

**Metal Sensör Özellikli Azokaliks[4]arenlerin Sentezi ve
Karakterizasyonu**

Proje No: 112T028

Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ

MAYIS 2013
DENİZLİ

ÖNSÖZ

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ tarafından gerçekleştirilen bir araştırmadır. Bu proje Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ tarafından TÜBİTAK'a sunulmuş ve TÜBİTAK tarafından 112T028 nolu proje ile desteklenmiştir. Türkiye Bilimsel Araştırma Kurumu'na sunmuş olduğu destekten dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca çalışmalarımızda bizlere görüş ve desteklerini esirgemeyen tüm hocalarımıza teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | v |
| TABLolar DİZİNİ | x |
| ÖZET | xi |
| ABSTRACT | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Kaliksarenler | 1 |
| 1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi | 3 |
| 1.3. Kaliks[4]arenin Sentezi | 4 |
| 1.4. Kaliksarenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri | 7 |
| 1.5. Konformasyonlar | 8 |
| 1.5.1. Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları | 8 |
| 1.5.2. Kaliks[6]arenlerin Konformasyonları | 10 |
| 1.5.3. Kaliks[8]arenlerin Konformasyonları | 10 |
| 1.6. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması | 11 |
| 1.6.1. Kaliksarenlerin Fenolik-O' den Fonksiyonlandırılması | 11 |
| 1.6.2. Kaliksarenlerin <i>p</i> - Köşesinden Fonksiyonlandırılması | 12 |
| 1.6.2.1. <i>p</i> -Alkil Kaliksarenlerin Dealkillenmesi | 13 |
| 1.6.2.2. <i>p</i> -Claisen Çevrilmesi | 13 |
| 1.6.2.3. <i>p</i> -Kininmetit Yolu | 14 |
| 1.6.2.4. <i>p</i> -Klormetilleme Yolu | 15 |
| 1.6.2.5. Elektrofilik Yerdeğiştirme | 15 |
| 1.7. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları | 16 |
| 1.7.1. Enzim Taklitçi Kaliksarenler | 16 |
| 1.7.2. Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler | 17 |
| 1.7.3. Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler | 19 |
| 1.7.4. Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler | 20 |
| 1.7.5. Kromatografik Faz Olarak Kullanılan Kaliksarenler | 21 |
| 1.8. Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları | 22 |
| 1.9. Azokaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması | 25 |
| 2. DENEYSEL BÖLÜM | 29 |

| | |
|--|----|
| 2.1. Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar | 29 |
| 2.1.1. Materyal ve Cihazlar | 29 |
| 2.1.2. Enstrümental Teknikler | 29 |
| 2.1.3. Kullanılan Kimyasallar | 29 |
| 2.2. Sentez Çalışmaları | 31 |
| 2.2.1. <i>p-ter</i> -Bütil Kaliks[4]arenin Sentezi | 31 |
| 2.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi | 31 |
| 2.2.3. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Metoksifenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 32 |
| 2.2.4. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Metilfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 33 |
| 2.2.5. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Etilfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 34 |
| 2.2.6. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Klorfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 34 |
| 2.2.7. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Bromfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 35 |
| 2.2.8. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Nitrofenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 35 |
| 2.2.9. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4- metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 36 |
| 2.2.10. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metil fenil)azo]kaliks[4]aren | 37 |
| 2.2.11. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-etil fenil)azo]kaliks[4]aren | 38 |
| 2.2.12. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-kloro fenil)azo]kaliks[4]aren | 39 |
| 2.2.13. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4- bromofenil)azo]kaliks[4]aren | 40 |
| 2.2.14. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4- nitrofenil)azo]kaliks[4]aren | 41 |
| 2.2.15. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4- metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 41 |
| 2.2.16. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metil fenil)azo]kaliks[4]aren | 42 |
| 2.2.17. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-etil fenil)azo]kaliks[4]aren | 43 |
| 2.2.18. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-kloro fenil)azo]kaliks[4]aren | 44 |
| 2.2.19. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-bromo | 45 |

| | |
|---|----|
| fenil)azo]kaliks[4]aren | |
| 2.2.20. 25-(Kloroformilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksi fenil)azo]kaliks[4]aren | 45 |
| 2.2.21. 25-(1-pirenilmetilenamidometoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 46 |
| 2.2.22. Antresen-9-karboksil klorür sentezi | 47 |
| 2.2.23. 2-Brometil antrasenat | 47 |
| 2.2.24. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 48 |
| 2.2.25. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren | 49 |
| 2.2.26. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren | 49 |
| 2.2.27. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren | 50 |
| 2.2.28. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren | 51 |
| 2.2.29. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis [(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren | 52 |
| 2.3. Analitik Çalışmaları | 52 |
| 2.3.1. Çözücü Etkisi (4a-f) | 52 |
| 2.3.2. Metal Ekstraksiyonu (4a-f) | 55 |
| 2.3.3. Çözücü Etkisi (10a-f) | 56 |
| 2.3.4. Metal Ekstraksiyonu (10a-f) | 59 |
| 2.3.5. Termal Analizler (4a-f) | 59 |
| 2.3.6. Termal Analizler (10a-f) | 61 |
| 2.3.7. Florometrik Analizler (10a-f) | 62 |
| 3. SONUÇ ve TARTIŞMA | 63 |
| 4. KAYNAKLAR | 66 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Bakalitin yapısı | 1 |
| Şekil 1.2. Resol ve novalakların kısmi yapısı | 2 |
| Şekil 1.3. Kaliks[4]aren 'in çizgi ve top model yapısı | 2 |
| Şekil 1.4. Çeşitli kaliks[<i>n</i>]arenler | 3 |
| Şekil 1.5. 5,11,17,23- <i>tetra-ter</i> -Bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren | 4 |
| Şekil 1.6. Kaliks[4]arenin genel eldesi | 4 |
| Şekil 1.7. <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren'den, <i>ter</i> -Bütil grubunun uzaklaştırılması | 5 |
| Şekil 1.8. <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi | 7 |
| Şekil 1.9. <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları | 9 |
| Şekil 1.10. Kaliks[<i>n</i>]arenlerin fonksiyonlandırılması | 12 |
| Şekil 1.11. Kaliksarenlerden <i>p-ter</i> -Bütil gruplarının giderilmesi | 13 |
| Şekil 1.12. <i>p</i> -Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması | 14 |
| Şekil 1.13. <i>p</i> -Kinsonmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması | 15 |
| Şekil 1.14. <i>p</i> -Klormetilleme reaksiyonu | 15 |
| Şekil 1.15. Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları | 16 |
| Şekil 1.16. Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi | 17 |
| Şekil 1.17. Kaliksaren enzim taklitçileri | 17 |
| Şekil 1.18. Kaliksarenlerin kompleks oluşturması | 18 |
| Şekil 1.19. <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks | 18 |
| Şekil 1.20. Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler | 19 |
| Şekil 1.21. Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler | 19 |
| Şekil 1.22. <i>p-ter</i> -Bütiliyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi | 20 |
| Şekil 1.23. Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren | 20 |
| Şekil 1.24. Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren | 21 |
| Şekil 1.25. <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4-(CR6BS) | 22 |
| Şekil 1.26. Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler | 22 |
| Şekil 1.27. Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri | 25 |
| Şekil 1.28. Kaliks[4]arenlerin metal kompleksleri | 25 |
| Şekil 1.29. Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan azokaliks[4]arenler | 26 |
| Şekil 1.30. Azokaliks[4]aren-Hg ²⁺ kompleksi | 26 |
| Şekil 1.31. İki piren amit grubu bağlı kaliks[4]triazocrown-5 bileşiği | 27 |

| | |
|---|----|
| Şekil 1.32. Trazol türevli kaliks[4]crown bileşiği | 27 |
| Şekil 1.33. Piren molekülü ile türevlendirilmiş tiyakaliks[4]crown bileşiği | 28 |
| Şekil 1.34. Piren türevli kemosensör azokaliks[4]aren bileşiği | 28 |
| Şekil 2.1. Genel sentez şeması | 30 |
| Şekil 2.2. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren | 31 |
| Şekil 2.3. Kaliks[4]aren sentezi | 32 |
| Şekil2.4. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Metoksifenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 33 |
| Şekil 2.5. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Metilfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 33 |
| Şekil 2.6. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Etilfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 34 |
| Şekil 2.7. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Klorfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 35 |
| Şekil 2.8. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Bromfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 35 |
| Şekil 2.9. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Nitrofenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren | 36 |
| Şekil 2.10. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 37 |
| Şekil 2.11. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren | 38 |
| Şekil 2.12. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren | 39 |
| Şekil 2.13. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren | 40 |
| Şekil 2.14. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren | 41 |
| Şekil 2.15. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren | 41 |
| Şekil 2.16. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 42 |
| Şekil 2.17. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren | 43 |
| Şekil 2.18. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren | 44 |
| Şekil 2.19. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren | 44 |
| Şekil 2.20. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren | 45 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.21. 25-(Kloroformilmetoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23-tetrakis[(4- metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 46 |
| Şekil 2.22. 25-(1-pirenilmetilenamidometoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 47 |
| Şekil 2.23. Antrasen-9-karboksil klorür | 47 |
| Şekil 2.24. 2-Brometil antrasenat | 48 |
| Şekil 2.25. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren | 49 |
| Şekil 2.26. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren | 49 |
| Şekil 2.27. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren | 50 |
| Şekil 2.28. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren | 51 |
| Şekil 2.29. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren | 51 |
| Şekil 2.30. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28- <i>trishidroksi</i> -5,11,17,23- tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren | 52 |
| Şekil 2.31. Azokaliks[4]aren (4a-f) nin absorpsiyon spektrumları | 53 |
| Şekil 2.32. Bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları (4a-f) | 55 |
| Şekil 2.33. Azokalik[4]aren türevlerinin (4a-f) metal ekstraksiyon sonuçları | 56 |
| Şekil 2.34. Azokaliks[4]aren (10a-f) nin absorpsiyon spektrumları | 57 |
| Şekil 2.35. Bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları (10a-f) | 58 |
| Şekil 2.36. Azokalik[4]aren türevlerinin (10a-f) metal ekstraksiyon sonuçları | 59 |
| Şekil 2.37. Azokalik[4]aren türevlerinin (4a-f) termal eğrileri | 60 |
| Şekil 2.38. Azokalik[4]aren türevlerinin (10a-f) termal eğrileri | 61 |
| Şekil 2.39. Azokalik[4]aren türevlerinin (10a-f) metal perkloratlar ile floresan özellikleri | 62 |
| Şekil 2.40. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 71 |
| Şekil 2.41. Kaliks[4]arenin ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 72 |
| Şekil 2.42. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Metoksifenilazo)-25,26,27,28- <i>tetrahidroksi</i> kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 73 |
| Şekil 2.43. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Metilfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetrahidroksikaliks</i> [4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 74 |
| Şekil 2.44. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Etilfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetrahidroksikaliks</i> [4]aren | 75 |

| | |
|--|----|
| ¹ H-NMR ve IR spektrumları | |
| Şekil 2.45. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Korfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 76 |
| Şekil 2.46. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Bromfenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 77 |
| Şekil 2.47. 5,11,17,23- <i>tetra</i> (4-Nitrofenilazo)-25,26,27,28- <i>tetra</i> hidroksikaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 78 |
| Şekil 2.48. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 79 |
| Şekil 2.49. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 80 |
| Şekil 2.50. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 81 |
| Şekil 2.51. 25-(Eoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 82 |
| Şekil 2.52. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 83 |
| Şekil 2.53. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 84 |
| Şekil 2.54. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 85 |
| Şekil 2.55. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 86 |
| Şekil 2.56. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 87 |
| Şekil 2.57. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 88 |
| Şekil 2.58. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 89 |
| Şekil 2.59. 25-(Kloroformilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren IR spektrumu | 90 |
| Şekil 2.60. 25-(1-pirenilmetilenamidometoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR spektrumu | 90 |
| Şekil 2.61. Antrasen-9-karboksilik asit ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 91 |
| Şekil 2.62. 2-Brometil antrasenat ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 92 |
| Şekil 2.63. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23- | 93 |

| | |
|---|----|
| tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | |
| Şekil 2.64. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 94 |
| Şekil 2.65. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 95 |
| Şekil 2.66. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 96 |
| Şekil 2.67. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bormofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 97 |
| Şekil 2.68. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren ¹ H-NMR ve IR spektrumları | 98 |

TABLolar DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 1.1. Alkali metal hidroksitlerin kaliksaren verimi üzerine etkisi | 6 |
| Tablo 1.2. Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi | 6 |
| Tablo 1.3. Kaliks[4]arenin konformasyonlarının ¹ H-NMR spektrumları | 8 |
| Tablo 2.1. Bileşiklerin (4a-f) farklı çözücüler içinde absorpsiyon değerleri (nm) | 54 |
| Tablo 2.2. Azokaliks[4]aren türevlerinin metal ekstraksiyonu | 56 |
| Tablo 2.3. Bileşiklerin (10a-f) farklı çözücüler içinde absorpsiyon değerleri (nm) | 57 |
| Tablo 2.4. Bileşiklerin (10a-f) metal ekstraksiyonu | 59 |
| Tablo 2.5. Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri (4a-f) | 60 |
| Tablo 2.6. Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri (10a-f) | 61 |
| Tablo 2.7. Azokaliks[4]aren türevlerinin (10a-f) emisyon dalga boyları (nm) | 63 |

ÖZET

Supramoleküler kimyada oldukça iyi bilinen kaliksarenler, katyon, anyon ve organik moleküller için uygun birer reseptör olarak sentezlenebilen ve çok fazla türevi hazırlanabilen bir bileşik sınıfıdır. Bu bileşikler büyük ölçeklerde kolaylıkla sentezlenebilir ve türevlendirilip tekrar yeni şekil verilmeleri neredeyse sınırsızdır. Bu çalışma üç kısımdan oluşmaktadır

Bu çalışmanın birinci aşamasında *tetraazokaliks[4]arenler* ve onların *tetraester* türevleri sentezlendi ve değişik metodlarla yapıları aydınlatıldı. Sentezlenen azokaliks[4]arenlerin ester türevlerinden asit türevleri ile açıl klorür türevleri sentezlendi. Daha sonra piren grubu bu yapılara bağlanmaya çalışıldı, fakat sentezler gerçekleştirilemeyince ikinci aşamaya geçildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen *tetraazokaliks[4]arenler* uygun modifikasyona getirilen antrasen bileşiği ile reaksiyona sokulup yeni türevler sentezlendi

Çalışmanın üçüncü basamağında sentezlenen bileşiklerin; çeşitli metallere olan ilgileri, farklı çözücü ve / veya asidik-bazik ortamlardaki davranışları, termal kararlılıkları ve floresan özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaliks[4]aren, metal ekstraksiyonu, çözücü etkisi, DTA, floresan özellikler

ABSTRACT

The calix[n]arenes, a well-known class of supramolecular chemistry, are designed and synthesized as artificial receptors for cations, anions and neutral organic molecules. Their various number of derivatives can be prepared easily. These compounds can easily be synthesized in large scales. They can also be reshaped after derivatization. This study consists of three stages:

In the first stages of this study, tetraazocalix[4]arenes and their tetraester derivatives have been synthesized and characterized by various methods. Among the ester derivatives of synthesized azocalix[4]arenes, acid and acyl chloride derivatives have been synthesized. After failing in various attempts to attach a pyrene group to these derivatives, we passed to the second stage of the study.

In the second stage of this study, novel derivatives have been synthesized by reacting tetraazocalix[4]arene compounds with anthracene which has been brought to suitable modification.

Çalışmanın üçüncü basamağında sentezlenen bileşiklerin; çeşitli metallere olan ilgileri, farklı çözücü ve / veya asidik-bazik ortamlardaki davranışları, termal kararlılıkları ve florasan özellikleri incelenmiştir

The interest of synthesized compounds to various metals, behavior of synthesized compounds in various solvents and or acidic-basic media behavior, thermal stability and fluorescent properties of these synthesized compounds were investigated thoroughly in the third stage of this study.

Key Words: Calix[4]aren, metal extraction, solvent effect, DTA, fluorescent properties

1. GİRİŞ

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 geliştirilmiştir. 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. Kaliksarenler

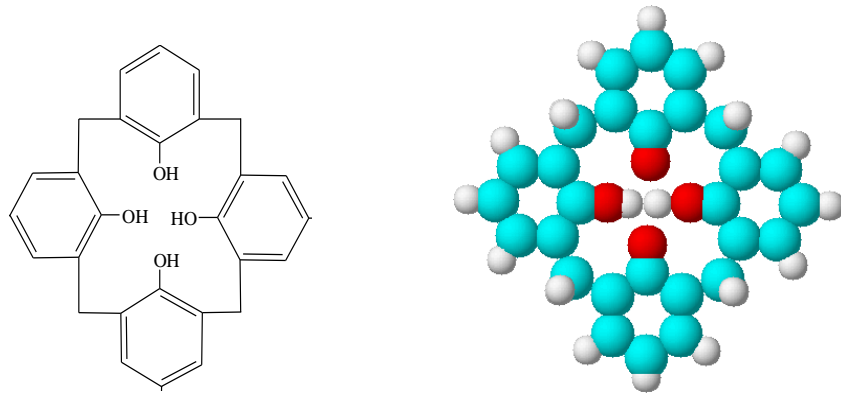
Kaliksarenlerin kökeni 1905 'te Nobel ödülü alan Wilhelm Adolph von Baeyer 'in çalışmasına kadar dayanmaktadır (GUTSCHE, 1989). 1872 yıllarında Baeyer, kuvvetli asidik ortamda fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyonları incelemiş ve oluşan ürünü o zamanlar katı reçinemsî bir madde olarak tanımlamıştır. 1907 yılında Leo Hendrick Baekeland, fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilen bileşiği "**bakalit**" olarak adlandırmış ve yapısını fenolün *orto* ve *para* köşelerinden çarpaz bağlı olduğunu ifade etmiştir (GUTSCHE, 1998).

Şekil 1.1. Bakalitin yapısı

Alois Zinke ve Erich Ziegler, zincir uzamasını sınırlayarak çarpaz bağlı polimer yerine lineer yapıda ürün elde edebilmek için, fenol olarak *para*-süstitüe fenolü seçerek rezoller ve novalaklar elde etmişlerdir. Bunun üzerine bir çok çalışma yapmışlardır.

Şekil 1.2. Resol ve novalakların kısmi yapısı

1944 yılında Zinke sübstitüe fenollerin kondenzasyon ürünlerinin siklik tetramer yapıda olduğunu ifade etmiştir (ZINKE, 1944).

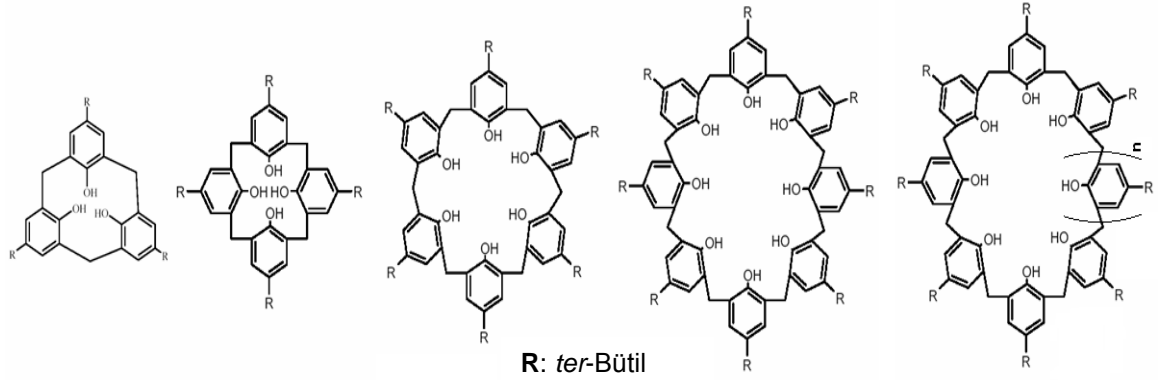


Şekil 1.3. Kaliks[4]aren 'in çizgi ve top model yapısı

Cornforth, Zinke 'in çalışmasına benzer bir çalışma yaparak, *p-ter*-bütil fenol ile sulu formaldehitin reaksiyonu sonucunda, biri yüksek diğeri ise düşük sıcaklıkta eriyen ve kimyasal formülleri $(C_{11}H_{14}O)_n$ olan iki ayrı katı ürün elde etmiştir (CORNFORTH, 1955). Erime noktalarındaki farklılıklardan, Cornforth kaliks[4]aren 'in muhtemel iki konformasyonda bulunabileceğini açıklamasına rağmen, bunların yapısı Andretti, Ungaro ve Pochini 'nin x-ışını kristalografik ölçümlerine kadar aydınlatılamamıştır.

Bugün pek çok kişi tarafından kaliksaren kimyasının babası olarak kabul edilen Gutsche, özellikle 4, 6 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliks[*n*]arenler için uygun “*tek basamak*” sentez yöntemi 1980 'lerde geliştirmiştir. Bu yöntem, bu eşsiz moleküllerin konakçı-konuk kimyasında daha fazla kullanılmasına imkan tanımaktadır. Daha sonra Gutsche ve ark. *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondenzasyonu sonucunda siklik tetramer, hekzamer ve oktameri ayrı ayrı saf olarak, yüksek verimle elde etmeyi başarmışlardır (GUTSCHE, 1990a). Siklik pentamer ve heptameri de saf olarak fakat oldukça düşük verimlerle elde edebilmişlerdir (STEWART, 1993).

Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliksarenler sentezlenebilmektedir (MCMAHON, 2002).

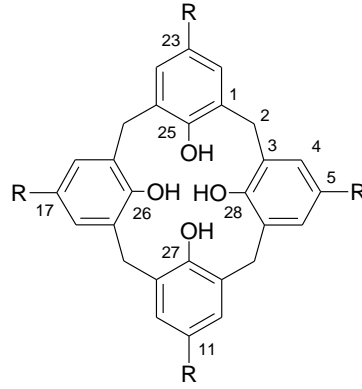


Şekil 1.4. Çeşitli kaliks[n]arenler

1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliks[4]aren, fenolik halkaların metilen köprüleri ile birbirine bağlanmasıyla oluşan siklik tetramer kupa şeklinde bir yapıdır. Bu bileşik, değişik araştırmacılar tarafından farklı isimlendirilmiştir. Kimyasal Abstraklar siklik tetramerin basit halka yapısını pentasiklo [19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]oktakosa-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodekaen-25,26,27,28-tetraol-5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil) şeklinde isimlendirilmiştir. Gutsche bu bileşikleri daha kolay bir yoldan 5,11,17,23-*tetra*(*ter*-bütil)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren şeklinde isimlendirerek IUPAC 'a kabul ettirmiştir (GUTSCHE, 1989) .

Kaliks[n]aren terimi, Yunanca taç anlamına gelen “*Chalice*” ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden “*aren*” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Kaliks ve aren kelimelerinin arasındaki köşeli parantez içine yazılan “*n*” ifadesi ise fenolik birimlerin sayısını, yani makrosiklinin büyüklüğünü gösterir. Onun için bu türden bileşiklerin isimlendirilmesinde son yıllarda, ya aromatik halka üzerindeki sübstitüentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi kullanılır, ya da fenolün sübstitüe kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır.

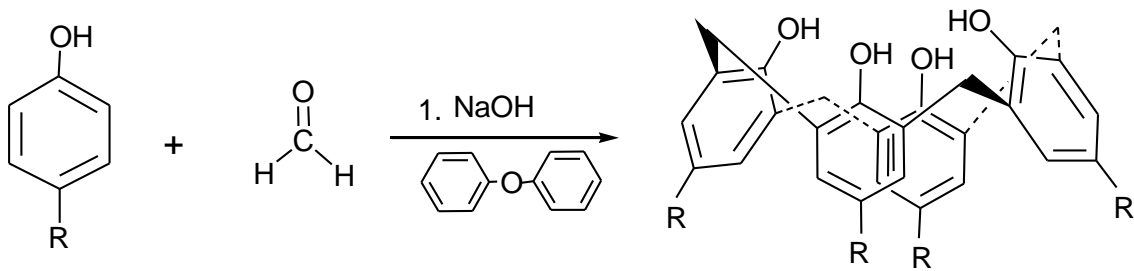


Şekil 1.5. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

Kaliks[*n*]arenler 4,5,6,7,8,... gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve sübstitüe gruplardan meydana gelebilirler. Farklı sübstitüe fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün sübstitüe kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır.

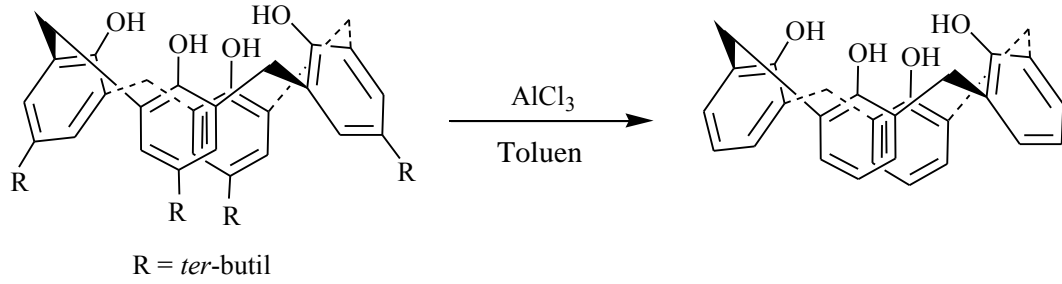
1.3. Kaliks[4]arenin Sentezi

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *para* köşesinde değişik fonksiyonel grup bulunduran fenoller kullanmıştır. 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirildiğinde bu fenollerden sadece *p-ter*-bütil fenolden saf ürünler izole edilebileceğini, bunun dışında fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürünler oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer avantajlı yanı da *ter*-bütil grubunun kolaylıkla dealkilleme reaksiyonu ile kaliksarenden uzaklaştırılabilmesidir (GUTSCHE, 1990a; GUTSCHE, 1986b).



R = *ter*-bütil

Şekil 1.6. Kaliks[4]arenin genel eldesi



Şekil 1.7. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenden, *ter*-bütül grubunun uzaklaştırılması

Gutsche kaliksarenlerin halka sayısının kullanılan metal hidroksitin fenole oranı ile değiştiğini bulmuştur (GUTSCHE, 1989; GUTSCHE, 1986b). Eğer *p-ter*-bütülfenol, formaldehit ve NaOH karışımı 1,00:1,50:0,05 eşdeğer oranında alınıp, ksilen içerisinde geri soğutucu altında 4 saat etkileştirilirse başlangıç maddesinin %90 'ının siklik oktamere dönüştüğü görülmüştür. Bu ham ürünün tekrar kristallendirilmesi ile %45-50 'nin üzerinde oldukça saf *p-ter*-bütikaliks[8]aren elde edilmiştir (GUTSCHE, 1990c).

Kullanılan baz miktarı artırılır, yani fenol:formaldehit:baz oranı 1,0:2,0:0,5 yapılacak olursa, yine aynı çözücü ve benzer şartlarda başlangıç maddesinin %85 oranında siklik heksamere dönüştüğü görülmüştür. Bu ham ürünün tekrar kristallendirilmesi ile %60 'ın üzerinde oldukça saf *p-ter*-bütikaliks[6]aren elde edilmiştir (GUTSCHE, 1990b).

p-ter-Bütikaliks[4]aren ise 2 basamaklı bir reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Bunun için *p-ter*-bütülfenol, formaldehit ve NaOH karışımı önce 45 dakika 50-55 °C 'de ısıtılır, sonra karışım 110-120 °C 'de 2 saat ısıtılırsa, sarı renkli bir ürün meydana gelir. Daha sonra difenil eter ile karıştırılarak azot atmosferinde 250-256 °C 'de 2 saat ısıtılarak %62 verimle *p-ter*-bütikaliks[4]aren elde edilir (GUTSCHE, 1986; GUTSCHE, 1990a).

