.10 Azolama Reaksiyonları	20
1.11 Schiff Bazları	22
1.12. Kaynak Araştırması.....	24
2. DENEYSEL BÖLÜM	30
2.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar.....	30
2.1.1. Materyal ve Cihazlar	30
2.1.2. Enstrümental Teknikler	30
2.1.3. Kullanılan Kimyasallar	30
2.2. Sentez Çalışmaları.....	31
2.2.1. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi.....	32
2.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi	32
2.2.3. 25,27-di(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi.....	33
2.2.4. 25,27-di(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	34
2.2.5. 25,27-di[4'- <i>N</i> -(4"-metilbenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28- dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	34
2.2.6. 25,27-di[4'- <i>N</i> -(3"-metilbenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28- dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	35
2.2.7. 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren Sentezi	37
2.2.8. 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren Sentezi	38
2.2.9. <i>N</i> -(4-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilanilin Sentezi.....	39

2.2.10. <i>N</i> -(2,4-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilanilin Sentezi.....	39
2.2.11. <i>N</i> -(4-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilenbromanilin Sentezi.....	40
2.2.12. <i>N</i> -(2,4-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilenbromanilin Sentezi	41
2.2.13. 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(4"-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	41
2.2.14. 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(2",4"-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilenoksi]-26,28 dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	42
2.2.15. 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(4"-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	43
2.2.16. 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(2",4"-dimetoksi benziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28 dihidroksikaliks[4]aren Sentezi ..	44
2.3. Pikrat Ekstraksiyonu	46
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
3.1. Sentezler ve Yapı Aydınlatma	48
3.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	57
KAYNAKLAR	60
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	86

KISALTMALAR

UV-vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ATR-IR	: Azaltılmış Toplam Yansımali Infrared Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
e.n	: Erime Noktası
MeOH	: Metil Alkol
NBS	: <i>n</i> -Bromsüksinimit
MW	: Mikrodalga

TABLO LİSTESİ

Tablolar

- 1. 1:** Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi..... 8
- 1. 2:** Kaliks[4]arenin Konformasyonlarının ¹H NMR Spektrumları 11
- 1. 3:** Azokaliks[4]aren bileşiklerinin klasik ve mikrodalga metodu ile verim ve sürelerinin kıyaslaması 28
- 3. 1:** Schiff bazlı azokaliks[4]aren **5a**, **5b**, **5c** ve **5d** Türevlerinin Ekstraksiyonu. 57

ŞEKİL LİSTESİ

Sekiller

1. 1: *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri..... 2
1. 2: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren ile Toluen Molekülünün Kompleks Yapısı 3
1. 3: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren, *p-ter*-bütikaliks[6]aren ve *p-ter*-bütikaliks[8]aren 3
1. 4: Bakalitin yapısı..... 5
1. 5: Çeşitli kaliks[*n*]arenler 6
1. 6: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütıl-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren 7
1. 7: Kaliks[4]arenin genel eldesi 7
1. 8: Kaliks[4]aren'de molekül içi hidrojen bağı oluşumu..... 10
1. 9: *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin konformasyonları 11
1. 10: İki karşıt *koni* konformasyonu arasındaki hızlı dönüşüm 12
1. 11: Kaliks[*n*]arenlerin fonksiyonlandırılması 13
1. 12: Kaliksarenlerin eter türevleri (R= -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇...vb.)..... 14
1. 13: Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi..... 16
1. 14: *p-ter*-Bütikaliks[6]aren imidazol türevinin sentezi ve Cu⁺² iyonu ile biyomimetik etkileşimi, (R₁= Metil, R₂=Etil) 16
1. 15: Kaliksarenlerin kompleks oluşturması 16
1. 16: Schiff bazlı kaliks[4]aren taç bileşiğinin kompleksi 17
1. 17: Kaliks[4]arenin farklı metallerle karşı ekstraksiyon yüzdeleri 18
1. 18: Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler 18
1. 19: Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren 19
1. 20: Kaliks[4]aren bazlı seçimli floresan tek tabaka 19
1. 21: *p-ter*-Butikaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)..... 20
1. 22: Schiff bazlarının oluşum mekanizması 23
1. 23: Schiff bazlarında keto-amin, fenol-imin tautomerisi 24
1. 24: Schiff bazlı kaliks[4]aren sentezi ve metallerle kompleksi..... 24
1. 25: Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşiğinin farklı metallerle ekstaksiyon yüzdeleri 25
1. 26: Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri 25
1. 27: Azokaliks[4]aren bileşiğinin metallerle kompleksi ve ekstraksiyon yüzdeleri 25
1. 28: Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşiğinin Cu⁺² ile kompleksi 26
1. 29: Schiff bazlı kaliks[4]aren sentezi ve bileşiğinin Co⁺² ile kompleksi 26

1. 30:	Polimer destekli Kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri.....	27
1. 31:	Polimerik kaliks[4]aren bileşigi	27
1. 32:	Polimerik Kaliks[4]aren sentezi	27
1. 33:	Azokalik[4]aren-Hg ²⁺ kompleksi	28
2. 1:	Sentez Şeması 1	31
2. 2:	<i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren.....	32
2. 3:	Kaliks[4]aren	33
2. 4:	25,27-di(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren	33
2. 5:	25,27-di(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren	34
2. 6:	25,27-di[4'- <i>N</i> -(4"-metilbenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....	35
2. 7:	25,27-di[4'- <i>N</i> -(3"-metilbenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....	36
2. 8:	Sentez Şeması-2	37
2. 9:	5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren	38
2. 10:	5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren	39
2. 11:	<i>N</i> -(4-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilanilin.....	39
2. 12:	<i>N</i> -(2,4-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilanilin	40
2. 13:	<i>N</i> -(4-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilbromanilin	40
2. 14:	<i>N</i> -(2,4-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilbromanilin	41
2. 15:	5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(4"-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren	42
2. 16:	5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(2",4"-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....	43
2. 17:	5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(4"-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren	44
2. 18:	5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'- <i>N</i> -(2",4"-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren ...	45
2. 19:	Ekstraksiyon çözeltilerinin hazırlanması	46
3. 1:	<i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren Sentezi	48
3. 2:	Kaliks[4]aren Sentezi	48
3. 3:	Dinitro kaliks[4]aren Sentezi.....	49
3. 4:	Diamin kaliks[4]aren Sentezi	50
3. 5:	İki farklı Schiff bazlı kaliks[4]aren (1a , 1b) Sentezi.....	51
3. 6:	Tetrakaliks[4]aren türevlerinin (2a) ve (2b) Sentezi.....	52
3. 7:	<i>N</i> -(4-nitrobenziliden)- <i>p</i> -metilanilin (3a) Sentezi	52
3. 8:	<i>N</i> -(2,4-dimetoksibenziliden)- <i>p</i> -metilanilin (3b) Sentezi.....	53
3. 9:	<i>N</i> -(4-nitrobenziliden)-4-metilenbromanilin (4a) Sentezi	53
3. 10:	<i>N</i> -(2,4 dimetoksibenziliden)-4-metilenbromanilin (4b) Sentezi	54

3. 11:	5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-N-(4"-nitrobenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5a) Sentezi	54
3. 12:	5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-N-(2",4"-dimetoksibenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5b) Sentezi	55
3. 13:	5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(4"-nitrobenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5c) Sentezi.....	56
3. 14:	5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(2",4"-dimetoksibenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5d) Sentezi	56
3. 15:	5a, 5b, 5c ve 5d bileşiklerinin metal ekstraksiyon sonuçları	58

ÖZET

Kaliks[*n*]arenler halkalı yapılı oligomerik bileşiklerdir. Bu yapıların *alt kenar* (-OH grubu) ve *üst kenar* (*p*-köşesi) olarak tanımlanan iki aktif fonksiyonel köşeleri vardır ve buralardan fonksiyonlandırılabilme yeteneğine sahiptirler. Böylece çok farklı konfigürasyonlu, çok sayıda kaliks[*n*]aren türevi sentezlenebilir. Bu özellikler itibariyle birçok araştırmacının dikkatini üzerine toplamış ve son 30 yılda yüzlerce makale, review ve kitap yayınlanmıştır.

Bu çalışmada, literatürde olmayan yeni Schiff bazlı azokaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Birinci yöntemimizde, 25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren ve 25,27-bis(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**1**) literatürlere uygun olarak sentezlendi. Elde edilen bu bileşikten iki farklı Schiff bazı, (**1a**) ve (**1b**) elde edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR) ve element analizleriyle aydınlatıldı.

İkinci yöntemimizde kaliks[4]aren sentezine kadar aynı basamaklar gerçekleştirildi. Daha sonra ise (**2a**) ve (**2b**) sentezleri yapıldı. Diğer taraftan *p*-toluidinden elde edilen Schiff bazı NBS (*n*-bromsüksinimit) ile bromlandı. Son basamakta da Schiff bazlı bileşikler ile azokaliks[4]arenler birleştirilerek hedef bileşiklerimiz sentezlendi.

Çalışmaların sonucunda ise, elde edilen bu bileşikler pikrat ekstraksiyonunda kullanılarak metal (Na⁺, Sr²⁺, Ag⁺, Hg⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, La³⁺ ve Al³⁺) tutuculukları ve seçicilikleri karşılaştırılmalı olarak incelendi.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, Azokaliks[4]aren, Schiff bazı, Ekstraksiyon, Absorpsiyon.

ABSTRACT

Calix[*n*]arenes are ring-structured oligomeric compounds. These structures have two active functional corners, which have ability to be functionalized. Thus lots of calix[*n*]arene derivatives with various configurations can be synthesized. These features have gathered great attention of many researchers resulting in hundreds of articles, reviews and books in past years.

In this study, novel Schiff based azocalix[4]arene derivatives were synthesized. In the first method, 25,27-bis(4-nitrobenzyloxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene and 25,27-di(4-aminobenzyloxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene compounds were synthesized according to literature. Two distinct Schiff bases, (**1a**) ve (**1b**) were obtained from these compounds respectively. Structures of these compounds were characterized by spectroscopic methods (UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR) and elemental analysis techniques.

In the second method, the same steps were followed till calix[4]arene synthesis. After this process, compounds (**2a**) ve (**2b**) were obtained. The bromo derivatives and Schiff bases were acquired by using NBS (*n*-bromosuccinimide) and were *p*-toluidine respectively. Finally, desired compound was achieved by the reaction of Schiff based compound and azocalix[4]arene.

Metal (Na⁺, Sr²⁺, Ag⁺, Hg⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, La³⁺ and Al³⁺) conservatism and selectivities of the synthesized compounds were investigated comparatively by using picrate extraction.

Key Words: Calixarene, Azocalix[4]arene, Schiff base, Extraction, Absorption.

1. GİRİŞ

İnsanlar yaşadıkları çevre içersinde doğal kaynakları kullanarak, yeni ürünler geliştirerek, ekonomik faaliyetlerde bulunurlar. Bu faaliyetlerin gelişimi ile insanlar kendilerine yapay çevre oluştururlar. Toplumlar, yapay çevre içindeki yaşam şartlarını geliştirirken tabiat ile sürekli bir ilişki içindedir. Bu ilişki ekolojik sistemin bir parçasıdır. İnsanoğlu'nun yeryüzünde yaşamaya ve kendine ait yapay çevre oluşturmasından bu yana, insan ve tabiat arasındaki denge, insan aleyhine sürekli bozulmuştur. Özellikle son yıllarda ekolojik denge sürekli bozularak **çevre kirliliği** artmaya başlamıştır. Çoğu bilim adamı çevre kirliliğine neden olan anyon ve katyonların bulunduğu ortamdan giderilmesine yönelik değişik yöntemler geliştirmiştir. Bu yöntemlerde kullanılan adsorban ve ligant olarak siklodekstrinler ve taç eterlerden sonra, sentez bakımından kolaylıkla fonksiyonlandırılabilen bir fenol formaldehit oligomeri olan **supramoleküler kimyada** üçüncü kuşak bileşikler olarak kabul edilen '**kaliksaren**' kullanılmaktadır. Kaliksarenler, kolaylıkla anyon, katyon ve organik moleküllerle konuk-konakçı kompleks oluşturduklarından dolayı son yıllarda çok fazla araştırılmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

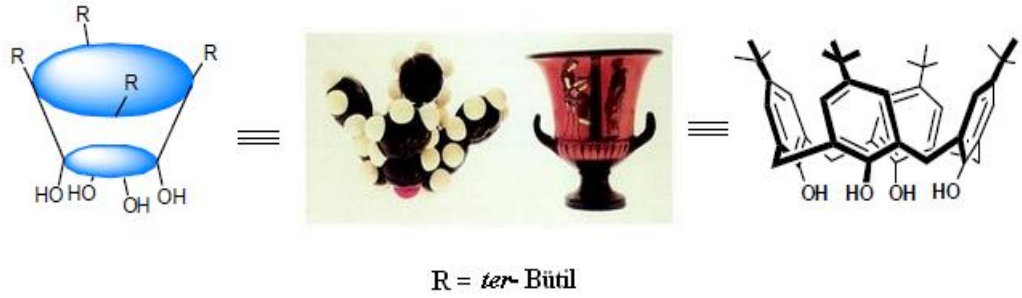
Bu çalışmada, literatürde olmayan yeni Schiff bazlı azokaliks[4]aren türevlerinin sentezlenmesi ve bazı (spektroskopik, ekstraksiyon ve sensör) özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bunun için yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlenecek ve bileşiklerin yapıları spektrofotometrik yöntemler (¹H-NMR, IR, UV) ve element analizleriyle aydınlatılacaktır. Sonuçta elde edilen bileşiklerin değişik metallere olan etkileşimleri incelenecektir.

Bu tez kapsamı dahilinde, hedef bileşiğimiz olan Schiff bazlı azokaliks[4]aren iki farklı yol kullanılarak sentezlenecektir. İlk yöntemde çıkış maddesi olan kaliks[4]aren ve onun dinitro türevi sentezlenecek ve indirgeme ile elde edilen

diamino türevi üzerinden Schiff bazı sentezi gerçekleştirilecektir. İkinci yöntemde ise ayrı bir basamakla *p*-toluidin üzerinden Schiff bazı sentezlenecek ardından azokaliks[4]aren bileşiğine bağlanması sağlanacaktır.

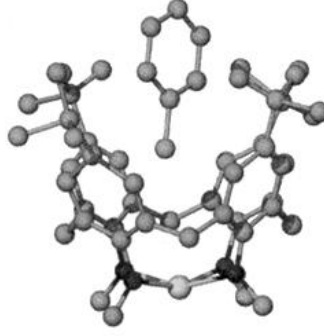
1.2 Literatür Özeti

Kaliks[*n*]arenler, *p-ter*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu, fenolik hidroksil gruplarına göre *orto* köşelerinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak oluşan makrosiklik moleküller olarak tanımlanırlar (Deligöz, 1994). Kaliksarenler tıpta, endüstride ve analitik kimyada uygulama alanı bulabilen, kupa şeklinde tasvir edilen moleküler yapılardır.



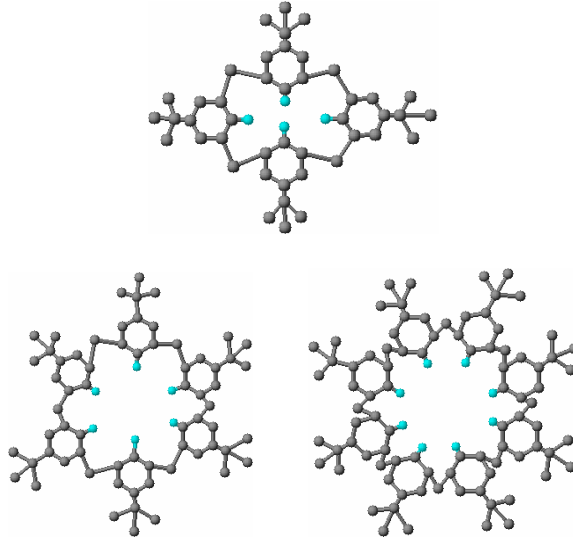
Şekil 1. 1: *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

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



Şekil 1. 2: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren ile Toluen Molekülünün Kompleks Yapısı

Kaliksaren bileşikleri iki farklı yöntem ile sentezlenebilmektedirler. Birincisi çok basamaklı yöntem olup Hayes ve Hunter tarafından bulunup, Kammerer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Diğeri ise *p*-süstitüe fenol, formaldehit ve baz katalizörlüğünde daha basit ve “*tek basamak*”ta (one pot) gerçekleşebilmektedir. İkinci yöntem ile siklik tetrameri ilk olarak Zinke ve arkadaşları elde etmişlerdir. Daha sonra, sırasıyla Cornforth, Buriks, Fauke ve Munch, Patrick, Egan ve Gutsche tarafından sentezlenerek *p-ter*-bütikaliks[4]aren (Gutsche, 1990a), *p-ter*-bütikaliks [6]aren (Gutsche, 1990b), *p-ter*-bütikaliks[8]aren’ ler elde edilmiştir (Gutsche, 1990c).



Şekil 1. 3: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren, *p-ter*-bütikaliks[6]aren ve *p-ter*-bütikaliks[8]aren

Bu bileşiklere ilginin artmasının en büyük nedeni, bileşiğin fenolik -*O*- bölgesi (*alt kenar*) ve fenolik birimlerin *p*- konum (*üst kenar*) ’larından kolaylıkla fonksiyonlandırılarak keton, ester, amid, karboksilli asit ve daha birçok

türevleri elde edilebilmektedir. Ayrıca *p*-köşesinde konjüge halde azo (-N=N-) kromofor grubu içeren azokaliks[*n*]arenler, “*tek basamak*” yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Bu yapılar üzerine ilk çalışmayı Shinkai ve grubu gerçekleştirmiş ve kaliks[4]aren ile *p*-nitrobenzen diazonyum tetrafloroborat'ın reaksiyonundan diazo kenetli yapıları sentezlemiştir (Shinkai, 1989).

Tetraaminosüstitüe kaliks[4]arenler, kaliksaren kökenli taşıyıcılar ve diğer türevlerinin hazırlanması için uygun ortamlar oluştururlar. En yaygın sentez metodu iki basamaktan oluşur. (i) *p*-köşesinin nitrolanması (*ipso*- nitrolama) (ii) Nitrolu bileşiklerin amine indirgenmesi (Lhotok, 2002).

Kumar ve ark. imin birimlerinden oluşan bis kaliks[4]arenleri kondenzasyon prosedürüne göre sentezleyerek, bu bileşiklerden iki tanesi ile sensör çalışmaları yapmışlar, bileşiklerin Ag⁺ katyonuna yüksek seçicilik gösterdiğini ve iyon seçici elektrot yapımında kullanılabileceklerini göstermişlerdir (Kumar, 2001).

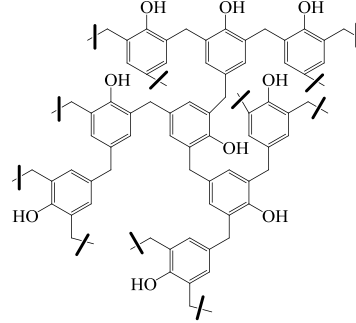
Polietilen glikol zincirleri ile birleştirilen Schiff bazlı kaliksarenler Hg⁺² ve geçiş metal iyonları için ekstraktant olarak hazırlanmıştır (Yılmaz, 1999). Diğer bir çalışmalarında, iki oksim grubu ve 1,8-oktilendiimino köprüleri bulunduran *p-ter*- bütikaliks[4]arenin iki farklı Schiff bazı türevini sentezleyerek, bu bileşiklerin bazı alkali metaller ve geçiş metalleri ile kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir (Yılmaz, 2000).

Kaliks[*n*]arenlerin azo türevleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile sulu fazdan organik faza değişik alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarının seçimli ekstraksiyonu incelenmiş ve Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonları içinden Fe³⁺ katyonunu seçici olarak ekstrakte ettiği görülmüştür (Deligöz, 2010).

Bu çalışmanın amacı, literatürde olmayan yeni Schiff bazlı azokaliks[4]aren türevlerinin sentezlenmesi, spektroskopik ve ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesidir. Bunun için, yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlenecek, daha sonra değişik metallerle ekstraksiyon özellikleri araştırılacaktır. Bileşiklerin yapıları, spektrofotometrik yöntemler (¹H-NMR, IR) ve element analizleriyle aydınlatılacaktır.

1.3 Kaliksarenler

Kaliksarenler, fenolik birimlerin metilen köprüleri ile bağlanarak birçok moleküle kompleks yapabilme özelliğine sahip hidrofobik bir boşluğa sahip makrosiklik bileşiklerdir. Bu tip moleküller ilk olarak Adolph Von Baeyer tarafından fenollerin kuvvetli asitler varlığında aldehitlerle reaksiyonundan elde edildi. Bu reaksiyonlardan oluşan ürünleri saf olarak izole edemeyen Baeyer ürünlerinin yapısını doğrulayacak elementel analiz verilerine de sahip değildi. Fenol formaldehit reaksiyonlarının pazarlanabilir ürünlerini fark eden Leo Baekeland az miktarda baz kullanımı ile **Bakalit** olarak adlandırılan reçinemsiz maddelerin patentini aldı (Baekeland, 1908). Bu patent, bir sentetik plastiğin büyük çapta ilk sentezini oluşturuyordu, fakat reçinelerin yapısal detayları hala belirsizliğini koruyordu. 1944'te Alois Zinke ve Erich Zeigler *p-tert*-bütil fenol ve formaldehitin baz katalizli kondensasyonunun ürünü için siklik tetramerik bir yapı öne sürdüler (Zinke 1944). Zinke daha sonra bu ve diğer fenol-formaldehit ürünleri için anlamlı kanıtlar ortaya koydu (Zinke, 1952).

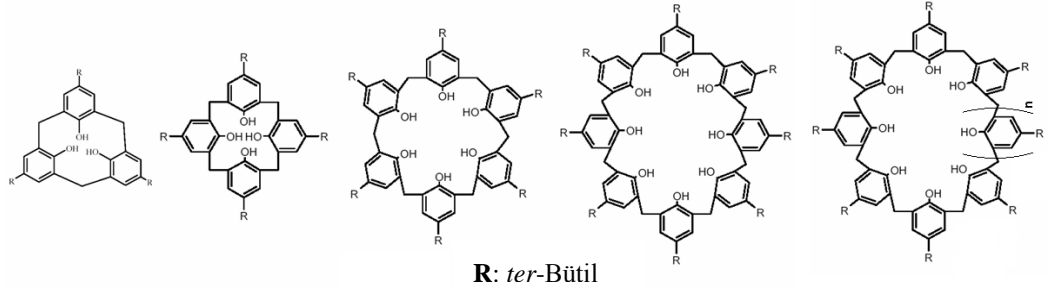


Şekil 1. 4: Bakalitin yapısı

1970'lerin sonunda C. David Gutsche'nin öncülük eden çalışmaları, fenol formaldehit ürünleri kimyasına yeni bir ilginin doğmasına neden oldu ve bu bileşikler onun tarafından kaliksarenler olarak adlandırıldı (Gutsche, 1981).

Kaliksarenler hem polar (*alt kenar*) hem de nonpolar (*üst kenar*) özelliklere aynı anda sahip olan iyi tanımlanmış bir boşluğa sahiptirler. Aynı zamanda, analit seçici bileşikler ve kompleksler oluşturmak üzere boşluk çapı ve fonksiyonel grupları farklı türevleri elde edilebilir. Bu sınıf bileşikler biyoorganik kimyaya uygulanabilirliği kaliksaren kimyası ile ilgilenen

kimyacılar açısından hareket noktası olmuştur. Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliksarenler sentezlene-bilmektedir (McMahon, 2002).



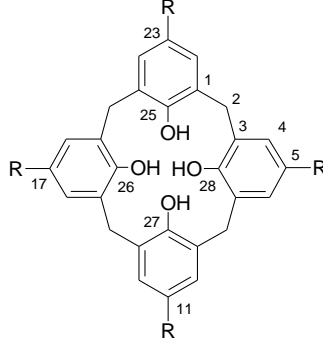
Şekil 1. 5: Çeşitli kaliks[*n*]arenler

1.4. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, hidroksil gruplarına göre *orto* pozisyonundaki metilen grupları ile bağlı fenil halkalarının siklik dizilişinden oluşan, yapı olarak siklodekstrinlere benzeyen ‘metasiklofan’ olarak sınıflandırılır. Kaliksarenlerin isimlendirilmesi birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Bu bileşiklerin adlandırılması IUPAC sistemine göre çok zor olduğu için Gutsche bu bileşikleri daha kolay ve pratik bir şekilde adlandırarak IUPAC’ a kabul ettirmiştir. Kaliks[*n*]aren terimi, Yunanca taç anlamına gelen “Chalice” ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden “aren” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Bileşikteki “*n*” ise fenolik birimlerin sayısını yani makrosiklinin büyüklüğünü ifade eder. Bu yüzden böyle bileşiklerin isimlendirilmesinde son yıllarda, ya aromatik halka üzerindeki süstituentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi kullanılır, ya da fenolün süstitue kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır.

Kaliks[*n*]arenler 4,5,6,7,8... gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve süstitüe gruplardan meydana gelebilirler. Farklı süstitüe fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün süstitüe kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır. Bununla ilgili olarak, literatürlerde *p*-alkil fenolden oluşan dört üyeli siklitetramer

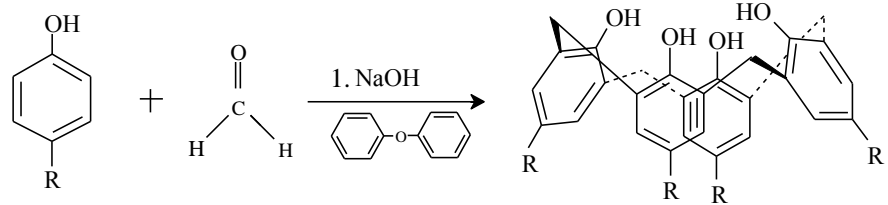
yapıdaki kaliksaren, daha sistematik olarak 5,11,17,23-tetra-alkil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren şeklinde, daha kısa ise *p*-alkil kaliks[*n*]arenler şeklinde isimlendirilir. (Gutsche, 1989a) (Şekil 1.6).



Şekil 1. 6: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütıl-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

1.5 Kaliks[4]arenin Sentezi

Gutsche'nin *ter*-bütılkaliksarenlerin dört, altı ve sekiz tekrar eden birimlerin tek basamaklı sentetik prosedürlerine ilişkin çalışması yeni kaliksaren türevlerinin sentezlerinin hızla çoğalmasına neden oldu. Bu prosedürlerin en önemli sonuçlarından birisi ana ürünlerin mükemmel verimleriydi. Reaksiyon şartlarının uygun biçimde seçilmesiyle, başlangıç materyalinin siklik tetramer, siklik heksamer ya da siklik oktamere her biri aynı süstitüenti *para*- köşesinde taşıyacak biçimde dönüştürülebileceği gösterildi. Başlangıç maddelerinin kolaylıkla bulunabilmesiyle 1980'lerden bu yana kaliksarenlerin sentezi ile ilgili çok büyük ilerlemeler kaydedilmiştir (Gutsche, 1989a).



R = *tert*-bütıl

Şekil 1. 7: Kaliks[4]arenin genel eldesi

p-ter-Bütilfenol ve formaldehit kondenzasyonunu sonucu oluşacak olan ürünü birkaç faktör kontrol altında tutar. Bu faktörlerden en önemlileri katalizör olarak kullanılan bazın türü, miktarı ve reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklıktır.

Kullanılan baz miktarı halkalaşma prosesini etkilemektedir. Bu durum crown eter kimyasında oldukça iyi biçimde açıklanan “*template etki*” nin sonucunda olabilir. Siklik hegzamer baz olarak RbOH kullanıldığında CsOH, KOH ya da NaOH kullanıldığı durumlardakinden çok daha yüksek verimle elde edilirken, LiOH ise etkisizdir. “*Template etki*” kaliksarenlerin oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmıştır. Bu mesafenin halkalı tetramerde 0,8 °A, halkalı hegzamerde 2,0-2,9 °A ve halkalı oktamerde ise 4,5 °A olduğu bulunmuştur ve sonuçta alkali metal hidroksitlerinin iyon çaplarına göre halkalı tetramer ve oktamer sentezi için LiOH ve NaOH, halkalı hegzamer sentezi için ise RbOH veya CsOH katyonlarının tercih edilmesi gereklidir.

Tablo 1. 1: Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi

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

1.6 Kaliks[*n*]arenlerin Fiziksel Özellikleri

1.6.1 Erime Noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-ter*-bütil kaliks[4]aren 342–344 °C ’de, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren 380-381 °C ’de ve *p-ter*-

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

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

1.6.2 Çözünürlük

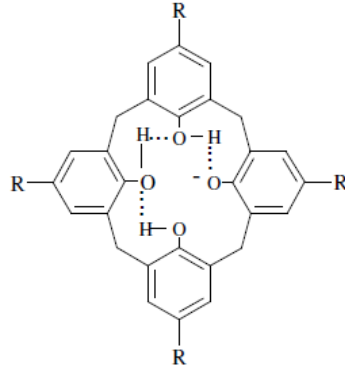
Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünürler. *para* köşesindeki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırmaktadır. Bu sebeple Munch, kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı ¹H-NMR çalışmalarında *p-oktil* bileşiklerini *p-ter-bütil* bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır (Gutsche, 1987).