Bu reaksiyonların oluşumu için değişik reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Bir siklik heksamere olan *p-ter*-bütikaliks[6]arenin RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "**template etki**" 'nin bir sonucudur. Bu kaliks[*n*]arenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8 Å, siklik heksamerde 2,0-2,9 Å, ve siklik oktamerde ise 4,5 Å kadardır. Bu değerler ile Tablo 1.1 'de verilen alkali metal

katyonlarının iyon çapları karşılaştırıldığında siklik hekzamerin boşluğuna KOH, RbOH 'in çok rahat yerleşeceği beklenebilir (GUTSCHE, 1981).

Tablo 1.1. Alkali metal hidroksitlerin kaliksaren verimi üzerine etkisi

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

Kaliks[4]arenin eldesi için bazın optimum miktarının kullanılması gerekmektedir. Şayet baz konsantrasyonunun 0,03 ile 0,04 arasında eşdeğer miktarda kullanılmasıyla ürün miktarının maksimum olduğu görülür. Bazın miktarı bu konsantrasyonlarının dışında kalan her iki bölgede ise, ürün miktarında bir düşme gözlenir. Ürünün maksimum olduğu bu noktadaki bazın eşdeğer miktarından biraz daha fazla baz ilavesi, siklik tetramerin miktarını düşürür. Hatta en sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Şayet baz ilavesine devam edilecek olursa ürünün artık siklik tetramer değil, siklik hekzamer olmaya başladığı Şekil 1.8 'de görülür (GUTSCHE, 1981) .

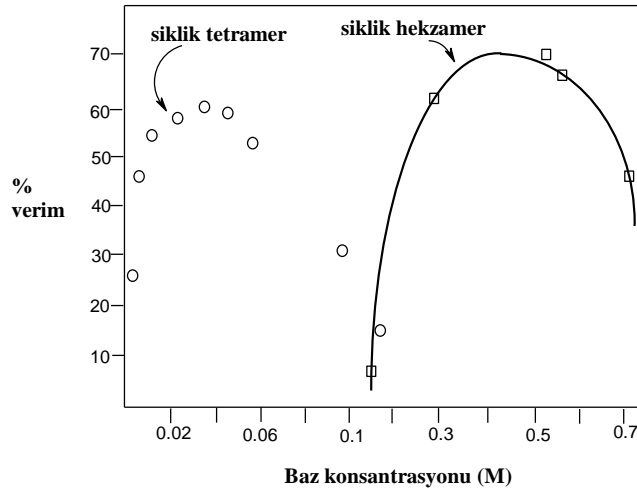
Tablo 1.2. Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi

| Kaliks[n]aren | Sıcaklık (°C) | Katalizör | Miktar | O ₂ Atomları Arası Mesafe (Å) |
|---------------|---------------|-----------|---------------|--|
| 4 | 256 | NaOH | Katalitik | 0,8 |
| 6 | 139 | KOH | Stokiyometrik | 2,0 - 2,9 |
| 8 | 135 | NaOH/KOH | Katalitik | 4,5 |

Kaliksarenlerin eldelerinde reaksiyonları etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar:

a) Çözücü Etkisi: Apolar çözücüler (ksilen, difenil eter, tetralin) kaliksaren oluşumu için daha çok tercih edilirken, polar çözücülerin çoğunluğu (kinolin) ise kaliksaren oluşumunu inhibe ettiği için kullanılmaz.

b) Kullanılan Bazın Etkisi: Burada Şekil 1.8 'de gösterildiği gibi *p-ter*-bütil kaliks[4]arenin üretimi için uygun sodyum hidroksit miktarları incelenmiştir. Siklooligomerleşme işleminde bazın miktarı, verimi son derece önemli ölçüde etkiler. Siklik tetramerin eldesi için katalitik miktarda, siklik hegzamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanımı tercih edilir (GUTSCHE, 1981; DHAWAN, 1987).



Şekil 1.8. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

c) Sıcaklık Etkisi: Siklik oktamer ve siklik hegzamer için (ksilen) düşük sıcaklık tercih edilirken, siklik tetramer için (difenil eter) ise yüksek sıcaklık gereklidir.

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

1.4. Kaliksarenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Kaliksarenlerin fiziksel özellikleri fenolik-OH grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağları ile belirlenir. Erime noktaları 300 °C'nin üzerindedir. Kloroform, piridin, karbondisülfür, dimetil formamit ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde yeteri kadar çözünürler. Kaliksarenler fonksiyonlandırılarak organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlükleri arttırılabilir.

Spektroskopik özelliklerine bakıldığı zaman 261, 288 ve 318 nm' de kaliks[6]arene ait üç absorpsiyon piki gözlenir. Aromatik halkaya ait olan bu piklerden 288 nm'deki pik o kadar kuvvetlidir ki 318 nm' deki piki örter. Kaliks[6]arenin konsantrasyonu arttırıldığı zaman spektrumda bir değişiklik gözlenmez. *p-ter*-bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]arenin UV-spektrumları kaliks[6]arenin UV-spektrumu ile benzerdir.

Kaliksarenlerin IR spektrumları incelendiğinde ise parmak izi bölgeleri (900-1500 cm^{-1}) aynıdır. Ayrıca fenolik –OH gruplarına ait 3150-3300 cm^{-1} de titreşim bandı gözlenir. Kaliksarenlerin yapı tayininde ve konformasyonlarının tespitinde en çok kullanılan yöntemlerden biri de ^1H NMR çalışmalarıdır. Fenolik –OH gruplarına ait hidrojenlerin kimyasal kayma değeri 10 ppm'de olması gerekirken molekül içi hidrojen bağlarının perdeleme etkisinden dolayı aşağı alana kaymıştır ve bir singlet verir. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerine ait kimyasal kayma değerleri ise konformasyona göre değişir ve 3,0-4,5 ppm arasındadır.

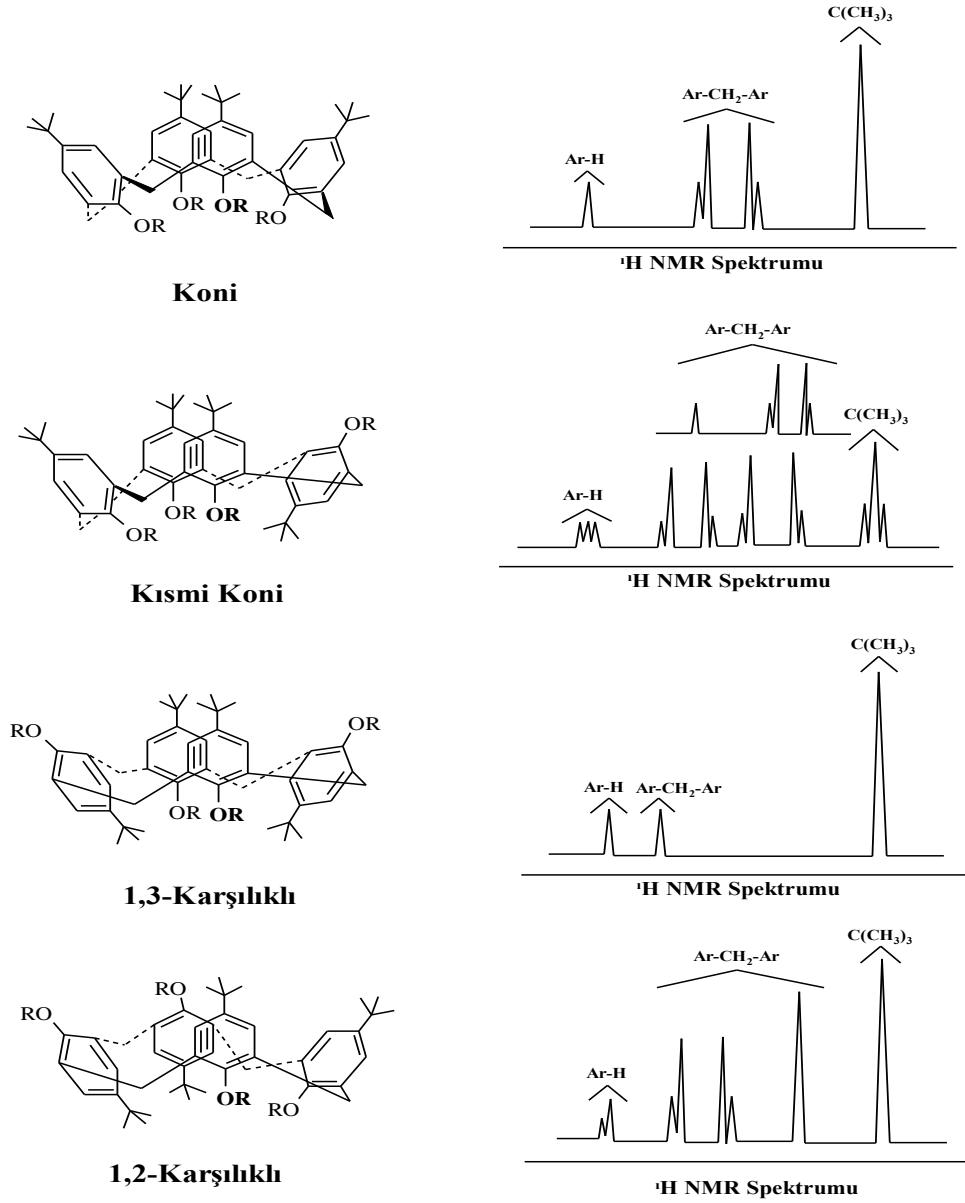
1.5. Konformasyonlar

1.5.1. Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları

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) (Tablo 1.3).

Tablo 1.3. Kaliks[4]arenin konformasyonlarının ^1H -NMR spektrumları

| Konformasyon | ^1H NMR spektrumu (<i>Ar-CH₂-Ar</i>) |
|-----------------------|---|
| <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-Karşılıklı</i> | Bir singlet ve iki dublet (1:1) |
| <i>1,3-Karşılıklı</i> | Bir singlet |



Şekil 1.9. *p-ter*-Bütikaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları

Önceleri bu dört formun birbirine dönüşmediği düşünülse de, daha sonra sıcaklığa bağımlı $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları bunun doğru olmadığını ortaya çıkardı. Kammare ve grubu $^1\text{H-NMR}$ çalışmalarında kloroform içerisinde *p*-alkilikaliks[4]aren 'deki metilen ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), ki bu protonları AB protonları olarak tanımlanır, hidrojenlerinin oda sıcaklığının üstünde tek singlet pik verdiği, düşük sıcaklıkta ise bir çift dublet verdiğini gözlemlemişlerdir. Bu farklılık kaliks[4]aren konformasyonunun değişmesinden kaynaklandığını göstermektedir. Genellikle bu dört konformasyon, Tablo 1.3 'de gösterildiği gibi metilen köprüsü hidrojenlerinin $^1\text{H NMR}$ spektrumlarına bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

Genellikle süstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Burada konformasyonel ara dönüşümün azaltılması için başlıca iki yol vardır (GUTSCHE, 1989). Birincisi; fenolik-O 'den ve *p*-köşesinden büyük hacimli gruplar bağlamak, ikincisi; her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmaktır (TAKESHITA, 1995).

Konformasyonlar arasındaki dönüşümde süstitüentlerin yanısıra çözücüler de etki etmektedir. Polar olmayan çözücüler içerisinde, fenolik –OH 'ler arasındaki molekül içi hidrojen bağları sayesinde, yapı daha çok *koni* konformasyonunu tercih eder (GUTSCHE, 1982). Ayrıca kloroform, toluen, brombenzen ve karbondisülfür gibi çözücüler kaliksarenlerle (endokaliks) kompleks oluşturduğu için konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir, dönüşümü zorlaştırır. Aseton, asetonitril ve bilhassa piridin gibi polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağları bozulduğu için konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir (GUTSCHE, 1981).

1.5.2. Kaliks[6]arenlerin Konformasyonları

Siklik hegzamer sekiz farklı konformasyonda bulunabilir. Sıcaklığa bağlı ¹H-NMR ölçümlerinde apolar çözücü içerisindeki kaliks[6]arenin, kaliks[4]aren veya kaliks[8]arenden daha esnek olduğu görülmüştür. Siklik hegzamerin metilen rezonansları zarf şeklindeki sekiz pikten oluşmaktadır (4,47 - 4,33 - 4,19 - 4,03 - 3,90 - 3,65 - 3,53 - 3,31). Bu pikler üç çift dubletin üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla beraber kaliks[6]arenin düşük sıcaklıklardaki spektrumlarında oldukça karışık olduğu gözlenmiştir (GUTSCHE, 1989).

Kaliks[6]arenin hegzasetil türevinin metilen protonları oda sıcaklığında yayvan bir pik verirken 150 °C 'de tek bir singlet pik, -50 °C 'de ise multipler pik vermektedir. Bu durum, bu sınıf bileşiklerin karakteristik özelliklerindedir.

1.5.3. Kaliks[8]arenlerin Konformasyonları

1981 'de Gutsche ve Bauer, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenlerin CDCl₃ çözücüsü içerisinde birbirine benzer ¹H-NMR spektrumları verdiğini gözlemişlerdir. Çözücü olarak piridin-*d*₅ kullanıldığında kaliks[4]aren ve *p-ter*-bütil kaliks[4]aren düşük sıcaklıkta bir çift dublete dönüştüğü halde kaliks[8]aren -90 °C 'de

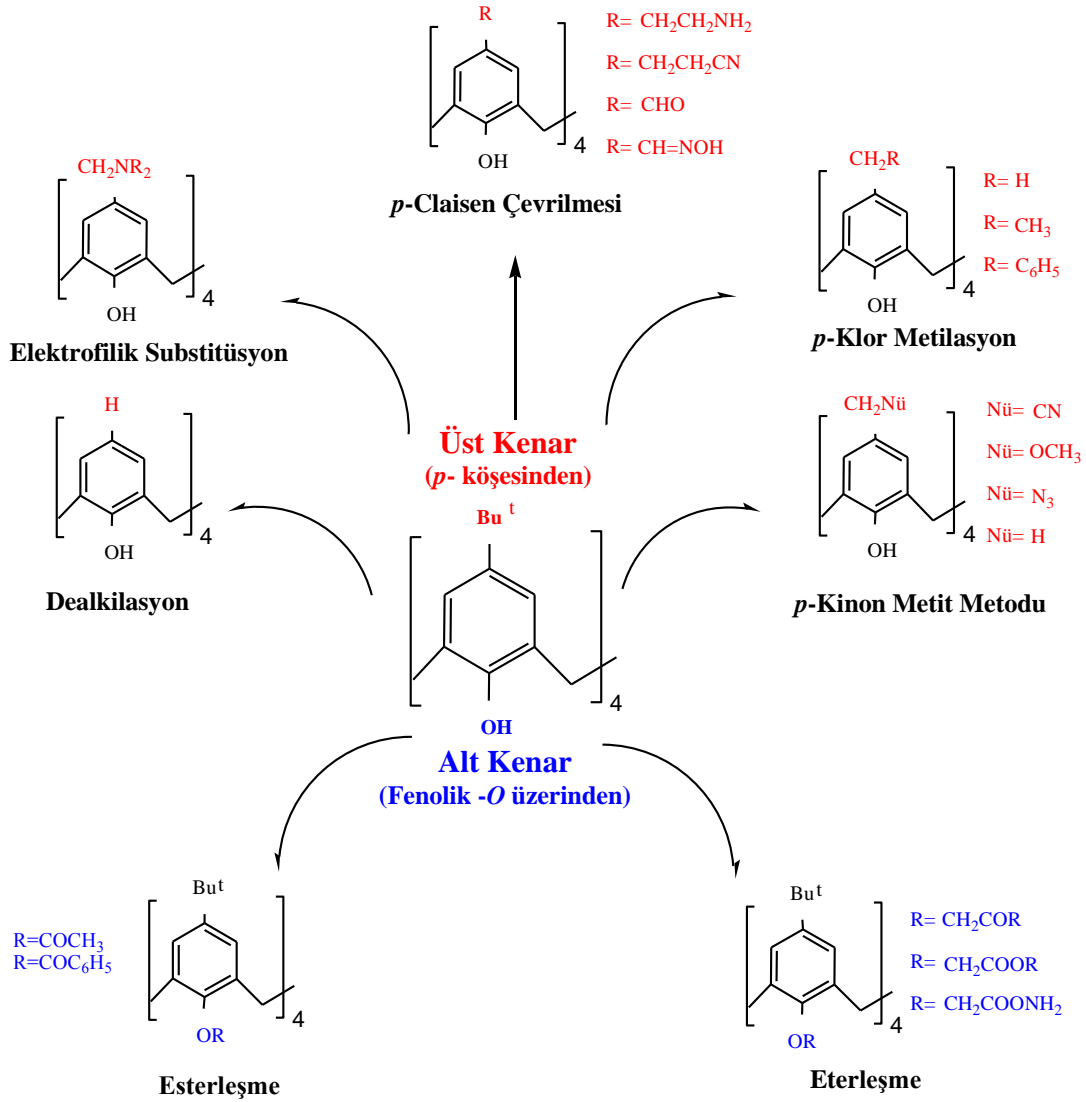
bile sadece singlet pik vermektedir. Siklik oktamer ve siklik tetramer arasındaki bu benzerliğin yok olması, her iki durumda da molekül içi hidrojen bağına bozan ve *koni* formunu sağlayan kuvvetlerin zayıflamasına yol açan etkinin, “*çözücü etkisi*” olarak kabul edilmesiyle açıklanmaktadır (GUTCHE, 1983).

1.6. Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler, fenolik-O (*lower rim*) veya aril halkalarının *para* köşelerine (*upper rim*) fonksiyonel grupların bağlanması ile kimyasal farklılaşma sağlanabilir (Şekil 1.10). Fenolik hidroksil gruplarının değişmesi eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile yapılmaktadır (YILMAZ, 1998; TING, 1990; CAMERON, 1997). Fenolik-O 'den fonksiyonlandırma, değişik reaktif ve şartların seçilmesiyle başarılabilmektedir.

1.6.1. Kaliksarenlerin Fenolik-O' den Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik –OH grupları *mono-*, *di-*, *tri-* ve *tetra-* eter, ester, keton ve oksim türevlerine dönüştürülebilir. Oluşturulan kaliks[4]aren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir (PARK, 1996). Reaksiyon sırasında kullanılan baz, çözücü, ortam konsantrasyonu ve sıcaklığı konformasyonu değiştirmektedir (GROENEN, 1991). *Koni* konformasyonunda ürün elde etmek için oda sıcaklığında DMF ya da DMF/THF içerisinde NaH 'ün aşırısı kullanılmalıdır. *1,3- karşılıklı* ürün elde etmek için 80 °C 'de DMF içerisinde Cs₂CO₃ kullanılmak gerekmektedir. *1,2- karşılıklı* ve *kısmi koni* konformasyonları tek başına reaksiyon ortamında elde etmek ise oldukça zordur. Ancak, reaksiyon karışımından kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edilebilirler.



Şekil 1.10. Kaliks[*n*]arenlerin fonksiyonlandırılması

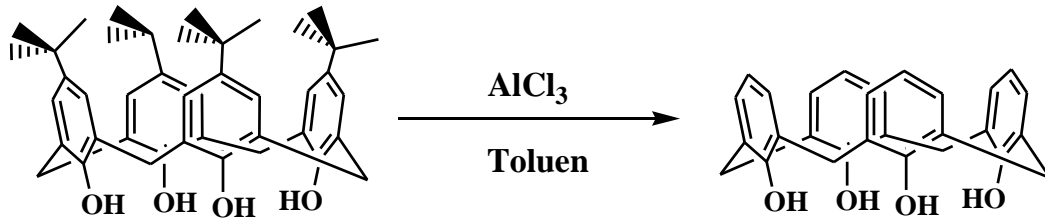
1.6.2. Kaliksarenlerin *p*- Köşesinden Fonksiyonlandırılması

Farklı alkil grupları kaliks[4]arenin sadece alt kenarından (fenolik -OH grubu) değil, üst kenarından (*p*-köşesinden) de bağlanabilir (GUTSCHE, 1991). Seçimli türevlendirme de bir çok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Örneğin, *mono* alkilleme, 1,3-dialkilleme, 1,2-dialkilleme ve trialkilleme gibi Seçimli alkilleme ve açilleme ürünlerinin en önemli özelliği, alkali ve toprak alkali katyonlarını boşlukların içine bağlamasıdır. Bu sayede alkali ve toprak alkali katyonlar için seçimlilik sağlanabilmektedir (COLLINS, 1991). Ayrıca hareketli konformasyonları olan kaliks[4]arenler, bu grupların takılmasıyla kolaylıkla hareketsiz yapılara dönüştürülebilir.

1.6.2.1. *p*-Alkil Kaliksarenlerin Dealkillenmesi

ter-Bütil gruplarının giderilmesi, kaliksaren kimyası için daha iyi imkanların doğması demektir. Reaksiyon şartları çok iyi seçilirse *p-ter*-bütilfenol, *p-ter*-pentilfenol ve *p*-(1,1,3,3-tetrametil)bütilfenol gibi belli başlı *p*-süstitüe fenollerden süstitüentleri dealkilleme ile kolayca gidermek mümkün olmaktadır (GUTSCHE, 1989).

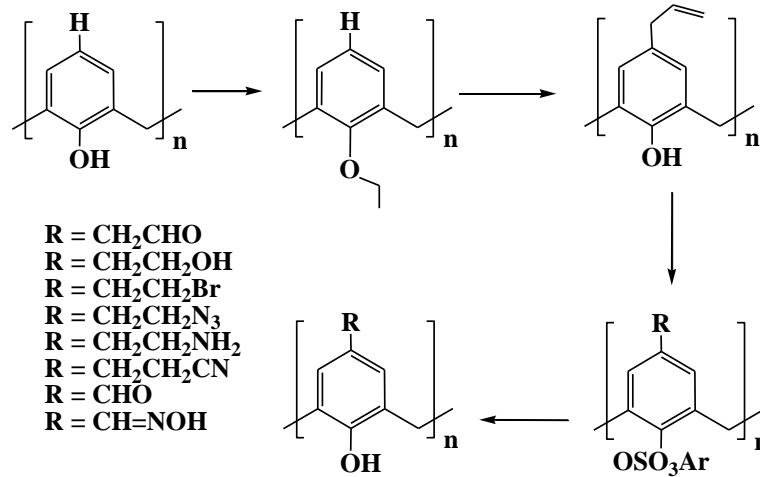
Alkil fenol numuneleri üzerine bu türden geçiş çalışmalarını, Gutsche ve çalışma grubu ayrıntılı bir şekilde yapmışlardır. Toluenin çözücü olduğu bir ortamda $AlCl_3$ 'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*ter*-bütil) çoğunun giderilebildiği bilinmektedir. Kaliksarenlerden *p-ter*-bütilkaliks[4]aren %65-70 verimle kaliks[4]arene, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren %89 verimle kaliks[6]arene, *p-ter*-bütil kaliks[8]aren %93 verimle kaliks[8]arene dönüştürülmüştür (GUTSCHE, 1986b).



Şekil 1.11. Kaliksarenden *p-ter*-bütil gruplarının giderilmesi

1.6.2.2. *p*-Claisen Çevrilmesi

Claisen çevrilmesi reaksiyonları allil fenil eterleri, O-allilfenollere çevirir. Kaliksarenlerin *orto* köşeleri dolu olduğu için kolaylıkla *p*-Claisen çevrilmesi verebilir. Kaliks[4]arenin bazik ortamda allil bromür ile reaksiyonunda kaliks[4]arenin *tetra*allil eteri oluşur. Bu bileşik *N,N*'-dietilanilin ile geri soğutucu altında ısıtılacak olursa %75 verimle *p*-alkilkaliks[4]aren oluşmaktadır. *p*-Alkil kaliks[4]aren, aril sülfonil klorür ile etkileştirilerek fenolik oksijeni korunur. Bundan sonra kaliks[4]arenlere çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanabilir (GUTSCHE, 1989; GUTSCHE, 1986).

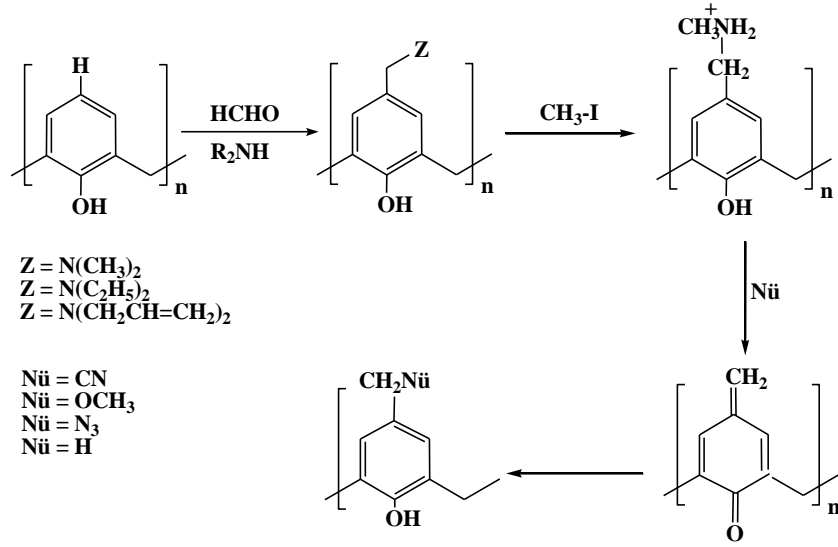


Şekil 1.12. *p*-Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Claisen çevrilmesi kaliks[4]arenin tribenzoatı kullanılarak yapılacak olursa tribenzoat %58 verimle, 25-alliloksi-26,27,28-tribenzoiloksi kaliks[4]arene dönüşür. Bu bileşik *N,N*-dietilanilin içerisinde kaynatılırsa, çevrilme reaksiyonu sonucu %68 verimle 5-allil-25-hidroksi-26,27,28-tribenzoiloksikaliks[4]aren sentezlenmiş olur. Elde edilen bu bileşik sulu-alkollü NaOH ile hidroliz edilirse, %72,5 verimle *p*-mono allil kaliks[4]aren bileşiği oluşur.

1.6.2.3. *p*-Kinonmetit Yolu

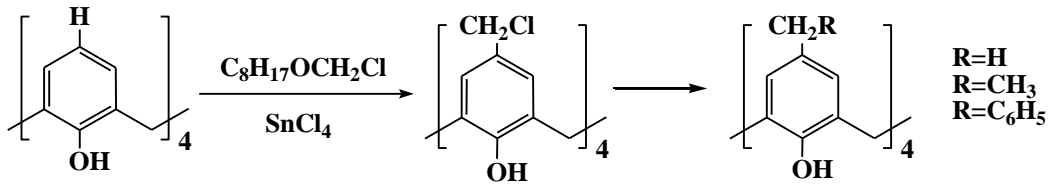
Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif yöntemlerden birisi de fenolatların *p*-köşesinden nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan *p*-kinonmetit yoludur. Kaliks[*n*]aren, THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözülmüş dialkil amin ve formaldehit ile reaksiyona sokulursa, *p*-alkil amino kaliks[*n*]aren bileşikleri elde edilir. Bu bileşiğin metil iyodür ile reaksiyonundan kuaterner amonyum tuzu meydana gelir. Bunun da çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan fonksiyonlu kaliksarenler sentezlenebilir (GUTSCHE, 1989; GUTSCHE, 1986b).



Şekil 1.13. *p*-Kininmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

1.6.2.4. *p*-Klormetilleme Yolu

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



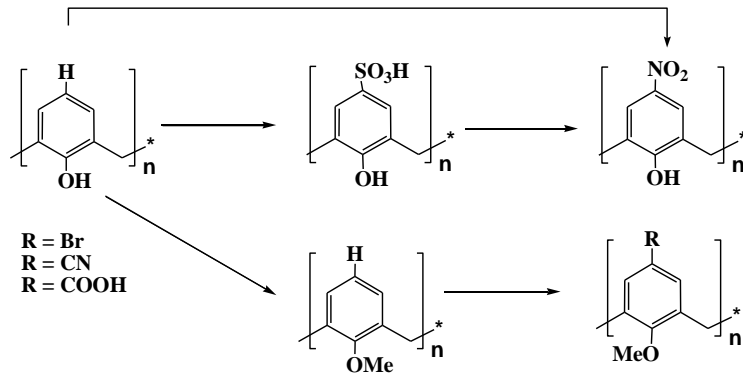
Şekil 1.14. *p*-Klormetilleme reaksiyonu

1.6.2.5. Elektrofilik Yerdeğiştirme

p-Köşesinden fonksiyonlandırılması için en fazla kullanılan yöntem olan “*aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları*” ilk çalışmalarda başarısızdı. Fakat iki araştırma grubu bunu sonradan başardılar (GUTSCHE, 1989).

Shinkai ve çalışma grubu, 1984 yılında kaliks[6]arenin 100 °C 'de sülfürik asit ile reaksiyonunun %75 verimle suda çözünen *p*-sülfonato kaliks[6]areni ve daha sonra da bu yöntemle *p*-sülfonato kaliks[8]areni elde ettiler (SHINKAI, 1984).

Shinkai ve grubu diğer bir çalışmasında kaliks[*n*]arenleri sülfoladıktan sonra -5 °C 'de 10 saat nitrik asitle etkileştirerek normal verimle *p*-nitrokaliks[6]aren elde etmişlerdir. Yüksek verimde *p*-nitrokaliks[*n*]aren elde etmek için benzen, nitrik asit ve asetik asit karışımından oluşan doğrudan nitrolama yöntemi kullanılmaktadır (VERBOOM, 1992; BEER, 1993).



Şekil 1.15. Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları

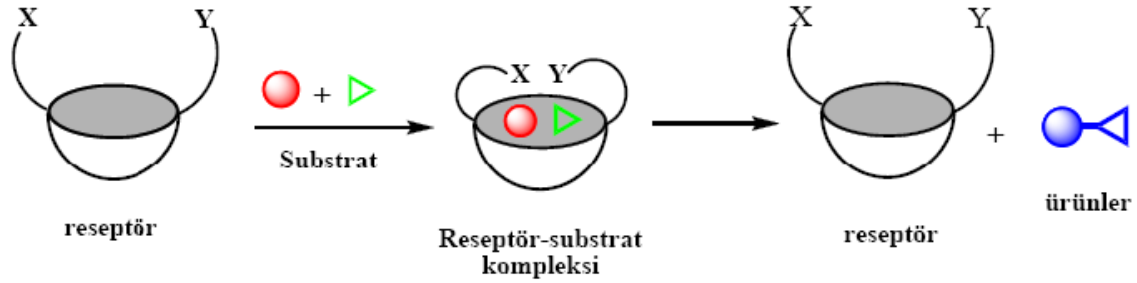
Son yıllarda diazonyum tuzları ile elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları üzerine çalışmalar artmaktadır. Deligöz ve çalışma grubu çok sayıda diazonyum bileşiği sentezlemiş, fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu bileşik sınıfını “*azokaliks[n]aren*” olarak adlandırılmasını teklif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

1.7. Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

1.7.1. Enzim Taklitçi Kaliksarenler

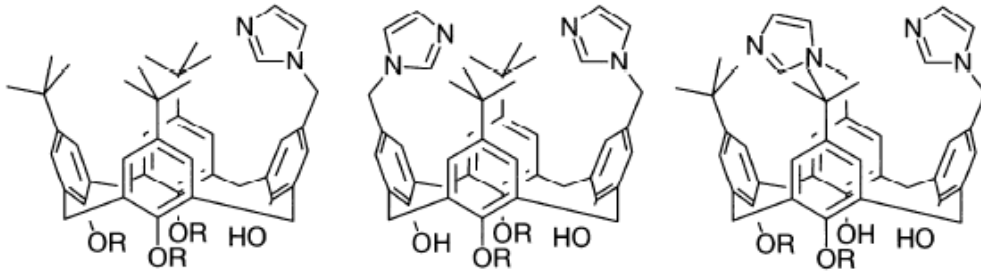
Kaliksarenleri uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması, potansiyel enzim taklitçi veya kompleksleme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970 'ler de bilim insanlarının görüşlerine sunulmuştur (GUTSCHE, 1983). Enzim taklitçi yapısı temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir

boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 1.16) (BRESLOW, 1995).



Şekil 1.16. Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Dospil ve çalışma grubu yaptıkları bir çalışmada, imidazol sübtitüe kaliks[4]arenleri kullanarak, *p*-nitrofenolatlardan *p*-nitrofenolü uzaklaştırmak için yaptığı araştırmada açıl transferaz aktivitesiyle asit-baz katalizör olarak kolaylıkla etki etmiştir (DOSPIL, 2001).

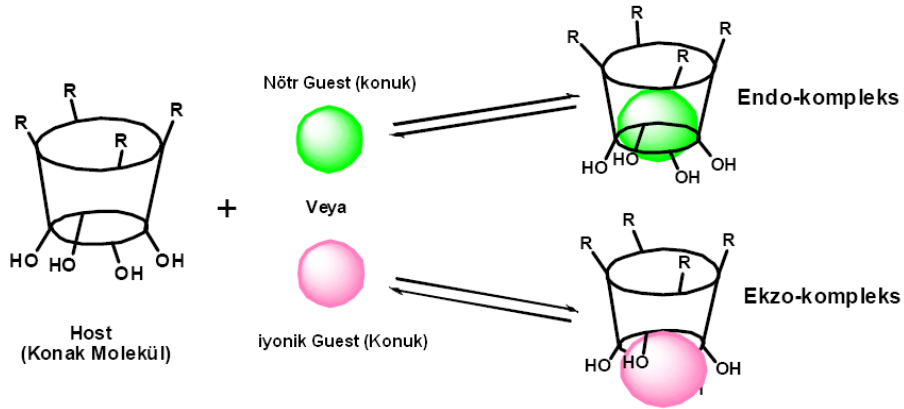


Şekil 1.17. Kaliksaren enzim taklitçileri

Reinhoudt ve ark. RNA dinükleotitlerinin katalitik transesterleştirilmesinde, büyük oranda değişim ve uygun nükleo baz özelliğini kaliks[4]arende enzim taklitçisi olarak gözlemlemişlerdir (MOLENVELD, 1999).

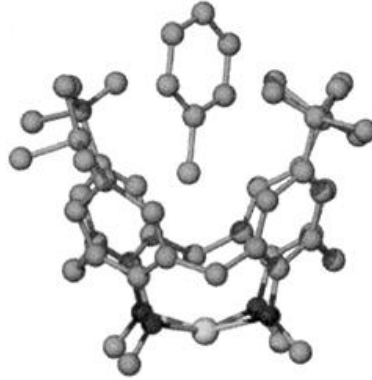
1.7.2. Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 1.18 'de gösterdiği gibi *endo*- ve *ekzo*- kompleks şeklindedir.



Şekil 1.18. Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

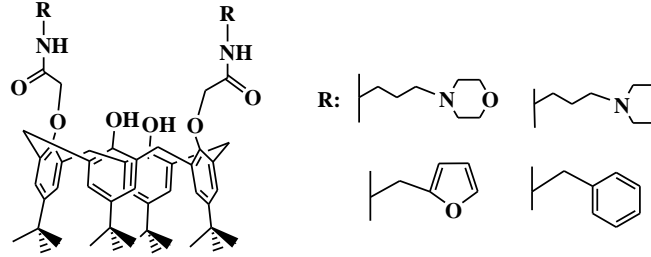
Bunlardan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile; *p-ter*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile; *p-ter*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257 °C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakmaktadır (GUTSCHE, 1983; GUTSCHE, 1985). *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ışını kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-ter*-bütil kaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğunu gözlemlenmiştir (Şekil 1.19) (ANDREETTI, 1979).



Şekil 1.19. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks

Kaliksarenlerin metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik-O üzerinde eter, ester, keton, oksim, dioksim, tiyoamit, karboksilat ve fosfonat grupları taşıyan kaliksaren türevlerinin alkali, toprak alkali, geçiş metalleri, ve bazı anyonları termodinamik olarak kararlı kompleks oluşturduğu bilinmektedir (YILMAZ, 1998, BELL 1998). Ayrıca *p*-köşesi üzerinden fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerin de metal katyonları ile komplekslerini sentezlemiştir (YILMAZ, 1994).

Yılmaz ve ark. kaliks[4]arenin farklı amid türevlerini sentezleyerek toksik bir anyon olan kromat ve dikromat ile kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri amido kaliks[4]arenler ile yüksek verimle kromat anyonunu ekstrakte etmişlerdir (YILMAZ, 2005).

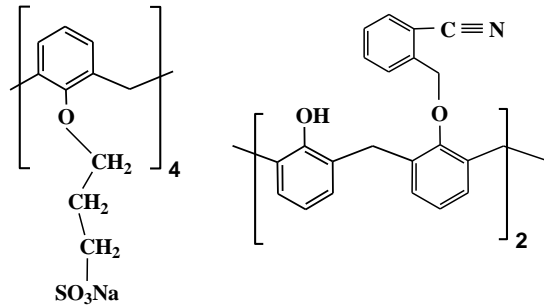


Şekil 1.20. Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler

1.7.3. Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler

Bazı alkenlerin ve stirenin iki fazlı Wacker-Yükseltgenmesi suda çözünen kaliksarenlerin katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. Kaliksarenin fonksiyonlandırılması ile kullanım alanı değişmektedir (MAKSIMOV, 2004).

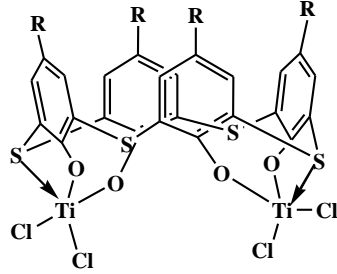
Alkenlerin yükseltgenmesi palladyum ve bakır tuzları kullanılmaktadır. Ancak büyük molekül ağırlıklı alkenlerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle oksidasyon verimi düşmektedir (CORNILS, 1998). Bu sorun moleküler reseptör özelliği gösteren kaliksarenler, dekstrinler kullanılarak giderilebilir. 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 1.21. Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler

Proto ve grubu, *p-ter*-bütiliyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum komplekslerini, metilamonyumoktan ile aktive ettikten sonra etilenin polimerleştirilmesinde katalizör

olarak kullanmışlar ve katalitik aktivite göstermesinde liganttaki kükürtün büyük bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır (PROTO, 2009).



Şekil 1.22. *p-ter*-Bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi

1.7.4. Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler

İyon seçici elektrotlar alanındaki gelişmeler hızla ilerledikçe, iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Özellikle 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 (YILMAZ, 2010).

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. Ayrıca sensörlerin 8 ay boyunca duyarlılıklarını koruduklarını gözlemlemişlerdir (BENOUNIS, 2006).

Şekil 1.23. Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren

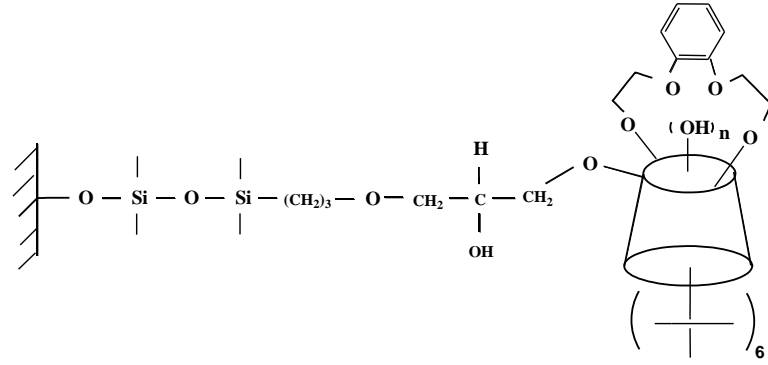
Jin ve grubu da potansiyometrik yöntemle, kaliks[4]rezorsinaren ile modifiye edilmiş cam elektrot kullanarak antiseptik (arıtılmış) su örneklerinde hidrojen peroksitin varlığını tespit etmişlerdir (JIN, 2009).

Şekil 1.24. Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren

1.7.5. Kromatografik Faz Olarak Kullanılan Kaliksarenler

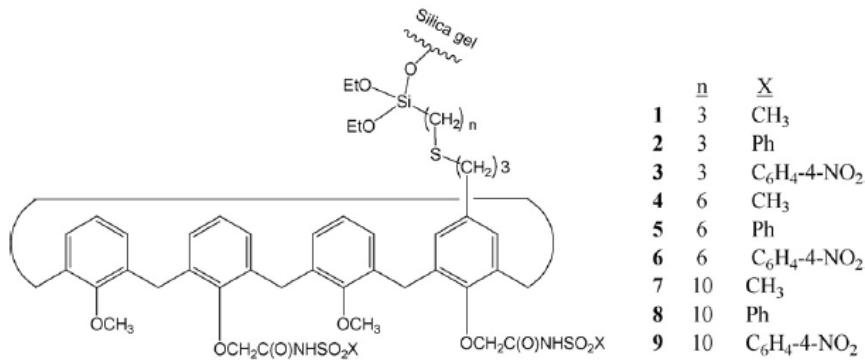
Li tarafından *p-ter*-kaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS) bağlı silikajel sabit fazı, HPLC için kenetlenme reaktifi olarak 3-glisidoksi propiltrimetori silan ile hazırlanarak yapısı Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT), elementel analiz ve termal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Böylece kaliksarenler gaz kromatografisinde ve HPLC 'de birçok bileşik özellikle aromatik bileşikler için seçimli bir ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Li, 2004). Glennon, silikajel bağlı tetraester kaliks[4]areni hazırlayarak bu bileşiği HPLC 'de metal iyonlarını ve amino asit esterlerini ayırmada kullanmıştır. Lee ve arkadaşları ise silikajel bağlı kaliks[6]aren-*p*-sülfonat ile bazı süstitüe aromatik izomerlerin ayrılması üzerine çalışmalar yapmışlardır (LEE, 1997).

Sokolieb ve ark. silikajel-kaliks[6]aren hekzapropil eterini polisiklik aromatik hidrokarbonları ve fullerenleri ayırmada kullanmışlardır. Sonuç olarak bütün çalışmalar kaliksaren bağlı fazların HPLC uygulamalarında yüksek verimle kullanılabilirliğini göstermektedir (SOKOLIEB, 2000).



Şekil 1.25. *p-ter*-Bütilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)

Bartsch ve grubu tarafından silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler sentezlenerek iyon-değişim kromatografisinde sabit faz olarak kullanılmış ve ağır metal iyonlarından Pb^{2+} iyonunu seçimli olarak tuttuğunu gözlemlemişlerdir (WANG 2009).



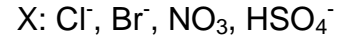
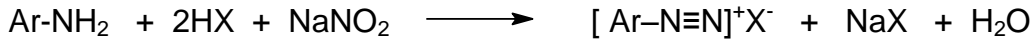
Şekil 1.26. Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler

1.8. Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları

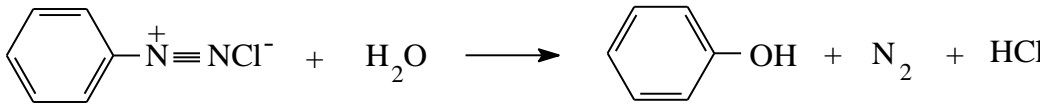
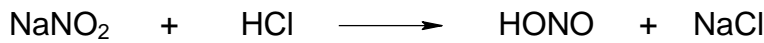
Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da **azo boyarmaddesi** denir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Azo boyarmaddeler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

Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz. Aromatik

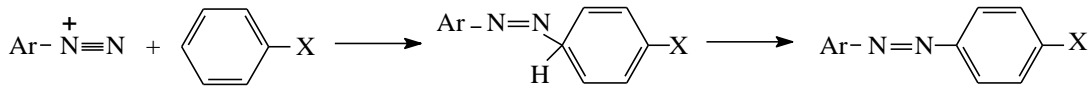
aminlerin NaNO₂ ve HCl ile reaksiyona girmesi ile diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler.



Diazolama sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO₂ katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye NaNO₂ damla damla katılır, çünkü reaksiyon ekzotermiktir.



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 X:-OH, -NH₂, -NHR vb. gibi elektron donör sübstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere **kenetlenme bileşeni** denir (BAŞER, 1990).

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

Çözünürlük: Azo boyalarının yapılarında oksijen ya da amino grupları bulunduğu için asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfür grubu içeren azo boyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar.

Yapılarında sülfö (-SO₃), karboksil (-COOH) grupları gibi asidik ve amin (-NH₂, -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.

Bileşiğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında incelemek mümkündür:

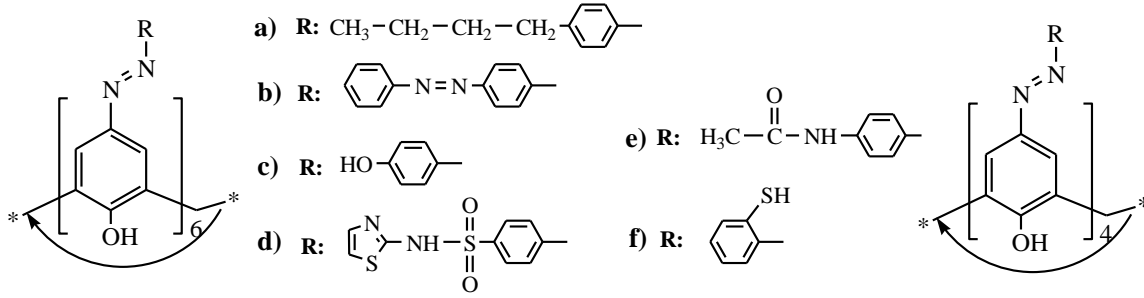
- **Molekülde π elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması:** Molekülde σ-elektronlarının yanında π- elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) π → π* geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran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

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

- **Kromoforlar ve Oksokromlar:** Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. -N=N-, -C=O-, -NO₂ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor, -OH, -NH₂, -COOH gibi gruplarda oksokrom grup olarak davranır. Oksokrom gruplar π- elektron sisteminin delokalizasyonunu güçlendirir. Molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaydırılmasıyla renklilik kazandırır. Bu gruplar aynı zamanda istenilen renklerin oluşmasını da sağlar.

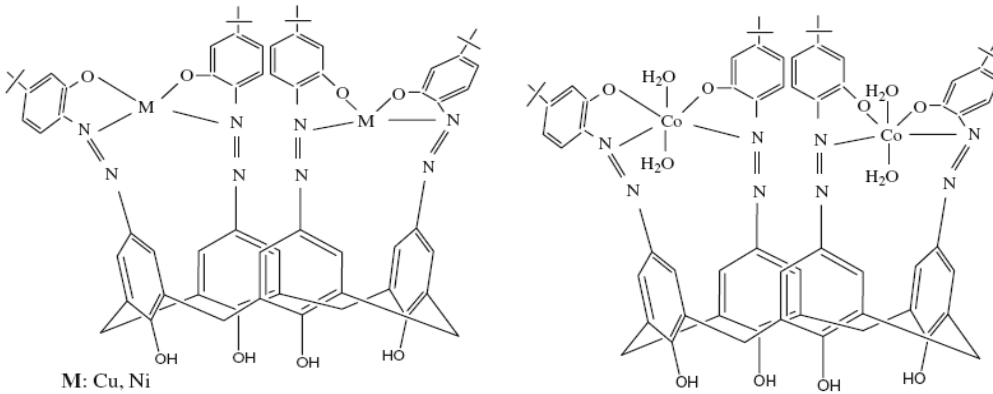
1.9. Azokaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması

Deligöz ve çalışma grubu yaptıkları değişik çalışmalarda, kaliks[4]aren ve kaliks[6]arenin karbosiklik ve heterosiklik aminlerle azo türevleri sentezleyerek karakterize etmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin komplekslerini, ekstraksiyon özelliklerini, absorpsiyonlarını ve termal davranışlarını araştırmıştır (KARCI 2003, 2004).



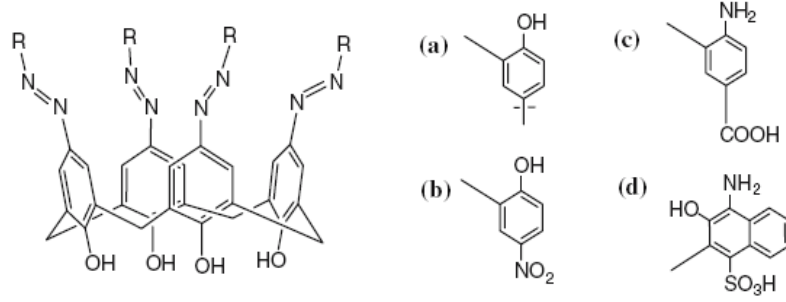
Şekil 1.27. Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri

Metallerle Kompleksi: Azokaliks[*n*]arenlerin, içerdikleri $-\text{N}=\text{N}-$ kromofor grubu sayesinde metallerle olan etkileşimleri artmaktadır. Sentezlenen azokaliks[4]arenler geçiş metallerinin tuzları ile etkileştirilerek ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), metal kompleksleri sentezlenmiştir. Kaliksarenlerin metaller ile kompleksleri *mono-* ya da *di-* çekirdekli olabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.28. Kaliks[4]arenlerin metal kompleksleri

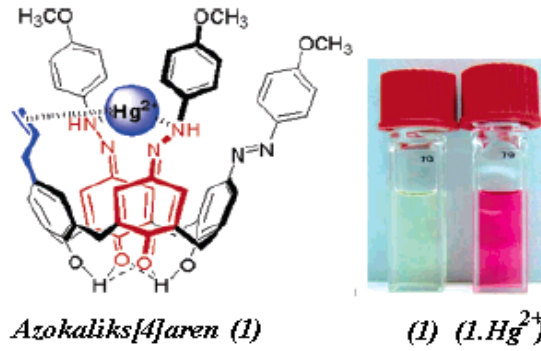
Ekstraksiyon Özellikleri: Kaliksarenler, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve Van der Waals etkileşimleri sayesinde metaller ile arasında konakçı-konuk tipi kompleksler oluşmaktadır. Şekil 1.29 'daki ligandların geçiş metalleri ile yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} kasyonlarını daha yüksek verimle taşıdığı gözlenmiştir (DELİGÖZ, 1995).



Şekil 1.29. Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan azokaliks[4]arenler

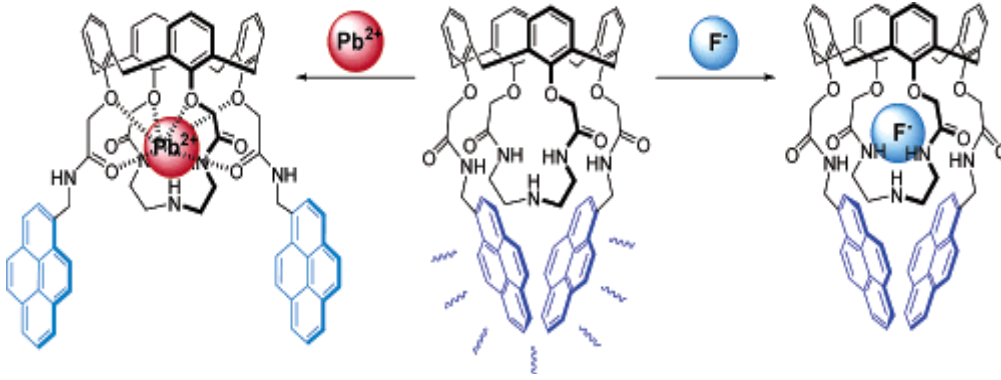
Termal Davranışları: Kaliks[*n*]aren ailesinin, metal komplekslerinin ve azo türevlerinin termal davranışları araştırılmıştır. Azot ve oksijen atmosferinde alınan termogramlarda, yapıda bağlı olan grupların bileşiğin kararlılığına etkisinin çok büyük olduğu gözlenmiştir (DELİGÖZ, 2005).

Sensör Özellikleri: 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+} katyonunu tanımda önemli bileşenler olduğunu vurgulamışlardır (HO, 2007).



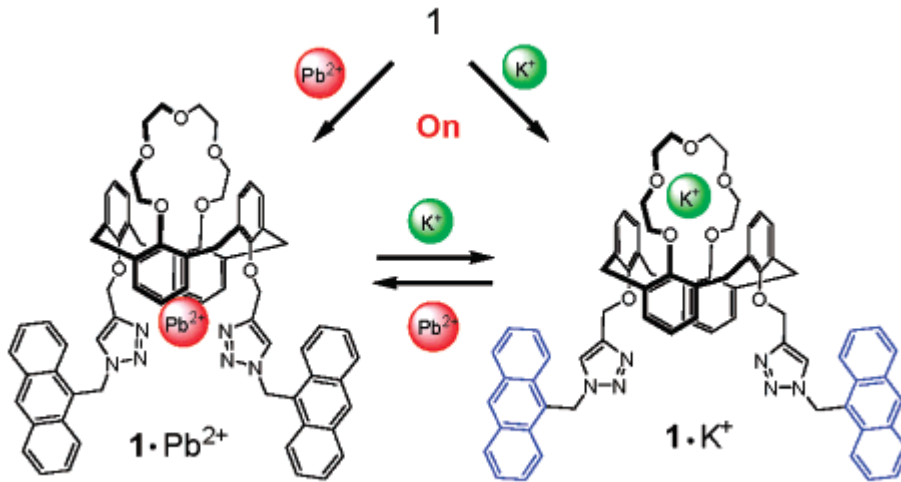
Şekil 1.30. Azokaliks[4]aren- Hg^{2+} kompleksi

Lee ve arkadaşlarının yaptıkları kaliks[4]triazacrown-5 bileşiğine iki piren grubu bağlama çalışmasında; molekül sentezlendiğinde florometrede 343 nm de uyardığında 448 nm de emisyon yaparken Pb^{2+} ve F^- iyonlarını çeşitli konsantrasyonlarda ilave ettiklerinde emisyon şiddetinin azaldığını bulmuşlardır (LEE, 2005).



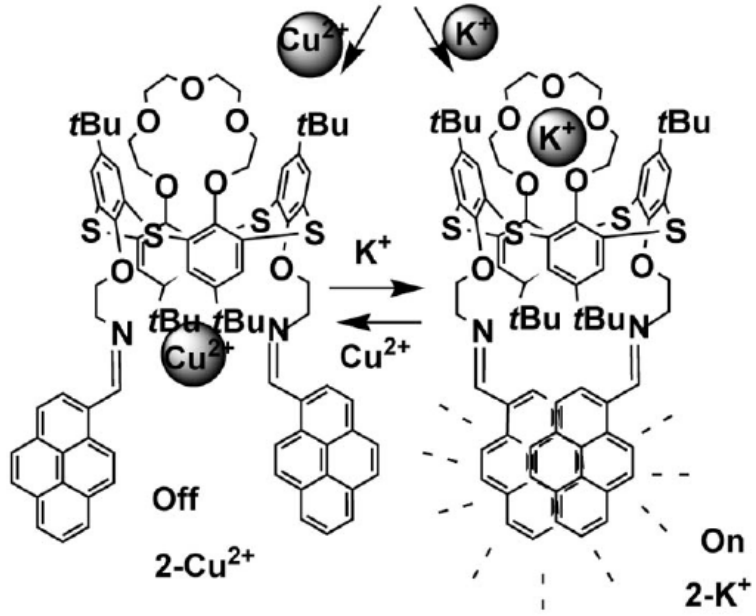
Şekil 1.31. İki piren amit grubu bağlı kaliks[4]triazocrown-5 bileşiği

Chang ve arkadaşlarının yaptıkları antrasen grubu içeren sentezin kurşun kompleksi floresan özellik göstermezken potasyum kompleksi güçlü floresan emisyonu göstermiş. Sentezin bu özelliğinde dolayı kurşun katyonuna karşı reseptör olabileceğini vurgulamışlardır (CHANG, 2007) (Şekil 1.32).