Yapılarında eter, ester, sülfonat ve amino gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüklerini artırır.

1.6.3 pKa Değerleri

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

Benzer şekilde kaliks[4]arenlerde de molekül içi hidrojen bağı olduğu için, diğer fenollere göre daha asidiktirler. Ancak *pKa₁* ve *pKa₂* arasında çok fazla bir fark yoktur.

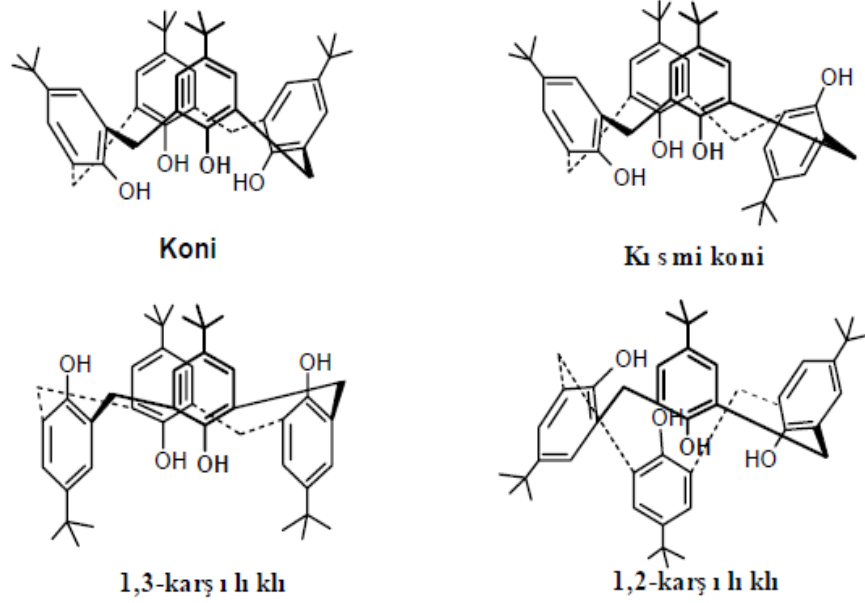


Şekil 1. 8: Kaliks[4]aren’de molekül içi hidrojen bağı oluşumu

1.7 Kaliks[*n*]arenlerin Konformasyonları

Kaliksaren kimyasının en önemli özelliklerinden birisi çözelti içerisindeki konformasyonlarıdır ki, bu çeşitlilik bu yapı taşlarının supramoleküler sistemler ve yapay reseptörler olarak kullanılabilmesine büyük katkı sağlar. Daha önce de belirtildiği gibi, “**kaliksaren**” ismi makrosiklik yapının vazoya benzemesi ya da *koni* konformasyonunda olmasından doğmuştur. Kaliksaren ailesi sentezleri sırasındaki yüksek sıcaklıklarda fenolik birimlerin köprü CH₂ gruplarının etrafında olası dönüşünden dolayı esnektir. Fakat bu sınıfın en küçük üyesi uygun sıcaklığa soğutularak sabit bir konformasyonda kalır.

Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimali ilk olarak Zinke tarafından iddia edilmiştir (Zinke, 1948). Daha sonra Cornforth ve çalışma arkadaşları tarafından dört farklı formun mevcut olduğu ortaya çıkartılmıştır. Gutsche ve çalışma grubu ise bu dört formun “*koni*, *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı* ve *1,3-karşılıklı*” şeklinde olduğunu göstermişlerdir (Gutsche, 1987; Cornforth, 1973) (Şekil 1.9).



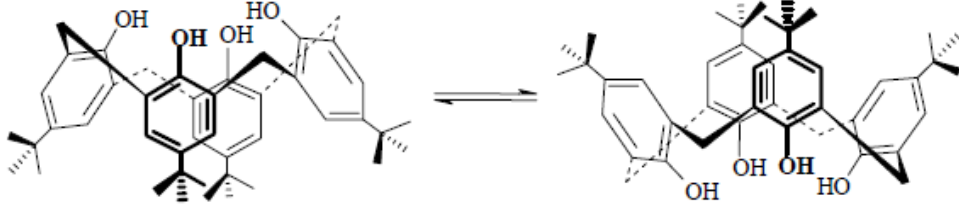
Şekil 1. 9: *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları

Çözelti içerisindeki bazı kaliksarenlerin proton nükleer magnetik rezonans (NMR) ölçümleri bunların başlıca *koni* konformasyonunda bulduklarını göstermiştir, fakat oda sıcaklığında konformasyonel olarak hareketlidirler. *Koni* konformasyonunda hidroksil grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağlarıyla sağlanan bir kararlılık vardır. Genellikle, çözelti içerisinde konformasyonel değişkenlik gösteren kaliksarenler kristallendirme ile belli bir konformasyonda sabitlenebilir. X-ray analizi katı halde konformasyonun belirlenmesi için en iyi tekniktir. Çözelti içerisindeki konformasyonların belirlenmesinde ise her bir konformasyon için metilen köprülerinin rezonansı farklı olduğu için NMR spektroskopisi oldukça kullanışlı bir araçtır (Tablo 1.2).

Tablo 1. 2: Kaliks[4]arenin Konformasyonlarının ^1H NMR Spektrumları

Konformasyon	^1H NMR spektrumu ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$)
<i>Koni</i>	Bir çift dublet
<i>Kısmi koni</i>	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
<i>1,2-Karşıtlıklı</i>	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
<i>1,3-Karşıtlıklı</i>	Bir singlet

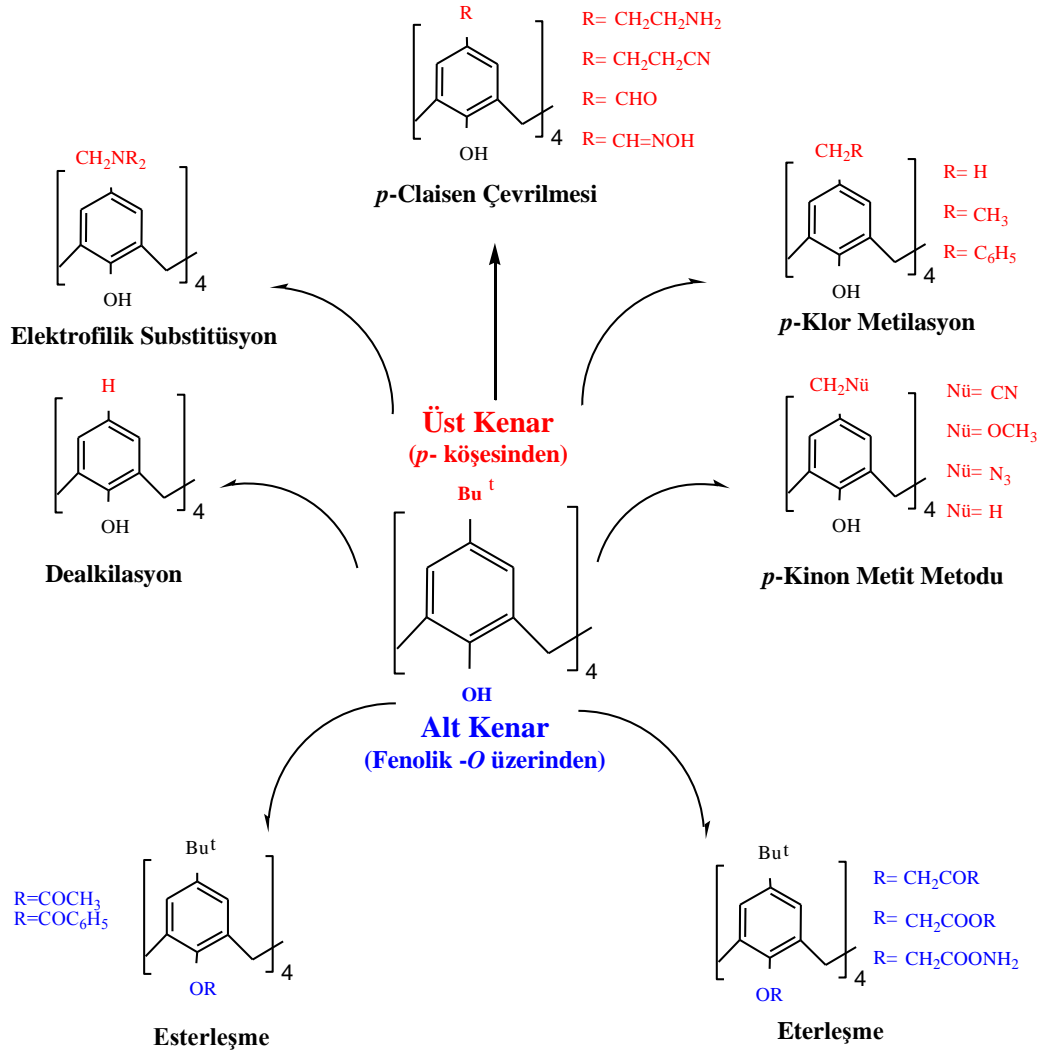
Örneğin *ter*-bütilkaliks[4]arenler için, hidroksil, aromatik ve *tert*-bütil gruplar için singletler beklenir. Ancak, *koni* konformasyonunda herbir metilen grubunun iki protonu birbirine eş değildir ve 20°C ya da altındaki sıcaklıklarda CDCl₃ gibi apolar bir çözücü içerisinde tipik olarak eşit olmayan geminal protonlara ait etkileşme sabiti 12 – 14 Hz arasında olan bir çift dublet gözlenir. Bu sinyaller sıcaklık arttıkça genişler, fakat 60°C'den yüksek sıcaklıklarda keskin bir singlete dönüşür. Bu durum en iyi biçimde karşıt (ama aynı) iki *koni* konformasyonu arasındaki hızlı değişimle açıklanabilir. Bu değişimde hidroksil grubu makrosiklik yapının içinden geçer ve başlangıçta ekvatoryal olan protonlar aksiyal, aksiyal olan protonlar ise ekvatoryal hale gelir. Bundan dolayı da ¹H NMR spektrumu sadece ortalama bir sinyal gösterir (Şekil 1.10.).



Şekil 1. 10: İki karşıt *koni* konformasyonu arasındaki hızlı dönüşüm

1.8 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Başlangıç maddesi olan *p-ter*-bütilkaliks[*n*]arenlerin çözünürlükleri kısıtlı olduğundan, istenilen amaca göre kullanım alanları kısıtlı kalmaktadır. Bu amaçla kaliksarenlerin *upper rim* (fenil halkasının *para* köşesinden) veya *lower rim* (fenolik oksijen) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi gerekmektedir. Bu türevlendirme ile eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması yapılmaktadır (Yılmaz, 1999; Ting ve Groenen, 1990; Cameron, 1997). Fenolik-OH 'den modifikasyonu, değişik reaktif ve şartların seçilmesiyle başarılabilmektedir. Kaliks[4]arenin 1,2-di-, 1,3-di-, tri-, tetra-eterleri veya esterleri uygun koşullarda sentezlenmektedir (Gutsche ve Lin, 1986a; Böhmer ve Ferguson, 1993).



Şekil 1. 11: Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması

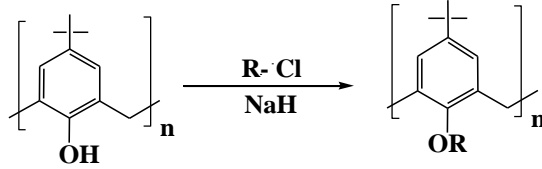
1.8.1 Kaliksarenlerin Fenolik-O' den Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarından (*alt kenar*) modifikasyona uğratılması eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile oluşturulur (Yılmaz, 1999, Ting, 1990, Cameron, 1997). Oluşturulan kaliksaren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir. Bunlar; *koni*, *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı*, *1,3 karşılıklı* konformasyonlardır (Park, 1996). Seçimli türevlendirmede birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Seçimli alkilleme ve açilleme ürünlerinin en önemli özelliği, alkali ve toprak alkali katyonların kaliksaren boşluğuna bağlanmasıdır. Bu sayede seçilen bu katyonlar için seçimlilik sağlanabilir (Collins, 1991). Ayrıca hareketli konformasyonlara

sahip olan kaliksarenler, bu grupların takılmasıyla kolaylıkla hareketsiz yapılara dönüştürülebilir.

Kaliksarenlerin Eter Türevleri

p-ter-Bütikaliks[4]aren toluen içerisinde NaH katalizörlüğünde alkil halojenürler ile etkileştirildiğinde *mono-O*-alkil (Kim, 1997), katalizör olarak Na₂CO₃ ve K₂CO₃ kullanılırsa *di-O*-alkil (Shu, 1999), eğer CaCO₃ katalizör olarak kullanılırsa *tri-O*-alkil veya *tetra-O*-alkil *p-ter*-bütikaliks[4]aren sentezlenebilir. Ürünler konformasyon karışımından oluşabilir. Ancak reaksiyon Ba(OH)₂ ortamında olursa sadece *koni* konformasyonunda *tri-O*-alkil kaliks[4]aren elde edilir (Shinkai, 1991). Alkil halojenür olarak; etilbrom asetat, metil iyodür ve alil bromür kullanılabilir (Park, 1996).



Şekil 1. 12: Kaliksarenlerin eter türevleri (R= -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇...vb.)

Kaliksarenlerin Ester Türevleri

Kaliksarenlerin ester türevleri genellikle zayıf bazik ortamda uygun açıl klorürleri ile muamelesi sonucu elde edilir. Gutsche ve çalışma arkadaşları kaliksarenlerin bazik ortamda 3,5-dinitrobenzoil klorür ile seçimli olarak esterleşme reaksiyonu verdiğini gözlemlediler (Gutsche, 1983). Kontrol edilmiş reaksiyon koşullarında *mono*, *1,2-di*, *1,3-di* ve *tri*- ester kaliks[4]aren seçimli olarak sentezlenebilmektedir (Kim, 1997).

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

1.8.2. Kaliksarenlerin *p*- Köşesinden Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenin fenil halkalarına bağlı *ter*-bütıl gruplarının AlCl₃/toluen ortamında kolayca giderilmesi (dealkilasyonu), kaliksarenlerin fenolik

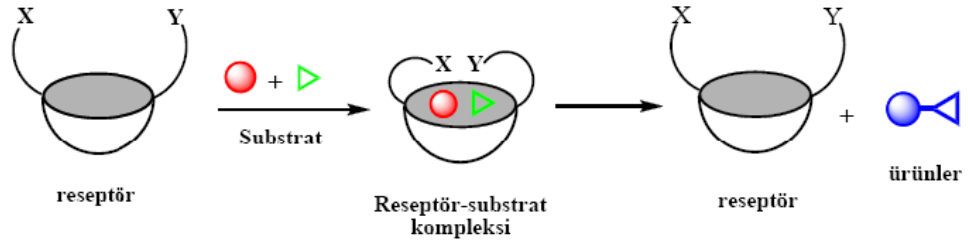
gruplarına birçok fonksiyonel grubun bağlanmasına da imkan sağlar. Kaliksarenlerin *p-köşesi* üzerinden fonksiyonlandırma çalışmalarının çoğu bromlama (Gutsche, 1985, Hamada, 1990), iyotlama (Arduini, 1990), nitrolama (Verboom, 1992), sülfolama (Gutsche, 1985, Shinkai, 1986), klorsülfolama (Morzherin, 1993), klormetilleme (Almi, 1989, Nagasaki, 1993), açilleme (Gutsche, 1986b), diazolama (Shinka, 1989, Deligöz, 2002) ve formilasyon (Arduini, 1991) gibi elektrofilik “*kinon-metil*” tipi substitüsyon reaksiyonlarıdır. Gutsche (1988) tarafından önerilen bu metod, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaternizasyon ve düşünülen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile *p-ter-tetrakis(süyanometil)kaliksarenin* reaksiyonudur.

Kaliksarenin belirli pozisyonları için kontrollü substitüsyon yapmak mümkündür. Nitrolama, formilasyon (Vanloon, 1992), iyotlama (Timmerman, 1994) ve aminometilleme (Alam, 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda diazonyum tuzları ile elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları üzerine çalışmalar artmaktadır. Deligöz ve çalışma grubu çok sayıda diazonyum bileşiği sentezlemiş, fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu bileşik sınıfını “*azokaliks[n]aren*” olarak adlandırılmasını teklif etmişlerdir (Deligöz, 2006). Benzer bileşiklerin değişik türevlerini de Chawla ve grubu sentezlemekte ve metal iyonları ile etkisini araştırmaktadırlar (Chawla, 2009).

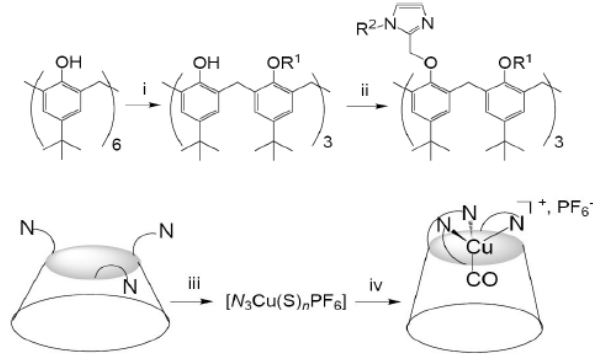
1.9. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

Yeni bileşik sınıflarından biri olan boşluklu yapıya sahip kaliksarenlerin uygun biçimde fonksiyonlandırılarak potansiyel enzim mimikler olarak kullanılabileceğini ilk olarak Gutsche önermiştir (Gutsche, 1989). Konuk türlerinin sentetik konakçı tarafından moleküler tanınması üzerine yapılan yaygın çalışmalar biyo(in)organik kimyacıları enzimlerin aktif bölgesini mimik eden katalizörler tasarlamaya teşvik etmiştir.



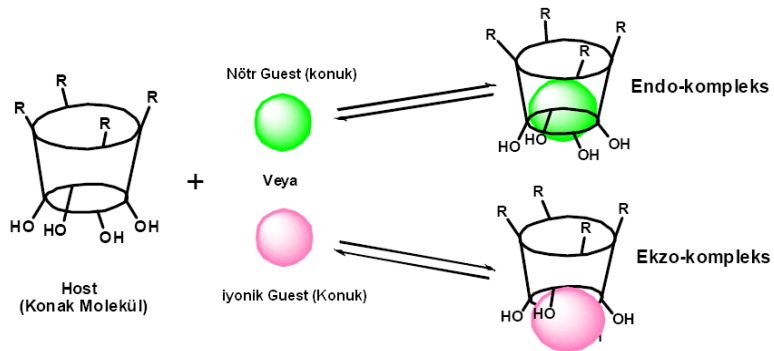
Şekil 1. 13: Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Kaliksaren bazlı enzim-mimik reaksiyonlarından birisi Rondelez ve ark. (2000) tarafından gerçekleştirilmiş, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren imidazol türevini (Şekil 1.14) Cu^{+2} katyonu enzim-mimik çalışmalarında kullanmışlardır.



Şekil 1. 14: *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren imidazol türevinin sentezi ve Cu^{+2} iyonu ile biyomimetik etkileşimi, (R_1 = Metil, R_2 =Etil)

Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve taç eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabileme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 1.15 'de gösterdiği gibi *endo*- ve *ekzo*-kompleks şeklindedir.

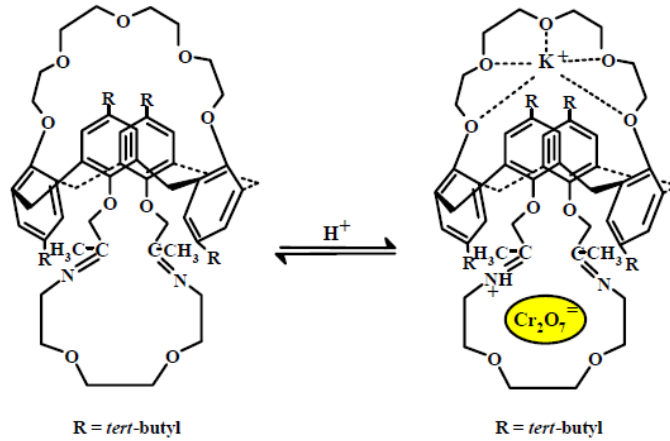


Şekil 1. 15: Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

Bunlardan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile; *p-ter*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile; *p-ter*-bütil kaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ışını kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-ter*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğunu gözlemlenmiştir (Andreetti, 1979).

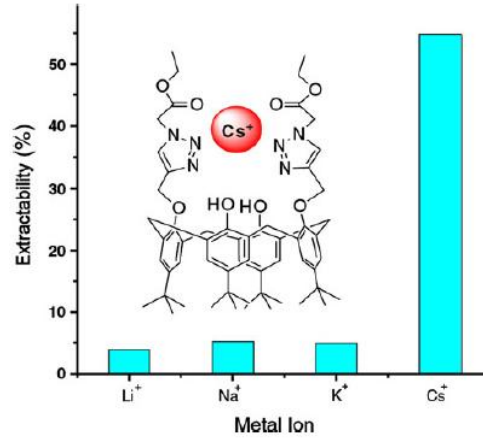
Kaliksarenlerin metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik *O*- üzerinden (*alt kenar*) karbonil ve eter gibi fonksiyonel grupların bağlanmasıdır. Böylece oluşturulan bu yapılar iyon taşıyıcı moleküller olarak kullanılabilir. Metal iyonlarının kompleksleşmesi geçmiş yıllarda ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu konuda gözlenen ilk çalışma, Izatt tarafından yapılan herhangi bir fonksiyonel grup taşımayan kaliksarenler ile sulu fazdan alkali metal iyonlarının (özellikle Cs⁺) organik faza taşınmasıdır (Izatt, 1985).

Yılmaz ve ark. (2002) Schiff bazlı kaliks[4]aren taç türevini sentezleyerek katyon ve anyon taşıyıcı özelliğini incelemiştir.



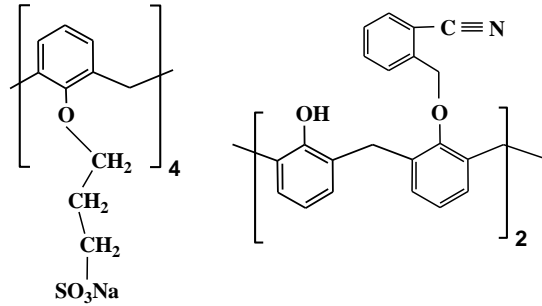
Şekil 1. 16: Schiff bazlı kaliks[4]aren taç bileşiğinin kompleksi

Li ve ark. (2010) triazole-bağlanmış kaliks[4]aren dietilester ve dimetilester bileşiklerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin alkali metal katyonlarına karşı seçicilikleri incelemiştir.



Şekil 1. 17: Kaliks[4]arenin farklı metallere karşı ekstraksiyon yüzdeleri

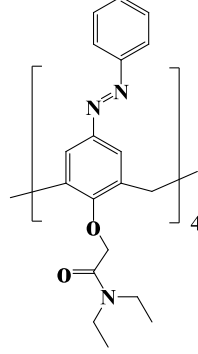
Bazı alkenlerin ve stirenin iki fazlı Wacker-Yükseltgenmesi suda çözünen kaliksarenlerin katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. (Maksimov, 2004). Alkenlerin yükseltgenmesi palladyum ve bakır tuzları kullanılmaktadır. Ancak büyük molekül ağırlıklı alkenlerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle oksidasyon verimi düşmektedir (Cornils, 1998). Bu sorun moleküler reseptör özelliği gösteren kaliksarenler, dekstrinler kullanılarak giderilebilir. Bunun için kaliksarenler sülfolanarak suda çözünür hale getirilmektedir. Böylece türevlendirilmiş kaliksarenler su fazı içerisinde reaktant ile konakçı-konuk kompleks oluşturarak apolar substratların taşınması için uygun bileşikler olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. 18: Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler

Toksik metal iyonlarının belirlenmesinde iyon seçici elektrotların geliştirilmesi önemli bir hal almaktadır. Kaliksarenlerin de bu alanda kullanımı giderek artmaktadır. Örneğin, azokaliksaren grubu içeren PVC membranların Cl⁻ iyonuna karşı seçimli elektrot özelliği bulunduğu literatürde belirlenmiştir (Erol, 2009).

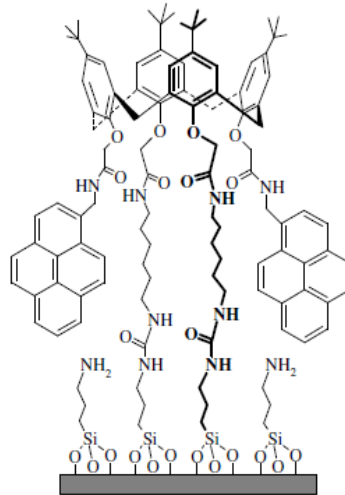
Benounis ve grubu, kromojenik grup içeren kaliksarenleri, Ni, Cd ve Cu duyarlı sensör bileşikler olarak kullanmışlar ve duyarlılıklarını; Cu²⁺ iyonu için 1 µM, Co²⁺ için 10⁻³ µM ve Cd²⁺ için 10⁻⁴ µM olarak bulmuşlardır. (Benounis, 2006).



Şekil 1. 19: Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren

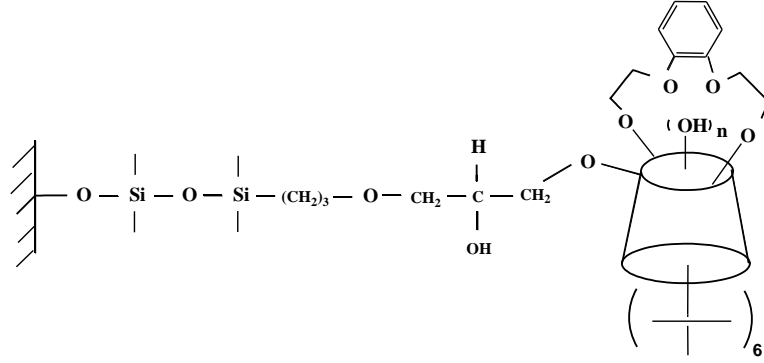
p-Pozisyonundan veya fenolik-*O*'den uygun hidrofilik süstitüent içeren kaliksaren türevleri sulu fazda yayılma (tabaka oluşturma) özelliğine sahiptir.

Van der Veen ve ark. (2000), cam yüzeyine bir kaliks[4]aren türevini 3- amino propil trietoksisilan (APTES) vasıtasıyla bağlayarak Na⁺ seçimli bir floresan tek tabaka (Şekil 1.20) elde etmişlerdir.



Şekil 1. 20: Kaliks[4]aren Bazlı seçimli floresan tek tabaka

Kaliksarenler gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi ve kapiler elektroforez için hareketli faza eklenmiş ya da durgun faz olarak immobilize edilmişlerdir. Sonuçlar birçok madde için ve özellikle aromatikler için makrosiklik yapıların seçiciliğe önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermektedir. 1994'te Glennon ve ark. silikaya bağlı ilk kaliks[4]aren tetraesterini hazırlamışlar ve bunu HPLC'de metal iyonlarını ve amino asit esterlerini ayırmada kullanmışlardır.



Şekil 1. 21: *p-ter*-Butilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)

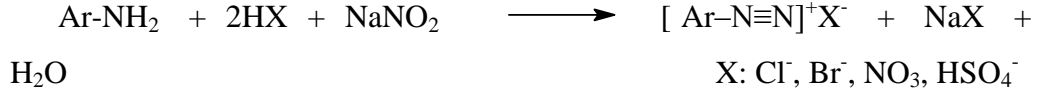
Li ve ark. (2004), yüksek performanslı sıvı kromatografisinde kullanmak üzere *p-tert*-bütilkaliks[6]aren-1,4-benzocrown-4 bağlı silika jel durgun fazı bağlama reaktifi olarak 3-glisidoksipropiltrimetoksisilanı kullanarak ilk kez sentezlemişlerdir (Şekil 1.21.).

1.10 Azolama Reaksiyonları

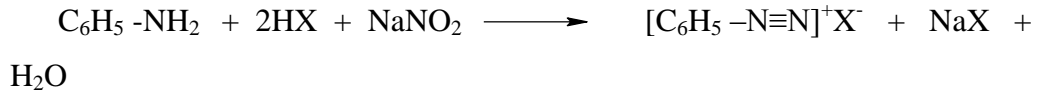
Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da **azo boyarmaddesi** denir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Azo boyarmaddeler başta tekstil sanayi olmak üzere, lak boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğer sanayi dallarında yaygın olarak kullanılır. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yarısı azo boyalarıdır (Başer, 1990).

Diazolama Reaksiyonu

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

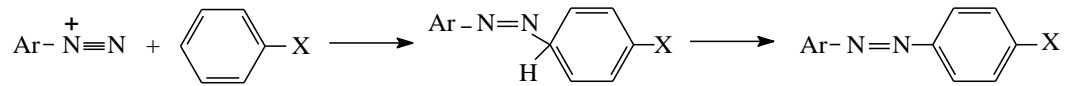


Diazolama sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO_2 katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye NaNO_2 damla damla katılır, çünkü reaksiyon ekzotermiktir.