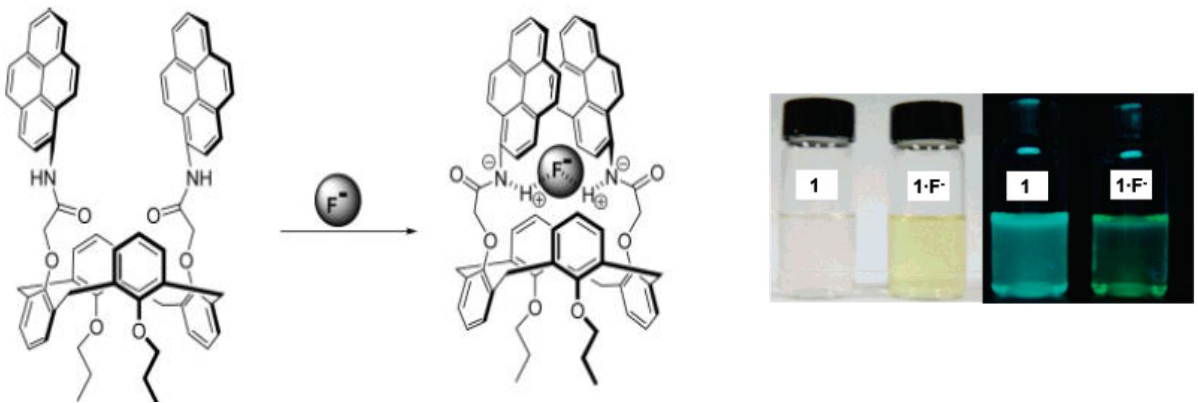
Şekil 1.32. Trazol türevli kaliks[4]crown bileşiği

Kumar ve arkadaşlarının tiokalik[4]arenler üzerine yapıları çalışmada bileşiğin bakır kompleksinin emisyon göstermezken, potasyum kompleksinin daha güçlü emisyon gösterdiğini bulmuşlardır (KUMAR, 2009) (Şekil 1.33).



Şekil 1.33. Piren molekülü ile türevlendirilmiş tiyakaliks[4]crown bileşiği

Bir başka çalışmada ise, Kim ve ark. (2005) piren grupları içeren kaliks[4]crown bileşiğini sentezlemişler ve bu bileşiğin F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3CO_2^- , HSO_4^- ve H_2PO_4^- iyonları arasında F^- iyonuna karşı seçimli olduğunu bulmuşlardır. Bu durum floresan ve absorbands spektrumlarındaki değişimleri inceleyerek varmışlardır. Sonuçta oluşan kompleksin renk değişiminin *çıplak gözle* ve floresan ışığı altında net bir şekilde gözlemlendiğini belirtmişlerdir (KIM, 2005) (Şekil 1.34).



Şekil 1.34. Piren türevli kemosensör azokaliks[4]aren bileşiği

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar

2.1.1. Materyal ve Cihazlar

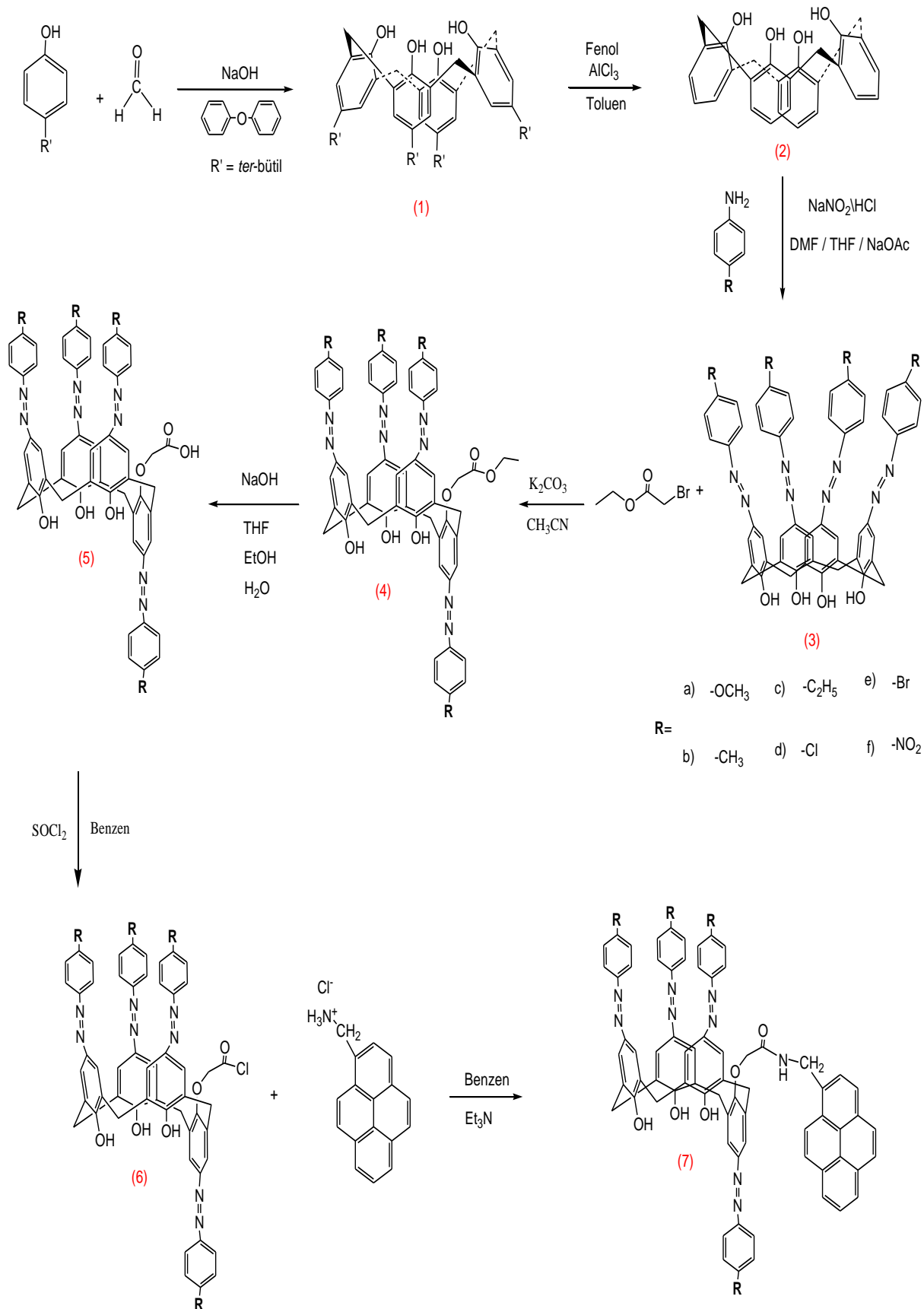
Çalışmalarımızda kullandığımız alet ve cihazlar; İnkübatör (New Brunswick Scientific Excellent E24 Incubator Shaker Series), Kar makinası (Scotsman AF80), Rotavapor (Bütschi R-210), Erime noktası cihazı (Schorp), Etüv (MMM Medcenter Ecocell 111), pH Metre (JENCO 6173), Terazi (Precisa BJ100M), Mantolu ısıtıcı (EM0500/CE), Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard), Sirkülatör Su Banyosu (Daihan WCR-P8) ve Termal Analiz Cihazı (Shimadzu DTG-60H).

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 Mattson 1000 FT-IR spektrofotometreleri kullanılarak yapıldı. Kütle ve NMR spektrumları TÜBİTAK (Gebze) araştırma merkezi, Selçuk ve Fatih Üniversitelerinin laboratuvarlarında alındı.

2.1.3. Kullanılan Kimyasallar

Sentezlerde kullanılan bütün kimyasallar Merck ve Sigma firmasından temin edilmiştir. Saflaştırmaya gerek duyulan kimyasallar saflaştırılıp, diğer kimyasallar ise doğrudan kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Genel sentez şeması

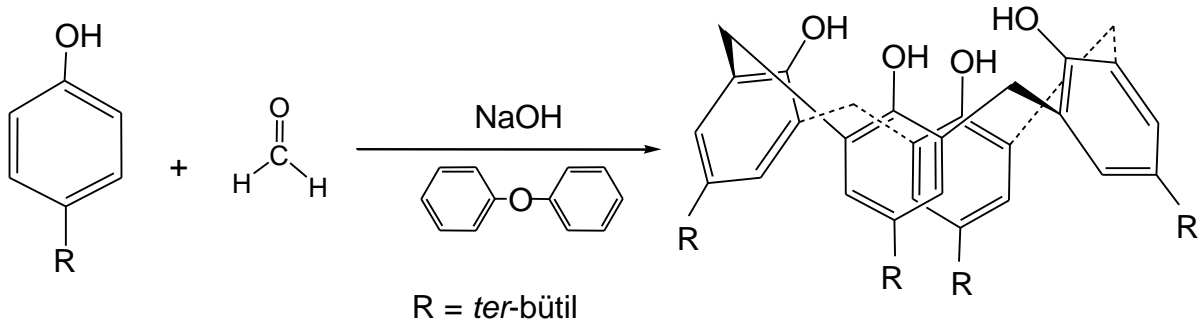
2.2. Sentez Çalışmaları

2.2.1. *p-ter*-Bütil Kaliks[4]arenin Sentezi (1)

3 L 'lik üç boyunlu bir balona 100 g (0,67 mol) *p-ter*-bütilfenol, 62 ml (0,83 mol) %37 'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edilip, 110–120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı önce viskoz haldeyken sonra berraklaştı. Daha sonra soğutuldu ve 800–1000 ml'lik difenil eter ilave edildi. 2-3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 1,5 L EtOAc ilave edilip 30 dk karıştırıldı ve süzüldü. Süzülen madde sırasıyla etil asetat, asetik asit, su ve aseton ile yıkandı. Beyaz toz halinde elde edilen *p-ter*-bütilkaliks[4]aren toluen ile kristallendirildi. **Verim:** 66 g (%61); **en:** 340 °C (lit. 344-346 °C). (Gutsche, C.D., 1990a)

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

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.20 (s, 36H, **But**), 3.52 (d, $J = 13.67$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 4.32 (d, $J = 13.43$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 7.15 (s, 8H, **ArH**), 10.36 (s, 4H, **ArOH**).



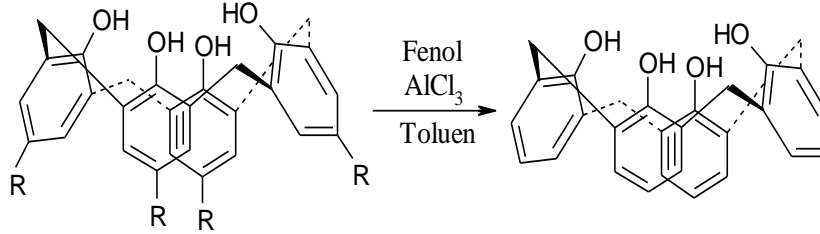
Şekil 2.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren

2.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi (2)

500 ml 'lik iki ağızlı bir balona 13,3 g (0,02 mol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g (0,11 mol) AlCl_3 , 125 ml toluen içinde oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 ml HCl ilave edilip organik faz ayrıldı. Toluenin bir kısmı destilenip, metil alkol ilave edilerek çöktürüldü. Çökelek süzülüp, kurutuldu. 7,4 g gelen ham ürün $\text{CH}_3\text{OH-CHCl}_3$ 'dan kristallendirildi. **Verim:** 6,77 g (%78); **en:** 312 °C (lit. 313–315 °C) (Gutsche, C.D. , 1986).

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 sentezi

2.2.3. 5,11,17,23-tetra(4-Metoksifenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (3a)

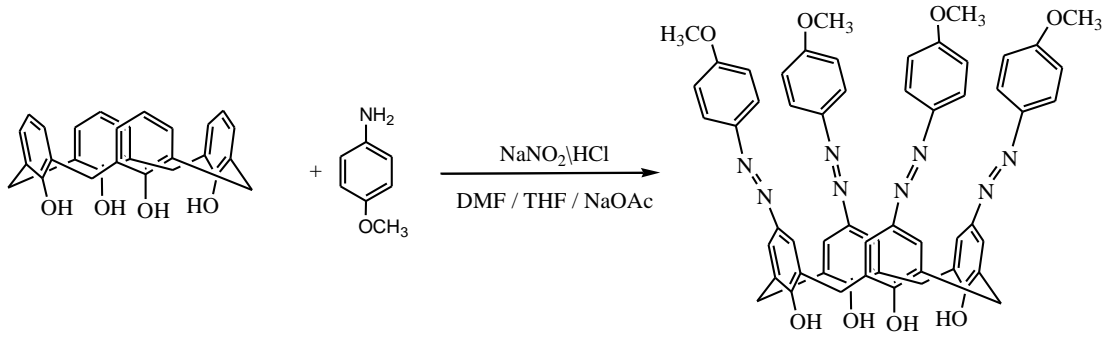
100 ml beher içine 0,59 g (4,83 mmol) *p*-metoksianilin, 1-2 ml su ilave edilip karıştırılırdı. Üzerine 1,20 ml der. HCl ilave edilerek aminin çözünmesi sağlandı. Çözelti 0 °C'ye kadar soğutuldu, 2 ml suda çözünen 0,67 g (9,67 mmol) NaNO_2 damla damla ilave edilip iki saat manyetik karıştırıcıda buz banyosu içinde karıştırıldı. Elde edilen diazonyum çözeltisi sirkülatörde 0 °C'ye soğutulmuş, 20 ml DMF - 10 ml THF'de çözülmüş ve 4,0 g (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. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına getirildi ve pH 3-4 civarına gelene kadar 2 N HCl ile asitlendirilip, 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".

Element Analizi $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8$ Hesaplanan: C: 69.99; H: 5.03; N: 11.66.

Bulunan : C: 69.72; H: 5.09; N: 11.73.

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 2.4. 5,11,17,23-*tetra*(4-Metoksifenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren

2.2.4. 5,11,17,23-*tetra*(4-Metilfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (3b)

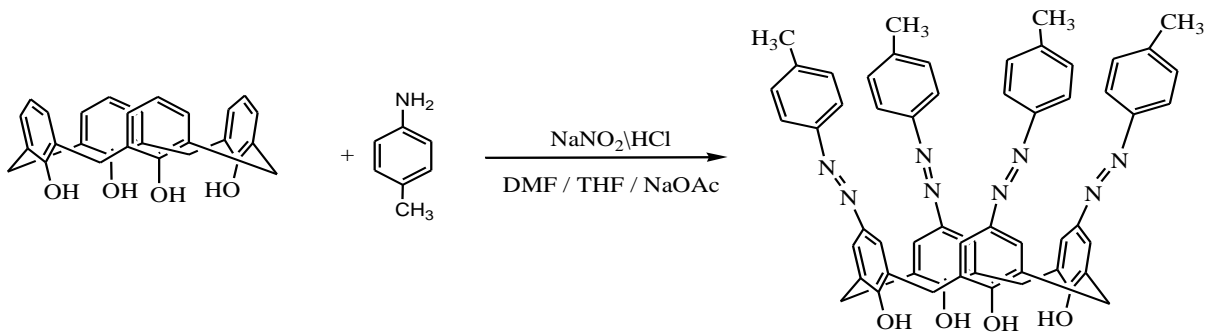
Yukarıdaki sentez yöntemi ile 0,52 g (4,83 mmol) *p*-metilanilin ile reaksiyon yapıldı ve 0,97 g (%85) verim ile ham ürün elde edildi. Bu ham ürün CHCl_3 -EtOH ile kristallendirilerek 0,75 g (%80) verimle kristal ürün elde edildi. **en:** 267 °C “bozunma”.

Element Analizi $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_4$ Hesaplanan: C: 74.98; H: 5.39; N: 12.49.

Bulunan : C: 74.79; H: 5.49; N: 12.53.

IR ν_{max} (KBr)/ 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).



Şekil 2.5. 5,11,17,23-*tetra*(4-Metilfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren

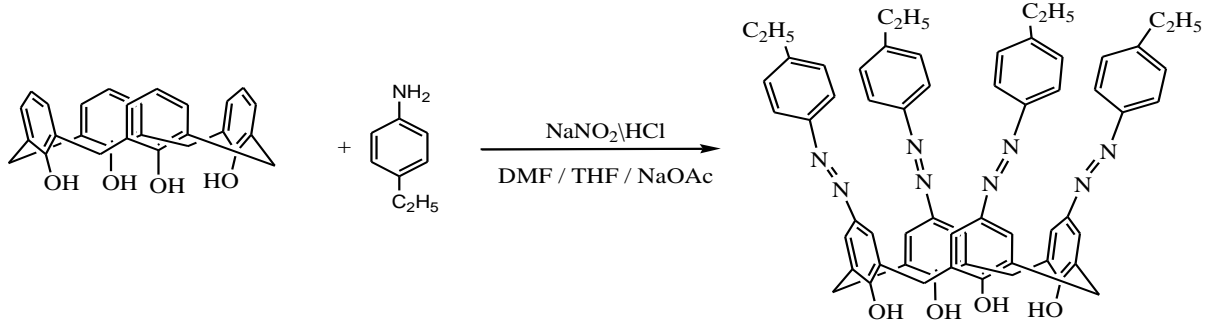
2.2.5. 5,11,17,23-tetra(4-Etilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (3c)

3a sentez yöntemi ile 0,58 g (4,83 mmol) *p*-etilanilin ile reaksiyon yapıldı ve 1,00 g (%89) verim ile ham ürün elde edildi. Bu ham ürün CHCl₃-EtOH ile kristallendirilerek 0,87 g (%78) verimle kristal ürün elde edildi. **en**: 319 °C “bozunma”.

Element Analizi C₆₀H₅₆N₈O₄ Hesaplanan: C: 75.61; H: 5.92; N: 11.76.
Bulunan : C: 75.74; H: 5.89; N: 11.69.

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3186 (OH gerilmesi), 1456 (N=N gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.24 (t, *J* = 7.59 Hz, 12H, -CH₂-CH₃), 2.68 (q, *J* = 7.59 Hz, 8H, -CH₂-CH₃), 3.82 (s, 4H, ArCH₂Ar), 4.34 (s, 4H, ArCH₂Ar), 7.27 (d, *J* = 8.39 Hz, 8H, ArH), 7.75 (d, *J* = 8.36 Hz, 8H, ArH), 7.78 (s, 8H, ArH), 10.26 (s, 4H, ArOH).



Şekil 2.6. 5,11,17,23-tetra(4-Etilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

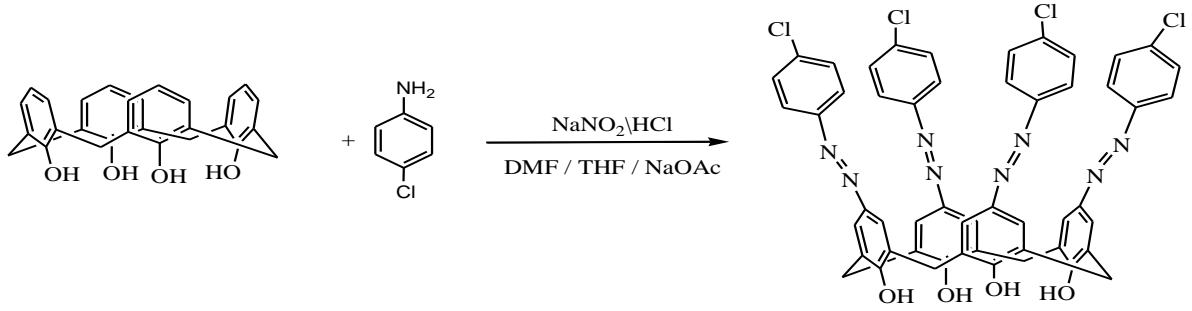
2.2.6. 5,11,17,23-tetra(4-Klorfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (3d)

3a sentez yöntemi ile 0,62 g (4,83 mmol) *p*-kloranilin ile reaksiyon yapıldı ve 1,05 g (%91) verim ile ham ürün elde edildi. Bu ham ürüne CHCl₃-EtOH ile kristallendirme işlemi uygulanmaya çalışıldı; fakat bileşiğin kloroformdaki çözünürlüğü çok az olduğu için bu sistem yerine DMF-H₂O ile toz kristal 0,65 g (%48) verimle elde edildi. **en**: 336 °C “bozunma”.

Element Analizi C₅₂H₃₆Cl₄N₈O₄ Hesaplanan: C: 63.81; H: 3.71; N: 11.45.
Bulunan : C: 64.01; H: 3.58; N: 11.39.

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3144 (OH gerilmesi), 1471 (N=N gerilmesi).

¹H-NMR (DMSO): δ 7.51 (d, *J* = 8.68 Hz, 8H, ArH), 7.73 (s, 16H, ArH).



Şekil 2.7. 5,11,17,23-*tetra*(4-Klorfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren

2.2.7. 5,11,17,23-*tetra*(4-Bromfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (3e)

3a sentez yöntemi ile 0,83 g (4,83 mmol) *p*-bromanilin ile reaksiyon yapıldı ve 1,28 g (%94) verim ile ham ürün elde edildi. Bu ham üründe **3d** sentezindeki sebeplerden dolayı aynı yöntem uygulandı. Elde edilen toz kristal verimi 0,54 g (%40). **en:** 328 °C “bozunma”.

Element Analizi C₅₂H₃₆Br₄N₈O₄ Hesaplanan: C: 54.00; H: 3.14; N: 9.69.

Bulunan : C: 54.18; H: 3.01; N: 9.58.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹ : 3134 (OH gerilmesi), 1472 (N=N gerilmesi).

¹H-NMR (DMSO): δ 4.33 (s, 4H, ArCH₂Ar), 7.64 (s, 16H, ArH), 7.72 (s, 8H, ArH).



Şekil 2.8. 5,11,17,23-*tetra*(4-Bromfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren

2.2.8. 5,11,17,23-*tetra*(4-Nitrofenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidroksikaliks[4]aren (3f)

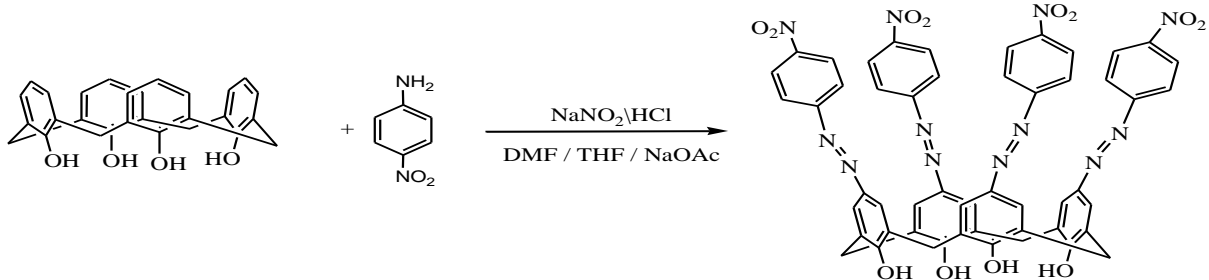
3a sentez yöntemi ile 0,67 g (4,83 mmol) *p*-nitroanilin ile reaksiyon yapıldı ve 1,09 g (%91) verim ile ham ürün elde edildi. Bu ham üründe **3d** sentezindeki sebeplerden dolayı aynı yöntem uygulandı. Elde edilen toz kristal verimi 0,65 g (%48). **en:** 341 °C “bozunma”.

Element Analizi C₅₂H₃₆N₁₂O₁₂ Hesaplanan: C: 61.18; H: 3.55; N: 16.46.

Bulunan : C: 61.29; H: 3.59; N: 16.37.

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3109 (OH gerilmesi), 1472 (N=N gerilmesi).

¹H-NMR (DMSO): δ 4.36 (s, 4H, ArCH₂Ar), 7.82 (s, 8H, ArH), 7.89 (d, *J*= 8.97 Hz, 8H, ArH), 8.29 (d, *J*= 8.96 Hz, 8H, ArH).



Şekil 2.9. 5,11,17,23-tetra(4-Nitrofenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

2.2.9. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren (4a)

Azokaliks[4]aren **3a** bileşiğinden (1 g, 1.04 mmol) alınıp 250 ml'lik iki boyunlu bir balona konuldu, üzerine (1.15 g, 8.32 mmol) K₂CO₃ ile (0.36 ml, 2.19 mmol) etilbromasetat ilave edilerek (100 ml) kuru asetonitril eklendi. Reaksiyon 4 gün oda sıcaklığında karıştırılıp kontrolleri ince tabaka kromatografisi (İTK) ile yapıldı. Dördüncü gün sonunda balondaki maddeler ayrı bir balona süzülerek alındı ve döner buharlaştırıcıda çözücü ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ham katı kloroform (100 ml) ile çözüldü ve 0.5 N HCl (500 ml) ile ortam asitlendirilip, balondaki maddeler süzülerek ayırma balonuna alındı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup süzüldü. Süzüntüye 75 ml etanol ilave edilip balon ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen açık kahve kristal verimi 0.92 g (%84). **en:** 245-247 °C.

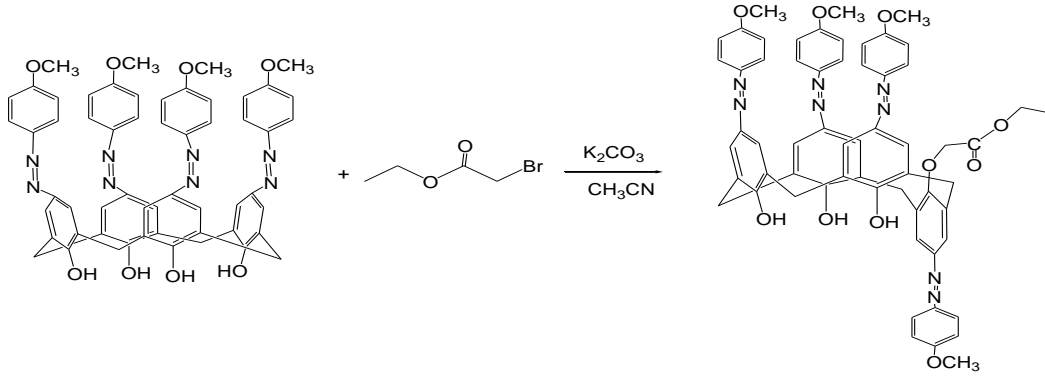
Yapılan spektroskopik çalışmalarda yapının birli esterleşme olduğu tespit edildi. İkili esterleşme reaksiyonu yapabilmek için yine İTK kontrolünde çeşitli denemeler yapıldı. Bu denemelerde eklenen baz miktarı ve de bazı çalışmalarda bazın türü (NaH) değiştirildi. Bazı çalışmalarda kullanılan etilbromasetat miktarı arttırıldı ve bazı çalışmalarda ortama sodyum iyodür (NaI) ilave edildi. Deney sonunda yapılan kristallendirme ve kolon çalışmalarında ikili ester elde edilemedi. Fakat yapısını aydınlatabildiğimiz dörtlü ester bağlama gerçekleştirildi.

Element Analizi C₆₀H₅₄N₈O₁₀ Hesaplanan: C: 68.82; H: 5.20; N: 10.70.

Bulunan : C: 68.72; H: 5.26; N: 10.73.

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3270 cm⁻¹ (-OH), 1740 cm⁻¹ (-C=O), 1449 cm⁻¹ (-N=N), 1245 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{H} 1.45 (t, $J=7.14$ Hz, 3H, CH₂-CH₃), 3.72 (d, $J=6.17$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.75 (d, $J=6.09$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.80-3.85 (m, 12H, O-CH₃), 4.40 (d, $J=13.69$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.48 (q, $J=7.15$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₃), 4.57 (d, $J=13.61$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.95 (s, 2H, O-CH₂-C=O), 6.90-6.97 (m, 8H, ArH), 7.70-7.83 (m, 16H, ArH), 9.33 (s, 2H, ArOH), 9.81 (s, 1H, ArOH).



Şekil 2.10. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren

2.2.10. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren (4b)

4a sentez yöntemiyle **3b** ile K₂CO₃ ve etilbromasetat kullanılarak deney gerçekleştirildi. Elde edilen turuncu renkli kristal verimi 0.89 g (%81). **en**: 298-300 °C.

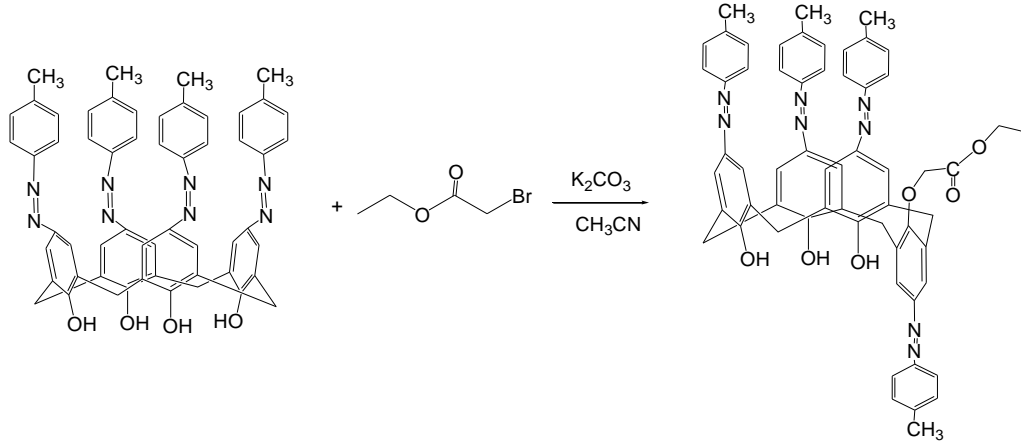
Element Analizi C₆₀H₅₄N₈O₆ Hesaplanan: C: 73.30; H: 5.54; N: 11.40.

Bulunan : C: 73.47; H: 5.63; N: 11.43

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3324 cm⁻¹ (-OH), 1742 cm⁻¹ (-C=O), 1448 cm⁻¹ (-N=N), 1239 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{H} 1.45 (t, $J=7.15$ Hz, 3H, CH₂-CH₃), 2.34-2.40 (m, 12H, Ar-CH₃), 3.74 (d, $J=6.36$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.77 (d, $J=6.26$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.41 (d, $J=13.75$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.49 (q, $J=7.15$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₃), 4.59 (d, $J=13.57$

Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.96 (s, 2H, O-CH₂-C=O), 7.19-7.27 (m, 8H, ArH), 7.67-7.80 (m, 16H, ArH), 9.41 (s, 2H, ArOH).



Şekil 2.11. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.11. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren (4c)

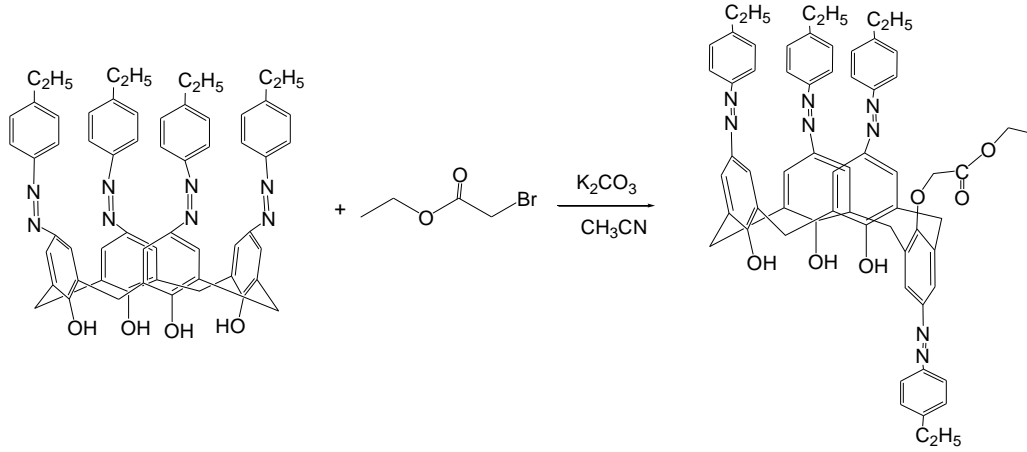
4a sentez yöntemiyle **3c** ile K₂CO₃ ve etilbromasetat kullanılarak deney gerçekleştirildi. Elde edilen açık turuncu renkli kristal verimi 0.85 g (%78). **en**: 268-270 °C.

Element Analizi C₆₄H₆₂N₈O₆ Hesaplanan: C: 73.97; H: 6.01; N: 10.78.

Bulunan : C: 73.83; H: 5.97; N: 10.83

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹: 3332 cm⁻¹ (-OH), 1740 cm⁻¹ (-C=O), 1449 cm⁻¹ (-N=N), 1233 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ_H 1.24 (t, J=8.21 Hz, 12H, Ar-CH₂-CH₃), 1.46 (t, J=7.16 Hz, 3H, CH₂-CH₃), 2.68 (q, J=7,68 Hz, 8H, Ar-CH₂-CH₃), 3.74 (d, J=6.49 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.77 (d, J=6.41 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.41 (d, J=13.90 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.49 (q, J=7.16 Hz, 2H, O-CH₂-CH₃), 4.59 (d, J=13.23 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.92 (s, 2H, O-CH₂-C=O), 7.24-7.29 (m, 8H, ArH), 7.71-7.79 (m, 16H, ArH), 9.40 (s, 2H, ArOH), 10.26 (s, 1H, ArOH).



Şekil 2.12. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.12. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren (4d)

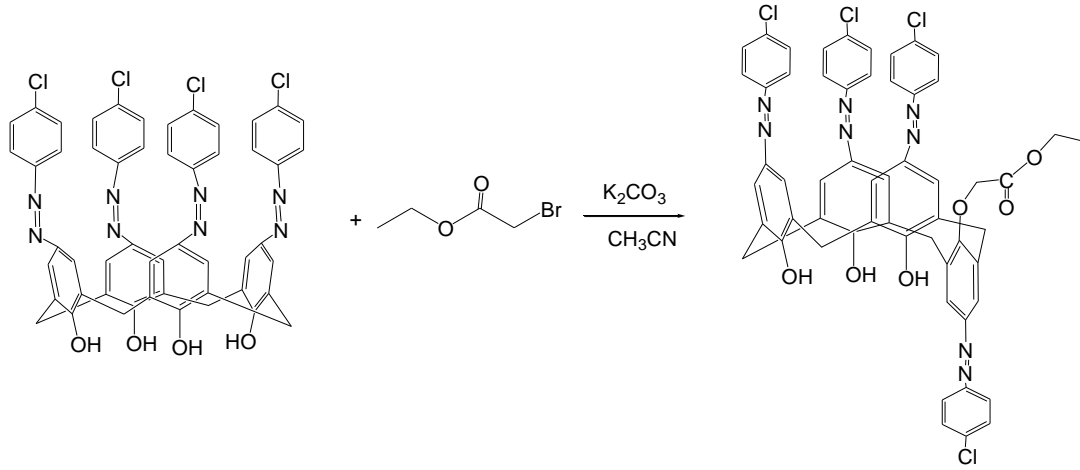
4a sentez yöntemiyle **3d** ile K_2CO_3 ve etilbromasetat kullanılarak deney gerçekleştirildi. Elde edilen koyu turuncu renkli kristal verimi 0.73 g (%67). **en**: 307-308 °C.

Element Analizi $C_{56}H_{42}Cl_4N_8O_6$ Hesaplanan: C: 63.17; H: 3.98; N: 10.52

Bulunan : C: 63.29; H: 4.02; N: 10.47

IR $v_{max}(KBr)/cm^{-1}$: 3293 cm^{-1} (-OH), 1733 cm^{-1} (-C=O), 1467 cm^{-1} (-N=N).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ_H 1.43 (t, $J=7.16$ Hz, 3H, CH_2-CH_3), 3.74 (d, $J=5.37$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 3.78 (d, $J=5.29$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.41 (d, $J=13.98$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.50 (q, $J=7.14$ Hz, 2H, $O-CH_2-CH_3$), 4.60 (d, $J=13.28$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.98 (s, 2H, $O-CH_2-C=O$), 7.39-7.45 (m, 8H, ArH), 7.72-7.80 (m, 16H, ArH), 9.52 (s, 2H, $ArOH$).



Şekil 2.13. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.13. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren (4e)

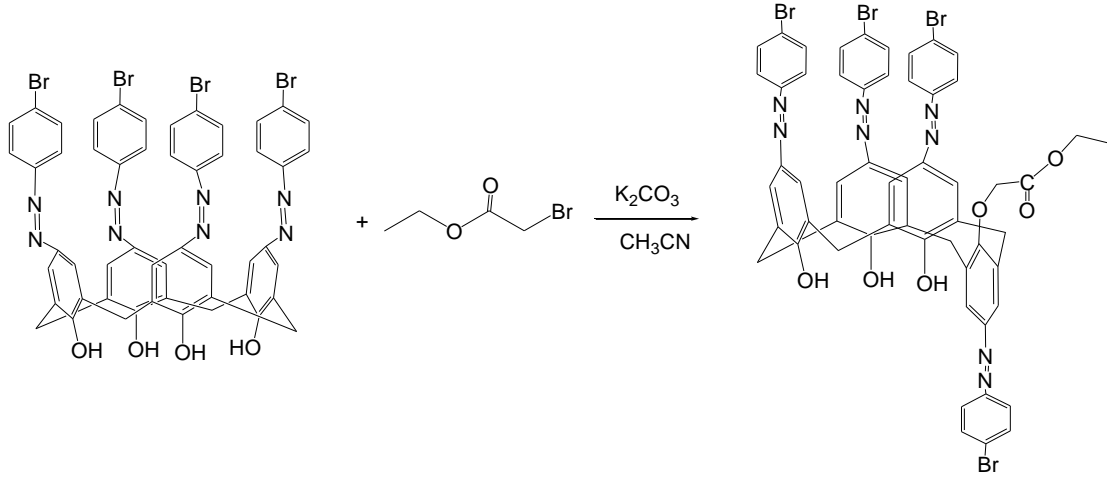
4a sentez yöntemiyle **3e** bileşiği ile K_2CO_3 ve etilbromasetat kullanılarak deney gerçekleştirildi. Elde edilen turuncu renkli kristal verimi 0.67 g (%62). **en**:283-285 °C.

Element Analizi $C_{56}H_{42}Br_4N_8O_6$ Hesaplanan: C: 54.13; H: 3.41; N: 9.02.

Bulunan : C: 54.24; H: 3.37; N: 9.09

IR $v_{max}(KBr)/cm^{-1}$: 3190 cm^{-1} (-OH), 1742 cm^{-1} (-C=O), 1467 cm^{-1} (-N=N).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ_H 1.45 (t, $J=7.16$ Hz, 3H, CH_2-CH_3), 3.73 (d, $J=5.28$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 3.77 (d, $J=5.19$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.41 (d, $J=13.96$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.49 (q, $J=7.15$ Hz, 2H, $O-CH_2-CH_3$), 4.59 (d, $J=13.27$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.97 (s, 2H, $O-CH_2-C=O$), 7.54-7.80 (m, 24, ArH), 9.50 (s, 3H, $ArOH$).

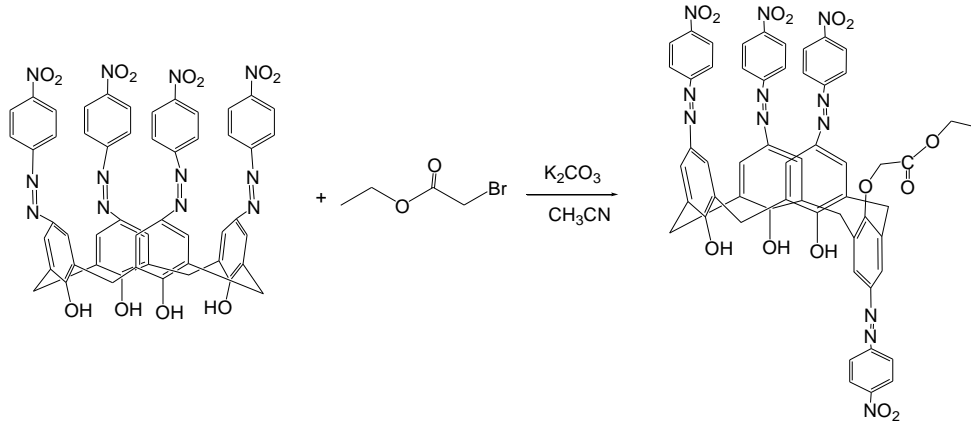


Şekil 2.14. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.14. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren (4f)

4a sentez yöntemiyle **3f** bileşiği ile K_2CO_3 ve etilbromasetat kullanılarak deney gerçekleştirildi. Elde edilen turuncu renkli kristal verimi 0.59 g (%54). **en**:292-294 °C.

Yapılan 1H -NMR spektroskopisi çalışmaları yapı aydınlatılamamıştır.



Şekil 2.15. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.15. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren (5a)

Azokaliks[4]aren **4a** bileşiğinden (1 g, 0.95 mmol) alınıp 250 ml'lik balona konuldu, üzerine (0.50 g, 12.50 mmol) NaOH ile 3 ml saf su, 17 ml etanol ve 50 ml THF eklendi. Balon 3 saat mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında kaynatıldı. Üç saat sonunda balon reaksiyon ortamından alınarak soğutuldu. Ortam 2 N HCl ile asitlendirilip döner buharlaştırıcıda THF ve EtOH geri kazanıldı. Balondaki asitli su

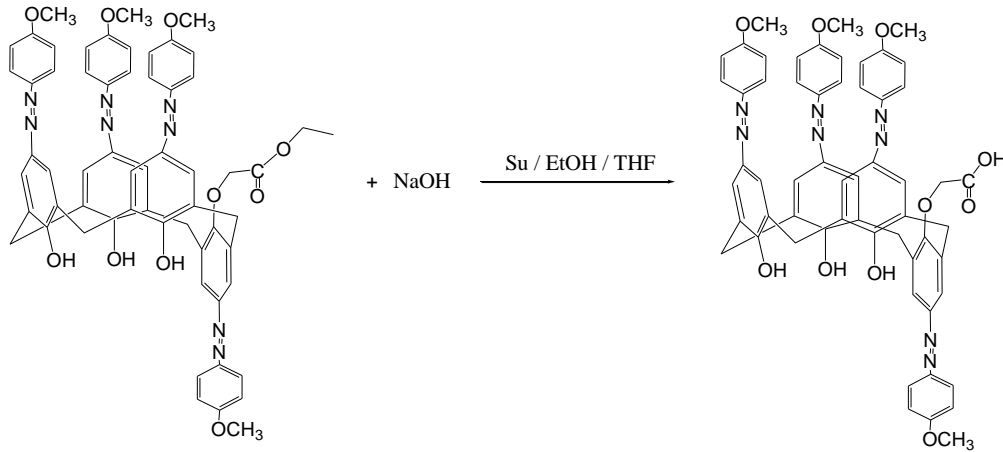
ortamına 100 ml daha su ilave edilip soğutulduktan sonra süzüldü. Elde edilen ham ürün 25 ml kloroform ve 75 ml etanol ilavesi ile kristallendirildi. Elde edilen koyu kahve kristal verimi 0.93 g (%96). **en**: 250 °C “bozunma”.

Element Analizi C₅₈H₅₀N₈O₁₀ Hesaplanan: C: 68.36; H: 4.95; N: 11.00.

Bulunan : C: 68.27; H: 5.01; N: 11.09.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹ : 3288 cm⁻¹ (-OH), 1735 cm⁻¹ (-C=O), 1451 cm⁻¹ (-N=N).

¹H-NMR (DMSO): δ_H 3.67 (d, J=6.69 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.71 (d, J=6.59 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.74 (s, 3H, O-CH₃), 3.78 (s, 3H, O-CH₃), 3.83 (s, 6H, O-CH₃), 4.30 (d, J=12.95 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.30 (d, J=12.89 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.80 (s, 2H, O-CH₂-COOH), 6.92-7.86 (m, 24H, ArH).



Şekil 2.16. 25-(Karboksümetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.16. 25-(Karboksümetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren (5b)

5a daki sentez yöntemi kullanılarak **4b** bileşiği ile kırmızı-kahve renkli kristaller elde edildi. Verim 0.89 g (%81). **en**: 255 °C “bozunma”.

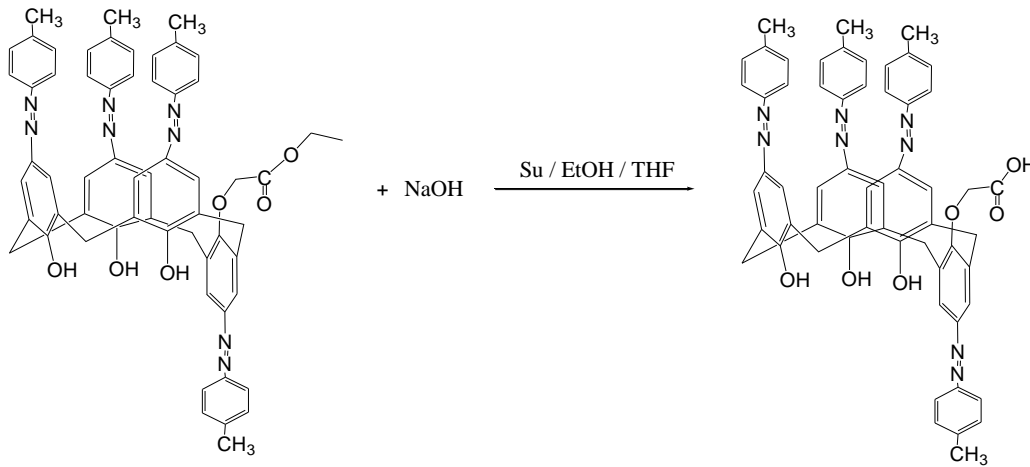
Element Analizi C₅₈H₅₀N₈O₆ Hesaplanan: C: 72.94; H: 5.28; N: 11.73.

Bulunan : C: 72.87; H: 5.32; N: 11.65

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹ : 3299 cm⁻¹ (-OH), 1470 cm⁻¹ (-N=N).

¹H-NMR (DMSO): δ_H 2.24 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.31 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.38 (s, 6H, Ar-CH₃), 3.58 (d, J=6.19 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.62 (d, J=6.02 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.05 (s, 2H, O-

$\text{CH}_2\text{-COOH}$), 4.23 (d, $J=12.36$ Hz, 2H, ArCH_2Ar), 4.53 (d, $J=12.33$ Hz, 2H, ArCH_2Ar), 7.11-7.89 (m, 24H, ArH), 14.62(s, 1H, COOH).



Şekil 2.17. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.17. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren (5c)

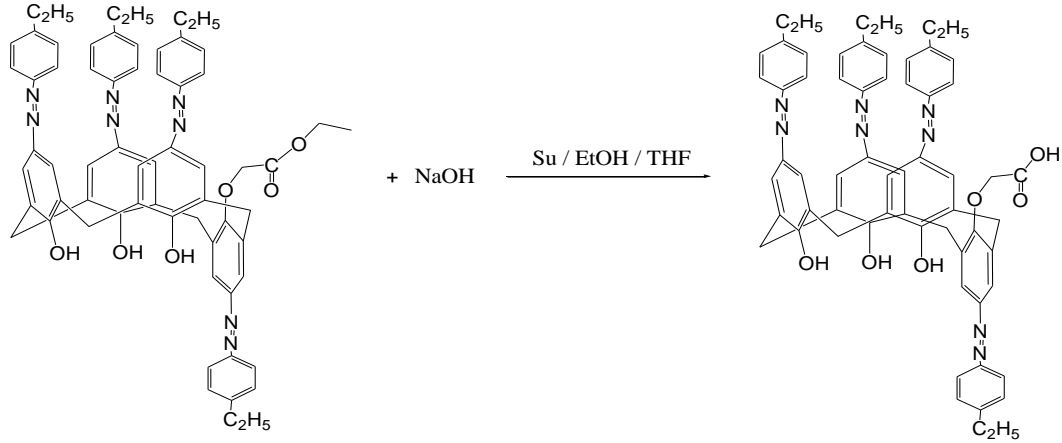
5a daki sentez yöntemi kullanılarak **4c** bileşiği ile turuncu renkli kristaller elde edildi. Verim 0.89 g (%81). **en**: 227 °C “bozunma”.

Element Analizi $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{O}_6$ Hesaplanan: C: 73.64; H: 5.78; N: 11.08.

Bulunan : C: 73.62; H: 5.80; N: 10.98.

IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3272 cm^{-1} (-OH), 1739 cm^{-1} (-C=O), 1450 cm^{-1} (-N=N).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ_{H} 1.10-1.23 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.56-2.70 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.82 (d, $J=6.03$ Hz, 2H, ArCH_2Ar), 3.87 (d, $J=5.98$ Hz, 2H, ArCH_2Ar), 4.43 (d, $J=13.38$ Hz, 2H, ArCH_2Ar), 4.55 (d, $J=13.24$ Hz, 2H, ArCH_2Ar), 4.90 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-COOH}$), 7.25-7.95 (m, 24H, ArH).



Şekil 2.18. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.18. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren (5d)

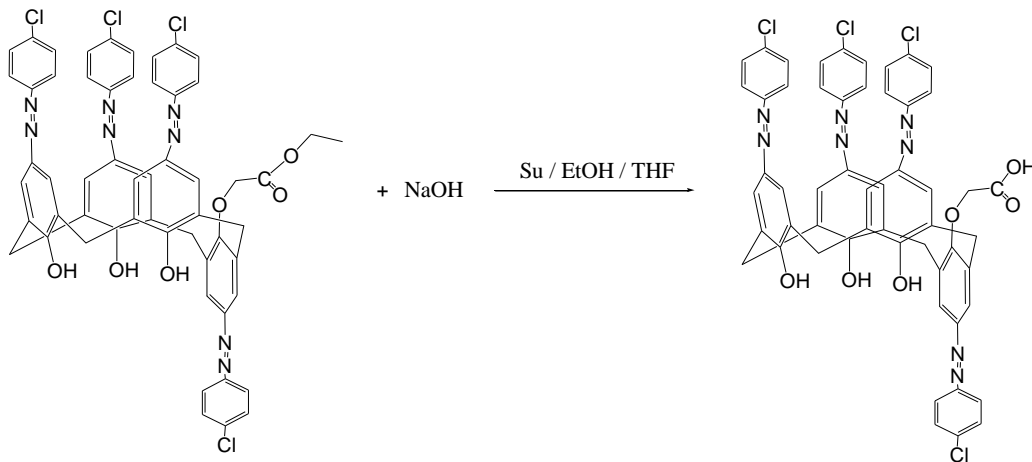
5a daki sentez yöntemi kullanılarak **4d** bileşiği ile açık turuncu renkli kristaller elde edildi. Verim 0.89 g (%81). **en:** 257 °C “bozunma”.

Element Analizi $C_{54}H_{38}Cl_4N_8O_6$ Hesaplanan: C: 62.56; H: 3.69; N: 10.81.

Bulunan : C: 62.56; H: 3.62; N: 10.78.

IR $v_{max}(KBr)/cm^{-1}$: 3274 cm^{-1} (-OH), 1735 cm^{-1} (-C=O), 1469 cm^{-1} (-N=N).

1H -NMR (DMSO): δ_H 3.73 (d, $J=6.63$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.76 (d, $J=6.74$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.36 (d, $J=13.91$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.53 (d, $J=13.80$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 5.05 (s, 2H, O-CH₂-COOH), 7.37-7.44 (m, 8H, ArH), 7.69-7.79 (m, 16H, ArH).



Şekil 2.19. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.19. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren (5e)

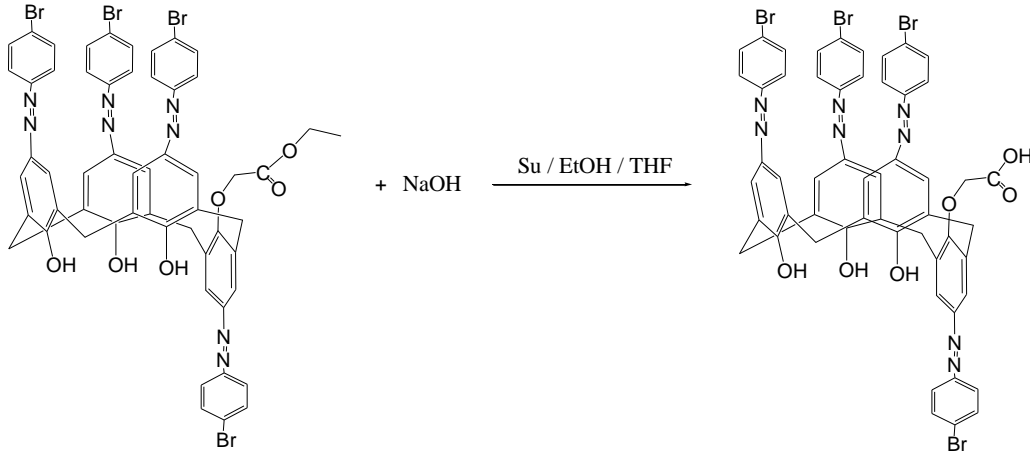
5a daki sentez yöntemi kullanılarak 4e bileşiği ile açık turuncu renkli kristaller elde edildi. Verim 0.89 g (%81). en: 265 °C “bozunma”.

Element Analizi C₅₄H₃₈Br₄N₈O₆ Hesaplanan: C: 53.40; H: 3.15; N: 9.23.

Bulunan : C: 62.56; H: 3.31; N: 10.69.

IR v_{max}(KBr)/cm⁻¹ : 3254 cm⁻¹ (-OH), 1732 cm⁻¹ (-C=O), 1449 cm⁻¹ (-N=N).

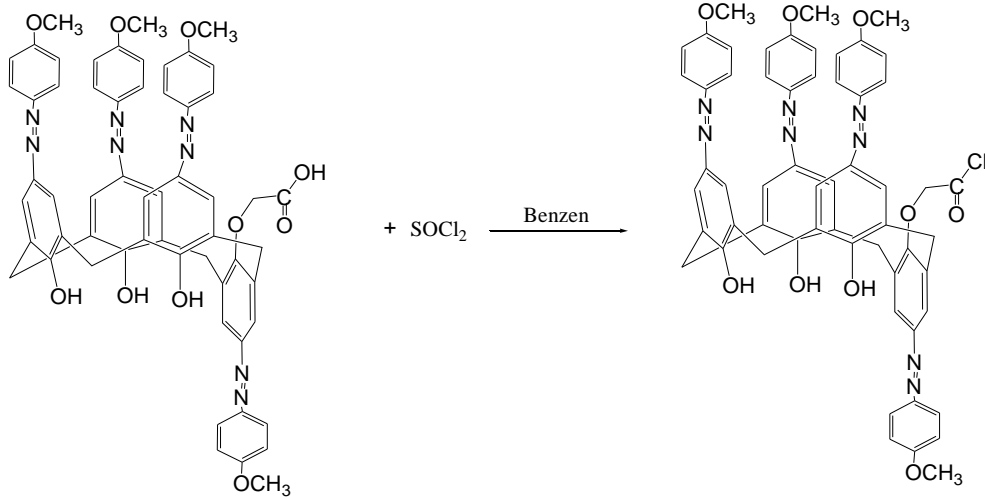
¹H-NMR (CDCl₃): δ_H 3.77 (d, J=6.98 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.82 (d, J=6.86 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.37 (d, J=13.41 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.56 (d, J=13.28 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.86 (s, 2H, O-CH₂-COOH), 7.58-7.97 (m, 24H, ArH).