Kenetleme Reaksiyonu

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



Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak $\text{X: -OH, NH}_2, \text{-NHR}$ vb. gibi elektron donor süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere **kenetlenme bileşeni** denir (Başer, 1990).

Reaksiyon kenetlenme bileşeninin *p*- köşesinden meydana gelir. Çünkü süstitüentler (X) *o*- ve *p*- yönlendirici gruplardır. Elektron donor olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile *para* köşesinden daha yüksek verimli bileşikler verirler.

Azo boyarmaddelerin özellikleri

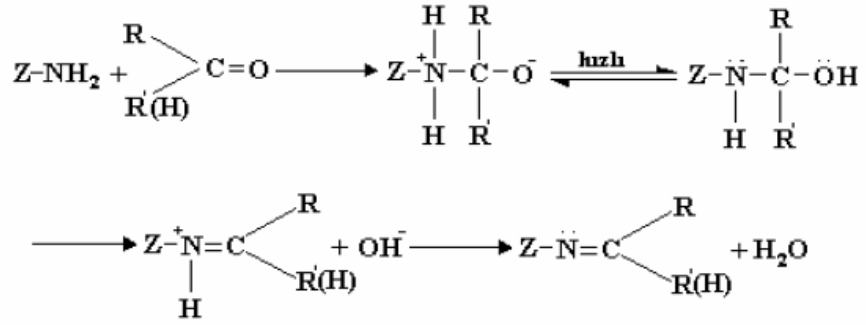
Çözünürlük: Azo boyalarının yapılarında oksijen ya da amino grupları bulunduğundan asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfü grubu içeren azo boyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülfü ($-SO_3$), karboksil ($-COOH$) grupları gibi asidik ve amin ($-NH_2$, $-NH_xR_y$) gibi bazik karakterli grup varsa, bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür.

Renklilik: Azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) dahildir. Azo boyaları, bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre farklılandırılırlar. Azo boyalarının yapılarından kaynaklanan bir renk ilişkisi vardır. Moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

1.11 Schiff Bazları

Schiff bazları, aldehit veya ketonların primer aminlerle genellikle alkollü çözüldü ve nötral ortamda reaksiyona girmesi ile oluşan, kondensasyon reaksiyonu sonucu yapısında azometin veya imin grubu olarak adlandırılan karbon-azot ($C=N$) çifte bağı bulduran bileşiklerdir. İlk defa 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş, ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmaya başlanmıştır.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve birçok enzimatik reaksiyonda ana ürün olarak meydana gelirler. Yapılarında bulunan d6nor atomlarının sayısına bağılı olarak 6ok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu *orto* pozisyonunda OH, SH gibi gruplar 6zerinden metale koordine olarak dayanıklı kompleksler oluştururlar (Akay, 1995). Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1.22'de verilmiştir.



Şekil 1. 22: Schiff bazlarının oluşum mekanizması

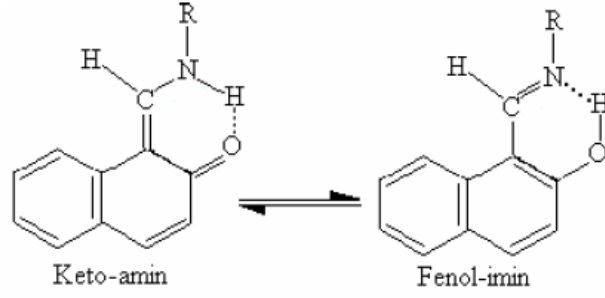
Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

Schiff bazları aldehit ve ketonların kondensasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleşmekte ve reaksiyon mekanizması katılma-ayırılma şeklindedir. Karbonil bileşiklerinin $\text{H}_2\text{N-Z}$ şeklindeki türevlerinin verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlı olup, çoğu kolay kristallenen, kesin erime noktasına sahip bileşiklerdir. Bunlar aldehit veya ketonları tanımak için katı türev olarak yapılabilirler. Bu amaçla, hidroksilamin ($\text{H}_2\text{N-OH}$), hidrazin ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$), fenilhidrazin (Ø-NH-NH_2), *p*-nitrofenilhidrazin ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-NH}_2$), anilin (Ø-NH_2) gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keton-amin olmak üzere iki tip tautomeri mevcuttur. Bu iki tautomerinin varlığı $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, UV spektroskopik yöntemlerle ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile belirlenmiştir.

Proton tautomerizmi kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası proton transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenir (Joshi, 2002).

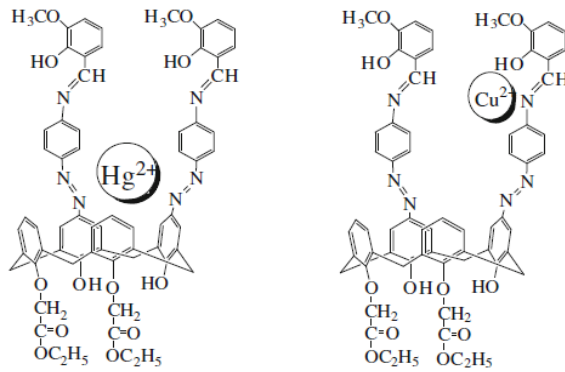


Şekil 1. 23: Schiff bazlarında keto-amin, fenol-imin tautomerisi

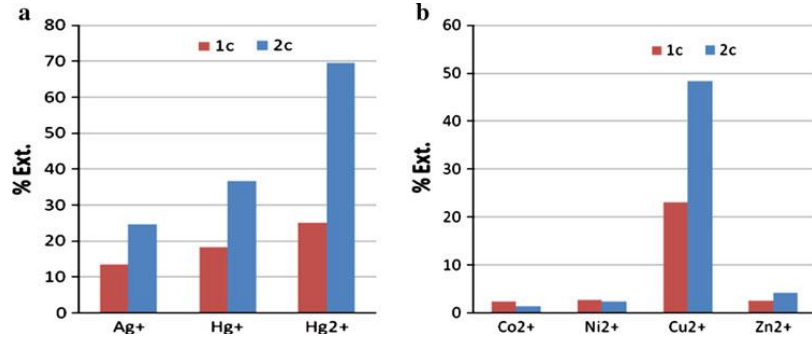
Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereo kimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır.

1.12. Kaynak Araştırması

Grubumuzun yaptığı önceki çalışmalarda, azokaliks[4]arenlere farklı aldehitler bağlayarak azokaliks[4]arenin Schiff bazlı türevleri elde edilmiştir. Elde edilen Schiff bazlı azokaliks[4]aren bileşiklerinin geçiş metalleri ile ekstraksiyon çalışmaları yapılmış ve Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını, diğer metal iyonlarından daha yüksek verimle ekstrakte ettiği gözlenmiştir (Karakuş ve Deligöz, 2012).

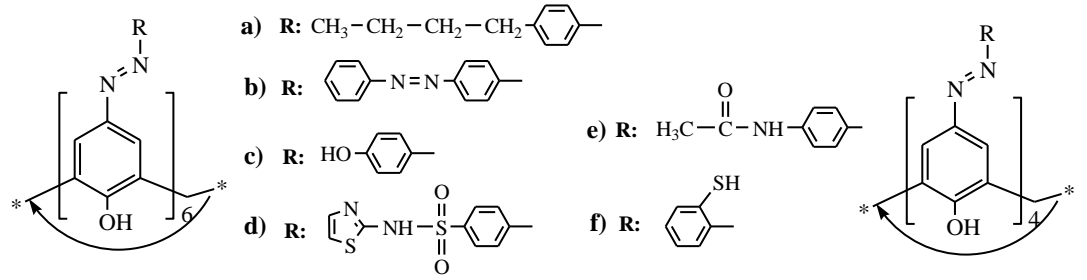


Şekil 1. 24: Schiff bazlı kaliks[4]aren sentezi ve metallerle kompleksi



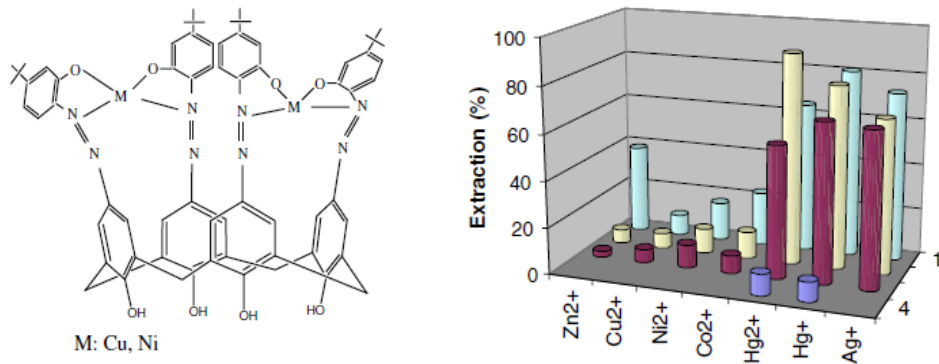
Şekil 1. 25: Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşiğinin farklı metallerle ekstaksiyon yüzdeleri

Çalışma grubunun ilk yaptığı çalışmalarda ise, kaliks[4]aren ve kaliks[6]arenin karbosiklik ve heterosiklik aminlerle azo türevleri sentezlenerek karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin kompleksleri, ekstraksiyon özellikleri, absorpsiyonları ve termal davranışları araştırılmıştır (Deligoz, 2006).



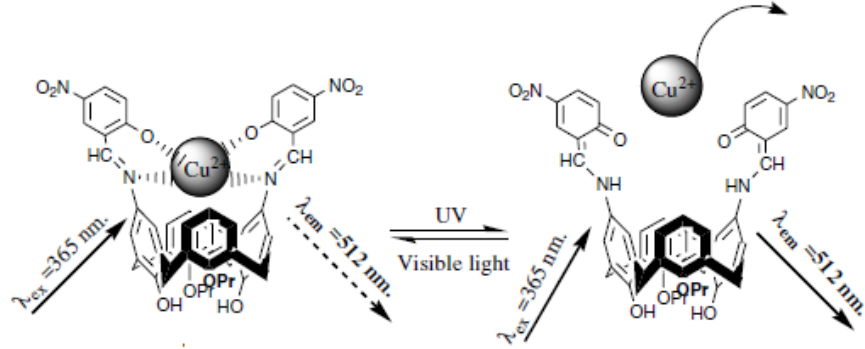
Şekil 1. 26: Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri

Deligoz ve Ak yaptıkları bir çalışmada, dört farklı azokaliks[4]aren bileşiği sentezlemişler ve bu bileşikleri farklı metallerle ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlardır (Ak, 2007).



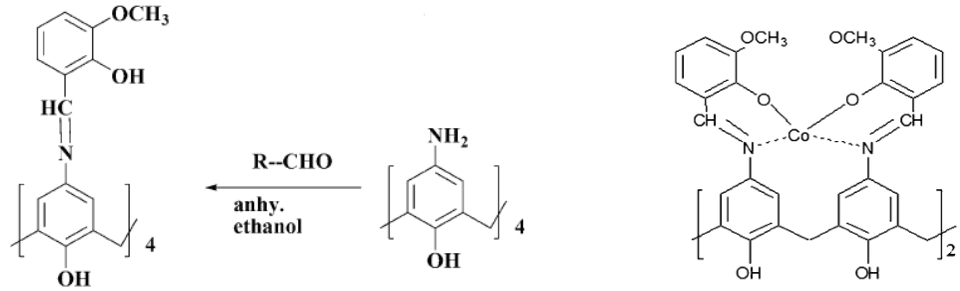
Şekil 1. 27: Azokaliks[4]aren bileşiğinin metallerle kompleksi ve ekstraksiyon yüzdeleri

Liang ve ark. yapmış oldukları çalışmada kaliks[4]arenin *para* köşesini 5-nitro salisaldehit ile fonksiyonlandırarak Cu(II) iyonuna karşı floresans özellik gösteren yeni bir bileşik sentezlemişlerdir (Liang, 2007).



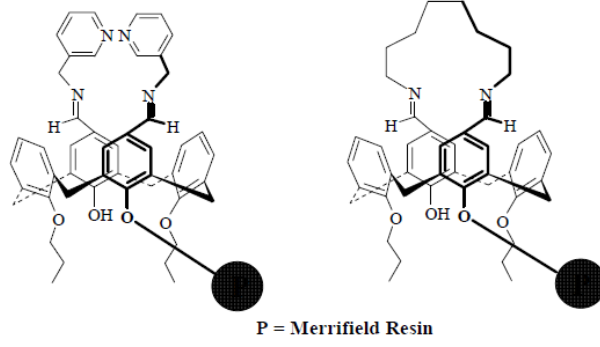
Şekil 1. 28: Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşiğinin Cu⁺² ile kompleksi

Ravindra azokaliks[4]areni indirgeyerek farklı aldehitlerle çeşitli Schiff bazlı kaliks[4]aren türevleri sentezlemişler ve sentezlenen bileşiklerin Co metali ile komplekslerini elde etmiştir (Ravindra, 2010).



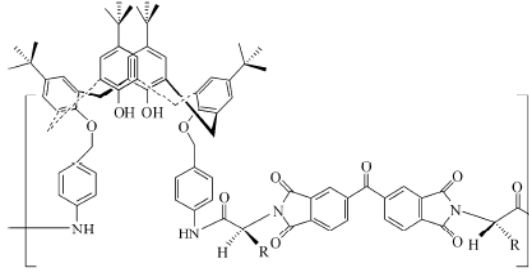
Şekil 1. 29: Schiff bazlı kaliks[4]aren sentezi ve bileşiğinin Co⁺² ile kompleksi

Karaküçük yaptığı çalışmada farklı yapıda kaliks[4]aren Schiff-bazı türevlerini (Şekil 1.30.) sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşikleri Merrifield reçinesine bağlayarak polimer destekli kaliks[4]aren türevlerine dönüştürmüşler ve bazı geçiş metal iyonları ve dikromat anyonu ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlardır (Karaküçük, 2005).



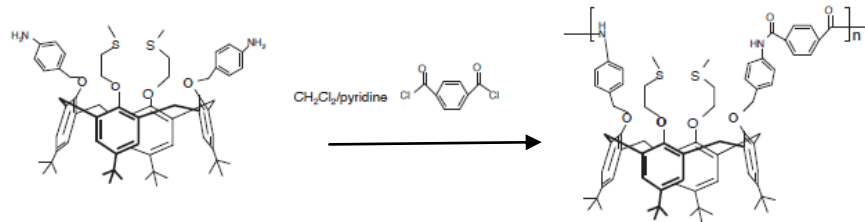
Şekil 1. 30: Polimer destekli Kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri

Son çalışmalarının birinde Hajipour, dinitro türevli kaliks[4]areni indirgemişler ve diğer bir basamakla aminoasit ve piromellitidianhidrit ile sentezlenen aktif monomerleri kullanarak polimerik kaliks[4]arenler sentezlemişler ve ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir (Hajipour, 2010).



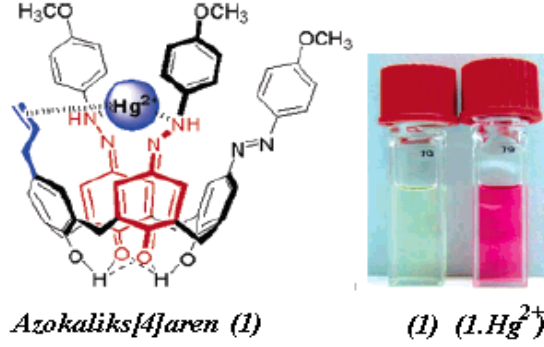
Şekil 1. 31: Polimerik kaliks[4]aren bileşiği

Benzer bir çalışmada Memon ve grubu tarafından yapılmıştır. İndirgeme ile elde edilen diamin türevli kaliks[4]aren ve tereftaloildiklorür ile polimer sentezi gerçekleştirmişlerdir (Akkuş, 2008).



Şekil 1. 32: Polimerik Kaliks[4]aren sentezi

Chung ve grubu *p*-allil-tri-*p*-metoksifenilazokaliks[4]areni sentezleyerek, bu bileşiğin Hg^{2+} iyonu ile kompleksini incelemişler ve sonuç olarak önemli bir renk değişimi gözlemlemişlerdir. Bu yüzden *p*-allil ve *p*-metoksifenilazo gruplarının Hg^{2+} kationunu tanımda önemli bileşenler olduğunu vurgulamışlardır (Ho, 2007).



Şekil 1. 33: Azokalik[4]aren- Hg^{2+} kompleksi

Sentez kimyasında yeni bir yöntem ile Agrawal, **mikrodalga** sentez cihazı ile azokaliks[4]aren sentezlemiş, klasik yöntem ile mikrodalga sentez yöntemini kıyaslamıştır. Sonuç olarak verim ve zaman açısından mikrodalga yönteminin daha iyi sonuç verdiği ispatlanmıştır (Agrawal, 2007).

Tablo 1. 3: Azokaliks[4]aren bileşiklerinin klasik ve mikrodalga metodu ile verim ve sürelerinin kıyaslaması

<i>Bileşik</i>	<i>Klasik metod reaksiyon süresi (dk)</i>	<i>Mikrodalga metodu reaksiyon süresi (dk)</i>	<i>Klasik metod %verim</i>	<i>Mikrodalga metodu %verim</i>
3a	155-160	2.0	64	88
3b	155-160	2.5	55	89
3c	180-200	2.0	49	92
3d	135-140	2.0	66	84
3e	150-155	3.0	52	85

Önceki yaptığımız çalışmalarda, kaliksareni birçok amin türevleri ile kenetleyerek farklı azokaliksaren türevlerini sentezlemiştik. Elde edilen azokaliks[4]arenlerin absorpsiyon özellikleri incelenmişti. Bu çalışmamız, daha önceki çalışmalarımıza yeni bir boyut getirecektir. **Sonuç olarak,** azokaliks[4]aren Schiff bazlı türevlerinin özellikle metallere olan ilgileri, bunların metal sensör olarak kullanılabilmelerini olanak sağlayacaktır. Metallerle olan etkileşimleri çok sayıda bilim insanının dikkatini çekmektedir.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar

2.1.1. Materyal ve Cihazlar

Çalışmalarımızda kullandığımız alet ve cihazlar; İnkübatör (New Brunswick Scientific Excellent E24 Incubator Shaker Series), Kar makinası (Scotsman AF80), Rotavapor (Bütschi R-210), Erime noktası cihazı (Schöpp), Etüv (MMM Medcenter Ecocell 111), pH Metre (JENCO 6173), Terazî (Precisa BJ100M), Mantolu ısıtıcı (EM0500/CE), Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard), Sirkülatörlü Su Banyosu (Daihan WCR-P8).

2.1.2. Enstrümental Teknikler

Sentezlenen bileşiklerin UV-vis ölçümleri ve IR analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan Shimadzu UV-1601 UV-visible ve Araştırma laboratuvarımızda bulunan PerkinElmer FT-IR spektrofotometreleri kullanılarak yapıldı. Mikrodalga sentez çalışmaları da CEM Discover Mikrodalga Sentez Cihazı kullanılarak yapıldı. NMR spektrumları Selçuk ve Fatih Üniversitelerinin laboratuvarlarında alındı.

2.1.3. Kullanılan Kimyasallar

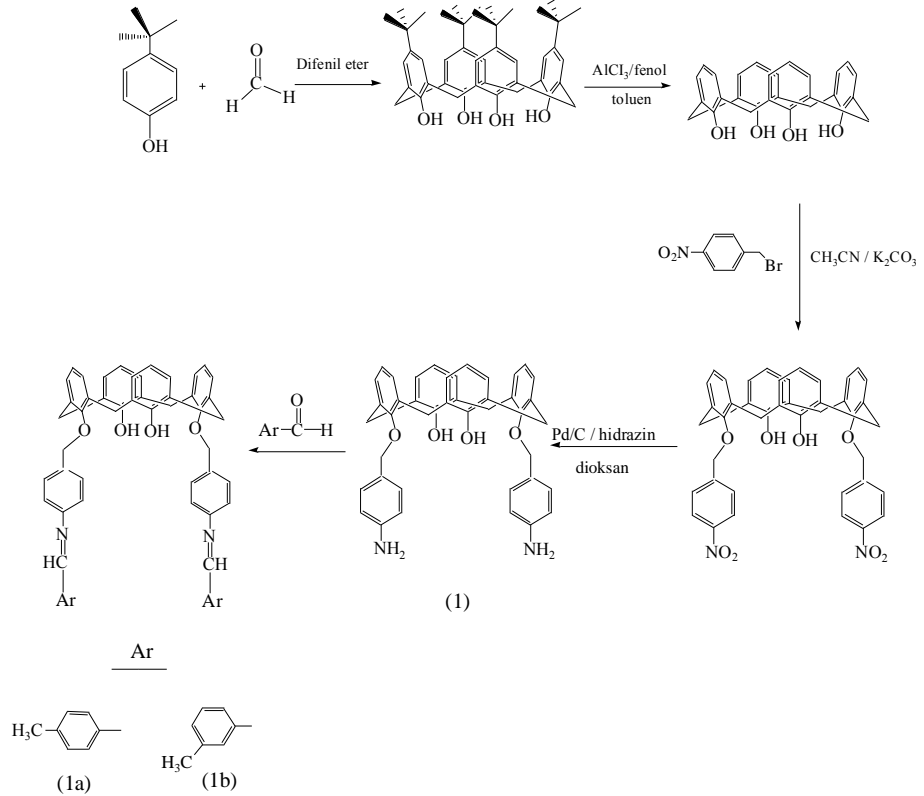
Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler yüksek saflıkta Merck, Aldrich ve Sigma firmalarından satın alınmıştır.

Deneylerin daha iyi sonuç vermesi için çözücülerin çoğu kuru olarak kullanılmıştır. Asetonitril çözücüsü, silikajel ve CaH₂ ile; etilalkol çözücüsü ise Mg ve iyot ile destillenerek kullanılmıştır. Tekrar nem kapmasını engellemek içinde moleküler elek ilave edilerek saklanmıştır.

Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (İTK) ile izlenerek saflaştırılmıştır. İTK’da silikajel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanılırken, kolon kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063 mm, 230-240 mesh) kullanılmıştır.

2.2. Sentez Çalışmaları

Bu tez çalışmasının amacı, yeni Schiff bazlı azokaliks[4]aren bileşiklerini sentezlemektir. Schiff bazlı azokaliks[4]arenin sentezi için iki farklı yöntemi denenmiştir. Bu yöntemler Şekil 2.1 ve Şekil 2.8’ de verilmiştir. Bileşiklerden bazıları literatürdeki yöntemlere göre hazırlanmış, diğerleri ise yeni yöntemler geliştirilerek sentezlenmiştir. Bazı sentezler de mikrodalga tekniği ile yapılmıştır. Literatür yöntemiyle elde edilen her bir bileşik erime noktası ve IR analizleriyle, yeni sentezlenen bileşikler ise IR ve ¹H-NMR analizleriyle yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



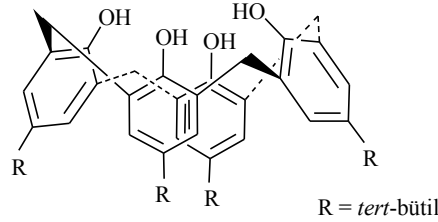
Şekil 2. 1: Sentez Şeması 1

2.2.1. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin Sentezi (Gutsche, 1990a)

3 L 'lik üç boyunlu bir balona 100 g (0,67 mol) *p-ter*-bütülfenol, 62 mL (0,83 mol) %37 'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edilir. 110-120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı önce berrak haldeyken sonra vizkozlaşır. Daha sonra soğutulur ve 800–1000 mL ılık difenil eter ilave edilir. 2-3 saat N₂ gazı atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 1,5 L EtOAc ilave edilir ve 30 dk karıştırılır, sonra süzülür. Süzülen madde sırasıyla etil asetat, asetik asit, su ve aseton ile yıkanır. Beyaz toz halinde elde edilen *p-ter*-bütikaliks[4]aren toluenden kristallendirilir. **Verim:** 66 g (%61); **en:** 340 °C (lit. 344-346 °C).

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3175 (OH gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.20 (s, 36H, **Bu^t**), 3.52 (d, $J = 13.67$ Hz, 4H, Ar**CH₂**Ar), 4.32 (d, $J = 13.43$ Hz, 4H, Ar**CH₂**Ar), 7.15 (s, 8H, Ar**H**), 10.36 (s, 4H, Ar**OH**).



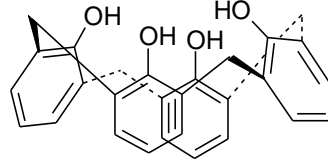
Şekil 2. 2: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren

2.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi (Gutsche, 1986)

500 mL 'lik iki ağızlı bir balona 13,3 g (0,02 mol) *p-ter*-bütikaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g (0,11 mol) AlCl₃, 125 mL toluen içinde N₂ gazı atmosferi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 mL HCl ilave edilerek organik faz ayrılır. Toluenin bir kısmı destilenir. MeOH ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülür ve kurutulur. Elde edilen 7,4 g ham ürün CH₃OH-CHCl₃ 'dan kristallendirilir. **Verim:** 6,77 g (%78); **en:** 312 °C (lit. 313–315 °C).

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3154 (OH gerilmesi).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.60 (s, 4H, ArCH_2Ar), 4.38 (s, 4H, ArCH_2Ar), 6.80 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH), 10.28 (s, 4H, ArOH).



Şekil 2. 3: Kaliks[4]aren

2.2.3. 25,27-di(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (Hajipour, A., 2010, Şahin, Ö., 2010)

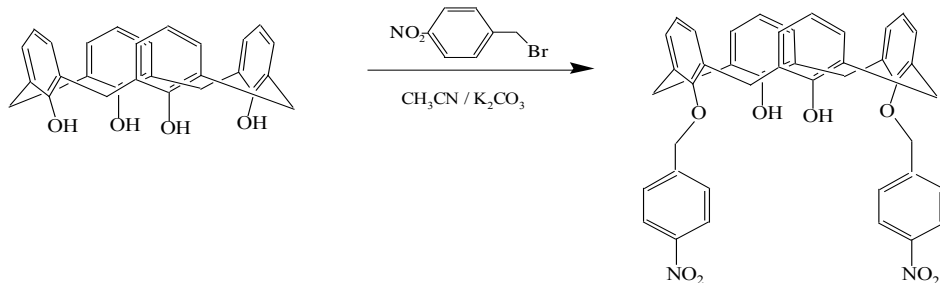
250 mL 'lik tek ağızlı bir balona 5 g (11,79 mmol) kaliks[4]aren, 1,85 g (13,45 mmol) K_2CO_3 , 5,06 g (23,442 mmol) *p*-nitro benzilbromür ve 80 ml kuru asetonitril ilave edilir. 21 saat mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında kaynatılır. Sonra karışım kuruluğa kadar destillenir. Balonda kalan madde kloroform ile çözülerek 2 defa su ve 1 defa tuzlu su ile ekstrakte edilir. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulur. Sonra süzülür ve çözücüsü buharlaştırılır. $\text{CHCl}_3/\text{MEOH}$ ' den kristallendirilir. **Verim:** 5,02 g (%65); **en:** 255 °C.

Element Analizi $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$ Hesaplanan: C: 72.71; H: 5.82; N: 3.85.

Bulunan : C: 71.80; H: 6.01; N: 3.90.

IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 3374 (OH gerilmesi), 1521-1345 (NO_2 gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.44 (d, $J = 13.20$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.29 (d, 4H, $J = 13.14$ Hz, ArCH_2Ar), 5.18 (s, 4H, OCH_2), 6.72 (t, 2H, ArH), 6.78 (t, 2H, ArH), 6.92 (d, 4H, $J = 7.58$ Hz, ArH), 7.1 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz, ArH), 7.85 (s, 2H, ArOH), 7.93 (d, 4H, $J = 8.82$ Hz, ArH), 8.13 (d, 4H, $J = 8.78$ Hz, ArH).



Şekil 2. 4: 25,27-di(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.2.4. 25,27-di(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (1)

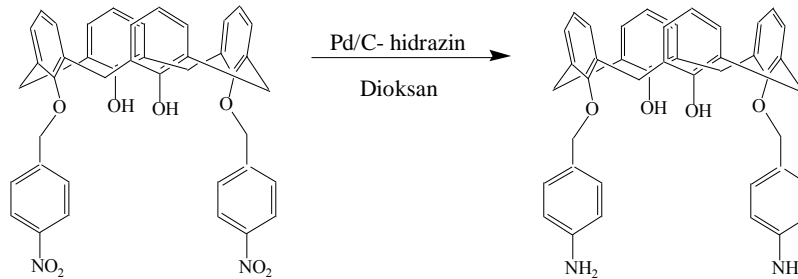
250 mL 'lik üç ağızlı bir balona 2,45 g (3,53 mmol) *kaliks[4]aren dinitro* bileşiği, Pd/C katalizörü, 60 ml dioksan içinde geri soğutucu altında kaynatılır. Yaklaşık 10 dakika sonra 10 ml %100'lük N₂H₄.H₂O ortama damla damla ilave edilir. Deney dört saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Ve sonunda Pd/C süzülür. Çözelti buharlaştırılıp, kalan kısım kurutulur. **Verim:** 0,67 g (%30); **en:** 267 °C .