Şekil 2.20. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo] kaliks[4]aren

2.2.20. 25-(Kloroformilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksi fenil)azo]kaliks[4]aren (6a)

Azokaliks[4]aren 5a türeviden (1 g, 0.98 mmol) alınıp 250 ml'lik balona aktarılır, üzerine (1.17 g, 9.83 mmol) SOCl₂ eklenir. Balona 100 ml benzen eklenip geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Deney sonucunda çözücü ve fazla SOCl₂ döner buharlaştırıcı altında çekilir. Elde edilen katı saflaştırma işlemi yapılmadan bir sonraki basamakta kullanılır.



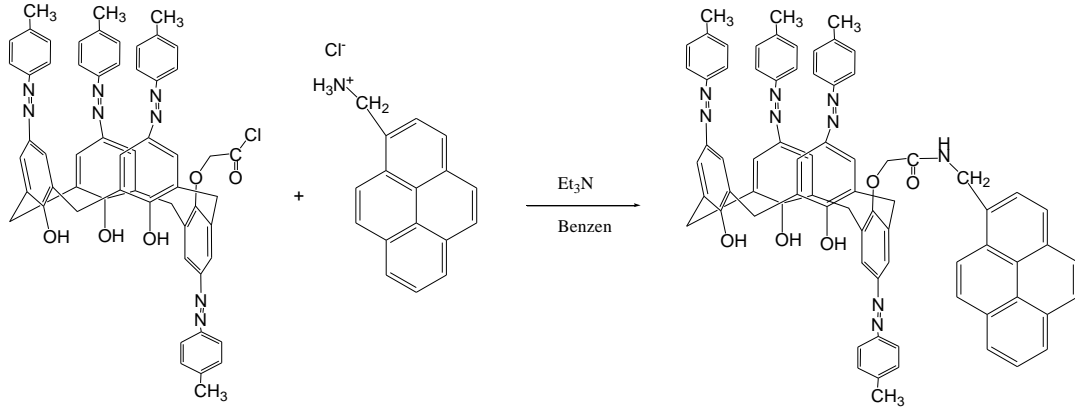
Şekil 2.21. 25-(Kloroformilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksi fenil)azo]kaliks[4]aren

2.2.21. 25-(1-pirenilmetilenamidometoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren (7a)

250 ml'lik bir balona asitklorür **6a** türevinden (1g, 0.96 mmol) alınıp üzerine (0.51g, 1.92 mmol) 1-pirenmetilamin hidroklorür bileşiği eklendi. Daha sonra 3 ml trietilamin ve 100 ml benzen eklenip bir hafta geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü buharlaştırılıp, kalan kısım CHCl₃' da çözüldü. Önce 1N H₂SO₄ ve sonra H₂O ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup, süzüldü. Süzüntüye EtOH ilavesi ile kristallendirildi. Verim 0.81g (%68). **en**: 208-216 °C.

Elde edilen katı maddeden yapılan spektroskopik (¹H NMR) çalışmalarında yapı aydınlatılamamıştır. Bunun üzerine kullanılan amini tuz halinden kurtarmak için bazik ortamda su ve etil asetat ile ekstraksiyon işlemi yapıldı, fakat organik faza amin geçirilemedi.

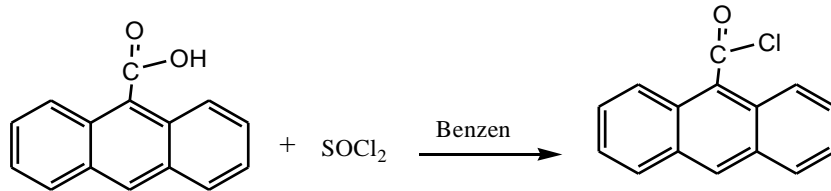
Daha sonraki denemelerde bazen kullanılan amin miktarı arttırıldı, bazen de kullanılan kaliks[4]aren değiştirildi. Bazı denemelerde kullanılan baz (triethylamin) yerine K₂CO₃, NaH, piridin kullanıldı. Bazı denemelerde deney ortamında kullanılan çözücü (benzen) yerine CH₂Cl₂, THF, toluen, aseton, DMSO gibi çözücü ve çözücü karışımları kullanıldı.



Şekil 2.22. 25-(1-pirenilmetilenamidometoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-metoksifenil]azo]kaliks[4]aren

2.2.22. Antresen-9-karboksil klorür sentezi (8)

Yukarıdaki sentezler (amitleşme) gerçekleştirilemeyince, sigma firmasından antresen-9-karboksilik asit satın alındı. Bu bileşikten (1 g, 4.50 mmol) 250 ml'lik bir balona alınıp üzerine (5.36 g, 45.0 mmol) SOCl_2 ilave edilip 100 ml benzen ile beraber 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra döner buharlaştırıcıda balondaki maddeler kuruluğa kadar çekildi. Elde edilen katı bir sonraki reaksiyonda kullanıldı.



Şekil 2.23. Antrasen-9-karboksil klorür

2.2.23. 2-Brometil antrasenat (9)

Sekizinci basamakta sentezlenen asit klorür bileşiğinden (1 g, 4.17 mmol) alınıp üzerine (5.21 g, 41.67 mmol) 2-brometanol bileşiği ilave edilip üzerine 75 ml benzen ilavesiyle geri soğutucu altın 12 saat kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisi sonucunda deney düzeneği sökülüp; balon döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar döndürüldü. Elde edilen ham katı kloroform-hekzan (25 ml / 50 ml) sisteminde kristallendirildi. Verim 1.28 g (%94). **en:** 94-96 °C.

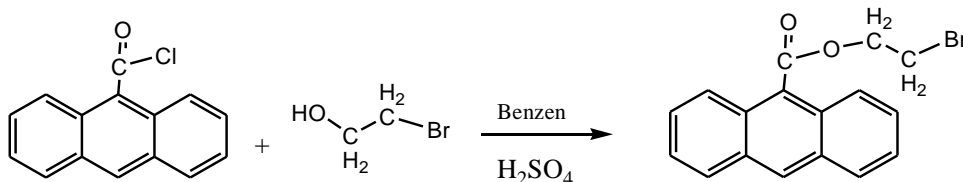
Element Analizi $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Br}_1\text{O}_2$

Hesaplanan: C: 62.03; H: 3.98

Bulunan : C: 61.96; H: 4.11

IR $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 1711 cm^{-1} (-C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{H} 3.74 (t, $J=5.99$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 4.92 (t, $J=5.99$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 7.48 (t, 2H, ArH), 7.54 (t, 2H, ArH), 7.99 (d, $J=8.44$ Hz, 2H, ArH), 8.11 (d, $J=8.78$ Hz, 2H, ArH), 8.51 (s, 1H, ArH).



Şekil 2.24. 2-Brometil antrasenat

2.2.24. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren (10a)

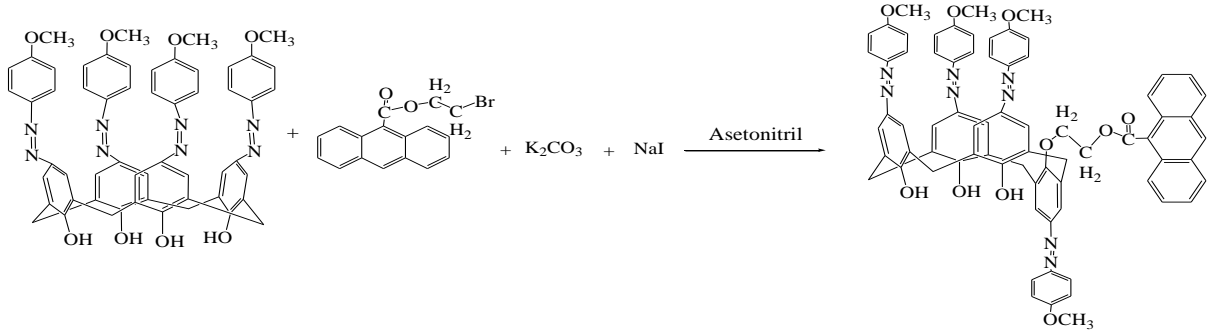
250 ml'lik iki boyunlu bir balona azokaliks[4]aren **3a** bileşiğinden (1 g, 1.04 mmol) alınıp, üzerine **9** da sentezlenen antrasen türevinden (1.03 g, 3.12 mmol), K_2CO_3 bazından (1.15 g, 8.32 mmol) ve (0.47 g, 3.12 mmol) NaI bileşiği ile 100 ml kuru asetonitril ilave edildi. Balon geri soğutucu altında mantolu ısıtıcıda 5 gün kaynatıldı. Reaksiyonun ilerlemesi her gün İTK ile kontrol edildi. Beşinci gün sonunda balondaki maddeler ayrı bir balona süzülerek alındı ve döner buharlaştırıcıda çözücü ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ham katı kloroform (75 ml) ile çözüldü ve 0.2 N HCl (500 ml) ile ortam asitlendirilip, balondaki maddeler süzülerek ayırma balonuna alındı. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulup süzüldü. Süzüntüye 100 ml etanol ilave edilip balon ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen koyu sarı kristal verimi 1.26 g (%86). **en**: 256-258 °C.

Element Analizi $\text{C}_{73}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{10}$ Hesaplanan: C: 72.50; H: 5.00; N: 9.27.

Bulunan : C: 72.42; H: 5.11; N: 9.31.

IR $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 3261 cm^{-1} (-OH), 1728 cm^{-1} (-C=O), 1445 cm^{-1} (-N=N).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ_{H} 3.54 (d, $J=5.17$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.57 (d, $J=5.09$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.79 (m, 6H, O-CH₃), 3.84 (s, 6H, O-CH₃), 3.90 (d, $J=13.99$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.40 (d, $J=13.99$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.69 (m, 2H, COO-CH₂-CH₂), 5.29 (s, 2H, CH₂-CH₂-O), 6.90-8.50 (m, 33H, ArH), 9.10 (s, 3H, ArOH).



Şekil 2.25. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren

2.2.25. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren (10b)

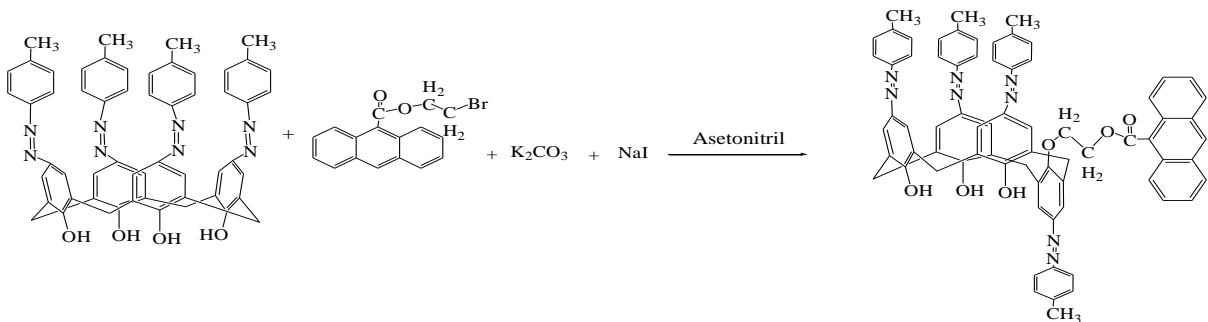
10a 'nın sentez yöntemi kullanılarak 1 g **3b** bileşiği ile aynı reaksiyon yapıldı ve elde edilen koyu sarı kristal verimi 1.20 g (%94). **en:** 241-244 °C.

Element Analizi C₇₃H₆₀N₈O₆ Hesaplanan: C: 76.55; H: 5.28; N: 9.27.

Bulunan: C: 76.49; H: 5.34; N: 9.30.

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3272 cm⁻¹ (-OH), 1732 cm⁻¹ (-C=O), 1445 cm⁻¹ (-N=N).

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{H} 2.34 (m, 6H, Ar-CH₃), 2.40 (m, 6H, Ar-CH₃), 3.54 (d, $J=5.08$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.57 (d, $J=4.99$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.88 (d, $J=14.00$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.40 (d, $J=13.92$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.70 (m, 2H, COO-CH₂-CH₂), 5.30 (s, 2H, CH₂-CH₂-O), 7.17-8.48 (m, 33H, ArH), 9.12 (s, 3H, ArOH).



Şekil 2.26. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-metilfenil)azo]kaliks[4]aren

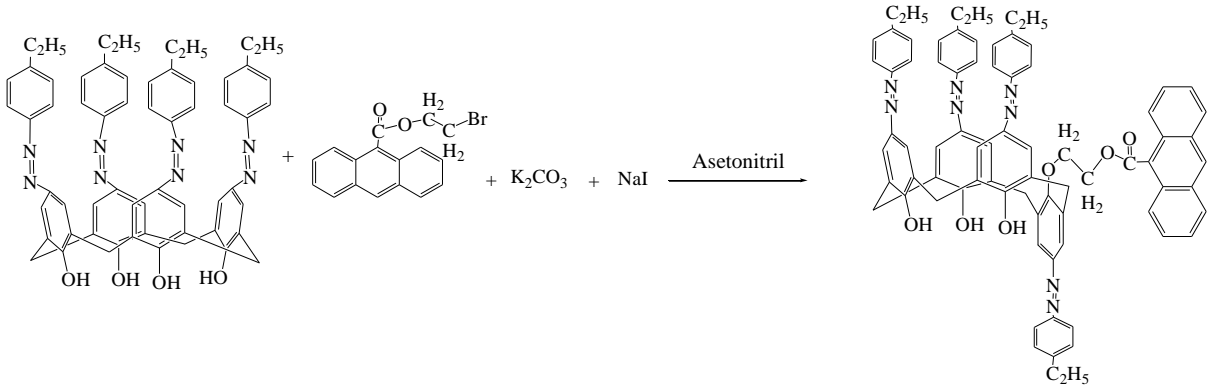
2.2.26. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren (10c)

10a nın sentez yöntemi kullanılarak 1 g **3c** bileşiği ile aynı reaksiyon yapıldı ve elde edilen turuncu kristal verimi 1.16 g (%92). **en:** 223-226 °C.

Element Analizi $C_{77}H_{68}N_8O_6$ Hesaplanan: C: 76.98; H: 5.70; N: 9.33.
Bulunan : C: 76.89; H: 5.76; N: 9.27.

IR $v_{max}(KBr)/cm^{-1}$: 3292 cm^{-1} (-OH), 1730 cm^{-1} (-C=O), 1448 cm^{-1} (-N=N).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ_H 1.23 (m, 12H, CH_2-CH_3), 2.66 (m, 8H, CH_2-CH_3), 3.54 (d, $J=4.89$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 3.57 (d, $J=4.81$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 3.88 (d, $J=13.96$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.40 (d, $J=13.88$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.70 (m, 2H, $COO-CH_2-CH_2$), 5.29 (s, 2H, CH_2-CH_2-O), 7.19-8.49 (m, 33H, ArH), 9.12 (s, 3H, $ArOH$).



Şekil 2.27. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren

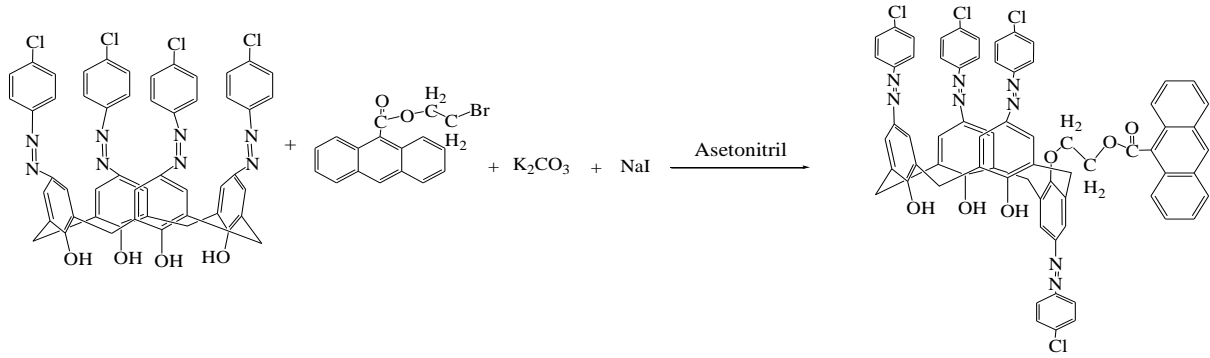
2.2.27. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren (10d)

10a nın sentez yöntemi kullanılarak 1 g **3d** bileşiği ile aynı reaksiyon yapıldı ve elde edilen açık turuncu kristal verimi 0.90 g (%72). **en**: 234-236 °C.

Element Analizi $C_{69}H_{48}Cl_4N_8O_6$ Hesaplanan: C: 67.54; H: 3.94; N: 9.13.
Bulunan : C: 67.48; H: 3.99; N: 9.15.

IR $v_{max}(KBr)/cm^{-1}$: 3294 cm^{-1} (-OH), 1733 cm^{-1} (-C=O), 1449 cm^{-1} (-N=N).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ_H 3.53 (d, $J=5.16$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 3.57 (d, $J=5.09$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 3.86 (d, $J=14.05$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.41 (d, $J=14.03$ Hz, 2H, $ArCH_2Ar$), 4.70 (m, 2H, $COO-CH_2-CH_2$), 5.30 (s, 2H, CH_2-CH_2-O), 7.33-8.48 (m, 33H, ArH), 9.09 (s, 3H, $ArOH$).



Şekil 2.28. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren

2.2.28. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren (10e)

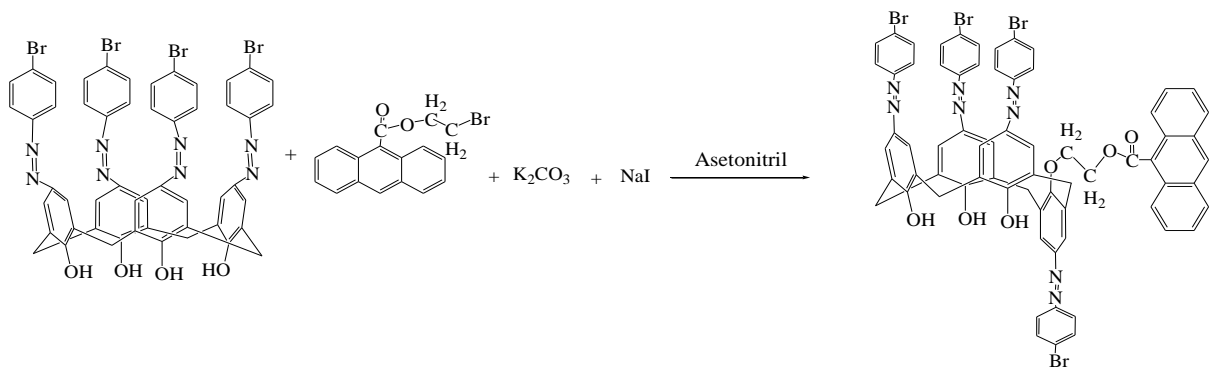
10a nın sentez yöntemi kullanılarak 1 g **3e** bileşiği ile aynı reaksiyon yapıldı ve elde edilen kırmızı-kahve kristal verimi 0.94 g (%77). **en:** 236-237 °C.

Element Analizi C₆₉H₄₈Br₄N₈O₆ Hesaplanan: C: 58.99; H: 3.44; N: 7.98.

Bulunan : C: 58.92; H: 3.52; N: 8.06.

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3294 cm⁻¹ (-OH), 1733 cm⁻¹ (-C=O), 1446 cm⁻¹ (-N=N).

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{H} 3.54 (d, $J=6.56$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.57 (d, $J=6.52$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.85 (d, $J=14.10$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.41 (d, $J=14.04$ Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.71 (m, 2H, COO-CH₂-CH₂), 5.30 (s, 2H, CH₂-CH₂-O), 7.44-8.49 (m, 33H, ArH), 9.06 (s, 3H, ArOH).

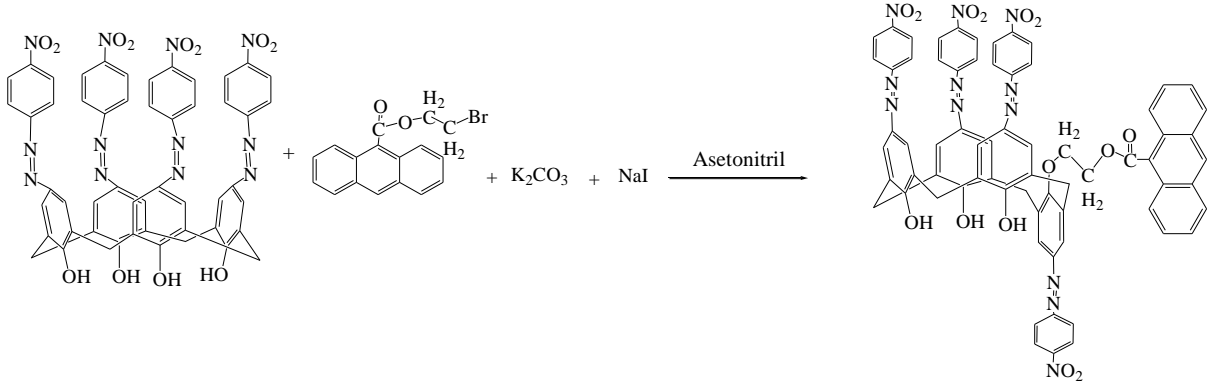


Şekil 2.29. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren

2.2.29. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren (10f)

10a nın sentez yöntemi kullanılarak 1 g **3f** bileşiği ile aynı reaksiyon yapıldı ve elde edilen kırmızı-kahve kristal verimi 0.86 g (%69). en: 237-248 °C.

Yapılan spektroskopik (¹H-NMR) çalışmalarda yapı aydınlatılamamıştır. Fakat spektrum incelendiğinde spektrum kirli olsa dahi diğer sentezlerden (**10a-e**) farklı olduğu dikkat çekmektedir. Şekil 68 'de görüldüğü üzere metilen protonları dört adet yerine iki adet gözükme ve dublet vermektedir (3.36 ppm ve 4.11 ppm). Buradan yola çıkarak azokaliks[4]aren molekülüne 2 adet antresen türevinin bağlandığını düşündük; fakat aromatik protonları hesapladığımızda yapının ikili bile bağlanmış olsa aromatik protonlar fazla çıkmaktadır (70 proton, gerekli proton ise 42 dir).



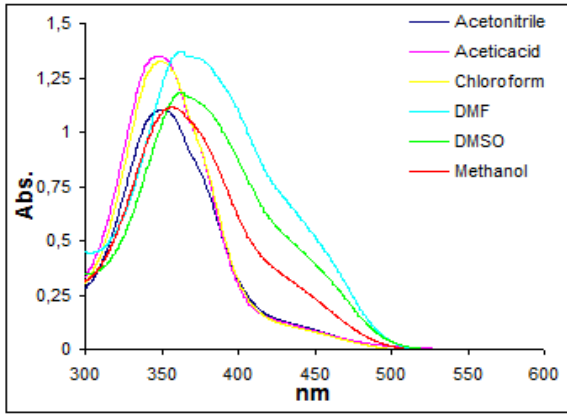
Şekil 2.30. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren

2.3. Analitik Çalışmaları

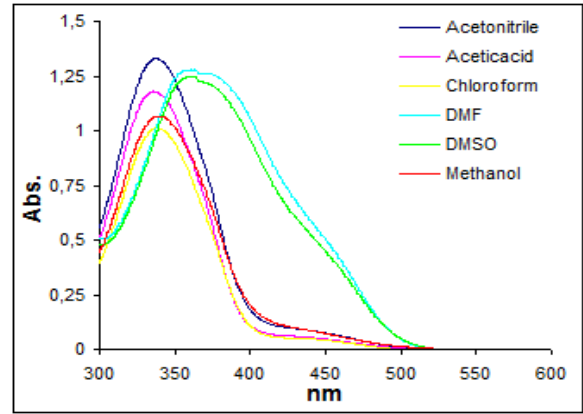
2.3.1. Çözücü Etkisi (4a-f)

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

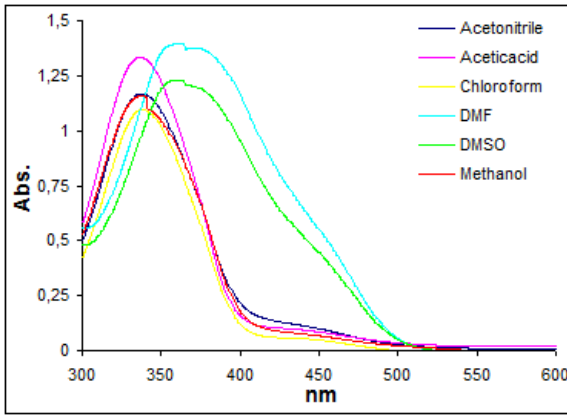
Sentezlenen bileşiklerin altı farklı çözücü (DMSO, DMF, MeCN, CHCl₃, MeOH ve AcOH) içerisinde absorpsiyon spektrumları alındı.