Element Analizi C₄₂H₃₈N₂O₄ Hesaplanan: C: 79.25; H: 6.95; N: 4.56.

Bulunan : C: 80.11; H: 5.96; N: 4.02.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹ : 3390 (NH₂ gerilmesi), 3152 (OH gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.53 (d, 4H, ArCH₂Ar), 3.9 (s, 4H, NH₂), 4.48 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4.75 (s, J = 6.36 Hz, 4H, OCH₂), 6.79 (t, J = 7.56 Hz, 2H, ArH), 7.00 (q, J = 8.34 Hz, 8H, ArH), 7.7 (s, 2H, OH), 7.85 (d, J = 8.94 Hz, 4H, ArH), 8.17 (d, J = 7.96 Hz, 2H, ArH)



Şekil 2. 5: 25,27-di(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.2.5. 25,27-di[4'-N-(4''-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28 dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi (1a)

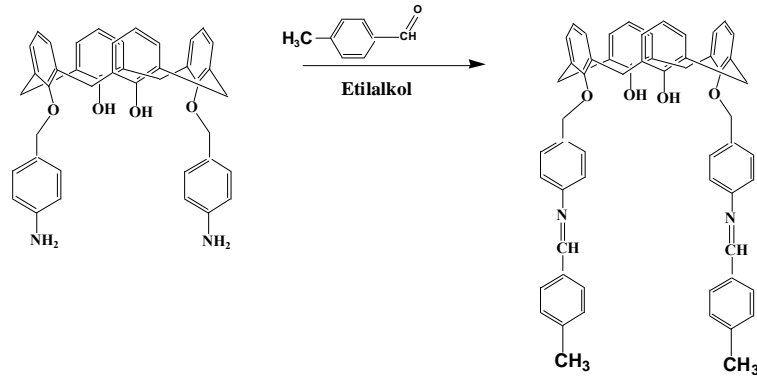
250 mL 'lik tek ağızlı bir balona 0,65 g (1,02 mmol) *kaliks[4]aren diamin* bileşiği ve 0,12 g (1,02 mmol) 4-metil benzaldehyt bileşiği 30 ml susuz etilalkol içinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir ve sonunda çözücü buharlaştırılıp, elde edilen katı kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Sarı yağimsı madde elde edilir. Verim: 0,08 g (% 10).

Element Analizi C₆₅H₇₈N₂O₄ Hesaplanan: C: 82.06; H: 8.26; N: 2.94.

Bulunan : C: 81.98; H: 8.02; N: 2.92.

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3186 (OH gerilmesi), 1660 (N=CH gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.24 (s, 6H, CH₃), 3.5 (s, 4H, ArCH₂Ar), 4.24 (s, 4H, OCH₂), 4.25 (s, 4H, ArCH₂Ar), 6.56 (d, J = 8.55 Hz, 2H, ArH), 6.70 (t, 4H, ArH), 6.82 (s, 2H, OH), 6.92 (d, J = 8.59 Hz, 2H, ArH), 7.00 (d, J = 7.62 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, J = 7.58 Hz, 2H, ArH), 7.12 (d, J = 7.78 Hz, 2H, ArH), 7.24 (d, J = 7.69 Hz, 2H, ArH), 10.15 (s, 2H, -N=CH-)



Şekil 2. 6: 25,27-di[4'-N-(4''-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.2.6. 25,27-di[4'-N-(3''-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi (1b)

0,05 g ($7,8 \cdot 10^{-5}$ mol) *kaliks[4]aren diamin* bileşiği, 0,01 g ($1,56 \cdot 10^{-4}$ mol) 3-metil benzaldehit ve 10 ml susuz etilalkol 35 mL 'lik cam tüpe koyulur ve CEM monomod mikrodalgaya yerleştirilerek 90 °C' de 20 dk, 150W ışın gönderilir. Sonunda çözücü buharlaştırılıp, elde edilen katı kolon kromatografisi ile saflaştırılır ve açık turuncu yağmsı madde elde edilir. Verim: 0,028 g (% 42.42)

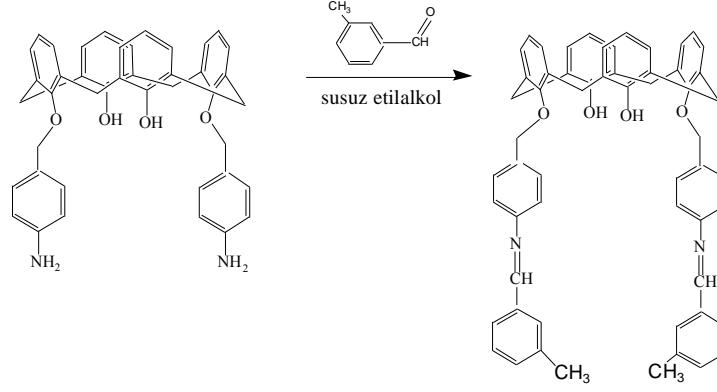
Element Analizi C₆₆H₈₂N₂O₄ Hesaplanan: C: 81.94; H: 8.54; N: 2.90.

Bulunan : C: 81.48; H: 8.21; N: 3.02.

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3205 (OH gerilmesi), 1662 (N=CH gerilmesi).

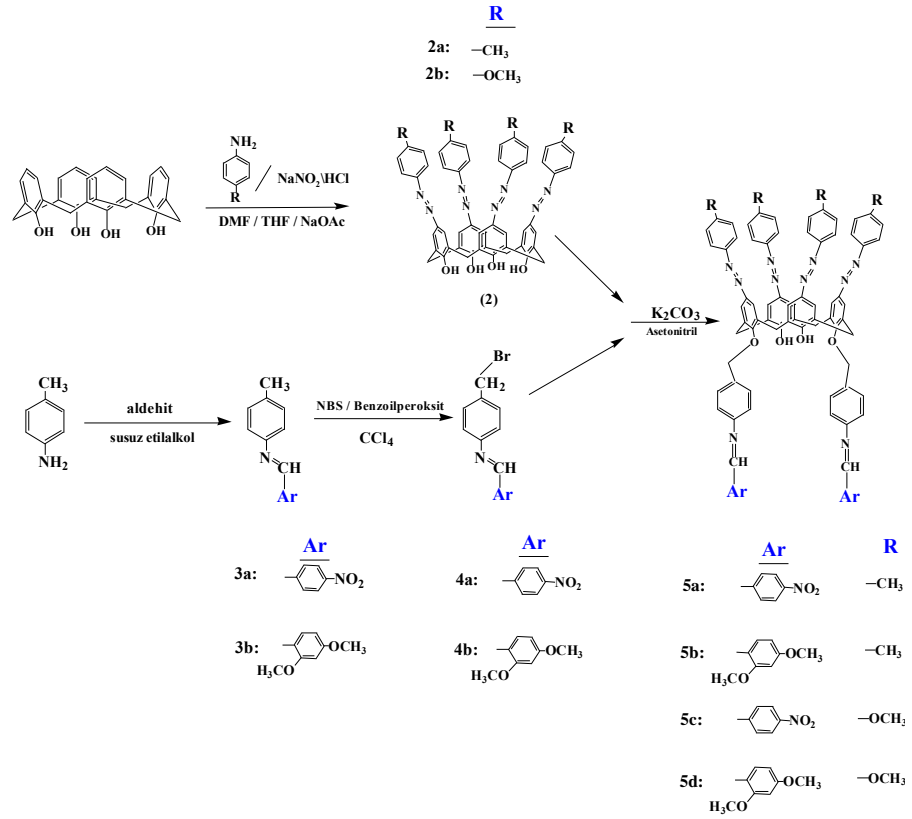
¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.86 (s, 6H, CH₃), 3.5 (s, 4H, ArCH₂Ar), 4.35 (s, 4H, ArCH₂Ar), 5.3 (s, 4H, OCH₂), 6.72 (q, 6H, ArH), 6.70 (t, 4H, ArH), 7.05 (d,

$J = 7.54$ Hz, 4H, ArH), 7.2 (s, 4H, ArH), 7.35 (d, $J = 7.61$ Hz, 2H, ArH), 7.62 (q, 6H, ArH), 8.00 (s, 2H, ArH), 8.60 (s, 2H, -N=CH-)



Şekil 2. 7: 25,27-di[4'-N-(3''-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

Genel sentez şemasındaki (Şekil 2.1) her bileşiğin sentezi yapılarak, IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri ile yapıları karakterize edilmiş ve spektrumları bölümün sonunda verilmiştir. Ancak nitro gruplarını amin gruplarına indirgeme yöntemi ile elde edilen aminokaliks[4]arenin (**4**) verimi oldukça düşük çıkmıştır. Bunun sebebi, kullanılan katalizörlerin eterik grupları parçalamaları ve bunun sonucunda kaliks[4]aren oluşmasıdır. Verimlerin düşük olmasından dolayı diğer aşamalardaki sentezleri gerçekleştirmek zorlaştığı için farklı bir yöntem denenmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8: Sentez Şeması-2

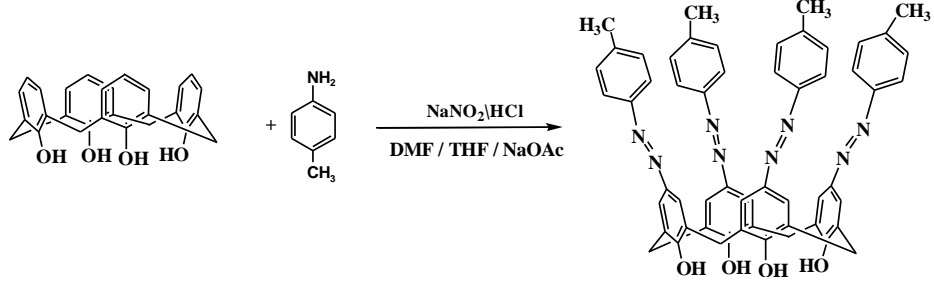
2.2.7. 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-

tetrahidroksikaliks[4]aren Sentezi (2a) (Şener, 2004)

100 ml beher içine 0,52 g (4,83 mmol) *p*-metilanilin, 1-2 ml su konup karıştırılır. Üzerine 1,15 ml der. HCl ilave edilerek aminin çözünmesi sağlanır. Çözelti 0 °C'ye kadar soğutulur, 2 ml suda çözünen 0,67 g (9,67 mmol) NaNO₂ damla damla ilave edilip iki saat manyetik karıştırıcıda buz banyosu içinde karıştırılır. Elde edilen diazonyum çözeltisi sirkulatörde 0 °C' ye soğutulmuş, 20 ml DMF - 10 ml THF'de çözülmüş ve 4,0g (48 mmol) NaOAc içeren 0,5 g (1,18 mmol) kaliks[4]aren çözeltisine damla damla ilave edilir. 12 saat boyunca reaksiyon 0 °C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır ve daha sonra çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra 2 N HCl ile asitlendirilip ve pH 3-4 civarına getirilir ve yarım saat karıştırılır. Elde edilen ürün süzülüp, bol su ile yıkayıp etüvde kurutulur. 0,97 g (%85) verim ile ham ürün elde edilir. Bu ham ürün CHCl₃-EtOH ile kristallendirilir. **Verim:** 0,75 g (% 80); **en:** 267 °C (bozunma).

IR $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 3226 (OH gerilmesi), 1457 (N=N gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.38 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), 3.86 (s, 4H, ArCH_2Ar), 4.38 (s, 4H, ArCH_2Ar), 7.24 (d, $J = 8.32$ Hz, 8H, ArH), 7.72 (d, $J = 8.28$ Hz, 8H, ArH), 7.77 (s, 8H, ArH), 10.25 (s, 4H, ArOH).



Şekil2.9:5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren

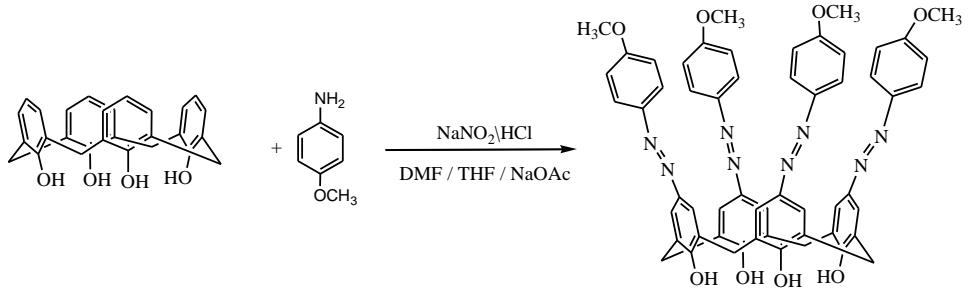
2.2.8. 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,26,27,28-

tetrahidrosikaliks[4]aren Sentezi (2b) (Şener, 2004)

100 ml beher içine 0,59 g (4,83 mmol) *p*-metoksianilin, 1-2 ml su konup karıştırılırdı. Üzerine 1,20 ml der. HCl ilave edilerek aminin çözünmesi sağlanır. Çözelti 0 °C'ye kadar soğutulur, 2 ml suda çözünen 0,67 g (9,67 mmol) NaNO_2 damla damla ilave edilip iki saat manyetik karıştırıcıda buz banyosu içinde karıştırıldı. Elde edilen diazonyum çözeltisi sirkulatörde 0 °C'ye soğutulmuş, 20 ml DMF - 10 ml THF'de çözülmüş ve 4,0g (48 mmol) NaOAc içeren 0,5 g (1,18 mmol) kaliks[4]aren çözeltisine damla damla ilave edildi.12 saat boyunca reaksiyon 0 °C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve daha sonra çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra 2 N HCl ile asitlendirilip ve pH 3-4 civarına getirildi ve yarım saat karıştırıldı. Elde edilen ürün süzülüp, bol su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. **Verim:** 1,04 g (%93). Bu elde edilen ham ürün CHCl_3 ' de çözülüp etanol ilavesi ile kristallendirildi. **Verim:** 0,77g (%68); **en:** 305 °C "bozunma".

IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3163 (OH gerilmesi), 1457 (N=N gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.82 (s, 4H, ArCH_2Ar), 3.84 (s, 12H, OCH_3), 4.37 (s, 4H, ArCH_2Ar), 6.94 (d, $J = 9.03$ Hz, 8H, ArH), 7.74 (s, 8H, ArH), 7.82 (d, $J = 8.96$ Hz, 8H, ArH), 10.26 (s, 4H, ArOH).



Şekil 2. 10: 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren

2.2.9. *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilanilin Sentezi (3a)

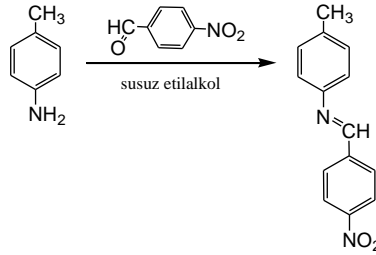
100 ml'lik tek ağızlı bir balona 0,6 g (5,59 mmol) 4-metilanilin, 0,846 g (5,59 mmol) 4-nitro benzaldehit, susuz etilalkol içinde oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Deney ortamında çöken madde etilalkol ile kristallendirilir. **Verim:** 1 g (%74); **en:** 122 °C.

Element Analizi C₁₄H₁₂N₂O₂ Hesaplanan: C: 69.99; H: 5.03; N: 11.66.

Bulunan : C: 69.85; H: 5.12; N: 11.67.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹: 1504,1336 (-NO₂), 1623,1597 (-N=CH- gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.27 (s, 3H, CH₃), 7.1 (q, 3H, ArH), 7.94(d, *J* = 8.78 Hz, 2H, ArH), 8.18(d, *J* = 8.77 Hz, 2H, ArH), 8.44 (s, 1H, -N=CH-).



Şekil 2. 11: *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilanilin

2.2.10. *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilanilin Sentezi (3b)

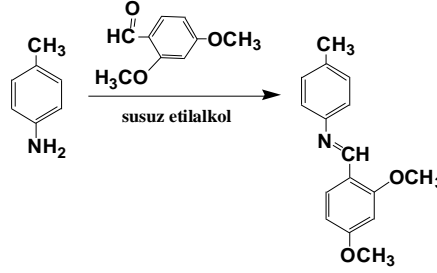
100 ml'lik tek ağızlı bir balona 2 g (0,02 mol) 4-metilanilin, 3,1 g (0,02 mol) 2,4-dimetoksi benzaldehit, susuz etilalkol içinde oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Deney ortamında çöken madde etilalkol ile kristallendirilir. **Verim:** 3 g (%63); **en:** 87 °C.

Element Analizi C₁₆H₁₇NO₂ Hesaplanan: C: 75.27; H: 6.71; N: 5.49.

Bulunan : C: 75.21; H: 6.69; N: 5.60.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹ : 2845 (-OCH₃), 1589 (-N=CH- gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.87 (s, 6H, OCH₃), 6.45 (s, 1H, ArH), 6.57 (d, J = 8.67 Hz, 1H, ArH), 7.15 (d, J = 8.35 Hz, 4H, ArH), 8.1 (d, J = 8.67 Hz, 1H, ArH), 8.82 (s, 1H, -N=CH-).



Şekil 2. 12: *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilanilin

2.2.11. *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilbromanilin Sentezi (4a)

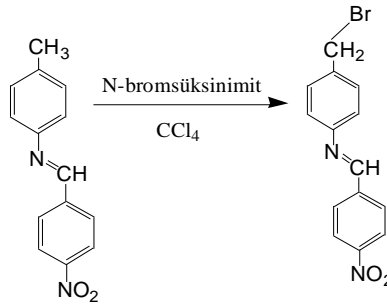
100 ml'lik tek ağızlı bir balona 0,5 g (2,08 mmol) **3a**, 0,3416 g (2,08 mmol) NBS, 0,001 g benzoilperoksit 20 ml CCl₄ içinde ısıtılır ve 10 dk sonra 0,001 g benzoilperoksit daha eklenir. 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Deney ortamında oluşan katı süzülür. Çözücü buharlaştırılır. Kalan katı ürün saflaştırılır. Verimi 0,25 g (%38), en: 102 °C.

Element Analizi C₁₅H₁₄BrN₂O₂ Hesaplanan: C: 53.91; H: 4.22; Br: 23.91; N: 8.38.

Bulunan : C: 53.99; H: 3.59; Br: 23.87;

N: 8.32.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹: 1626, 1598 (N=CH), 1513, 1337 (-NO₂).



Şekil 2. 13: *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilbrom anilin

2.2.12. *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilbromanilin Sentezi (4b)

100 ml'lik tek ağızlı bir balona 2,48 g (0,01 mol) **3b**, 1,72 g (0,01 mol) NBS, 0,003 g benzoilperoksit 10 ml CCl₄ içinde ısıtılır ve 10 dk sonra 0,003 g benzoilperoksit daha eklenir. 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Deney ortamında oluşan katı süzülür. Çözücü buharlaştırılır. Kalan katı ürün saflaştırılır. **Verimi:** 1,8 g (%55), **en:** 100 °C.

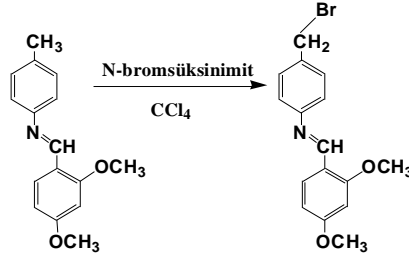
Element Analizi: C₁₇H₁₉BrNO₂ Hesaplanan: C: 58.46; H: 5.48; Br: 22.88; N: 4.01.

Bulunan : C: 59.02; H: 5.59; Br: 22.86;

N: 3.95.

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹ : 2837 (-OCH₃), 1677, 1586 (N=CH),

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.95 (s, 2H, CH₂), 6.45 (s, 1H, ArH), 6.55 (d, *J* = 8.62 Hz, 1H, ArH), 7.20 (q, 4H, ArH), 8.1(d, *J* = 8.70 Hz, 1H, ArH), 8.82 (s, 1H, -N=CH-).



Şekil 2. 14: *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilbromanilin

2.2.13. 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(4''-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5a)

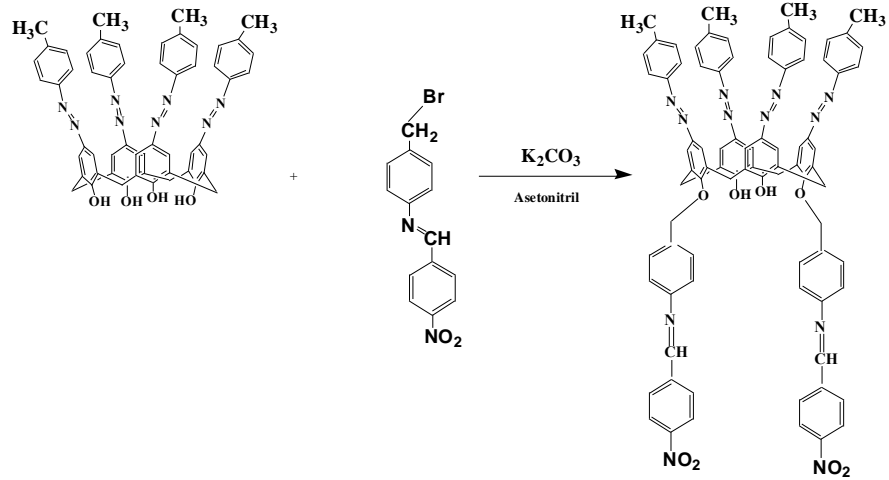
100 ml'lik tek ağızlı bir balonda, 1,42 g (1,6 mmol) **2a** nolu bileşik, 1,01 g (3,2 mmol) **4a** nolu bileşik, 0,24 g (1,7 mmol) K₂CO₃, susuz asetonitril içinde 48 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Deney sonlandırıldıktan sonra çözücü buharlaştırılır. Elde edilen katı kloroformda çözülür ve K₂CO₃ süzülür. Çözelti tekrar buharlaştırılıp, katı madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen toz kristal **Verimi:** 0,65 g (%28); **en:** 135 °C.

Element Analizi C₉₄H₁₀₆N₁₂O₈ Hesaplanan: C: 73.70; H: 6.97; N: 10.97

Bulunan : C: 74.01; H: 6.88; N: 9.91.

IR v_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3374 (OH gerilmesi), 1681 (N=CH gerilmesi), 1520-1344 (NO₂ gerilmesi), 1420 (N=N gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.37 (t, 12H, CH₃), 3.95 (s, 4H, ArCH₂Ar), 4.71 (Hz, 4H, ArCH₂Ar), 5.03 (s, 4H, O-CH₂), 6.80 (d, 3H, ArH-kaliks), 7.15 (q, 8H, ArH-kaliks), 7.64 (d, $J = 8.31$ Hz, 3H,), 7.95 (s, 2H, ArOH), 8.10 (q, 8H, ArH-N=N-), 8.26 (d, 8H, $J = 9.05$ Hz, ArH-), 8.38 (d, 12H, $J = 9.10$ Hz, ArH-), 9.71 (s, 4H, -N=CH-).



Şekil 2. 15: 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-N-(4''-nitrobenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.2.14. 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-N-(2'',4''-dimetoksibenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28 dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5b)

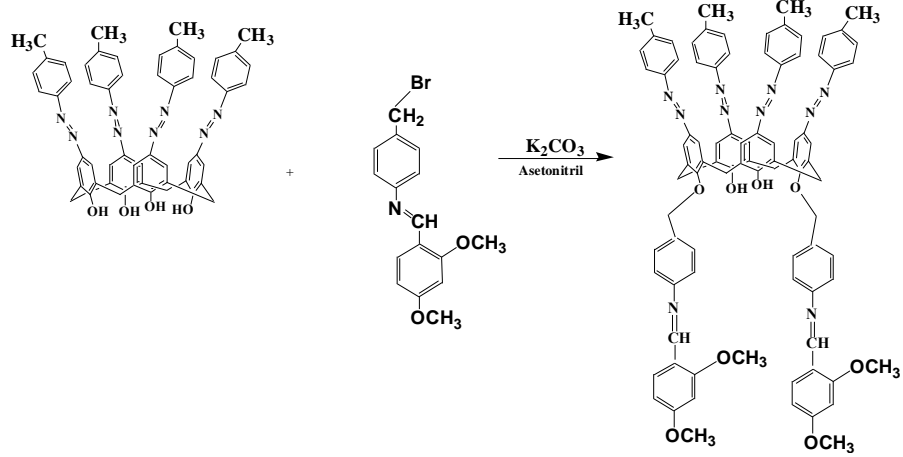
100 ml'lik tek ağızlı bir balonda, 1,64 g (0,0018 mol) **2a** nolu bileşik, 1,22 g (0,0036 mol) **4b** nolu bileşik, 0,27 g (0,0020 mol) K₂CO₃, susuz asetonitril içinde 48 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Deney sonlandırıldıktan sonra çözücü buharlaştırılır. Elde edilen katı kloroformda çözülür ve K₂CO₃ süzülür. Çözelti tekrar buharlaştırılıp, katı madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu turuncu madde. **Verimi:** 0,95 g (%38); **en:** 124 °C.

Element Analizi: C₉₈H₁₁₆N₁₀O₈ Hesaplanan: C: 75.35 ; H: 7.49; N: 8.97.

Bulunan : C: 75.30 ; H: 7.45; N: 9.90.

IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3186 (OH gerilmesi), 1672 (N=CH gerilmesi) 1453-1435 (N=N gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.20 (s, 12H, CH_3), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 3.95 (Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.45 (Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.95 (s, 4H, O-CH_2), 6.50 (q, 16H, ArH-kaliks), 6.60 (d, $J = 8.26$ Hz, 8H, ArH), 7.29 (d, $J = 8.06$ Hz, 8H, ArH), 8.52 (s, 2H, -N=CH-).



Şekil 2. 16: 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-N-(2'',4''-dimetoksibenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.2.15. 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(4''-

nitrobenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

Sentezi (5c)

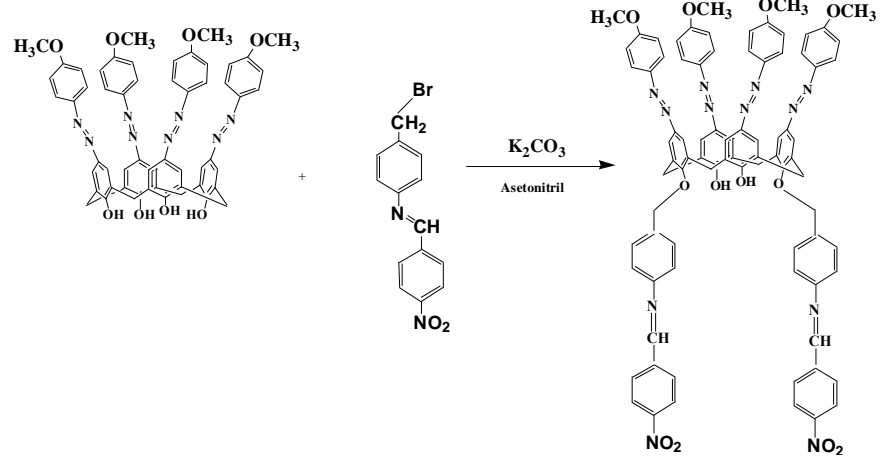
100 ml'lik tek ağızlı bir balonda, 1.44 g (0.0018 mol) **2b** nolu bileşik, 1 g (0.003 mol) **4a** nolu bileşik, 0.23 g (0.0020 mol) K_2CO_3 , susuz asetonitril içinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Deney sonlandırıldıktan sonra çözücü buharlaştırılır. Elde edilen katı kloroformda çözülür ve K_2CO_3 süzülür. Çözelti tekrar buharlaştırılıp, katı madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu turuncu yağimsı madde elde edilir. **Verimi**: 0,68 g (%30).

Element Analizi: $\text{C}_{94}\text{H}_{106}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ Hesaplanan: C: 70.74 ; H: 6.69; N: 10.53

Bulunan : C: 70.82 ; H: 6.45; N: 9.90.

IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3184 (OH gerilmesi), 1705 (N=CH gerilmesi), 1519, 1341 (NO_2 gerilmesi), 1500 (N=N gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.85 (s, 12H, OCH_3), 3.88 (s, 4H, O-CH_2) 4.45 (s, 4H, ArCH_2Ar), , 6.90 (t, 4H, ArH-kaliks), 7.20 (q, 8H, ArH-kaliks), 7.50 (s, 2H, ArH), 8.06 (d, $J=8.98$, 4H, ArH), 8.06 (d, $J=8.98$, 4H, ArH), 8.11 (d, $J=8.84$, 4H, ArH), 8.45 (s, 2H, -N=CH-).