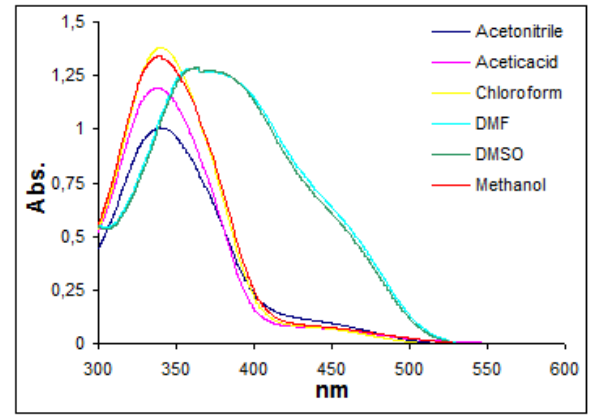
4a



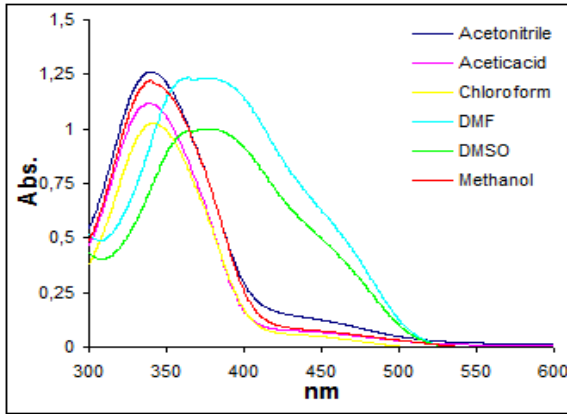
4b



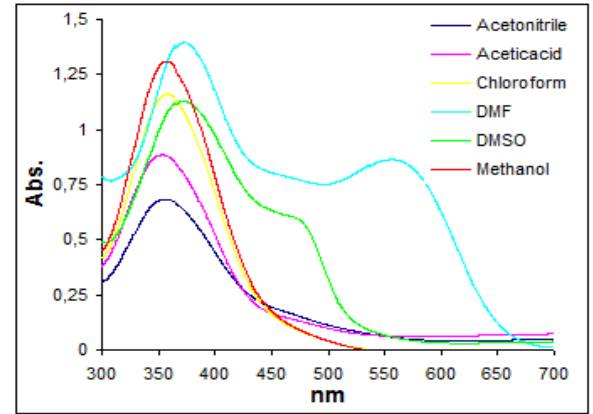
4c



4d



4e



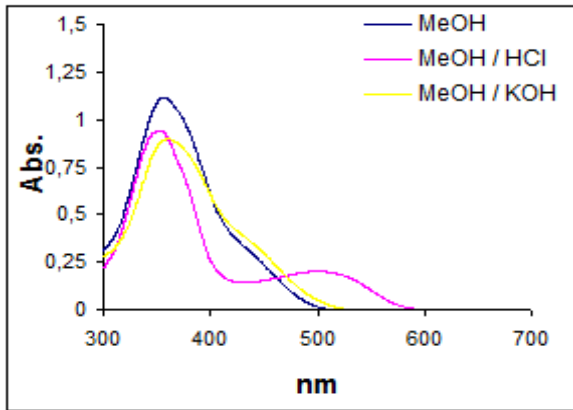
4f

Şekil 2.31. Azokaliks[4]aren (4a-f) nin absorpsiyon spektruları

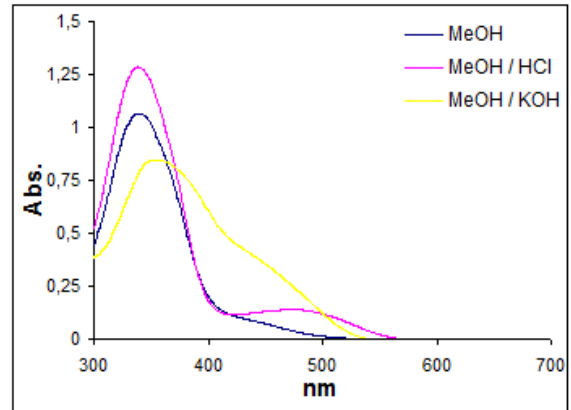
Tablo 2.1. Bileşiklerin (4a-f) farklı çözücüler içerisinde absorpsiyon değerleri (nm)

| Ligandlar | MeCN | AcOH | CHCl ₃ | DMF | DMSO | MeOH | MeOH + HCl | MeOH + KOH |
|-----------|------------|------------|-------------------|------------|------|------------|------------------|---------------|
| 4a | 350 | 347 | 349 | 363 | 364 | 356 | 352 499 | 361 |
| 4b | 366 | 335 | 339 | 367 361 | 359 | 339 | 338 472 | 353 |
| 4c | 338 654 | 336 673 | 338 | 371 360 | 358 | 338 | 341 479 | 357 |
| 4d | 339 | 336 | 340 | 362 | 370 | 339 | 341 | 352 |
| 4e | 339 674 | 338 | 341 | 377 | 378 | 340 | 348 | 372 |
| 4f | 357 | 352 | 358 674 | 372 554 | 372 | 357 651 | 358 673 | 343 433 |

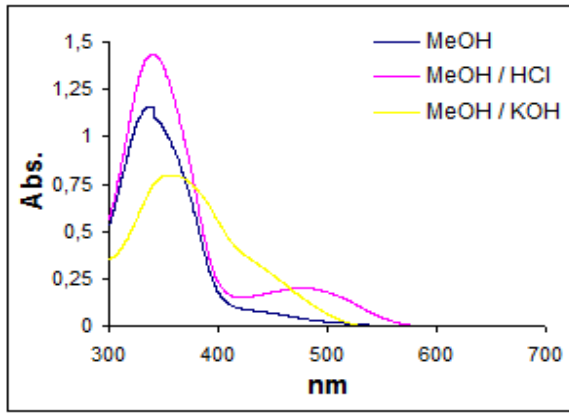
Çalışmamızın bu bölümünde bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki kaymalarını gözlemlemek için metanol içerisine HCl ve KOH ilave edilerek spektrumları alınmıştır. Bileşiklerinin absorpsiyonu asidik ortamda değişmezken bazik ortamda daha uzun dalga boyuna kaymaktadır.



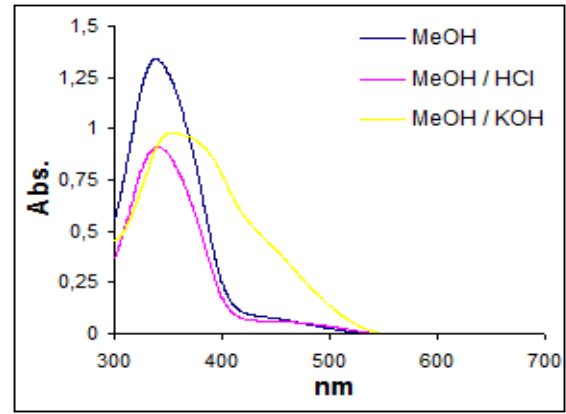
4a



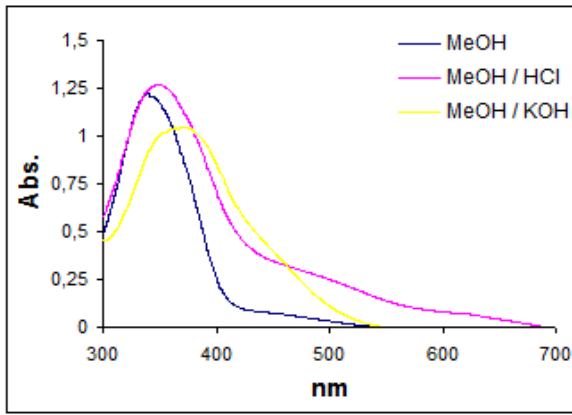
4b



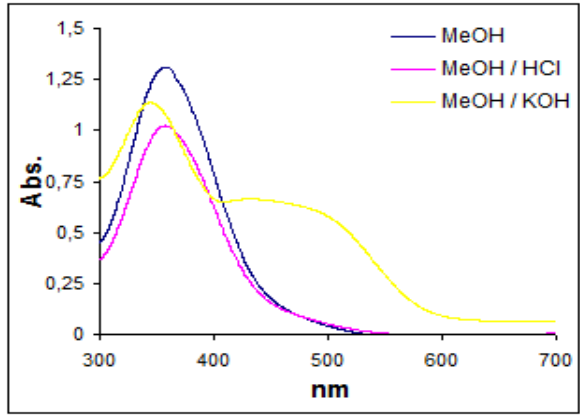
4c



4d



4e



4f

Şekil 2.32. Bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları (4a-f)

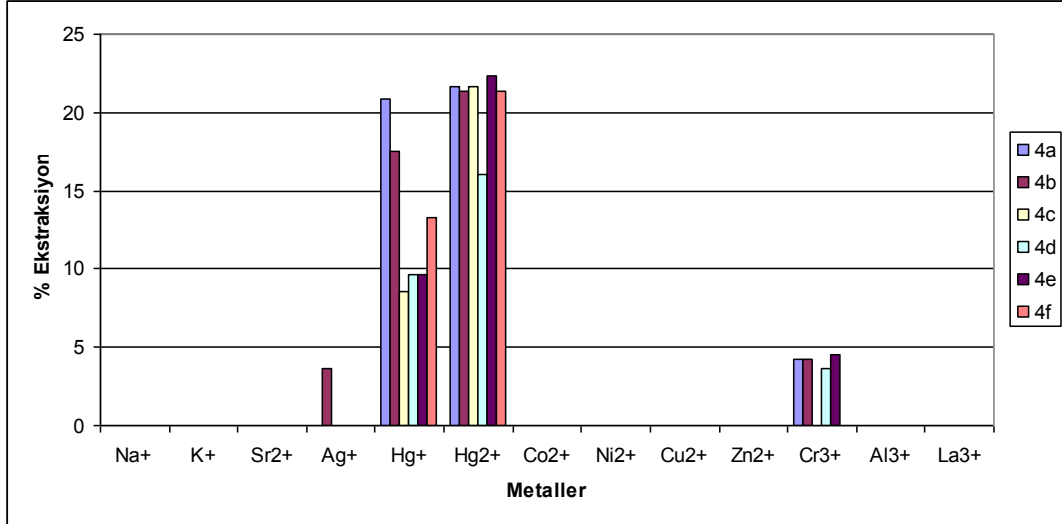
2.3.2. Metal Ekstraksiyonu (4a-f)

Çalışmada sentezlenen (4a-f) bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Literatürde sıvı-sıvı ekstraksiyonunda metal pikratlar sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun için bazı alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin 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, 1968). Bu süre sonunda sulu fazdaki pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle [UV-vis ($\lambda=355$ nm)] tayin edildi.

Tablo 2.2. Azokaliks[4]aren türevlerinin metal ekstraksiyonu ^a

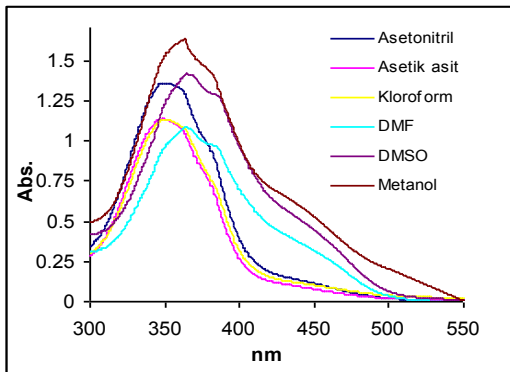
| Ligandlar | Pikrat tuzu ekstraksiyonu (%) | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------------------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Na ⁺ | K ⁺ | Sr ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ⁺ | Hg ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Cr ³⁺ | Al ³⁺ | La ³⁺ |
| 4a | <3 | <3 | <3 | <3 | 20.9 | 21.7 | <3 | <3 | <3 | <3 | 4.2 | <3 | <3 |
| 4b | <3 | <3 | <3 | 3.6 | 17.6 | 21.4 | <3 | <3 | <3 | <3 | 4.2 | <3 | <3 |
| 4c | <3 | <3 | <3 | <3 | 8.6 | 21.7 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 4d | <3 | <3 | <3 | <3 | 9.6 | 16.0 | <3 | <3 | <3 | <3 | 3.6 | <3 | <3 |
| 4e | <3 | <3 | <3 | <3 | 9.6 | 22.3 | <3 | <3 | <3 | <3 | 4.5 | <3 | <3 |
| 4f | <3 | <3 | <3 | <3 | 13.3 | 21.4 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 |

^a H₂O/CHCl₃ = 10/10 mL (v/v); [pikrik asit] = 2x10⁻⁵ M, [ligand] = 1x10⁻³ M, [metal nitrat] = 1x10⁻² M; 25 °C, 1 saat çalkalama süresi. α ≤ ±2

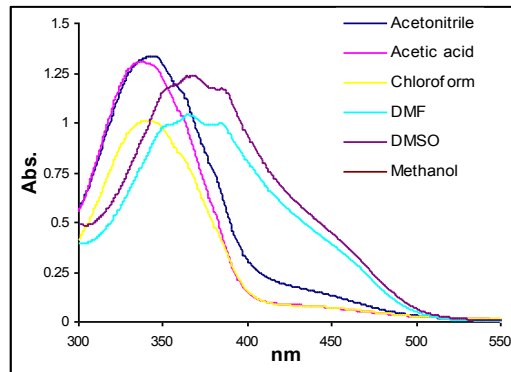


Şekil 2.33. Azokaliks[4]aren türevlerinin (4a-f) metal ekstraksiyon sonuçları

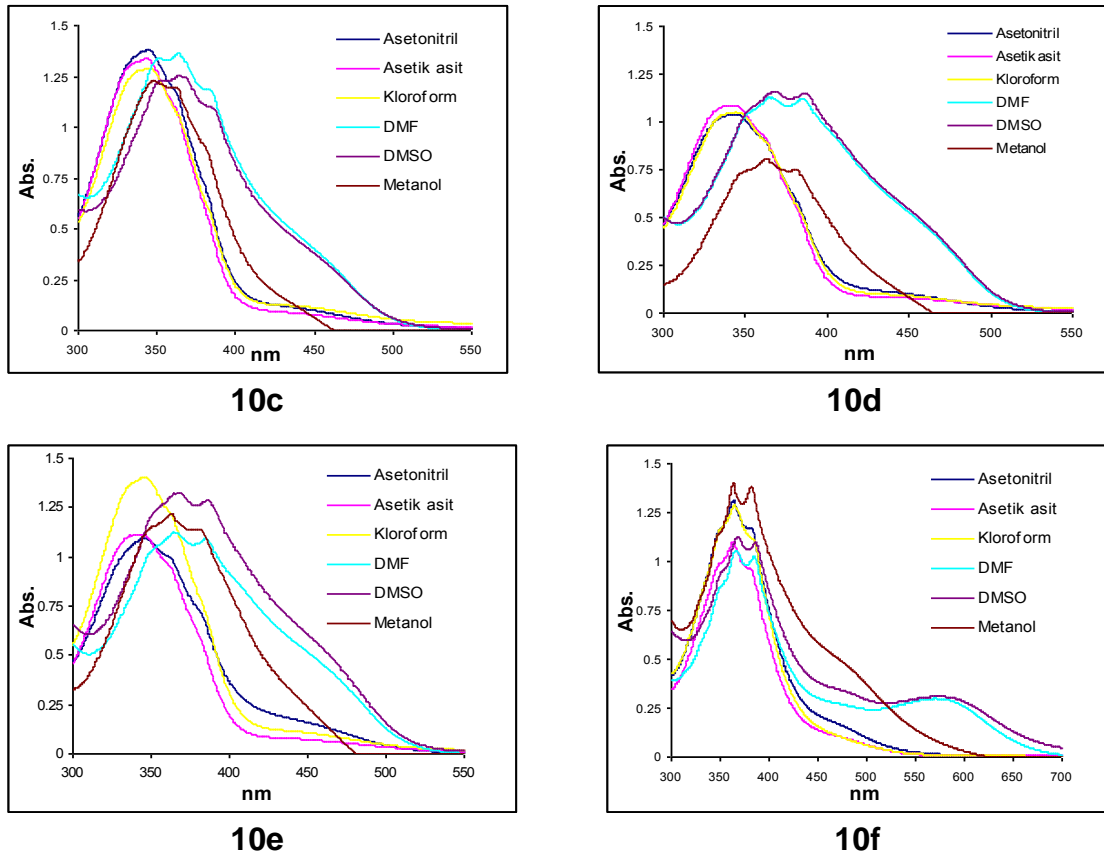
2.3.3. Çözücü Etkisi (10a-f)



10a



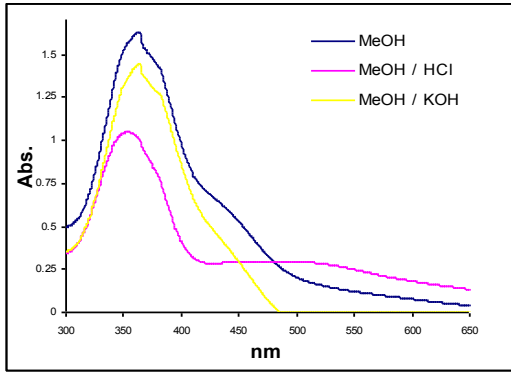
10b



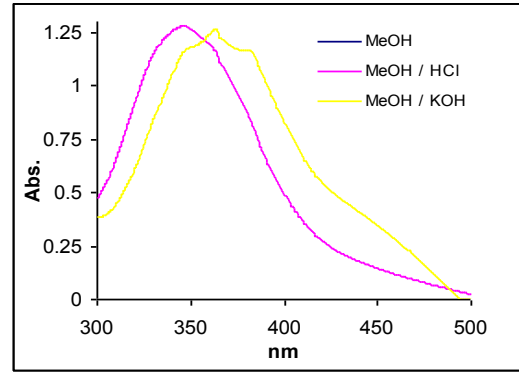
Şekil 2.34. Azokaliks[4]aren (10a-f) nin absorpsiyon spektrumları

Tablo 2.3. Bileşiklerin (10a-f) farklı çözücüler içinde absorpsiyon değerleri (nm)

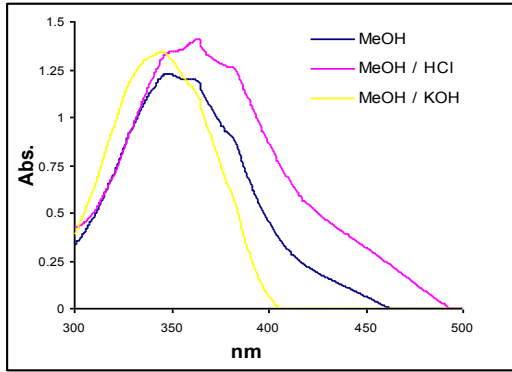
| Ligantlar | CHCl ₃ | CH ₃ CN | ASETİK ASİT | DMF | DMSO | MeOH | MeOH + HCl | MeOH + KOH |
|-----------|-------------------|--------------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 10a | 350 | 349 | 348 | 364 | 364 | 363 | 489 352 | 362 |
| 10b | 340 | 344 | 337 | 364 384 | 384 367 | 363 | 346 | 364 380 |
| 10c | 345 | 343 | 344 | 364 351 | 364 | 361 347 | 344 | 363 |
| 10d | 344 | 343 | 340 | 385 364 | 386 368 | 381 363 | 346 | 382 363 |
| 10e | 346 | 346 | 343 | 385 364 | 386 367 | 381 363 | 361 | 381 363 |
| 10f | 364 | 364 381 | 363 643 | 384 569 | 367 389 | 381 364 | 382 363 | 382 364 |



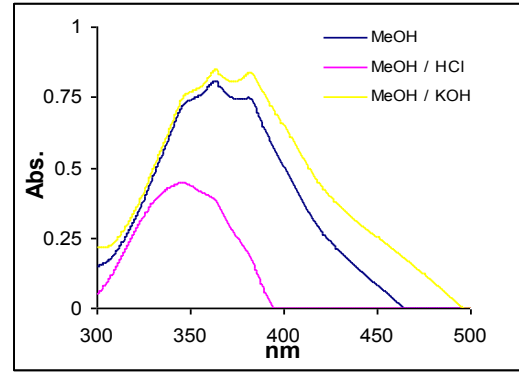
10a



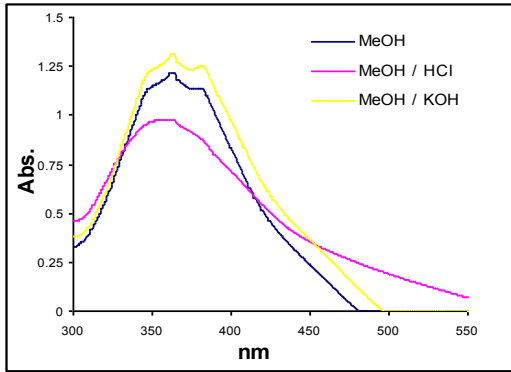
10b



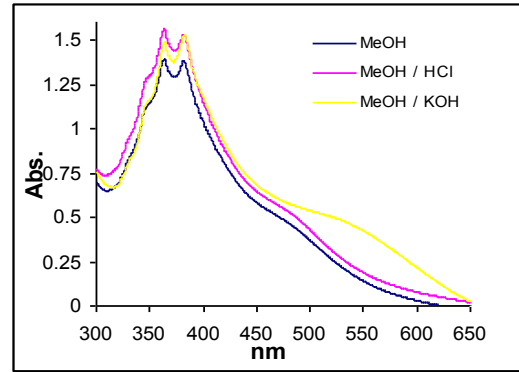
10c



10d



10e



10f

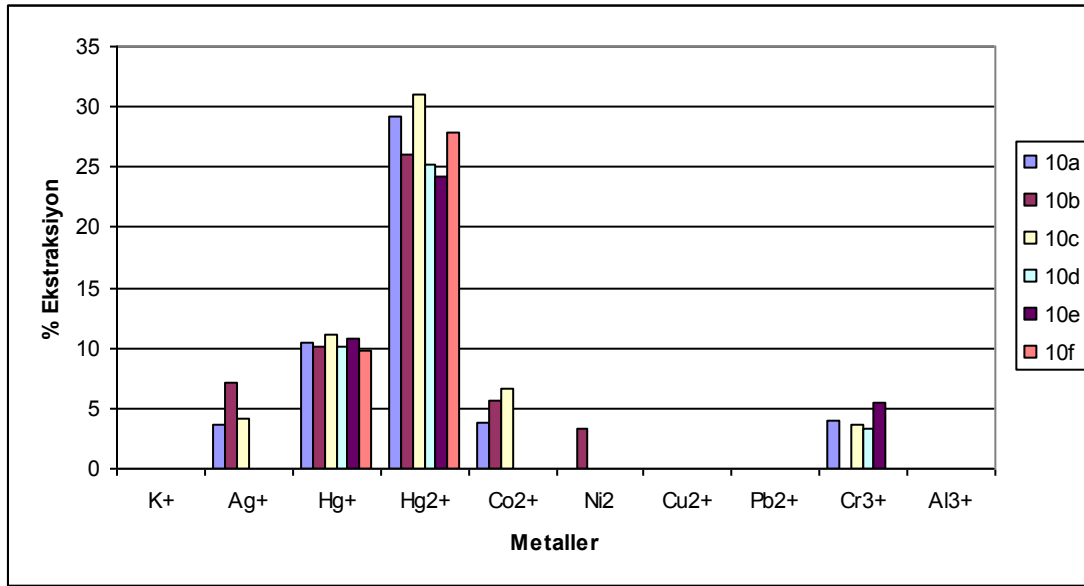
Şekil 2.35. Bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları (10a-f)

2.3.4. Metal Ekstraksiyonu (10a-f)

Tablo 2.4. Bileşiklerin (10a-f) metal ekstraksiyonu^a

| Ligantlar | Pikrat tuzu ekstraksiyonu (%) | | | | | | | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | K ⁺ | Ag ⁺ | Hg ⁺ | Hg ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Cr ³⁺ | Al ³⁺ |
| 10a | ≤3 | 3.7 | 10.5 | 29.2 | 3.8 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | 3.9 | ≤3 |
| 10b | ≤3 | 7.1 | 10.1 | 26.1 | 5.7 | 3.4 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 |
| 10c | ≤3 | 4.1 | 11.1 | 31.0 | 6.6 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | 3.7 | ≤3 |
| 10d | ≤3 | ≤3 | 10.1 | 25.2 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | 3.4 | ≤3 |
| 10e | ≤3 | ≤3 | 10.8 | 24.3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | 5.4 | ≤3 |
| 10f | ≤3 | ≤3 | 9.8 | 27.9 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 | ≤3 |

^a H₂O/CHCl₃ = 10/10 mL (v/v); [pikrik asit] = 2x10⁻⁵ M, [ligand] = 1x10⁻³ M, [metal nitrat] = 1x10⁻² M; 25 °C, 1 saat çalkalama süresi. α ≤ ±2

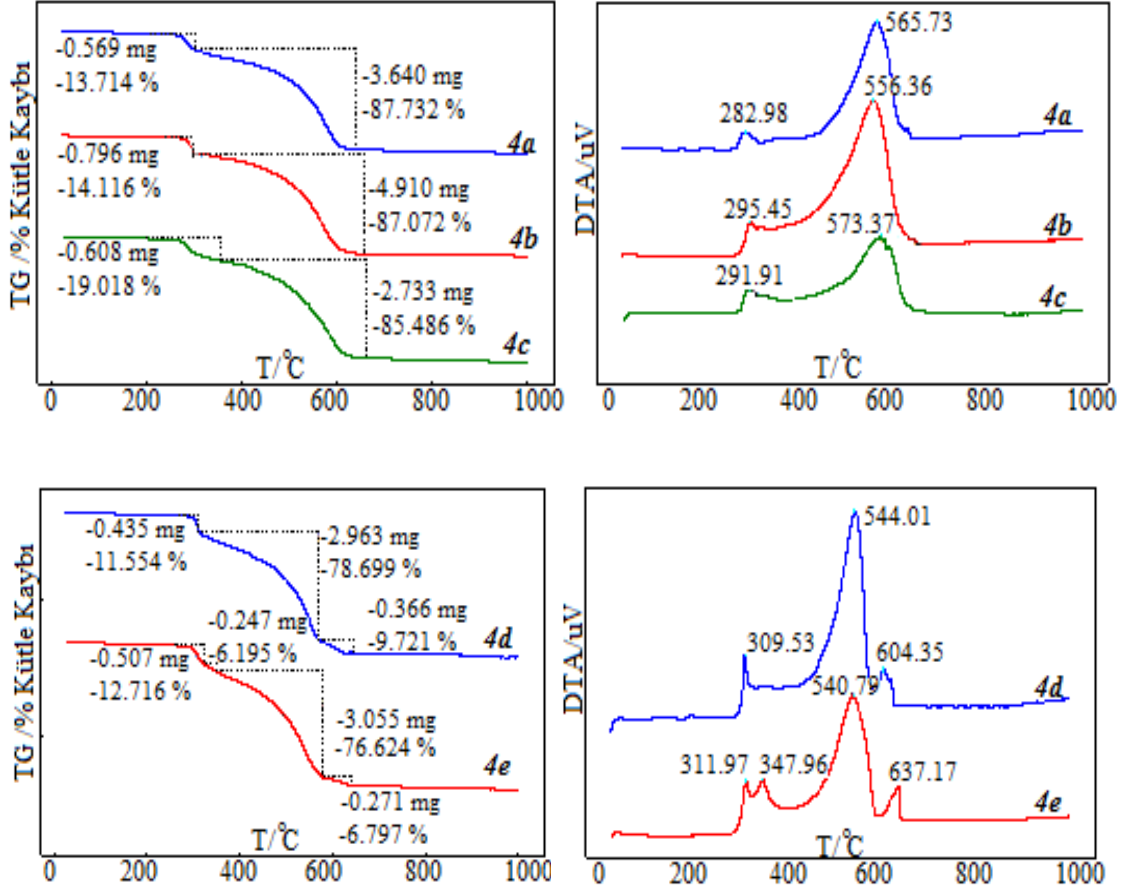


Şekil 2.36. Azokalik[4]aren türevlerinin (10a-f) metal ekstraksiyon sonuçları

2.3.5. Termal Analizler (4a-f)

Çalışmanın bu bölümünde sentezlenen azokaliks[4]arenlerin (4a-f) ve (10a-f) termal davranışları incelenmiştir. Yapılan tüm termal analiz çalışmaları Shimadzu DTG-60H cihazında gerçekleştirilmiştir. Termal analiz için 3-5 mg arasında değişen miktarlarda örnek kullanılmış ve hava atmosferinde gerçekleştirilen ölçümlerde 10°C/dak. ısıtma hızı ile 1000 °C 'ye kadar çıkılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları bağlı

olan grupların etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçları şekil (2.37-38) ve tablo (2.5-6) da görülmektedir.