Şekil 2. 17: 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(4''-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.2.16. 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(2'',4''-dimetoksi benziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28 dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5d)

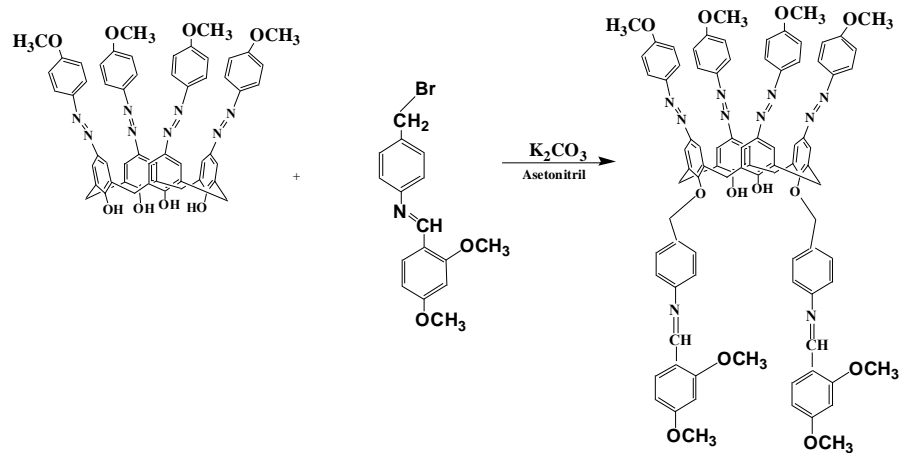
100 ml'lik tek ağızlı bir balonda, 1,5 g (0,0016 mol) **2b** nolu bileşik, 1 g (0,0031 mol) **4b** nolu bileşik, 0,22 g (0,0020 mol) K_2CO_3 , susuz asetonitril içinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir. Deney sonlandırıldıktan sonra çözücü buharlaştırılır. Elde edilen katı kloroformda çözülür ve K_2CO_3 süzülür. Çözelti tekrar buharlaştırılıp, katı madde kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Koyu kahve yağimsı madde elde edilir. **Verimi:** 0,82 g (%37).

Element Analizi: $\text{C}_{98}\text{H}_{116}\text{N}_{10}\text{O}_{12}$ Hesaplanan: C: 75.39 ; H: 7.19; N: 8.61.

Bulunan : C: 75.30 ; H: 7.45; N: 9.90.

IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3186 (OH gerilmesi), 1670 (N=CH gerilmesi), 1500, 1452 (N=N gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.45 (q, 12H, OCH_3), 3.59 (s, 4H, OCH_2), 4.44 (s, 4H, ArCH_2Ar), 6.45 (s, 4H, ArH-kaliks), 6.90 (d, $J = 8.99$ Hz, 8H, ArH), 7.1 (q, 3H, ArH), 7.7 (s, ArH , 8H), 8.4 (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$), 8.6 (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$).



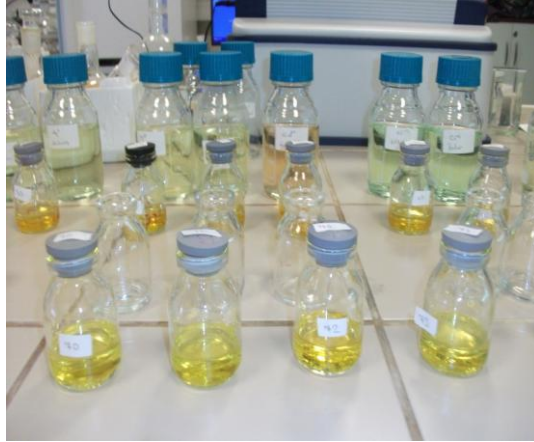
Şekil 2. 18: 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(2'',4''-dimetoksibenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

2.3. Pikrat Ekstraksiyonu (Pedersen, 1967 ve Deligöz, 1995)

Kaliks[n]arenlerin boşluklu yapıları, onlara etkili bir konakçı molekölü özelliği kazandırdığı için, metalleri taşıma özellikleri vardır. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin metallere olan ilgilerini öğrenebilmek için de Pedersen 'in pikrat ekstraksiyonu yöntemi kullanıldı. Böylece elde edilen Schiff bazı bileşikleri arasındaki ekstraksiyon oranları karşılaştırılmış oldu.

$1 \cdot 10^{-2}$ M Metal nitratlar $2,5 \cdot 10^{-5}$ M pikrik asit çözeltisinde çözülerek, ligandlar ise kloroformda çözülerek 10^{-3} M derişimlerinde çözeltileri hazırlandı. Metal pikrattan ve ligandan 10 'ar mL alınarak 1 saat $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, 312 rpm 'de çalkalandı. 1 saat dinlendirildikten sonra sulu fazın UV spektrometresinde 355 nm 'de absorpsiyonları ölçüldü. Elde edilen sonuçlardan ekstraksiyon (%E) değerleri hesaplandı. Ekstraksiyon işlemlerindeki hazırlama ve çalkalama safhaları Şekil 2.16 'da görölmektedir.

$$\%E = [(metal)_{k\ddot{o}r} - (metal)_{sulu} / (metal)_{k\ddot{o}r}] 100$$



(a)



(b)

Şekil 2. 19: Ekstraksiyon çözeltilerinin hazırlanması

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Supramoleküler kimyada, makrosiklik bileşiklerin yaygın kullanım alanlarının olması bu sınıf bileşiklerin önemini her geçen gün artırmaktadır. Çünkü bu bileşikler diğerlerine göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmekte ve türevlendirilebilmektedirler. Ayrıca bu sınıf bileşikler, ortalarındaki boşluklar sayesinde metal katyonları ve organik çözücülerini tutma ve taşıma özelliğine sahiptirler.

Bu çalışmada, sentezlenen Schiff bazlı azokaliks[4]arenler literatürdeki benzer amaçla sentezlenen bileşiklerden farklıdır. Bu bileşiklerde bulunan kromofor gruplar ışığı absorplama yeteneğine sahip ve renkli bileşiklerdir. Literatürde varolan benzer yapıları diğer bileşiklerden temel farkı çözünürlükleri ve elektronca yoğun oldukları için metallere olan ilgileri farklıdır.

Çalışmalarımızdan çıkabilecek uygun pozitif sonuçlar diğer çalışma ve uygulamaları motive edecektir ve farklı yöntemler ile (**mikrodalga** vb.) yeni projeler yapmaya zemin hazırlayacaktır. Ayrıca elde edilen sonuçlar farklı disiplinlerle ortak çalışma ortamı oluşturacaktır. Sentezlenen maddelerin evrensel bilime sunularak literatüre kazandırılması, ayrıca diğer bilim alanlarında bu tür maddelerin kullanım alanı bulabilecek olması çalışmanın özgün değerini oluşturmaktadır.

Bu tez kapsamı dâhilinde, hedef bileşiğimiz olan Schiff bazlı azokaliks[4]aren iki farklı yol kullanılarak sentezlenmiştir. İlk yöntemde çıkış maddesi olan kaliks[4]aren ve onun dinitro türevi sentezlenmiştir. Daha sonra indirgeme ile elde edilen diamino türevi üzerinden Schiff bazı sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise ayrı bir basamakla *p*-toluidin üzerinden Schiff bazı sentezlenmiş ardından azokaliks[4]aren bileşiğine bağlanması sağlanmıştır.

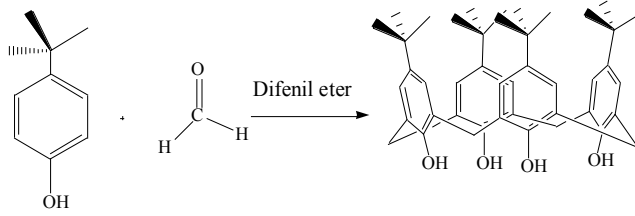
Çalışmanın son bölümünde ise, bu bileşikler pikrat ekstraksiyonunda kullanılarak alkali (Na^+), toprak alkali (Sr^{2+}), (La^{3+}) ve geçiş (Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} ,

Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ ve Al³⁺) metallerinin tutuculukları ve seçicilikleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Sonuç olarak tez çalışmamız, Schiff bazlı azokaliks[4]aren türevlerinin sentezini ve karakterizasyonunu içermektedir. Bunun yanında bileşiklerin seçimli metal tutma çalışmalarını da içermektedir.

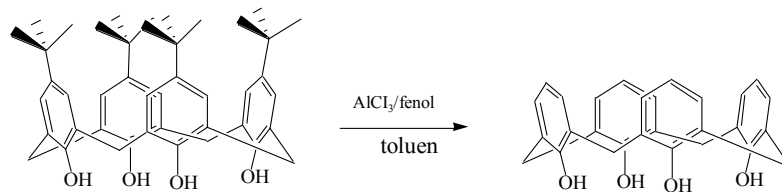
3.1. Sentezler ve Yapı Aydınlatma

Öncelikle, bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan *p-ter*-bütil kaliks[4]aren, literatürde Gutsche yöntemi olarak bilinen *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin baz (NaOH) katalizli kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edildi (Gutsche, 1990a) (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1: *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren Sentezi

Elde edilen başlangıç maddesi AlCl₃ ve fenol varlığında toluen çözücü olarak kullanılarak dealkilasyon reaksiyonuyla kaliks[4]arene dönüştürüldü.

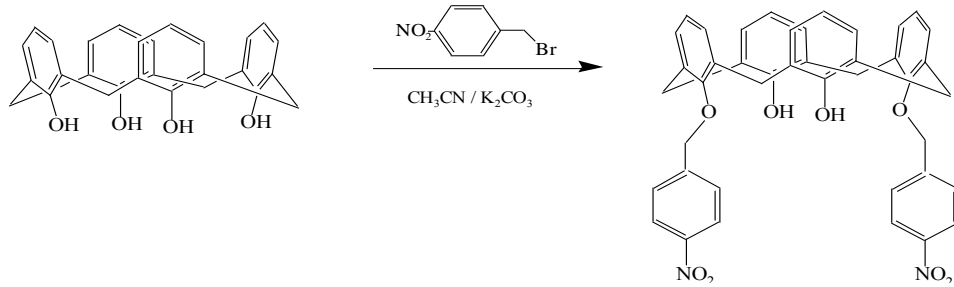


Şekil 3. 2: Kaliks[4]aren Sentezi

Saflaştırma işlemlerinden sonra *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'in erime noktası 344-348 °C kaliks[4]aren 'in 314-315 °C olarak tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Ayrıca, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve kaliks[4]aren 'in ¹H-NMR spektrumları Ekler bölümünde Ek A.1 ve A.2 'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında 3,52-4,32 ppm' deki bir çift dublet kaliksarenlerin köprü -CH₂- 'lerine ait piklerdir. Bu protonlar literatürde AB protonları olarak

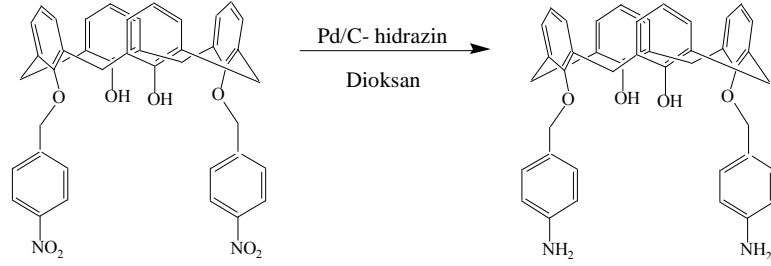
tanımlanmakta ve bu pikler kaliksarenlerin *koni* konformasyonunda olduğunu göstermektedir. 10,36 ppm 'deki singlet pik ise –OH protonlarına aittir. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin 1,20 ppm 'deki tersiyer bütıl protonlarına ait singlet pik kaliks[4]arende görülmemektedir. Bu da dealkilleme sırasında tersiyer bütıl gruplarının giderildiğini göstermektedir.

Elde edilen kaliks[4]aren bileşiği, kuru asetonitril ve *p*-nitrobenzilbromür ortamında fenolik hidroksil gruplarının modifikasyonu ile kaliks[4]aren dinitro türevi (25,27-di(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren) yüksek verimle sentezlendi. Sentezlenen dinitro türevinin yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 1521 cm⁻¹ ve 1345cm⁻¹ 'deki nitro grubuna ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Dinitro bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ise Şekil A.3 'de verilmiştir. Spektrumda, 5,18 ppm 'de –OCH₂- protonlarına ait singlet pik ve ayrıca 7.93 ppm ve 8.13 ppm' de ise benzil gruplarının dublet pikleri ve pik alanları arasındaki oranlar yapıda iki tane *p*-nitrobenzil gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3. 3: Dinitro kaliks[4]aren Sentezi

Elde edilen kaliks[4]arenin dinitro türevi, Pd/C katalizörü ve N₂H₄.H₂O ile nitro grupları amin gruplarına indirgenmiştir. Bileşiğin karakterizasyonu, IR spektrumundaki –NH- bandının 3390 cm⁻¹ 'de çıkması ve bir önceki bileşikte görülen 1521 cm⁻¹ ve 1345 cm⁻¹ 'deki nitro bantlarının kaybolması ile yapıldı. Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda (Ek A.4) amin (NH₂) protonlarının 3.9 ppm 'deki piki ve 4,75 ppm 'de –OCH₂- protonlarına ait singlet pik bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır.

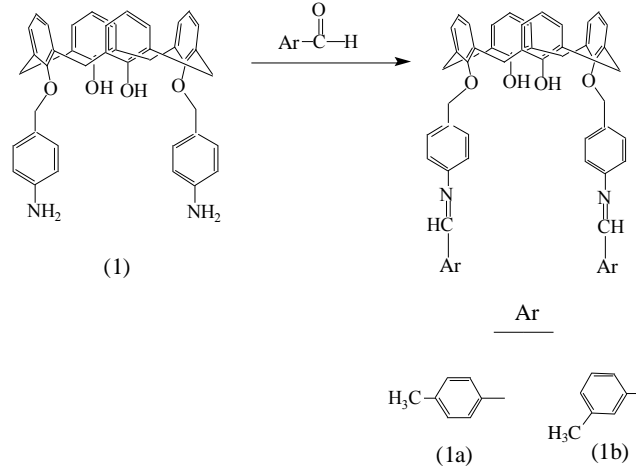


Şekil 3. 4: Diamin kaliks[4]aren Sentezi

İndirgeme ile elde ettiğimiz kalik[4]aren diamin türevinden iki farklı aldehit kullanılarak iki yeni Schiff bazlı kaliks[4]aren elde edildi.

Elde ettiğimiz kaliks[4]aren diamin bileşiği, 4-metil benzaldehit ile Schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen 25,27-di[4'-N-(4''-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**1a**) bileşiğinin karakterizasyonu, IR spektrumunda 3186 cm^{-1} 'de görülen bandın OH, 1660 cm^{-1} 'de görülen bandın ise imin grubuna ait olduğu tespit edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1.24 ppm 'deki singlet pik, CH_3 protonu, 4.24 ppm 'deki singlet pik $-\text{OCH}_2-$ protonu, 10.15 ppm 'deki singlet pik imin protonuna ait olduğu tespit edilmiştir. Bu da bize bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır.

25,27-di[4'-N-(3''-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4] aren (**1b**) deneyi, mikrodalga sentez cihazı ile sentezlendi. Bu Schiff bazı sentezinde aldehit olarak 3-metil benzaldehit kullanıldı. Sentezlenen Schiff bazlarının yapısı IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 3205 cm^{-1} 'de OH ve 1662 cm^{-1} 'deki imin grubuna ait titreşim bandı, Schiff bazı sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. **1b** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Ek A.6 'da verilmiştir. Spektrumda, 2.86 ppm 'de CH_3 ve $5,30\text{ ppm}$ 'de $-\text{OCH}_2-$ protonlarına ait singlet pik, 8.60 ppm 'de ise asıl görmemiz gereken $\text{N}=\text{CH}$ grubuna ait imin piki, yapıda Schiff bazının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3. 5: İki farklı Schiff bazlı kaliks[4]aren (**1a**, **1b**) Sentezi

Genel sentez şemasındaki (Şekil 2.1) her bileşiğin sentezi yapılarak, IR ve ¹H-NMR teknikleri ile yapıları karakterize edilmiş ve spektrumları verilmiştir. Ancak nitro gruplarını amin gruplarına indirgeme yöntemi ile elde edilen aminokaliks[4]arenin verimi oldukça düşük çıkmıştır. Bunun sebebi, kullanılan katalizörlerin eterik grupları parçalamaları ve bunun sonucunda kaliks[4]aren oluşmasıdır. Verimlerin düşük olmasından dolayı diğer aşamalarda sentezleri gerçekleştirmek zorlaştığı için farklı bir yöntem denenmiştir.

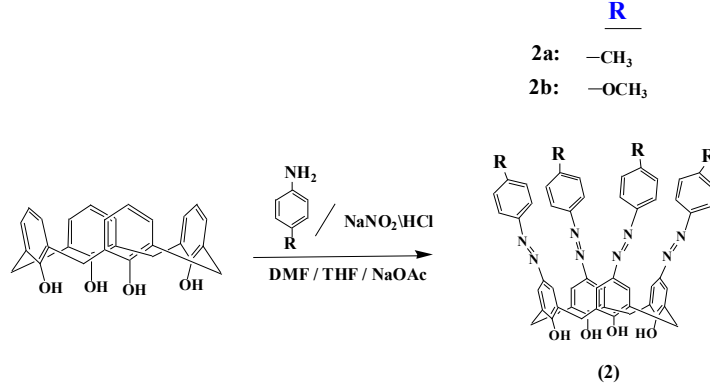
Bu yöntemimizde kaliks[4]aren sentezine kadar aynı basamaklar gerçekleşmiştir. Daha sonra ise azokaliks[4]aren sentezi yapılmıştır. Diğer taraftan *p*-toluidinden elde edilen Schiff bazı NBS ile bromlanmıştır. Bu reaksiyonlarda verimler 1. yönteme göre daha iyidir. Son basamakta da Schiff bazlı bileşik ile azokaliks[4]aren birleştirilerek hedef bileşimiz sentezlenmiştir.

Öncelikle kaliks[4]arenden yola çıkarak 4'lü azokaliks[4]aren bileşiklerini 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren (**2a**) ve 5,11,17,23-tetra(3-metilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren (**2b**) sentezlenmiştir. Bileşikler, *p*-metilanilin ve *p*-metoksianilin kullanılarak NaNO₂/HCl ortamında azolama reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

2a bileşiklerin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 3226 cm⁻¹ -OH bandı ve 1457 cm⁻¹ N=N çıkması ile yapıldı. Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda (Ek A.7)

2.38 ppm'de CH₃ singlet pik, 7.72 ppm ve 7.77 ppm' de görülen dublet pikler bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır.

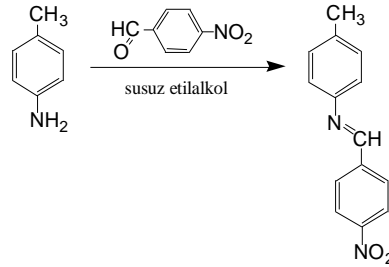
2b bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 3163 cm⁻¹ -OH bandı ve 1457 cm⁻¹ N=N bandı çıkması ile yapıldı. Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda (Ek A.8) 3.84 ppm'de -OCH₃ singlet pik, yapıda metoksi gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3. 6: Tetrakaliks[4]aren türevlerinin (**2a**) ve (**2b**) Sentezi

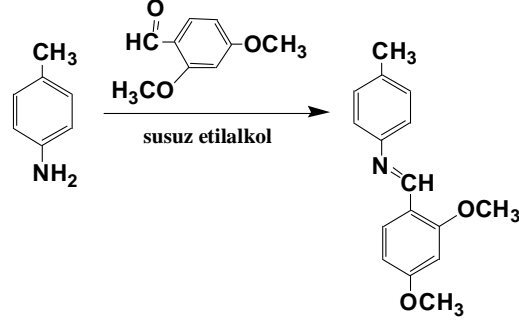
p-Toluidinden yola çıkarak susuz etilalkol ortamında 4-nitrobenzaldehit ve 2,4-dimetoksibenzaldehit ile elde edilen *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilanilin (**3a**) ve *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilanilin (**3b**) Schiff bazları elde edildi. Daha sonra bu iki bileşik radikalik reaksiyon üzerinden NBS/benzoilperoksit ile bromlanmıştır. (**4a**, **4b**)

3a bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 1504 cm⁻¹ ve 1336 cm⁻¹'de görülen iki bandın yapıda NO₂ gruplarının olduğunu, 1623 cm⁻¹ görülen bandın ise yapıda -N=CH- imin olduğunu bize göstermektedir. ¹H-NMR spektrumunda (Ek A.8) 8.44 ppm 'deki -N=CH- imin protonuna ait singlet pik bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır.



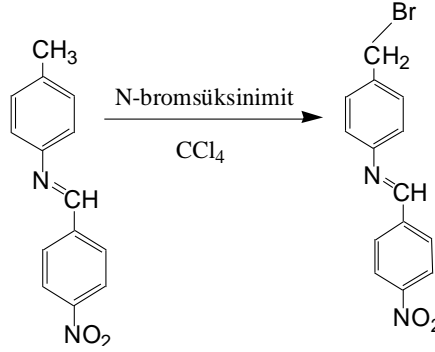
Şekil 3. 7: *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilanilin (**3a**) Sentezi

3b bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 1589 cm^{-1} 'de görülen bant $-\text{N}=\text{CH}$ grubunu bize göstermekte ve Schiff bazı sentezinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumda 3.87 ppm 'de $-\text{OCH}_3$ singlet piki, 8.82 ppm 'deki $-\text{N}=\text{CH}$ imin protonuna ait singlet pik bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır.



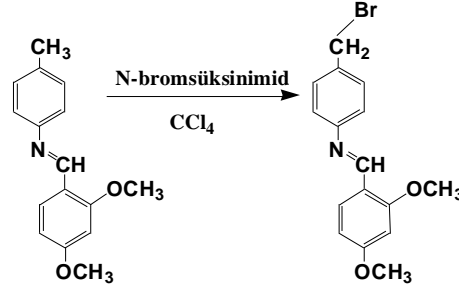
Şekil 3. 8: *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilanilin (**3b**) Sentezi

4a bileşiğinin karakterizasyonu; bir önceki (**3a**) bileşiğinin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında 539 cm^{-1} 'de görülen bant, yapıya Br bağlandığını bize göstermektedir.



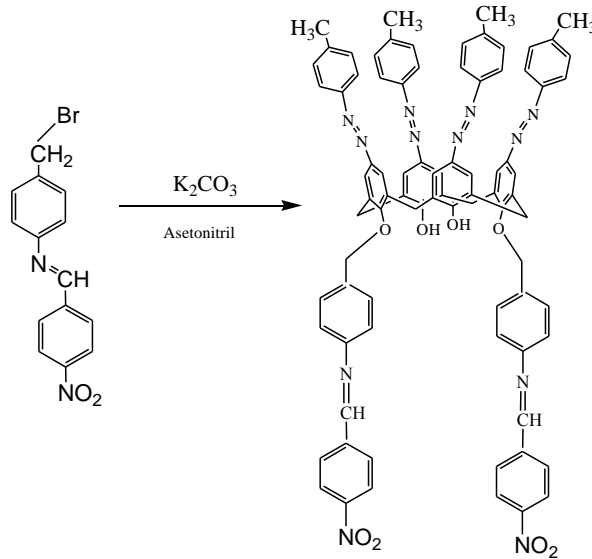
Şekil 3. 9: *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilenbromanilin (**4a**) Sentezi

4b bileşiğinin karakterizasyonu; $^1\text{H-NMR}$ spektrumda 3.95 ppm 'deki $-\text{CH}_2$ protonuna ait singlet pik, bileşiğe $-\text{Br}$ bağlandığını bize göstermektedir.



Şekil 3. 10: *N*-(2,4 dimetoksibenziliden)-*p*-metilenbromanilin (**4b**) Sentezi

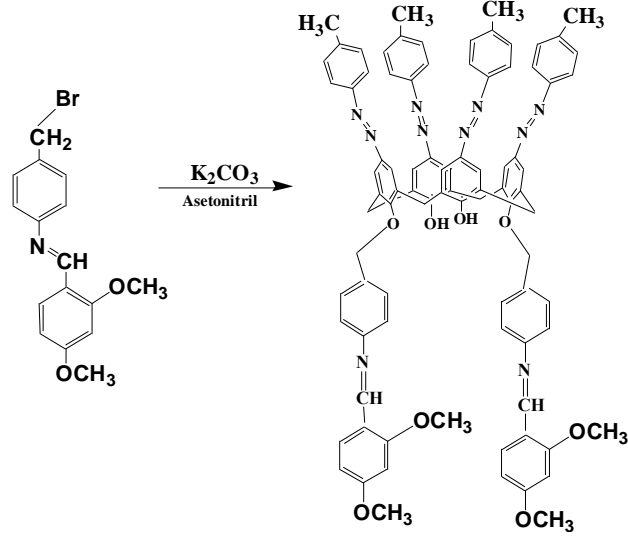
5a bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 3374 cm^{-1} 'de OH, 1681 cm^{-1} 'de, $\text{N}=\text{CH}$, 1420 cm^{-1} 'de $\text{N}=\text{N}$, 1520 cm^{-1} ve 1344 cm^{-1} 'de görülen iki bandın da yapıda NO_2 gruplarına ait titreşim bandları yapıda hem azo grubunun hem de imin grubunun bulunduğunu kanıtlamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda baktığımızda ise 2.37 ppm 'deki $-\text{CH}_3$ piki, 5.03 ppm 'de görülen singlet pik $-\text{OCH}_2-$, 8.26 ve 8.38 ppm 'de benzil gruplarının dublet pikleri ve 9.71 ppm 'de $\text{N}=\text{CH}$ grubuna ait singlet pik görülmektedir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda Schiff bazlı **4b** bileşiğinin azokaliks[4]aren bileşiği ile bağlandığı görülmektedir.



Şekil 3. 11: 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(4''-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**5a**) Sentezi

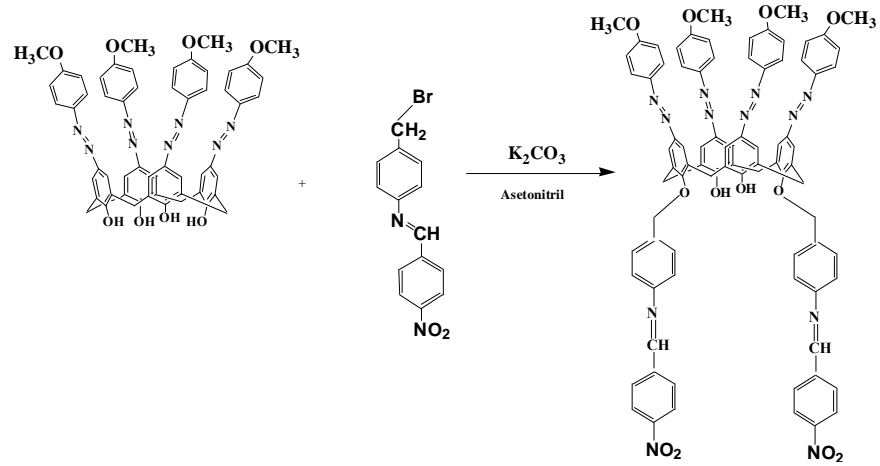
5b bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 3186 cm^{-1} OH bandı, $1453-1435\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{N}=\text{N}$ bandları ile 1672 cm^{-1} görülen $-\text{N}=\text{CH}-$ imin bandı bileşikte azo ve imin gruplarının bulunduğunu göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$

spektrumda baktığımızda ise 2.22 ppm 'deki $-\text{CH}_3$ piki, 7.29 ve 6.68 ppm'de benzil gruplarının dublet pikleri ve 8.52 ppm'de $\text{N}=\text{CH}$ grubuna ait singlet pik görülmektedir. Sonuç olarak Schiff bazlı azokaliks[4]aren bileşiğinin oluştuğu görülmektedir.



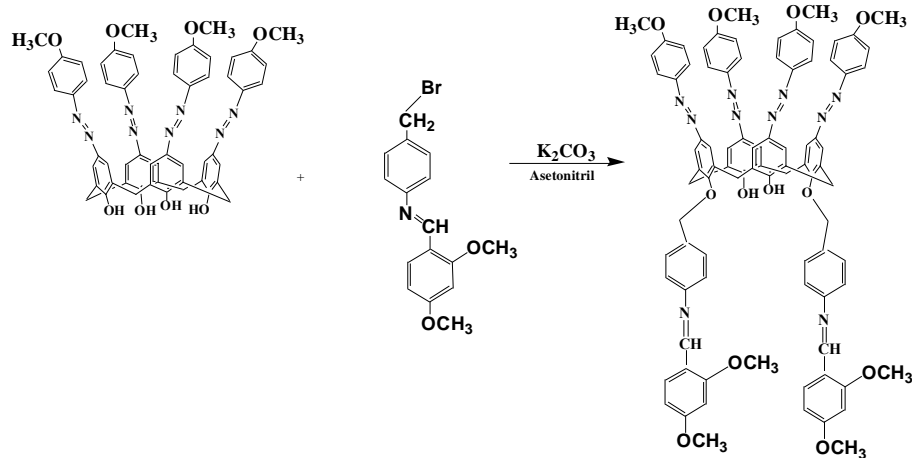
Şekil 3. 12: 5,11,17,23-tetra(4-metilfenilazo)-25,27-bis[4'-N-(2'',4''-dimetoksibenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**5b**) Sentezi

5c bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 3184 cm^{-1} OH bandı, $1500\text{-}1449\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{N}=\text{N}$ bandları ile 1705 cm^{-1} görülen $-\text{N}=\text{CH}-$ imin bandı bileşikte azo ve imin gruplarının bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca yapıda NO_2 gruplarının varlığı da $1519\text{-}1341\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ile kanıtlanmaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda baktığımızda ise 3.85 ppm 'deki $-\text{OCH}_3$ piki, 8.06 ve 8.11 ppm'de benzil gruplarının dublet pikleri ve 8.45 ppm'de $\text{N}=\text{CH}$ grubuna ait singlet pik görülmektedir. Sonuç olarak Schiff bazlı azokaliks[4]aren bileşiğinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3. 13: 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(4''-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**5c**) Sentezi

5d bileşiğinin karakterizasyonu; IR spektrumundaki 3186 cm^{-1} OH bandı, $1500\text{-}1452\text{ cm}^{-1}$ 'de N=N bandları ile 1670 cm^{-1} görülen -N=CH- imin bandı bileşikte azo ve imin gruplarının bulunduğunu bize kanıtlamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda baktığımızda ise 3.45 ppm 'deki -OCH_3 piki, 3.59 ppm 'de -OCH_2 piki ve 8.52 ppm 'de N=CH grubuna ait singlet pik görülmektedir. Sonuç olarakta Schiff bazlı azokaliks[4]aren bileşiğinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3. 14: 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(2'',4''-dimetoksibenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**5d**) Sentezi

3.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Literatürde sıvı-sıvı ekstraksiyonunda metal pikratlar sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun için bazı alkali (Na^+), toprak alkali (Sr^{2+}), (La^{3+}) ve geçiş metallerinin (Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ve Al^{3+}) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri (2×10^{-5} M) ile ligandların CHCl_3 çözeltileri (1×10^{-3} M) eşit hacimlerde 1 saat süreyle 25°C 'de inkübatörde çalkalandı (Pedersen, 1967). Bu süre sonunda sulu fazdaki pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle [UV-vis ($\lambda=355$ nm)] tayin edildi.

İşlem sonucunda Schiff bazlı azokaliks[4]aren türevlerinin metal ekstraksiyon verimleri yüzde olarak Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Tablo 3. 1: Schiff bazlı azokaliks[4]aren **5a**, **5b**, **5c** ve **5d** türevlerinin Ekstraksiyonu^a

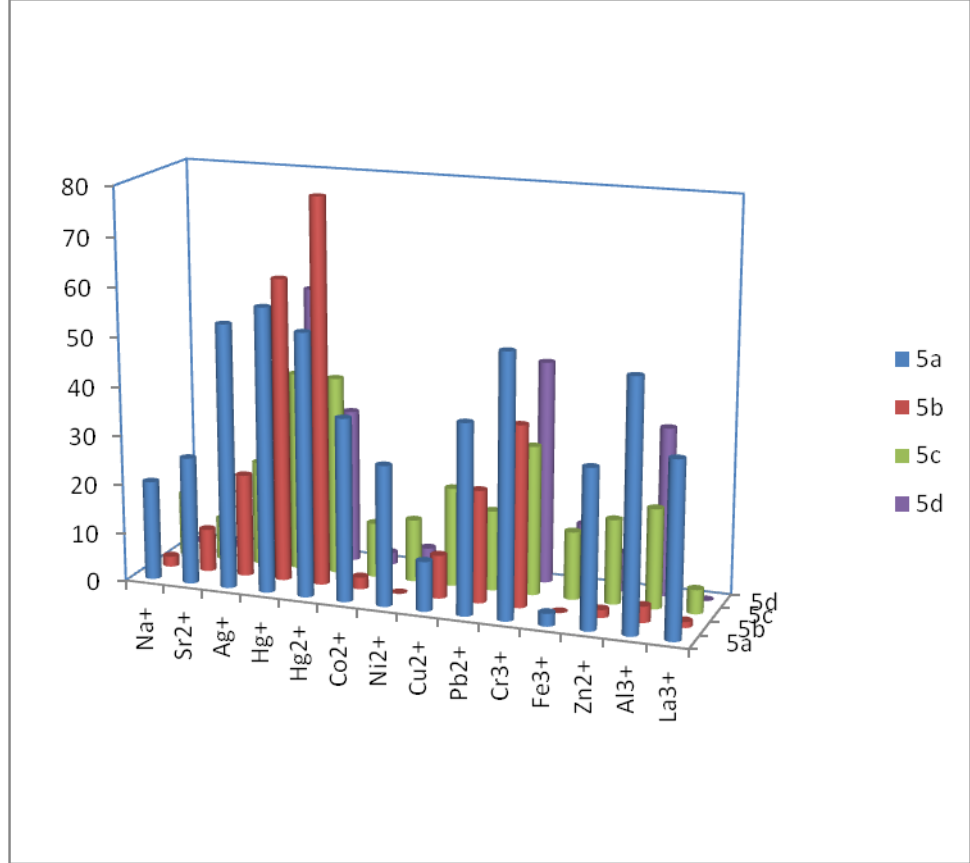
	<i>Ekstrakte edilen metal tuzu (%)</i>													
	Na^+	Sr^{2+}	Ag^+	Hg^+	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	La^{3+}
5a	20,2	25,9	53,7	57,7	53,4	37,1	28,5	10,1	38,6	53,2	2,6	32,3	50,6	35,9
5b	2,1	8,7	20,9	61,6	78,4	2,4	0,01	8,8	22,9	36,8	0,03	1,6	3,3	1,2
5c	12,9	8,6	21,3	40,5	40,3	11,1	12,7	20,1	16,3	30,3	13,8	17,3	20,3	4,9
5d	0,8	0,8	24,9	56,1	31,4	2,4	4,3	12,8	28,2	49,2	12,9	7,8	34,2	0,03

^a $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3 = 10/10$ mL (v/v): [pikrik asit] = 2×10^{-5} M, [ligand] = 1×10^{-3} M, [metal nitrat] = 1×10^{-2} M; 25°C , 1 saat çalkalama süresi. $\alpha \leq \pm 2$

Elde edilen sonuçlara göre, özellikle Ag^+ , Hg^+ ve Hg^{2+} metal iyonlarının daha yüksek verimle tutulduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre aşağıdaki sütun grafikleri hazırlanarak daha net görülmesi amaçlanmıştır. Genel olarak Hg^+ , Hg^{2+} iyonlarının ekstraksiyon verimleri daha yüksektir. Ekstraksiyon sonuçlarında sert-yumuşak asit-baz (HSAB) etkileşimleri net olarak gözlenmektedir. Özellikle **5b** bileşiğinin Schiff bazı türevinde bulunan sert metoksi grupları, Hg^+ den daha sert olan Hg^{2+} iyonunu daha yüksek verimle tutmaktadır. Ancak seçimlilikte sadece sert/yumuşak asit baz ilişkisi rol oynamamaktadır. Bunun yanında metal ligand etkileşiminin termodinamik kararlılığı, iyon çapı, kavite büyüklüğü ve ligandın geometrisi seçimliliği etkilemektedir. Ag^+ iyonların ekstraksiyon sonuçları da seçimlilikte farklı

etkilerin olduğunu göstermektedir. **5b**, **5c**, **5d** ligandları tarafından daha az tutulan Ag^+ iyonunu, **5a** ligandı %53,7 verimle tutmaktadır.

Ekstraksiyon sonuçlarına göre Al^{3+} iyonunda da bir seçicilik gözlenmektedir. **5a** ligandı %50,6 verimle ekstrakte edilmektedir. Cr^{3+} iyonunda **5a** ve **5d** ligandları tarafından daha yüksek verimle tutulmaktadır.



Şekil 3. 15: **5a** ve **5b** bileşiklerinin metal ekstraksiyon sonuçları

SONUÇ ve ÖNERİLER

- Sonuç olarak yapılan bu çalışmada azo gruplu ve Schiff bazlı kaliks[4]arenler sentezlendi.
- Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (IR, ¹H-NMR) ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldı.
- Bu çalışmanın nihai amacı, yeni Schiff bazlı azokaliks[4]aren türevleri yardımıyla bir iyon seçimli elektrod (ISE) olabilecek bileşiklerin belirlenmesidir.
- Bu amaç doğrultusunda ekstraksiyon çalışmalarının sonucu, Schiff bazlı azokaliks[4]arenlerin Ag⁺, Hg⁺, Hg²⁺ iyonları karşı seçimliliğin diğer metallere oranla daha fazla olduğu görülmektedir.
- Ancak bazı ligandlarda Al³⁺ ve Cr³⁺ iyonlarına karşı seçimlilik göstermektedir.
- Bütün bu sonuçlar sentezlenen ligandların, ilgili metallere karşı seçimli elektrod yapımında kullanılabileceğini göstermektedir.
- Ayrıca metal katyonlarının taşınmaları Schiff bazlı azokaliks[4]arenlerin faz transfer deneylerinde kullanılabileceğini göstermektedir.
- Schiff bazlı azokaliks[4]arenlerin metal iyonlarını tutma yeteneği imin veya azo fonksiyonlu gruplarından kaynaklanabilir.
- Kaliksarenlere azo grubu gibi kromojenik bir yapının girmesi bu bileşiklerin absorpsiyonlarını görünür bölgeye kaydırıldığından metal katyonlarının analitik uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Agrawal Y. K., Desai N. C. and Mehta N. D.**, 2007: Microwave-Assisted Synthesis of Azocalixarenes, *Taylor & Francis Group*, Vol: 37, 2243–2252.
- Ak S., M. ve Deligöz H.**, 2007: Azocalixarenes. 6: Synthesis, complexation, extraction and thermal behaviour of four new azocalix[4]arenes, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, Vol: 59, 115–123.
- Akay, A.M.**, 1995: Bazı Schiff Bazlarının iyonlaşma Sabitlerinin Spektrofotometrik Metotla Tayini, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Akkuş Uysal G., Arslan S., Taktak F. Fulya and Memon S.**, 2008: Synthesis and Selective Extractant Properties of a Calixarene Thioether Derivative and its Oligomeric Analogue, *Turk J Chem.*, Vol: 32, 635-643.
- Alam, I., Sharma, S.K. and Gutsche, C.D.**, 1994: “The Quinonemethide Route to Mono- and Tetrasubstituted Calix[4]arenes”. *J. Org. Chem.*, Vol: 50, 3716.
- Almi, M., Arduini, A., Casnati, A., Pochini, A. and Ungaro, R.**, 1989: “Chloromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts”. *Tetrahedron*, Vol: 45, 2177-2182.
- Andreotti, 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.
- Arduini, A., Pochini A., Sicuri A.R., Secchi A. and Ungaro R.**, 1990: A Novel Synthesis of *p*-phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivative. *Tetrahedron Lett.*, Vol: 31, pp. 4653-56.

- Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R.**, 1991: "Selective Formylation of Calix[4]arenes at The 'Upper Rim' and Synthesis of New Cavitands" *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, Vol:14, 936.
- Baekeland, L. H.**, 1908: "Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde", *U. S. Patent Number(s)* 942, 699.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y.**, 1990: Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi-Teknik Eğitim Fakültesi 482/2, İstanbul.
- Benounis, M., Renault N.J., Halouani, H., Lamartine, R., Bonnamour, I.D.**, 2006: Detection of Heavy Metals by an Optical Fiber Sensor with a Sensitive Cladding Including a New Chromogenic Calix[4]arene Molecule. *Material Science and Engineering C*, Vol: 26, pp.364-368.
- Böhmer, V., Ferguson, G., Gallagher, J.F., Lough, A.J., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Philipps, J., Williams, G.**, 1993: Synthesis and X-ray Molecular Structures of p-tert-Butylcalix[4]arenes with Diamide Bridges Spanning the 1,3-(distal) Positions on the Lower-rim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1521-1527.
- Cameron, B.R. and Loeb, S.J.**, 1997: Bis(amido)calix[4]arenes in the Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen-bonding Anion Receptors. *Chem. Comm.*, pp. 573.
- Chawla, H.M., Sahu, S.N.**, 2009: Synthesis of Novel Chromogenic Azocalix[4]arenemonoquinones and Their Binding with Alkali Metal Cations. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, Vol: 63, pp. 141-149.
- Collins E.M., McKervey M.A, Madigan E., Moran M.B.**, 1991: Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(Distal) Derivatives and Related Compounds. X-Ray Crystal Structure of a Diphenol-Dinitrile, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, pp. 3137-3142.

- Cornforth, J.W., Morgan, E.D., Potts, K.T. ve Rees, R.J.W.**, 1973: Preparation of Antituberculos Polyoxyethylene Ethers of Homogeneous Structure, *Tetrahedron*, Vol: 29, 1659-1667.
- Cornils, B. ve Hermann, W.A.**, 1998: Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications. *Wiley-VCH-Verlag, Weinheim*, Vol: 4, pp. 163-180.
- Deligöz, H.**, 1994: Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deligöz, H., Yılmaz, M.**, 1995: Liquid-liquid Extraction of Transition Metal Cations by Calixarene Based Cyclic Ligands. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol: 13(1), pp. 19-26.
- Deligöz, H. ve Ercan, N.**, 2002: The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups, *Tetrahedron*, Vol: 58(14), pp. 2881-2884.
- Deligöz, H.**, (Review Article) 2006: Azocalixarenes: Synthesis, Characterization, Complexation, Extraction, Absorption Properties and Thermal Behaviours, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chemistry*, Vol: 55, pp. 197-218.
- Deligöz, H., Özen, Ö.**, 2010: Selective Extraction of Fe³⁺ by Mono- and Di-Azocalix[4]arene Derivatives, *Analytical Letters*, Vol:43(5), pp. 768-775.
- Erol, S., Özel, A.D., Yılmaz, M.**, 2009: The New Silver Ion-selective PVC Membrane and Coated-Graphite Electrodes Based on a Novel Calix[4]arene Derivative, *Reviews in Analytical Chemistry*, Vol:28, No:1, pp. 27-49.
- 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.*, Vol: 103, 3782-3792.
- Gutsche, C. D.**, 1983: Calixarenes. *Acc. Chem. Res.*, Vol: 16, pp. 61-170.

- Gutsche, C. D.; Bauer, L. J.**, 1985: Calixarenes.14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 107, pp. 6059-6063.
- Gutsche C.D. and Lin L.-G.**, 1986a: Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, Vol: 42, no:16, pp.1633-40.
- Gutsche, C. D.; Iqbal, M.; Stewart, D.**, 1986b: "Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-tert-Butylcalix[4]arene" *J. Org. Chem.* Vol: 51, 742-5.
- Gutsche, C. D.**, 1987 : Calixarenes, *Prog. Macrocyclic Chem.*, Vol: 3, pp. 93.
- Gutsche, C. D.; Alam, I.**, 1988: "Calixarenes. 23. The Complexation and Catalytic Properties of Water Soluble Calixarenes", *Tetrahedron*, Vol: 44, 4689.
- Gutsche, C.D.**, 1989a: Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Gutsche, C.D.**, 1989b: *Topics in Calixarene Chemistry, J. Inc. Phenom.*, Vol: 7, 61-72.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M.**, 1990a: p-tert-Butylcalix[4]arene, *Org. Synth.* Vol: 68, pp. 234-237.
- Gutsche C.D., Dhawan, B., Leonis, M, Steward, D.**, 1990b: p-tert-Butylcalix[6]arene, *Org. Synth.*, Vol: 68, pp. 238-242.
- Gutsche, C.D., Munch, J.H.**, 1990c: p-tert-Butylcalix[8]arene, *Org. Synth.*, Vol: 68, pp. 243-246.
- Gutsche, C.D.**, 1998: Calixarenes Revisited; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Hajipour, A., Habibi, S., and Ruoho A.**, 2010: "Synthesis and Characterization of Novel Optically Active Poly(amide-imide)s and Poly(ester-imide)s Containing Calix[4]arene and Amino Acid Units with Binding Ability Towards Alkali Metal and

Toxic Heavy Metal Cations”, *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 28, No. 5, 731-743.

Hamada, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W., Zhang, H. and Atwood, J.L., 1990: “Thiocalix[4]arenes .1. Synthesis and Structure of Ethylthiocalix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether”, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, Vol: 9, 195-206.

Ho, T., Lee, G-H., ve Chung, W-S., 2007: Synthesis of Upper-Rim Allyl- and p-Methoxyphenylazo calix[4]arenes and Their Efficiencies in Chromogenic Sensing of Hg²⁺ Ion, *J. Org. Chem.*, Vol: 72, pp: 2434-2442.

Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., 1985: “Thermodynamic And Kinetic Data For Cation Macrocycle Interaction”, *Chem. Rev.*, Vol: 85, 271-339.

Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., van der Zwan, G., Antonov, L., 2002: Excited Statentra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and _ntramolecular Hydrogen Bond, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol: 152, 183-191.

Karakucuk, A., Kocabas, E., Sirit, A., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2005: “Polymer Supported Calix[4]arene Schiff Bases: A Novel Chelating Resin For Hg⁺² and Dichromate Anions”, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, Vol: 42, 691-704.

Karakuş Ö.Ö. and Deligöz H., 2012: Synthesis and characterization of three novel azocalix[4]arene Schiff base derivatives and their selective copper extraction., *J. Ir. Chem.*, Vol: 9, 93–100.

Kim, J.M., Chun, J.C., Nam, X.C., 1997: Selective Acyl and Alkylation of Monobenzoyl *p-tert*-butylcalix[4]arene. *Bull Korean Chem*, Vol: 18, no: 4, pp. 409-415.

Knop, A. and Pilato, L.A., 1985: Phenolic Resins, Springer Verlag, Berlin.

- Kumar, M., Mahajan, R.K., 2001:** Vandana, j., Singh, H., Sharma, N., Kaur, I., Synthesis of New Bis-calix[4]arenes with *_*mine Linkages. A Search for New Silver Selective Sensors, *Tetrahedron Letters*, Vol: 42, 5315-5318.
- Lhotak, P., Moravek, J. and Stibor, I., 2002:** Diazo Coupling: An Alternative Method for the Upper Rim Amination of Thiocalix[4]arenes, *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, 3665-3668.
- Li, L.S., Liu, M. ve diğ., 2004:** Preparation and Characterization of a *p*-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded Silicagel Stationary Phase for Liquid Chromatography, *J. of Chromotography A.*, Vol: 1040, pp. 53-61.
- Li, H., Zhan, J., Chen, M., Tian, D., Zou, Z., 2010:** Metal ions recognition by 1,2,3-triazolium calix[4]arene esters synthesized via click chemistry. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 66(1–2), 43–47.
- Liang Z., Liu Z., Jiange L. and Gaoa Y., 2007:**“A new fluorescent chemosensor for copper(II) and molecular switch controlled by light”, *Tetrahedron Letters*, 1629–1632.
- Maksimov, A.L., Buchneva, T.S., Karakhanov, E.A., 2004:** Supramolecular Calixarene-based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of Higher Alkenes. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol: 217, pp. 59-67.
- Memon, S. and Yilmaz, M., 2000:** Synthesis and Complexation Studies of 1,3 Dialkylated *p*-tert- butyl calix[4]arene Telomers, *React. Funct. Polym.*, 44, 227.
- Mc.Mahon G., Wall, R., Nolan, K. And Diamond, D., 2002:** Characterisation of the Ester-Substituted Products of the Reaction of *p*-tert-butylcalix[4]arene and Ethyl Bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD. *Talanta*, Vol: 57, pp. 1119.

- Morzherin, Y., Rudkevich, D.M., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N.**, 1993: “Chlorosulfonylated Calix[4]arenes-Precursors for Neutral Anion Receptors With a Selectivity for Hydrogen Sulfate”, *J. Org. Chem.*, Vol: 58, 7602-7605.
- 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.
- Pandya. A., Joshi, V. K., Modi, R. N., Menon, K. S.**, 2012: “Rapid colorimetric detection of sulfide using calix[4]arene modified gold nanoparticles as a probe”, *Sensors and Actuators B*, Vol:168 , 54-61.
- Park, Y.J., Shin, J.M., Nom, K.C.**, 1996: Structure Identification of 1,2-Disubstituted Chiral Calix[4]arene, *Bull Korean Chem. Soc.*, Vol: 17, pp. 643-647.
- Pedersen, C. J.**, 1967: Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 89, pp. 2495.
- Ravindra, V. Patel., Jayesh G. Panchal. V. A. Rana., Shobhana K. Menon,** 2010: Liquid Crystals Based on Calix[4]arene Schiff Bases. *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem.*, Vol: 66, 285-295.
- Rondelez, Y., Seneque, O., Rager, M.-N., Duprat, A.F., Reinaud, O.**, 2000: “Biomimetic Copper(I)-CO Complexes: A Structural and Dynamic Study of a Calix[6]arene-Based Supramolecular System”, *Chem. Eur. J.*, Vol: 6, 4218-4226.
- 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.*, Vol: 108, 2409-2416.
- 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.*, Vol: 6, pp: 931-934.

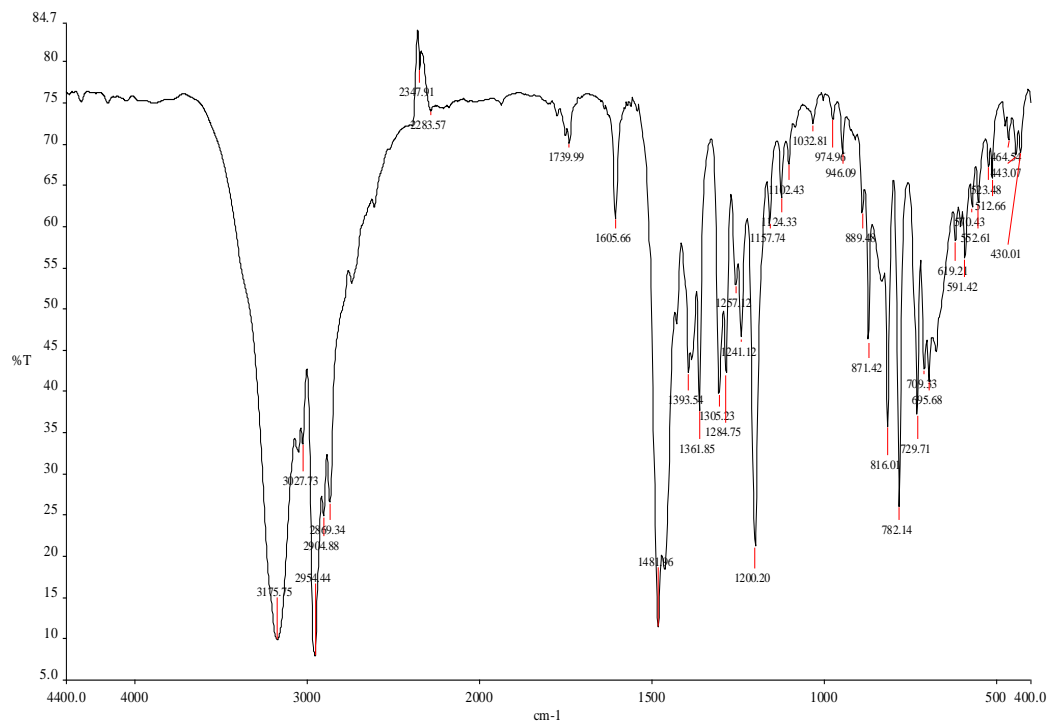
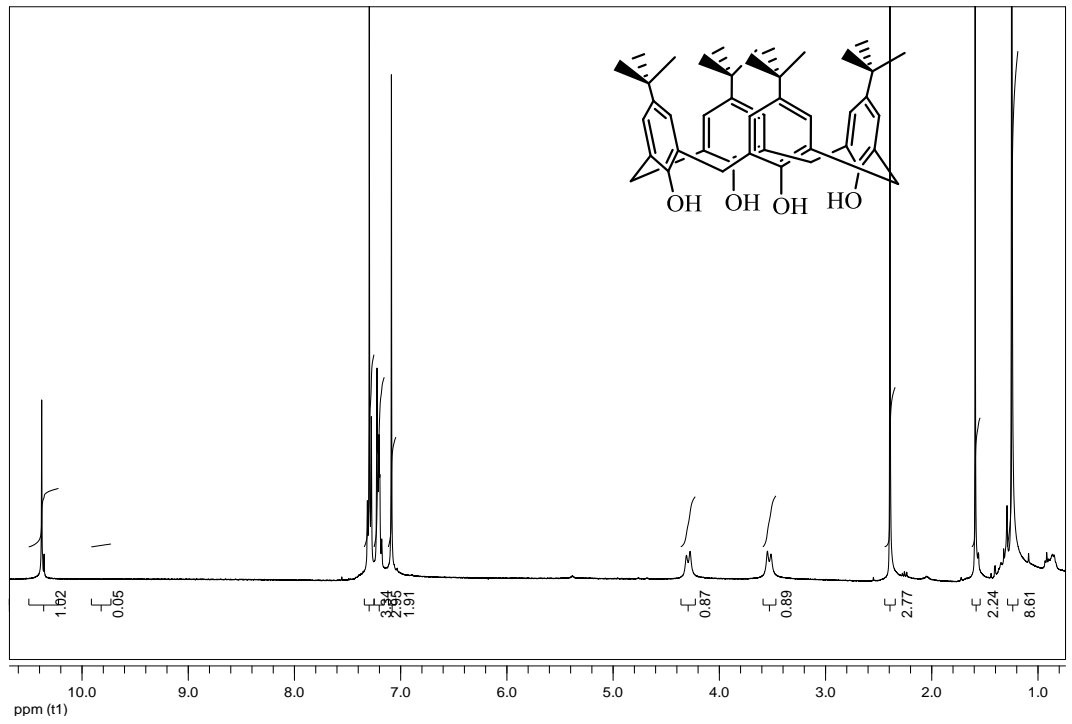
- Shinkai, S. and Iwamoto, K.**, 1991: Synthesis of All Possible Conformational Isomers of OAlkyl p-tert-Butylcalix[4]arenes, *Tetrahedron*, Vol: 47(25), 4325-4342.
- Shu, C.M., Chung, W.S., Wu, S.H., ve diğ.**, 1999: Synthesis of Calix[4]arenes with Four Different "lower rim" Substituents. *J. Org. Chem.*, Vol: 64, no:8, pp. 2673-2679.
- Solomons, T.W.G.**, 2002: (7. bas. çev. Okay, G.) Organik Kimya. Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye.
- Şahin, Ö., Memon S., and Yılmaz M.**, 2010: Synthesis of Chiral Calix[4]arene Derivative and Evaluation of its Recognition Properties, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 20–2.
- Şener, I., Karıcı, F., Kılıç, E. and Deligoz, H.**, 2004: Azocalixarenes. 3: synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from calix[4]arene, *Dyes and Pigments*, Vol: 62, pp. 141–148
- Ting Y., Verboom W., Groenen L.C., van Loon J-D., Reinhoudt D.N.**, 1990: Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Vol: 20, pp. 1432-1433.
- Timmerman, P., Verboom, W., Reinhout, D.N., Arduini, A., Grandi, S., Sicuri, A.R., Pochini, A., Ungaro, R.**, 1994: "Novel Routes For The Synthesis of Upper Rim Amino and Methoxycarbonyl Functionalized Calix[4]arenes Carrying Other Types Of Functional-Groups", *Synthesis-Stuttgart*, (2): 185-189.
- Van der Veen, N.J., Flink, S., Deij, M.A., Egberink, R.J.M., van Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt D.N.**, 2000: "Monolayer of a Na⁺-Selective Fluoroionophore on Glass: Connecting the Fields of Monolayers and Optical Detection of Metal Ions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: 122, 6112-6113.

- Vanloon, J.D., Verboom, W, Reinhoudt, D.N.,** 1992: “Selective Functionalization and Conformational Properties of Calix[4]arenes”, *Org. Prep. Proc. Int.*, Vol: 24, 437-462.
- Verboom W., Durie A., Egberink R.J.M., Asfari Z., Reinhoudt D.N.,** 1992: Ipso Nitration of *p-tert*-Butylcalix[4]arenes. *J. Org. Chem.*, Vol: 57, pp. 1313-1316.
- Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M.,** 1999: Synthesis and Binding Properties of Calix[4]arene Telomers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol: 37, pp. 4351-55.
- Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M.,** 2002: “Synthesis and study of allosteric effects on extraction behavior of novel calixarene-based dichromate anion receptors., *Tetrahedron.*, Vol: 58, 7735-7740.
- Zinke, A., Ziegler, E.,** Berlin, 1944: Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Vol: 77 (B), pp. 264-72.
- Zinke, A., Zigeuner, G., Hössinger, K., Hoffmann, G.,** 1948: “Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen”, *Monatsh Chem.*, Vol: 79, pp. 438.
- Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E., Hössinger, K.,** 1952: “Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen”, *Monatsh. Chem.*, Vol: 83, 1213-1227.

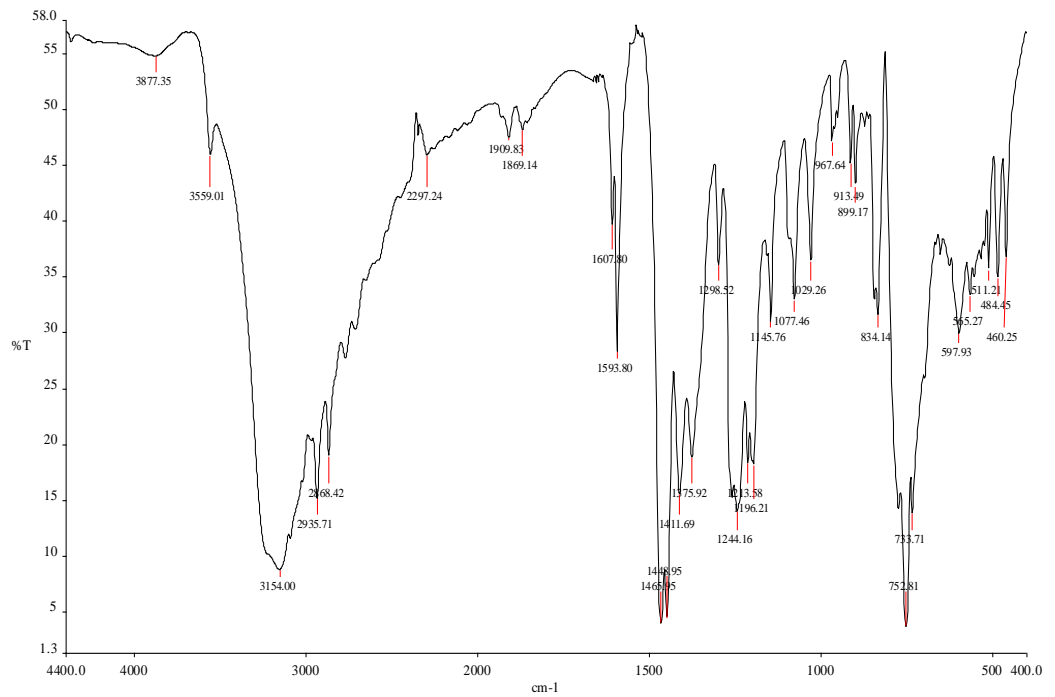
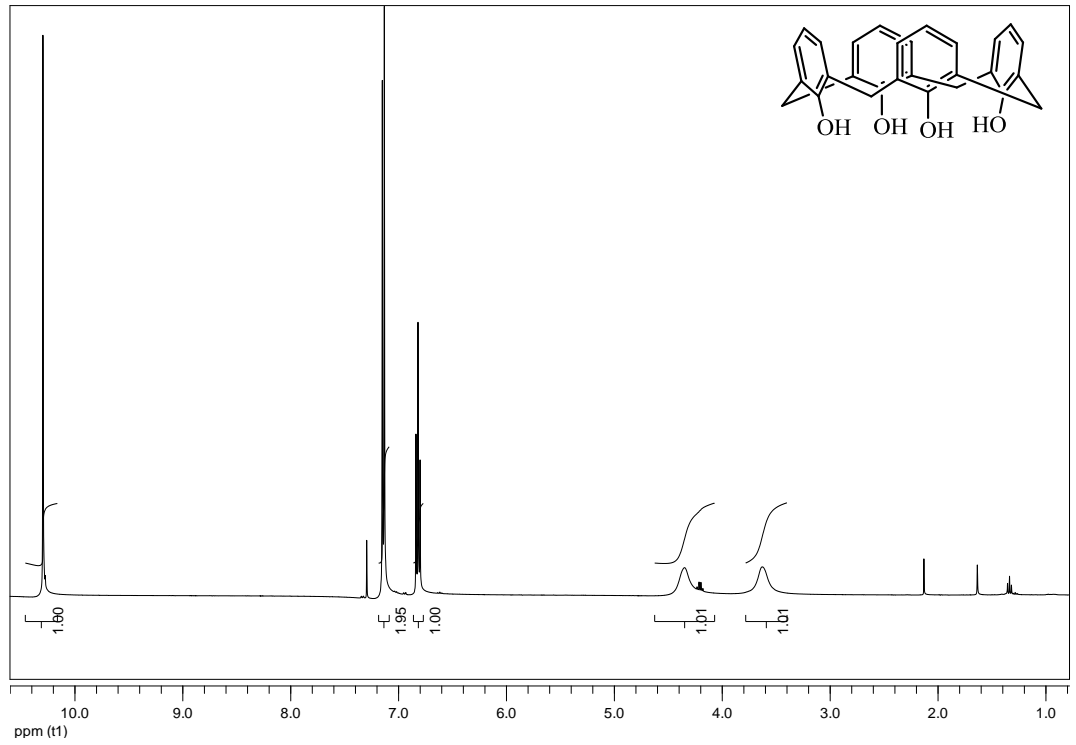
EKLER

- EK A. 1 : *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 2 : Kaliks[4]arenin ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 3 : 25,27-di(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 4 : 25,27-di(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (1) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 5 : 25,27-di[4'-*N*-(4"-metilbenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (1a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 6 : 25,27-di[4'-*N*-(3"-metilbenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (1b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 7 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (2a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 8 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metoksifenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (2b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 9 : *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilanilin (3a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 10 : *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilanilin (3b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 11 : *N*-(4-nitrobenziliden)-*p*-metilenbromanilin (4a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 12 : *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilenbromanilin (4b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 13 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(4"-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 14 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(2",4"-dimetoksibenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları
- EK A. 15 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(4"-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5c) IR Spektrumu
- EK A. 16 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(2",4"-dimetoksibenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5d) IR Spektrumu

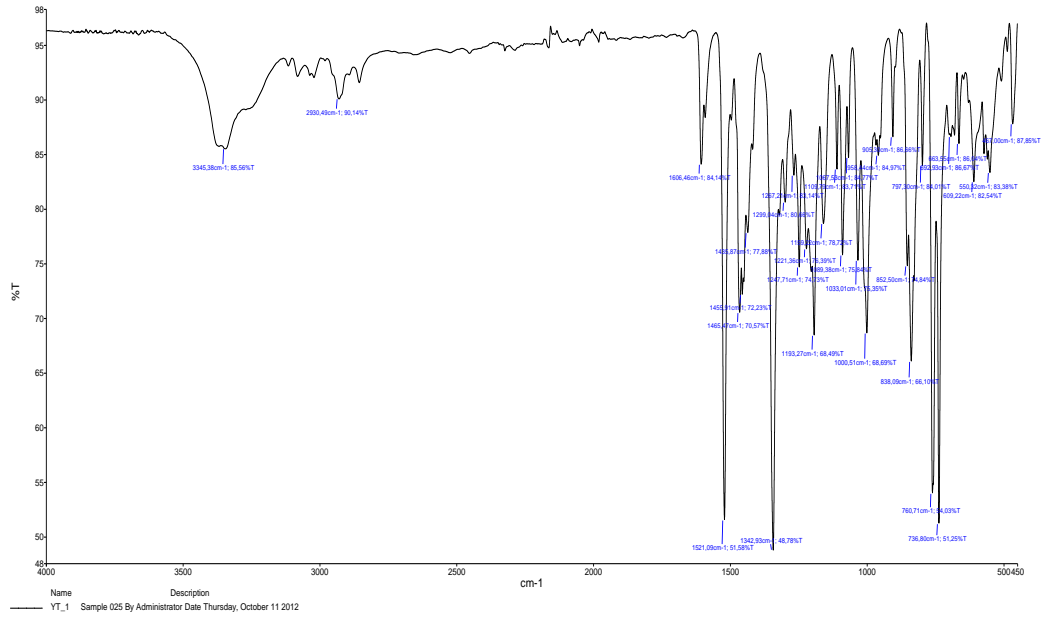
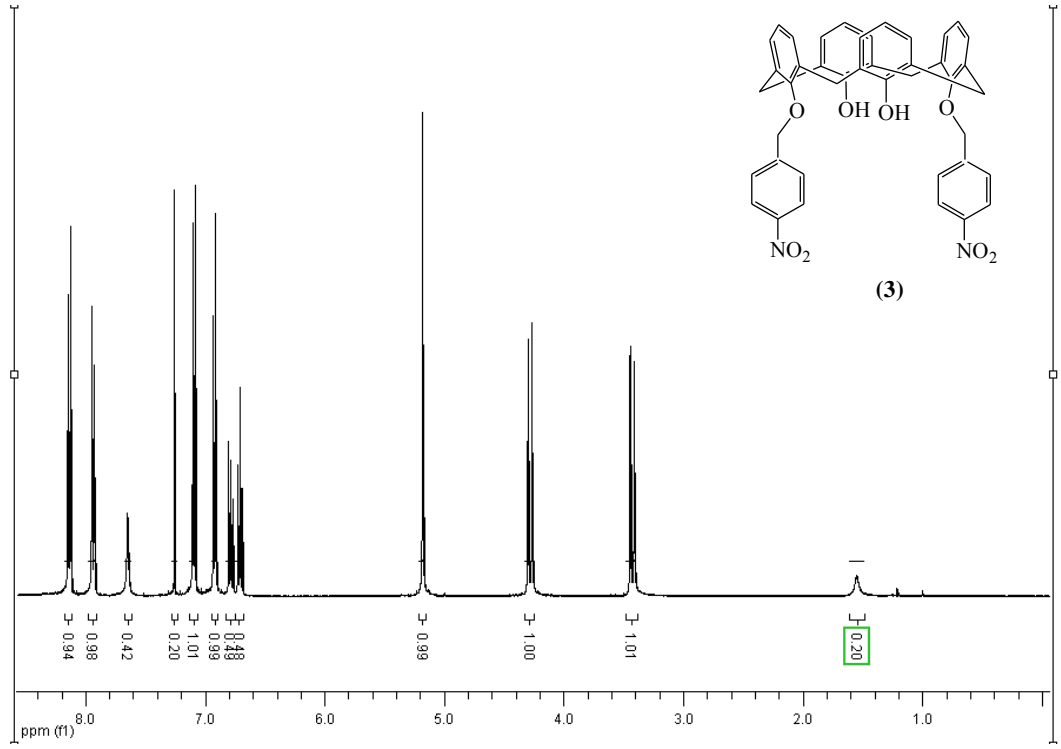
EK A: Spektrumlar



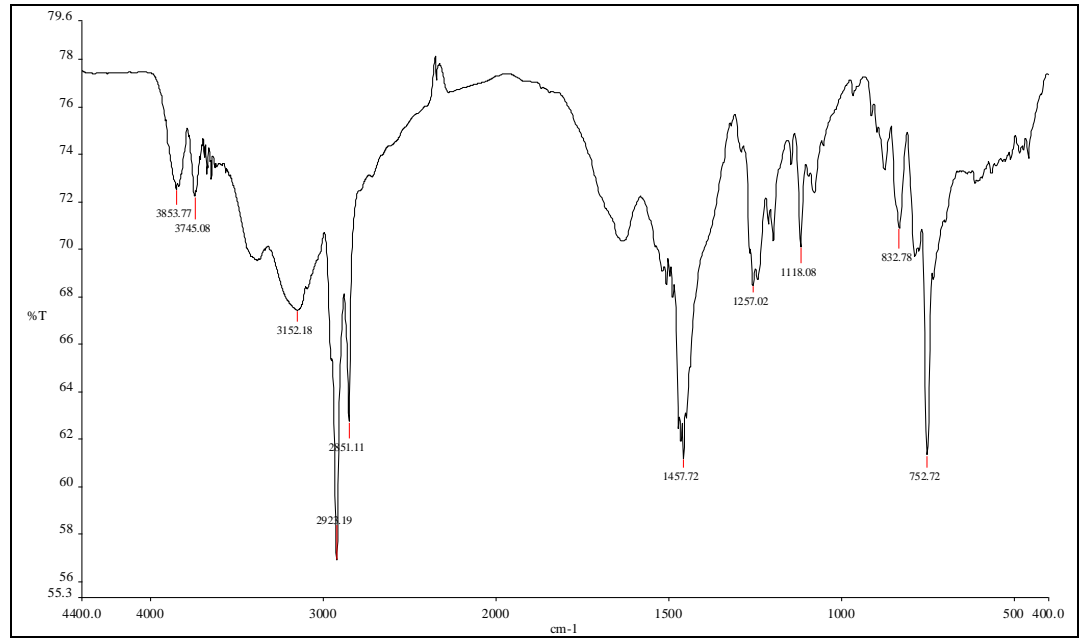
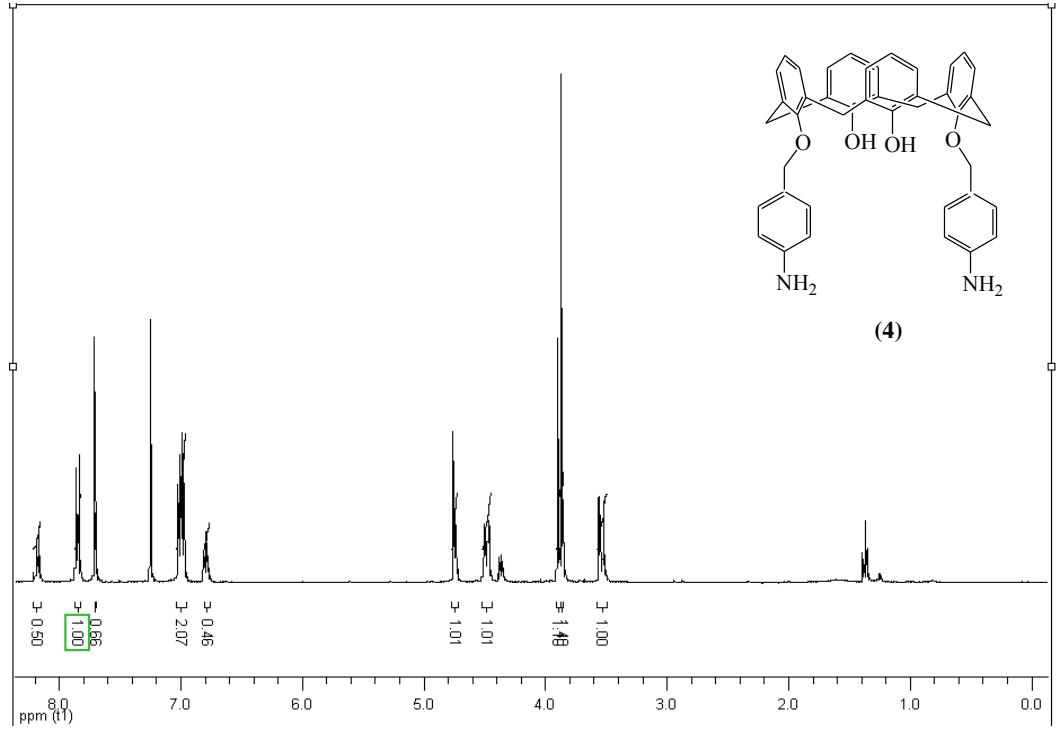
EK A. 1 : *p*-ter-Bütikaliks[4]arenin ¹H-NMR ve IR Spektrumları



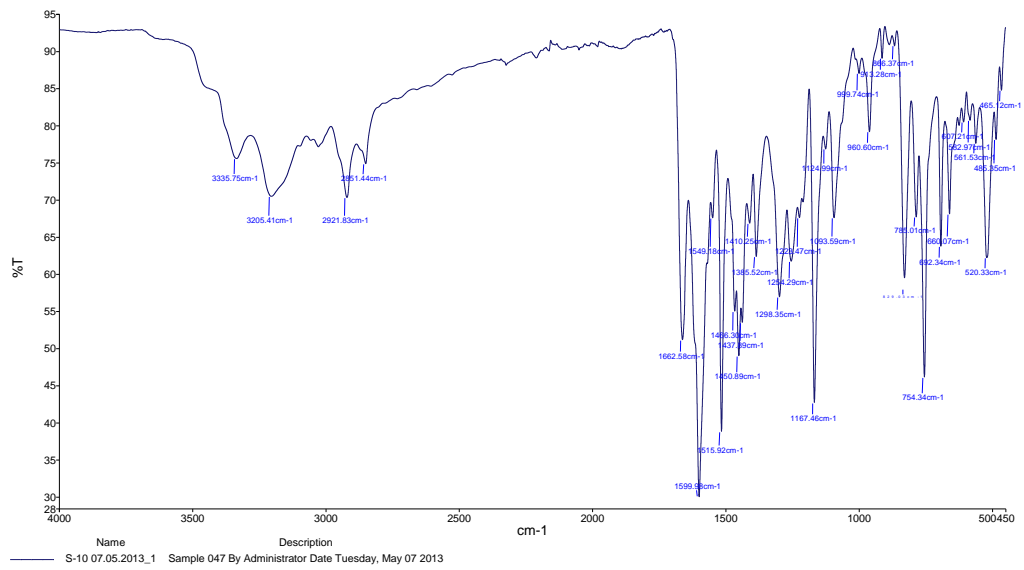
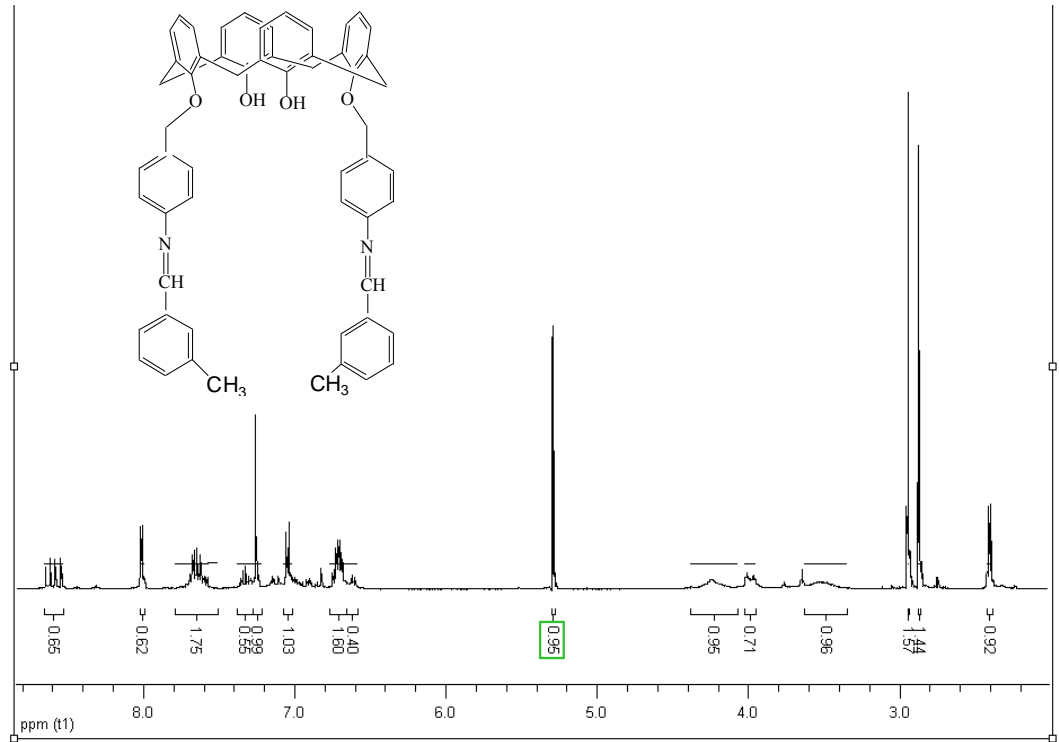
EK A. 2 : Kaliks[4]arenin ¹H-NMR ve IR Spektrumları



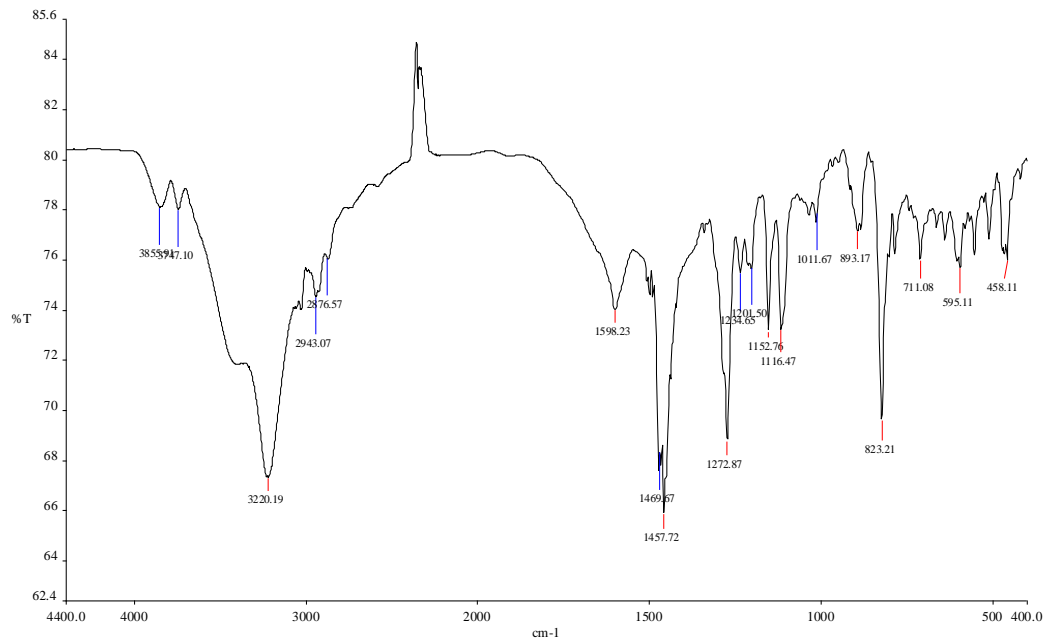
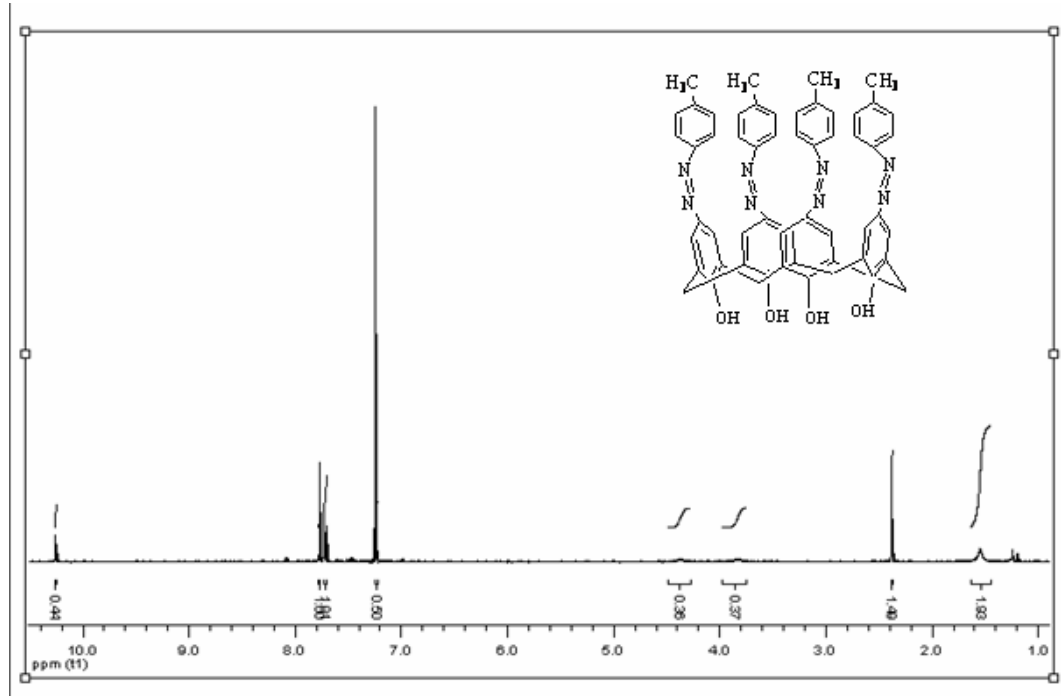
EK A. 3 : 25,27-di(4-nitrobenziloxy)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR Spektrumları



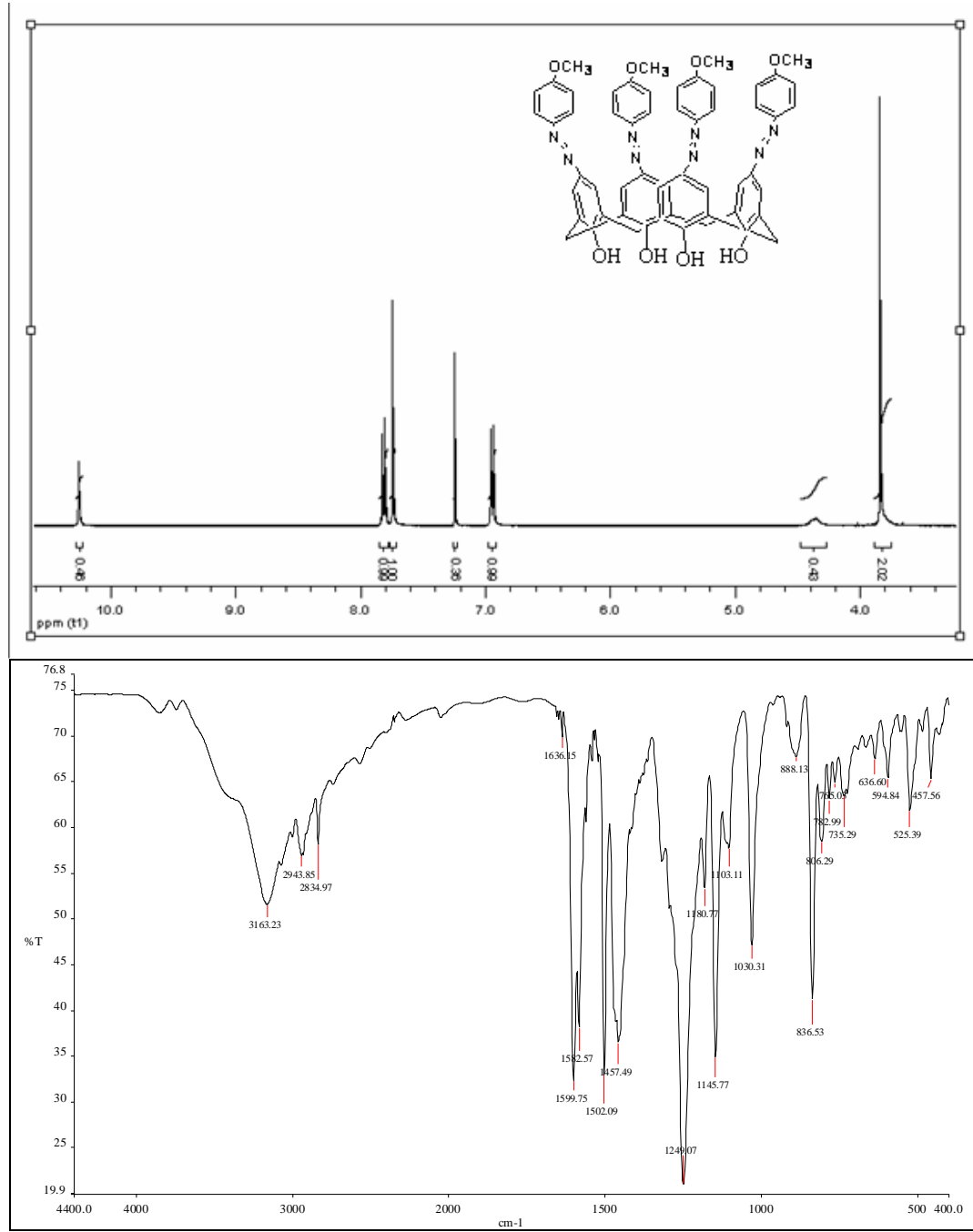
EK A. 4 : 25,27-di(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (1) ¹H-NMR ve IR Spektrumları



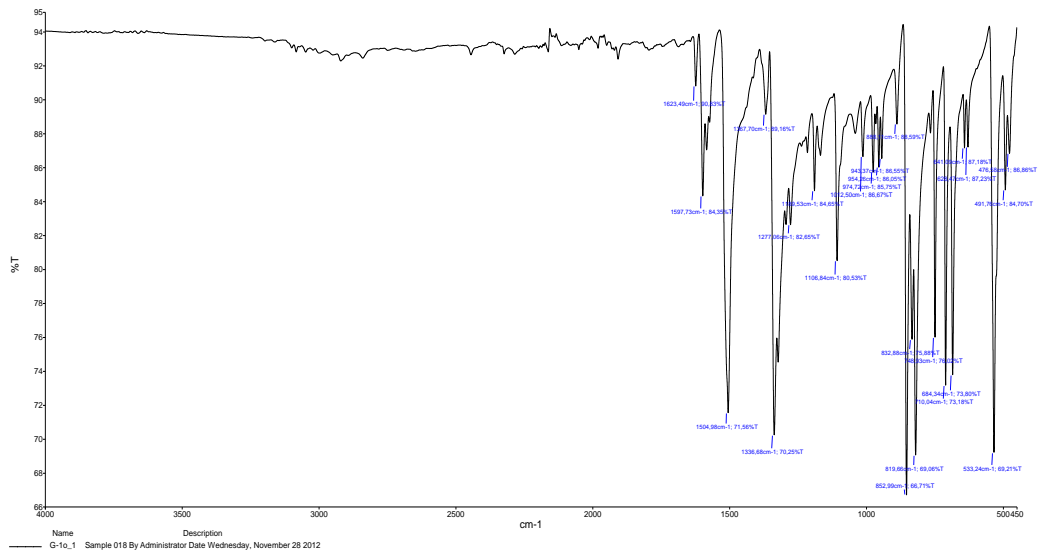
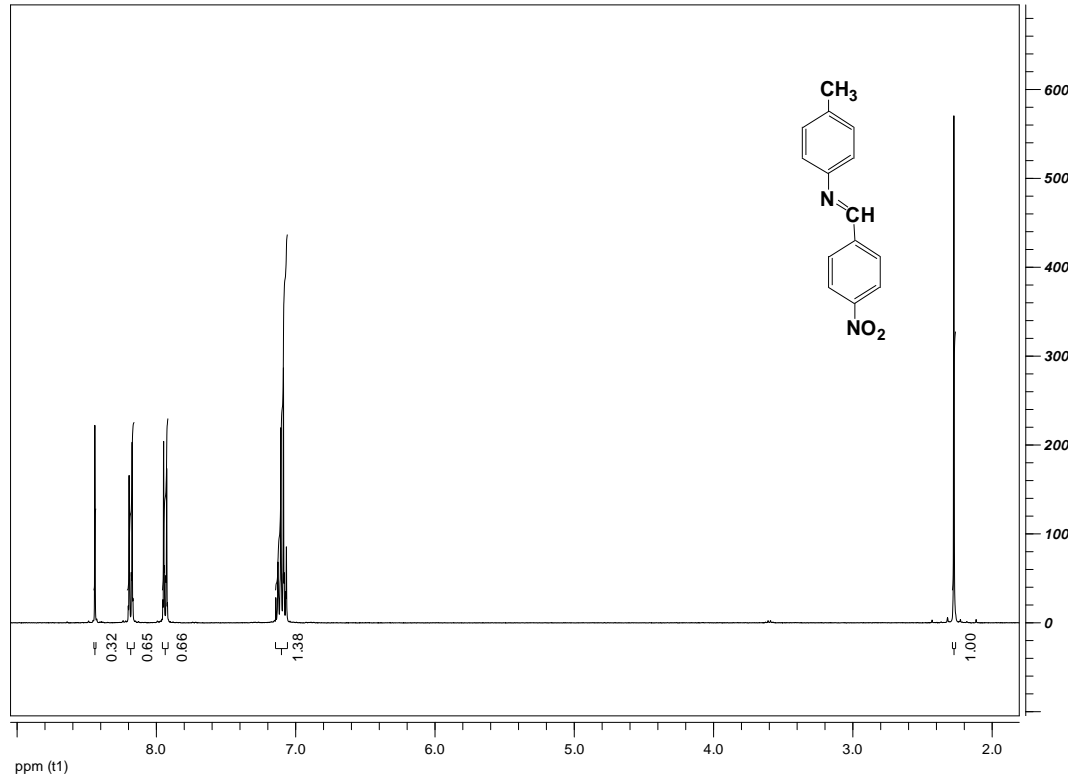
EK A. 6 : 25,27-di[4'-N-(3"-metilbenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (1b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları



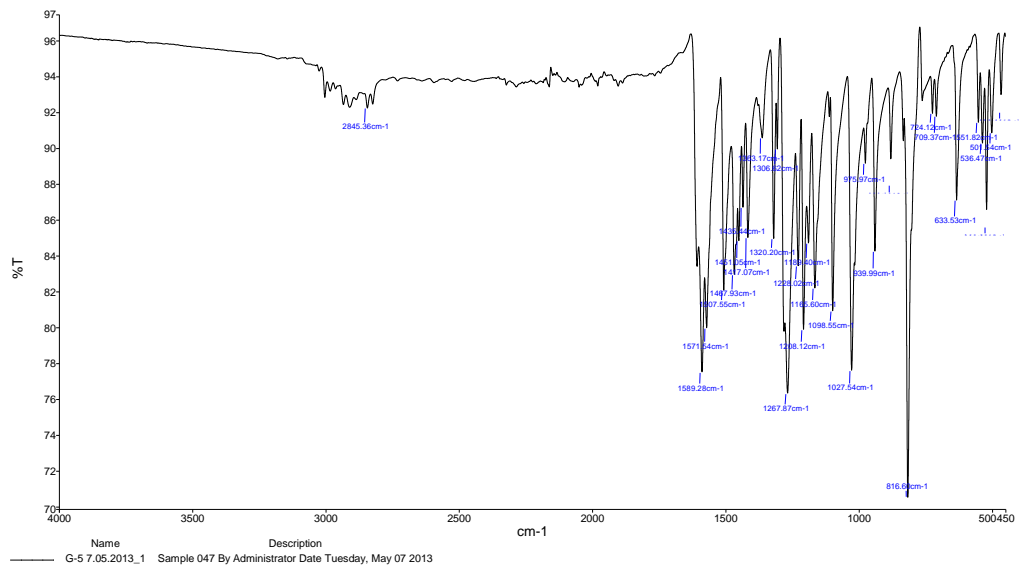
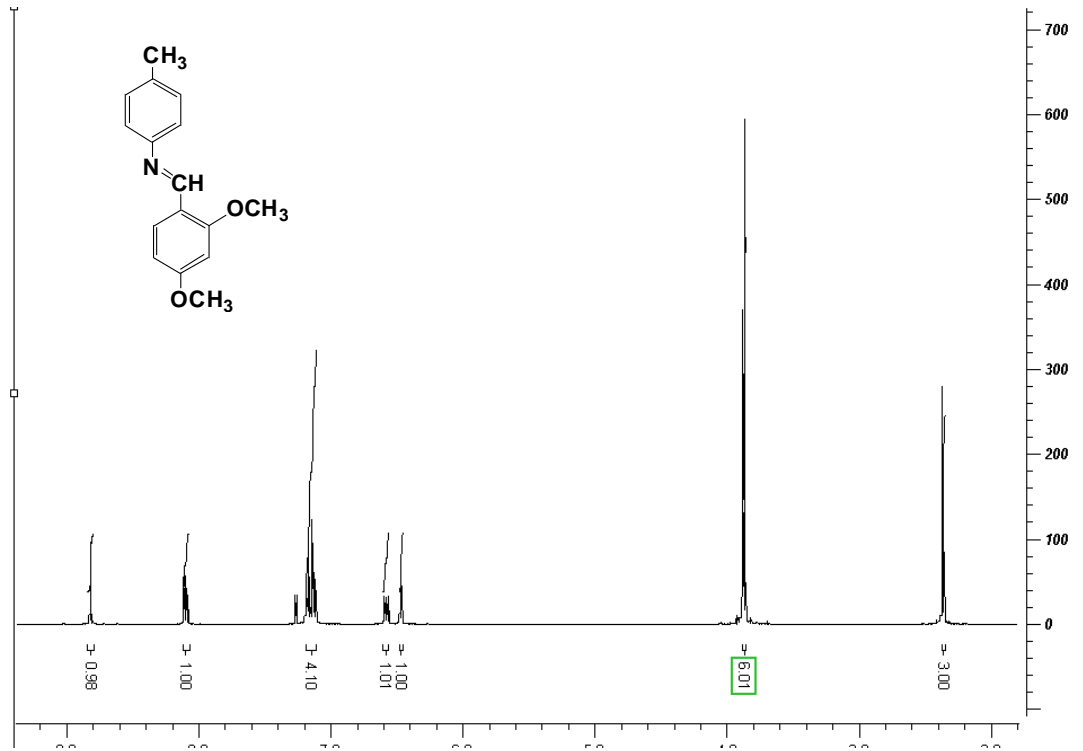
EK A. 7 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metilfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (2a) $^1\text{H-NMR}$ ve IR Spektrumları



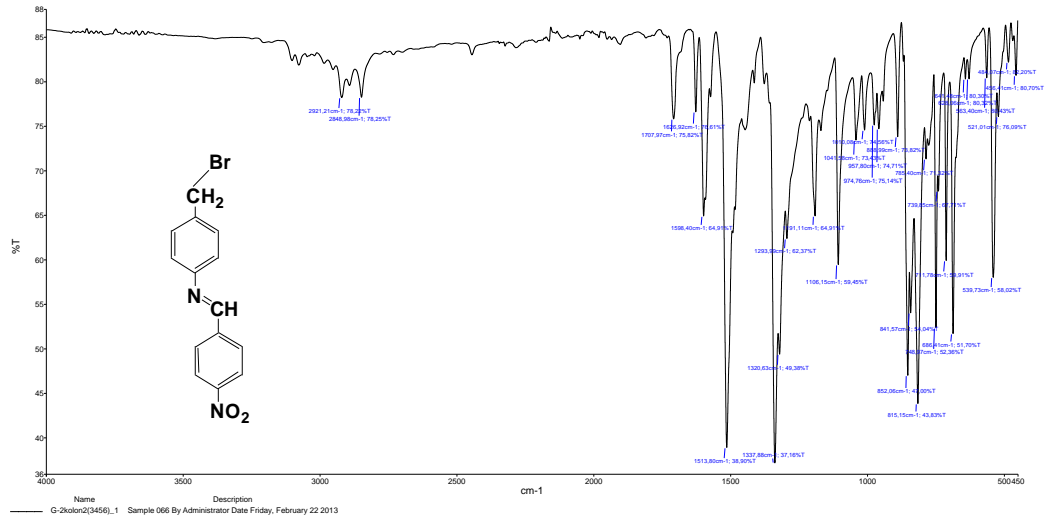
EK A. 8 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metoksifenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (2b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları



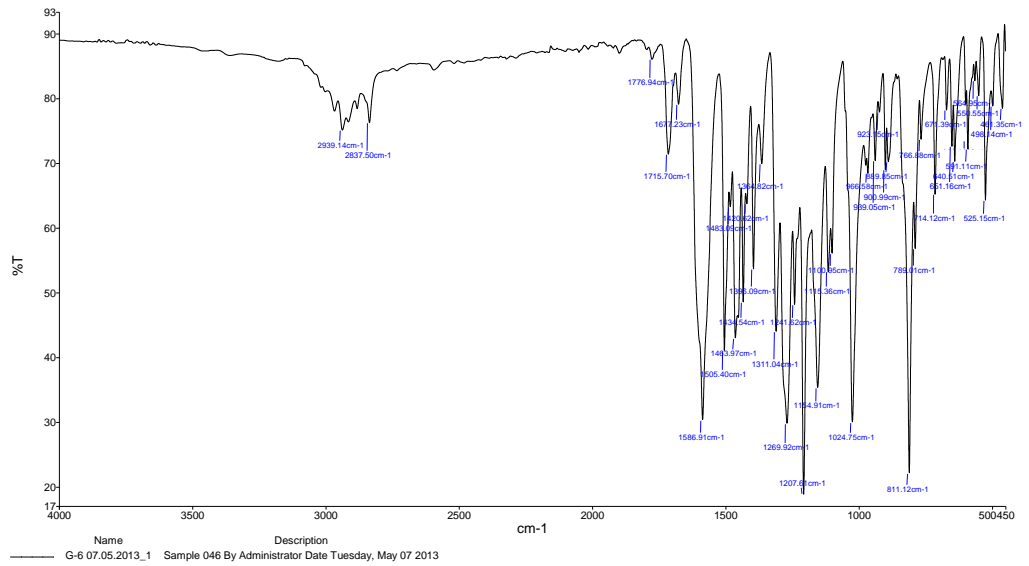
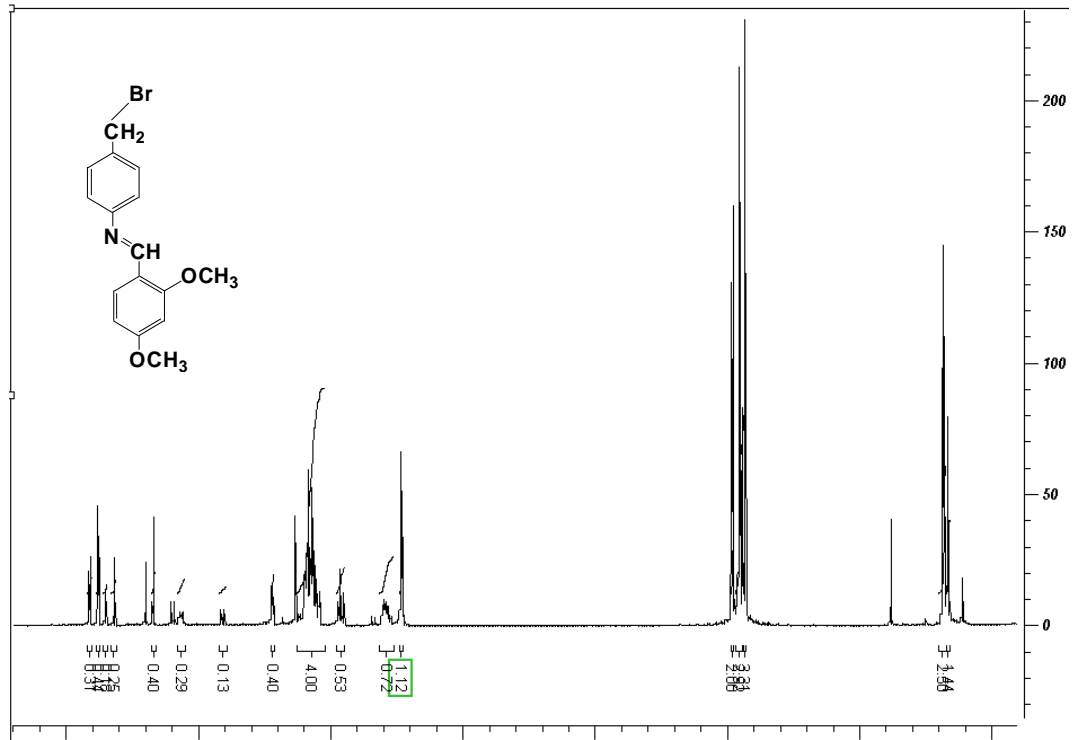
EK A. 9 : *N*-(4-nitrobenzyliden)-*p*-metilanilin (3a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları



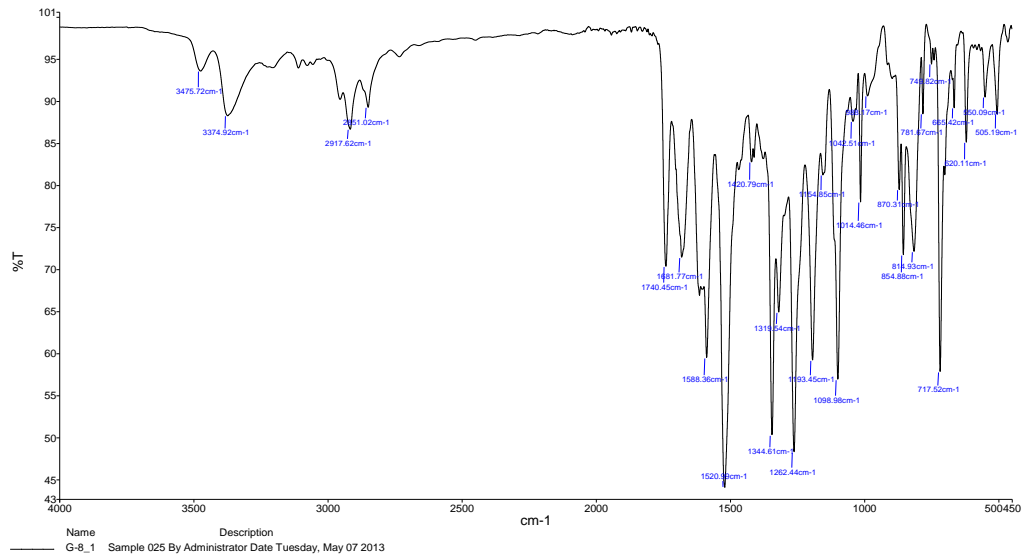
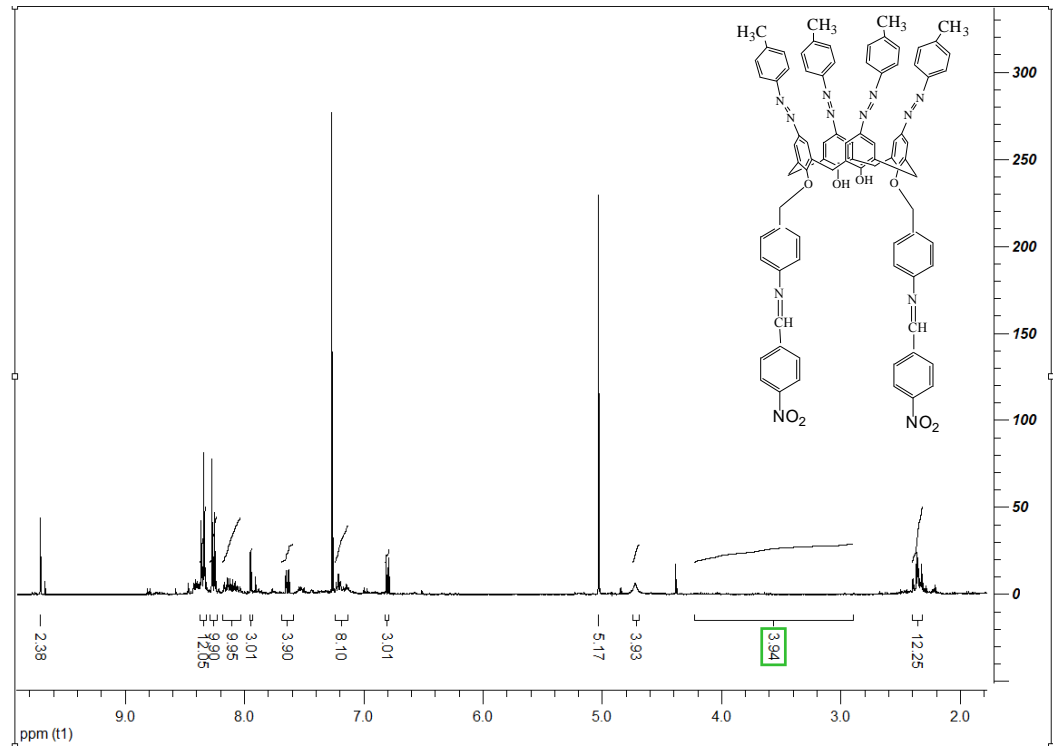
EK A. 10 : *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilanilin (3b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları



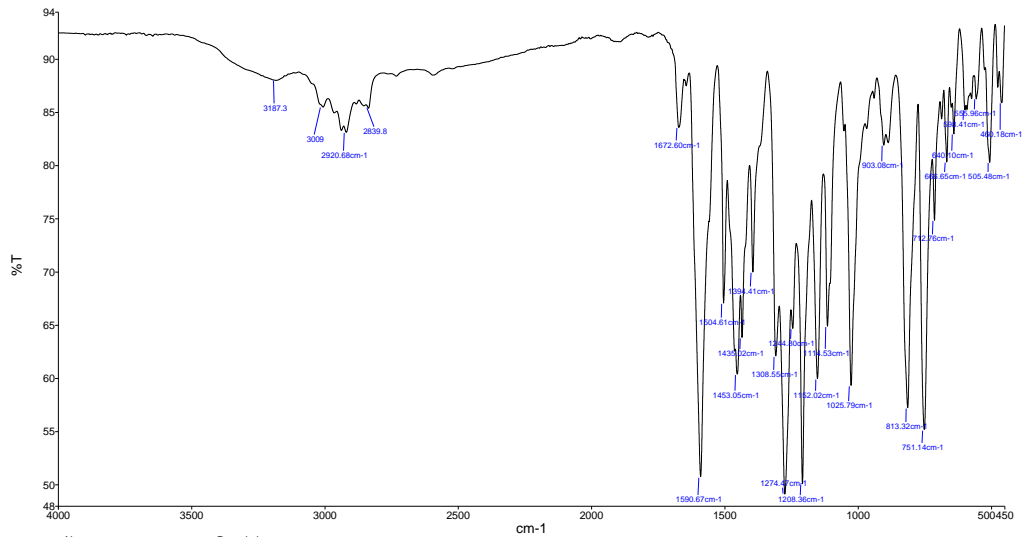
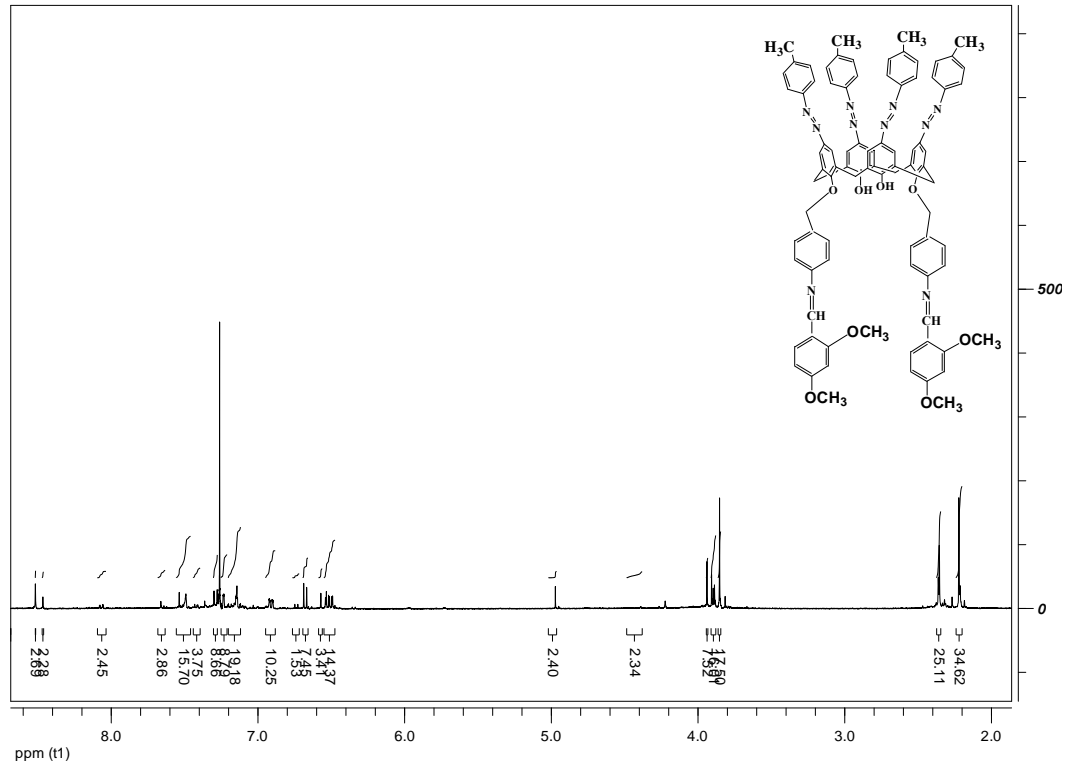
EK A. 11 : *N*-(4-nitrobenzyliden)-*p*-metilenbromanilin (4a) ¹H-NMR ve IR Spektrumları



EK A. 12 : *N*-(2,4-dimetoksibenziliden)-*p*-metilbromanilin (4b) ¹H-NMR ve IR Spektrumları

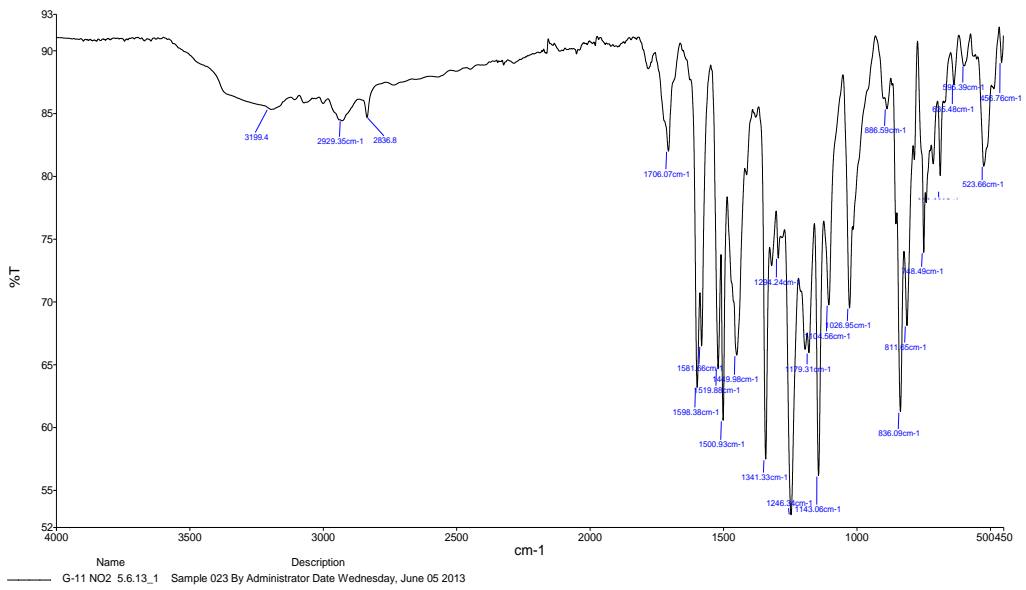
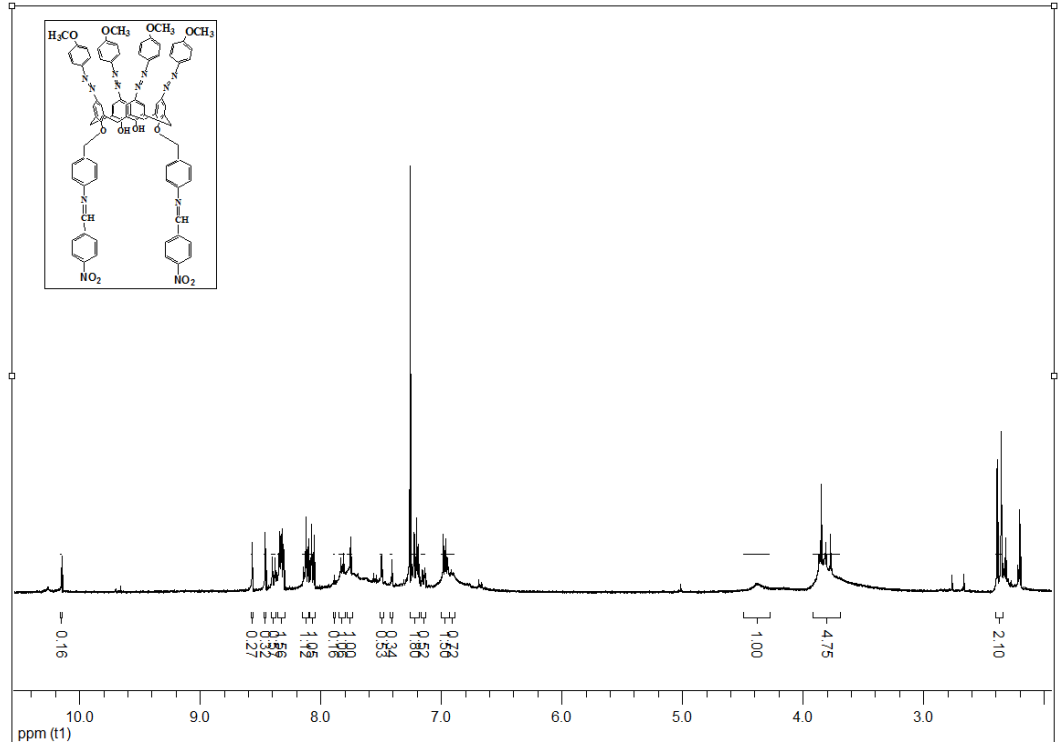


EK A. 13 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(4''-nitrobenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5a) $^1\text{H-NMR}$ ve IR Spektrumları



Name: G-7_1
Description: Sample 024 By Administrator Date Tuesday, May 07 2013

EK A. 14 : 5,11,17,23-*tetra*(4-metilfenilazo)-25,27-di[4'-*N*-(2'',4'' dimetoksibenziliden)-*p*-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5b)
¹H-NMR ve IR Spektrumları



EK A. 15 : 5,11,17,23-tetra(4-metoksifenilazo)-25,27-di[4'-N-(4''-nitrobenziliden)-p-metilenoksianilin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5c) ¹H-NMR ve IR Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Yeliz KOÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli 24.01.1987

Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü Kınıklı DENİZLİ

Lisans: Pamukkale Üniversitesi

MAKALELER

1. Usta, K., Usta, A., **Koç, Y.** and Deligöz, H., “Comparative study of influences of gamma rays on parent calix[4]arene and its 25,27-di(4-nitrobenzil)-26,28-dihydroxycalix[4]arene: EPR study”, submitted **2013**

ULUSAL BİLDİRİLER

1. **Koç, Y.**, Elçin, S., Karakuş, Ö.Ö. ve Deligöz, H., “Üçlü Monoazokaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, OP-046, Zonguldak, **2010**
2. **Koç, Y.**, Karakuş, Ö.Ö. ve Deligöz, H., “Potansiyel İyonofor Olan Yeni Schiff Bazı Azokaliks[4]arenlerin Sentezi ve Özellikleri”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, **2012**
3. Karakuş, Ö.Ö., Elçin, S., **Koç, Y.**, Tin, S., ve Deligöz, H., “Kaliks[4]aren Türevlerinin ATR-IR ve FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması”, 13. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Burdur, **2013**
4. Elçin, S., **Koç, Y.**, Öner, Z., Mandacı, S., Kılıç, M. ve Deligöz, H., “Yeni Sentezlenen Azokaliks[4]aren Türevlerinin UV Spektroskopisi ile Metal Tayini”, 13. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Burdur, **2013**

ULUSLARARASI BİLDİRİLER

1. **Koç, Y.**, Karakuş, Ö.Ö. ve Deligöz, H., “The Synthesis and Characterization of Novel Ionophoretic Azocalix[4]arenes”, 44 th World Chemistry Congress, İstanbul, **2013**