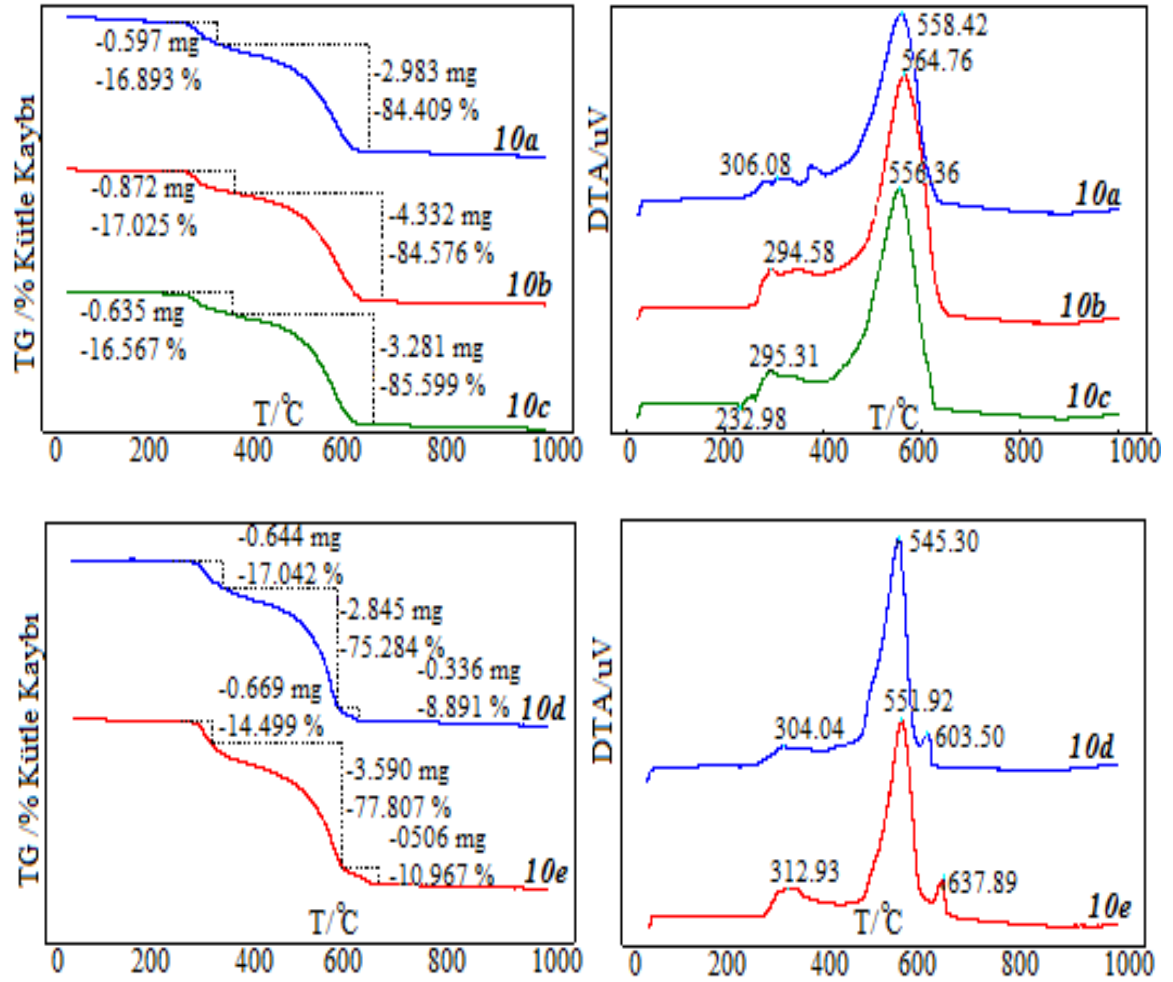


Şekil 2.37. Azokalik[4]aren türevlerinin (4a-f) termal eğrileri

Tablo 2.5. Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri (4a-f)

| Bileşik | T _i -T _s | T _{pik} | % Kayıp ^(den.) | % Kayıp ^(teo.) |
|---------|--------------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| 4a | 210-302 | 282.98 | 13.71 | 13.56 |
| | 302-642 | 565.73 | 87.73 | 86.44 |
| 4b | 240-318 | 295.45 | 14.12 | 14.44 |
| | 318-656 | 556.36 | 87.07 | 85.56 |
| 4c | 200-345 | 291.91 | 19.02 | 19.06 |
| | 345-660 | 573.37 | 85.49 | 80.94 |
| 4d | 270-312 | 309.53 | 11.55 | 11.36 |
| | 312-569 | 544.01 | 78.70 | 78.31 |
| | 569-646 | 604.35 | 9.72 | 10.61 |
| 4e | 260-321 | 311.97 | 12.72 | 13.27 |
| | 321-350 | 347.96 | 6.20 | 6.28 |
| | 350-576 | 540.79 | 76.62 | 74.50 |
| | 576-640 | 637.17 | 6.80 | 6.28 |

2.3.6. Termal Analizler (10a-f)



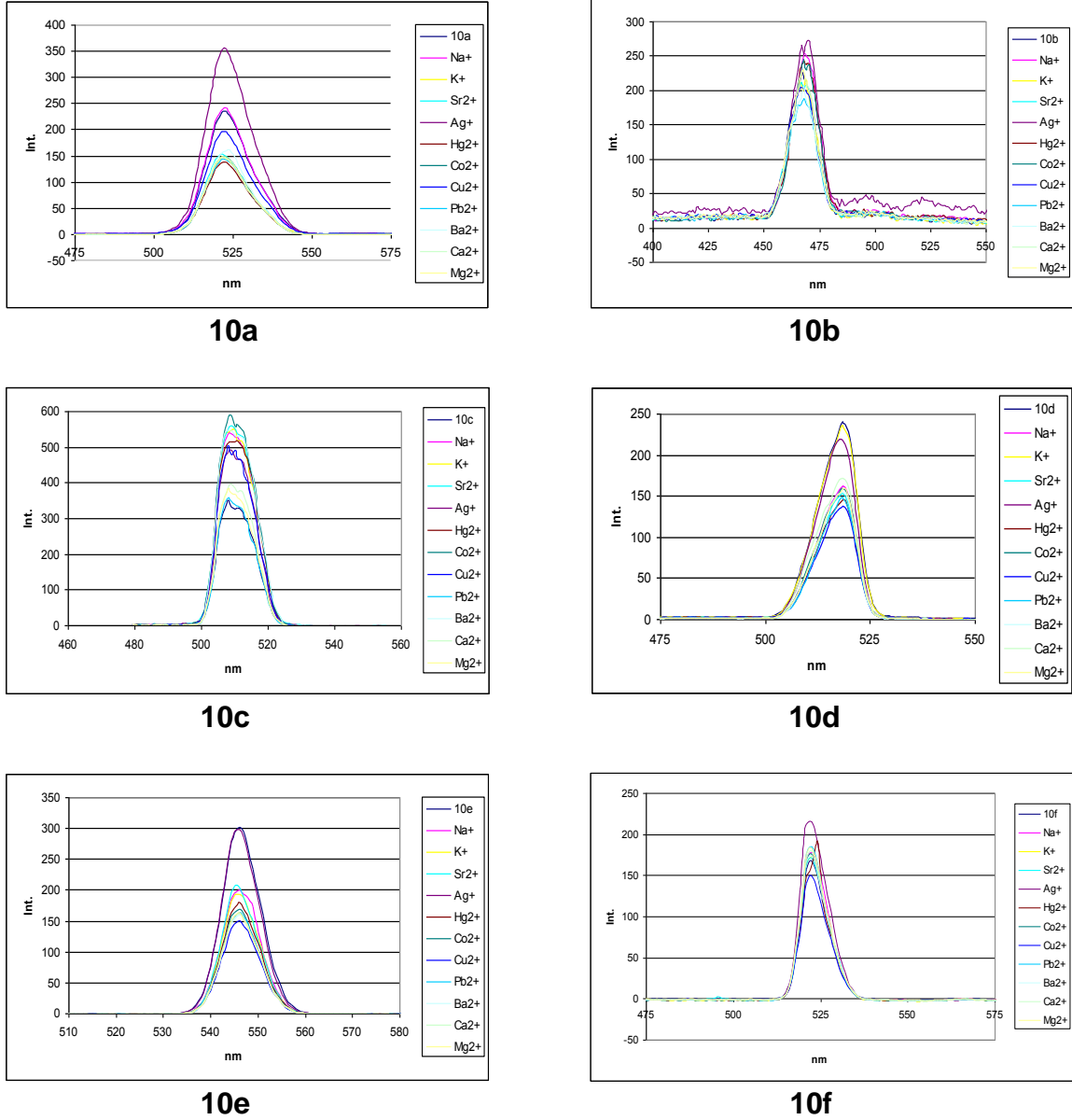
Şekil 2.38. Azokalik[4]aren türevlerinin (10a-f) termal eğrileri

Tablo 2.6. Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri (10a-f)

| Bileşik | T _i -T _s | T _{pık} | % Kayıp ^(den.) | % Kayıp ^(teo.) |
|---------|--------------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|
| 10a | 221-328 | 306.08 | 16.89 | 16.87 |
| | 328-642 | 558.42 | 83.41 | 83.13 |
| 10b | 220-364 | 294.58 | 17.02 | 17.99 |
| | 364-655 | 564.76 | 84.58 | 82.01 |
| 10c | 220-362 | 295.31 | 16.57 | 17.15 |
| | 362-649 | 555.36 | 85.60 | 82.85 |
| 10d | 230-331 | 304.04 | 17.04 | 16.79 |
| | 331-569 | 545.30 | 75.28 | 74.08 |
| | 569-613 | 603.50 | 8.89 | 9.13 |
| 10e | 250-310 | 312.93 | 14.50 | 14.66 |
| | 310-579 | 551.92 | 77.81 | 74.16 |
| | 579-652 | 637.89 | 10.97 | 11.17 |

2.3.7. Florometrik Analizler (10a-f)

Sentezlenen azokaliks[4]aren türevlerinin (10a-f) çeşitli metal perkloratlar (Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ile yapılan floresan özellikleri aşağıdaki şekilde görülmektedir (şekil 2.39).



Şekil 2.39. Azokaliks[4]aren türevlerinin (10a-f) metal perkloratlar ile floresan özellikleri

Tablo 2.7. Azokalik[4]aren türevlerinin (**10a-f**) emisyon dalga boyları (nm)

| | ligandlar | Na ⁺ | K ⁺ | Sr ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ | Pb ²⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | |
|--------------------|-----------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------|
| emisyon dalga boyu | 523 | 523 | 522 | 522 | 522 | 522 | 522 | 522 | 522 | 524 | 522 | 522 | 10a |
| | 467 | 468 | 469 | 467 | 470 | 468 | 468 | 467 | 468 | 468 | 468 | 468 | 10b |
| | 508 | 509 | 510 | 509 | 509 | 511 | 509 | 508 | 508 | 509 | 509 | 508 | 10c |
| | 518 | 518 | 518 | 518 | 518 | 519 | 518 | 518 | 518 | 518 | 518 | 519 | 10d |
| | 546 | 546 | 546 | 545 | 546 | 546 | 546 | 546 | 546 | 546 | 546 | 546 | 10e |
| | 522 | 523 | 523 | 522 | 522 | 524 | 522 | 522 | 522 | 522 | 523 | 521 | 10f |

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (¹H NMR, IR) ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılarak bir sonraki basamaklara geçilmiştir.

Bileşikler (**4a-f**) her dört çözücü içerisinde aynı dalga boyunda maksimum absorpsiyon gösterirken; DMF, DMSO içerisinde maksimum absorpsiyon yüksek dalga boylarına kaymaktadır. Bu durum polar güçlü çözücü ile ligandlardaki ester gruplarından kaynaklandığı belirtilendi. Nitro bileşiği (**4f**) görünür bölgeye doğru absorpsiyon yapması nitro grubunun elektron çekmesinden ve konjügasyonu arttırmasındandır. Aynı durumu metanol içerisindeki asidik-bazik ortamlarında da gözlemlemekteyiz. Zayıf da olsa görünür bölgeye kayma bazik gücün etkisinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 2.2. ve Şekil 2.33. den de görüldüğü üzere özellikle civa iyonu ekstraksiyonunda bütün bileşikler civa elektrot olarak kullanılabilirlerini gösterir. Ligandların bu çeşitli metal iyonları içinde civa iyonuna ilgi duymaları ligandın yapısıyla metalin yumuşak-yumuşak etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. **4a** bileşiğinde verimin yüksekliği elektron verip azo grubundaki elektronların yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu ise krom katyonunu çok az ilgi duymasından da görülebilir.

Yeni sentezlenen azokaliks[4]aren türevi (**10a-f**) bileşiklerin çözücü etkisine bakıldığında piklerin öncekilere göre net olamaması çözünürlüğün zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Zayıf da olsa görünür bölgeye kayma polar çözücünün etkisiyledir. Ancak antrasen yapıları çözünmeyi güçleştirmektedir.

(**10a-f**) bileşikleri de yine metal iyonları içinde civa katyonlarına karşı ilgisi yüksektir ve (**4a-f**) bileşiklerinden de çok bir fark yoktur. Hg^+ ve Hg^{2+} iyonları arasında dört bileşikleri iki katına yakın absorpsiyon yaparken (**10a-f**) bileşikleri ise üç katına yakın absorpsiyon yapmışlardır. Bu durum antrasenin elektron yoğunluğundan kaynaklanıyor olabilir.

(**4a-f**) bileşiklerinin termal bozunma analizlerin de; **4a** bileşiğinin iki basamakta bozunduğu görülmüştür. İlk basamak $282.98\text{ }^{\circ}\text{C}$ eter grupların ve metoksi gruplarındaki metil gruplarının, ikinci basamakta $565.73\text{ }^{\circ}\text{C}$ geri kalan yapının bozunduğu görülmektedir. **4b-c** bileşikleri ise iki basamakta bozunmakta; ilk basamakta $295.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ eter grubuyla beraber metil ve etil grupları, ikinci basamakta $556.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ geri kalan yapı parçalanmaktadır. **4d** bileşiği üç basamakta bozunmakta; ilk basamakta eter grubuyla bir adet klor atomu bozunmak da, ikinci basamakta klorbenzen kışındaki yapılar, üçüncü basamakta $604.35\text{ }^{\circ}\text{C}$ klorbenzen ayrılmaktadır. **4e** bileşiği ise dört basamakta bozunmakta; ilk basamakta $311.97\text{ }^{\circ}\text{C}$ eter grubuyla bir adet brom bileşiği, ikinci basamakta $347.96\text{ }^{\circ}\text{C}$ bir adet benzen grubu, üçüncü basamakta $540.79\text{ }^{\circ}\text{C}$ bir adet benzen dışındaki ana iskelet yapısı, son basamakta da geri kalan benzen yapısı bozularak parçalandığı gözlemlenmektedir. **4f** bileşiğinin termal analizi gerçekleştirilememiştir.

10a,b,c bileşiklerinde önce ester grupları (antrasen) yapıdan uzaklaşmakta sonra geri kalan yapılar parçalamakta. **10d-e** bileşikleri üç basamakta parçalanmakta; ilk basamakta ester grupları (304.04 ve $312.93\text{ }^{\circ}\text{C}$), ikinci basamakta klor ve brom benzen dışındaki tüm yapının (545.30 ve $551.92\text{ }^{\circ}\text{C}$), üçüncü basamakta ise klor ve brom benzen gruplarının bozularak parçalandığı gözlemlenmiştir. **10f** bileşiğinin termal analizi aydınlatılamamıştır.

Floresan analizlerinde kullanılan ligandlar 10^{-6} molar olup eklenen metal perkloratlar 5 eşdeğer miktarda eklenilmiştir ve uyarma dalga boyu 367 nm olarak bulunmuştur.

Azokaliks[4]aren türevlerinin emisyon dalga boyları (nm) ve şiddetleri (int.) şekilde de görüldüğü üzere kaliks[4]aren molekülüne bağlı olan azo gruplarına göre değişmekte fakat ortama eklenen metaller ile değişmediği görülmüştür. Bağlı olan azo gruplarına göre antrasen molekülünün sahip olduğu elektron yoğunluğu değişmiştir. Fakat azokaliks[4]aren molekülüne bir adet antrasen grubu bağlı olduğu için metaller ile uygun koordinasyonda bağlanamadığı sonucuna varabiliriz.

KAYNAKLAR

ANDREETTI G.D., Ungaro R. Pochini A., 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, (1979)

BAŞER İ., İnanıcı Y., Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi-Teknik Eğitim Fakültesi 482/2, İstanbul, (1990).

BEER P.D., Dickson C.A.P., Fletcher N., Goulden A.J., Grieve A., Hodacova J. Wear T., New Classes of Anion Receptor Containing Charged and Neutral Transition Metal Lewis Acidic Recognition Sites, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 828, (1993).

BELL S.E.J., Browne, J. K., McKee, V., Cation complexation by chemically modified calixarenes. 11. Complexation and extraction of alkali cations by calix[5]- and -[6]arene ketones. Crystal and molecular structures of calix[5]arene ketones and Na⁺ and Rb⁺ complexes, *J. Org. Chem.*, 63, 489-501. (1998).

BENOUNİS M., Renault N.J., Halouani H., Lamartine R., Bonnamour I.D., 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*, 26, 364-8, (2006).

BRESLOW R., Biomimetic Chemistry and Artificial enzymes, *Acc. Chem. Res.*, 28, 146-153, (1995).

CAMERON B.R., Loeb, S.J., Bis(amido)calix[4]arenes in the Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen-bonding Anion Receptors. *Chem. Comm.*, 573, (1997).

CHANG K-C., Su I-H., Senthilvelan A., Chung W-S., Triazole-Modified Calix[4]crown as a Novel Fluorescent On-Off Switchable Chemosensor, *Org. Lett.*, 9(17), 3363-6, (2007).

CHAWLA H.M., Sahu S.N., Synthesis of Novel Chromogenic Azocalix[4]arenemonoquinones and Their Binding with Alkali Metal Cations, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 63, 141-9. (2009).

COLLINS E.M., McKervey M.A, Madigan E., Moran M.B., 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. 1.*, 3137-42. (1991).

CORNFORTH J.W., D'Arcy Hart P., Nicholls G.A., Rees R.J.W., Stock J.A., Antituberculous Effects of Certain Surface-Active Polyoxyethylene Ethers. *Br. J. Pharmacol.*, 10, 73-86, (1955).

CORNFORTH J.W., Morgan E.D., Potts K.T. Rees, R.J.W., Preparation of Antituberculos Polyoxyethylene Ethers of Homogeneous Structure, *Tetrahedron*, 29, 1659-67, (1973).

CORNILS B., Hermann W.A., Aqueous-phase Organometalic Catalysis: Concept and Applications, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 4, 163-80, (1998).

DELİGÖZ H., Yilmaz M., Liquid-liquid Extraction of Transition Metal Cations by Calixarene Based Cyclic Ligands. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 13(1), 19-26, (1995).

DELİGÖZ H., Azocalixarenes: Synthesis, Characterization, Complexation, Extraction, Absorption Properties and Thermal Behaviours, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chemistry*, 55, 197-218, (2006).

DHAWAN B., Chen S.-I., Gutsche, C. D., Calixarenes.19. Studies of The Formation Of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols And Formaldehyde. *Macromol. Chem.*, 188, 921-50, (1987).

DOSPİL G. Schatz J., Synthesis and Characterization of Imidazole-substituted Calix[4]arenes as Simple Enzyme-mimics with Acyltransferase Activity, *Tetrahedron Letters*, 42, 7837-40. (2001).

GROENEN L.C., Ruël B.H., Casnati A., Timmerman P., Verboom W., Harkema S., Pochini A., Ungaro R., Reinhoudt D.N., *syn*-1,2-Dialkylated Calix[4]arenes: General Intermediates in the NaH/DMF Tetraalkylation of Calix[4]arenes. *Tetrahedron Lett.*, 32, 2675-8, (1991).

GUBBUK I.H., Gungor O., Alpoguz H. K., Ersoz M., Yilmaz M., Kinetic study of mercury (II) transport through a liquid membrane containing calix[4]arene nitrile derivatives as a carrier in chloroform, *Desalination*, 261, 157-61, (2010).

GUTSCHE C.D., Bauer L., Calixarenes.5. Dynamic NMR Characteristics of *p*-*tert*-butyl Calix[4]arene and *p*-*tert*-butyl Calix[8]arene, *Tetrahedron Letters*, 22, 4763-66, (1981).

GUTSCHE C. D., Levine J. A., Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2652-3, (1982).

GUTSCHE C. D., Calixarenes. *Acc. Chem. Res.*, 16, 61-170, (1983).

GUTSCHE C. D., Bauer L. J., Calixarenes.14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6059-63, (1985).

GUTSCHE C.D. Lin L.-G., Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, 42 (16), 1633-40, (1986).

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

GUTSCHE C. D., Calixarenes, *Prog. Macrocyclic Chem.*, 3, 93, (1987).

GUTSCHE, C.D., Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, (1989).

GUTSCHE, C.D., Calixarenes Revisited; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, (1998).

GUTSCHE C. D., Iqbal M., *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene, *Org. Synth.*, 68, 234-237, (1990a)

GUTSCHE C.D., Dhawan B., Leonis M, Steward, D., *p*-*tert*-Butylcalix[6]arene, *Org. Synth.*, 68, 238-242, (1990b).

GUTSCHE C.D., Munch J.H., *p*-*tert*-Butylcalix[8]arene, *Org. Synth.*, 68, 243-246, (1990c).

GUTSCHE C.D., Reedy P.A., Calixarenes.26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes, *J. Org. Chem.*, 56, 4783-91, (1991).

HO T., Lee G-H., Chung, W-S., Synthesis of Upper-Rim Allyl- and *p*-Methoxyphenylazo calix[4]arenes and Their Efficiencies in Chromogenic Sensing of Hg²⁺ Ion, *J. Org. Chem.*, 72, 2434-42, (2007).

JİN G., Du S., Hu X., The Potentiometric Determination of Peroxide Hydrogen and Glucose on the Glassy Electrode Modified by the Calix[4]arene, *Talanta*, 80(2), 858-63, (2009).

KARCI F., Şener I. Deligoz H., Azocalixarenes. 1: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of substituted azocalix[4]arenes, *Dyes and Pigments*, 59, 53–61, (2003).

KARCI F., Şener I. Deligoz H., Azocalixarenes. 2: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of azocalix[6]arenes containing chromogenic groups, *Dyes and Pigments*, 62, 131–40, (2004).

KIM S.K., Bok J.H., Bartsch R.A., Lee J.Y., Kim S.J., A Fluoride-Selective PCT Chemosensor Based on Formation of a Static Pyrene Excimer, *J. Org. Lett.*, 7 (22) 4839-42, (2005).

KUMAR M., Dhir A., Bhalla V., On-Off Switchable Binuclear Chemosensor Based on Thiacalix[4]crown Armed with Pyrene Moieties, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009(26), 4534-40, (2009).

LEE Y.K., Ryu Y.K., Reversed-phase Liquid Chromatography of Some Positional Isomers on Calix[6]arene-p-sulfonate-bonded Silica, *Chromatographia*, 46, 507-10, (1997).

LEE J. Y., KIM S.K., Jung J.H., KIM J.S., Bifunctional Fluorescent Calix[4]arene Chemosensor for Both a Cation and an Anion, *J. Org. Chem.*, 70, 1463-6, (2005).

MAKSIMOV A.L., Buchneva T.S., Karakhanov E.A., Supramolecular Calixarene-based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of Higher Alkenes, *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 217, 59-67, (2004).

MCMAHON G., Wall R., Nolan K., Diamond, D., 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*, 57, 1119, (2002).

MOLENVELD Peter Engbersen Johan F.J. Reinhoudt David N., Specific RNA Dinucleotide Cleavage by a Synthetic Calix[4]arene-Based Trinuclear Metallo(II)-Phosphodiesterase, *Angewandte Chemie*, 38 (21), 3189-92, (1999).

PARK Y.J., Shin J.M., Nom K.C., Structure Identification of 1,2-Disubstituted Chiral Calix[4]arene. *Bull Korean Chem. Soc.*, 17, 643-7, (1996).

PROTO A., Giugliano F., Capacchione C., Ethylene Polymerization Promoted by Dinuclear Titanium *p-tert*-butylthiacalix[4]arene Complexes, *European Polymer Journals*, 45, 2138-41, (2009).

SHINKAI S., Mori S., New Water-Soluble Host Molecules Derived From Calix[6]arenes. *Tetrahedron Lett.*, 25, 5315-8, (1984).

SOKOLIEß T., Menyes U., Roth U., Jiraa T., New Calixarene-bonded Stationary Phases in High-performance Liquid Chromatography: Comparative Studies on the Retention Behavior and on Influences of the Eluent, *J. of Chromatography A*, 898, 35-52, (2000).

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

TAKESHITA M., Shinkai S., Recent Topics on Functionalization and Recognition Ability of Calixarenes-The 3rd Host Molecule, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1088-97, (1995).

TING Y., Verboom W., Groenen L.C., Van Loon J-D., Reinhoudt D.N., Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1432-3, (1990).

VERBOOM W., Durie A., Egberink R.J.M., Asfari Z., Reinhoudt D.N., Ipso Nitration of *p*-tert-Butylcalix[4]arenes, *J. Org. Chem.*, 57, 1313-16, (1992).

WANG J., Sorption of heavy metal ions by silica gel-immobilized, proton-ionizable calix[4]arenes, *Talanta*, 78, 477-83, (2009).

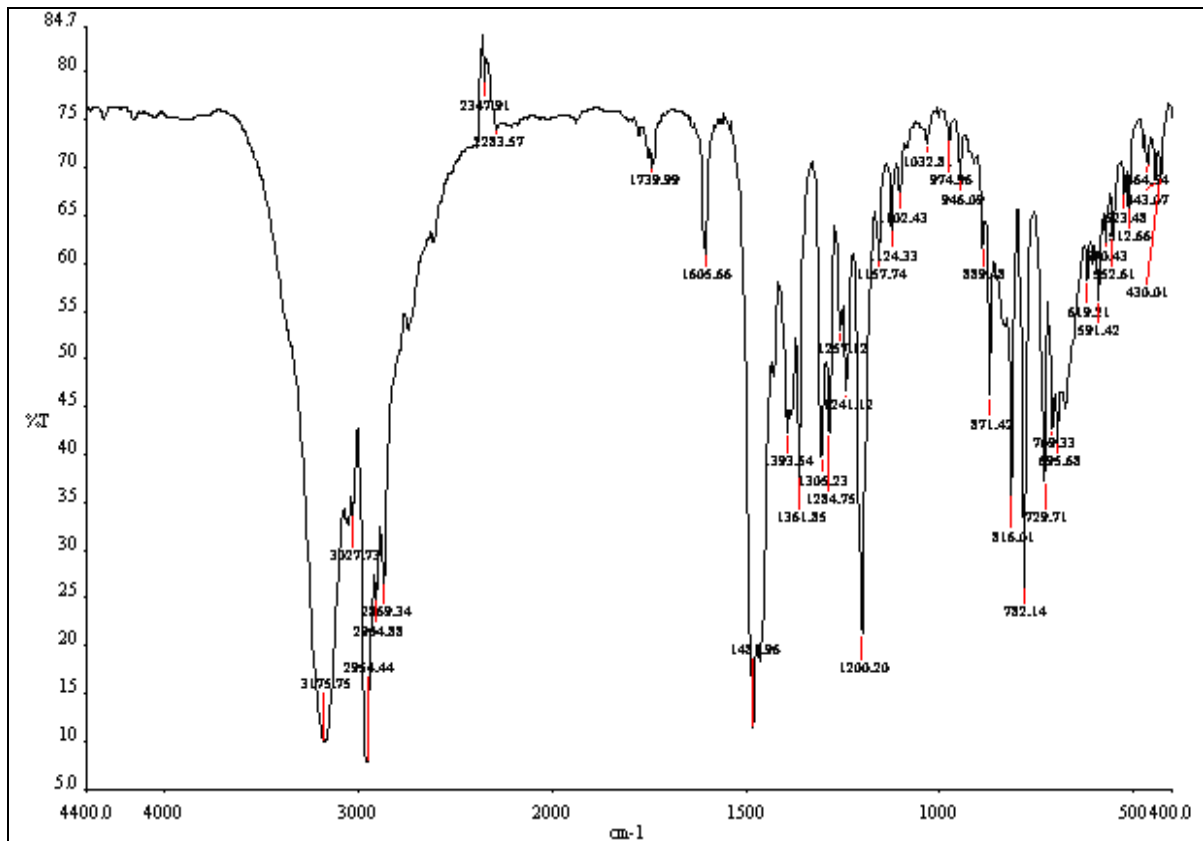
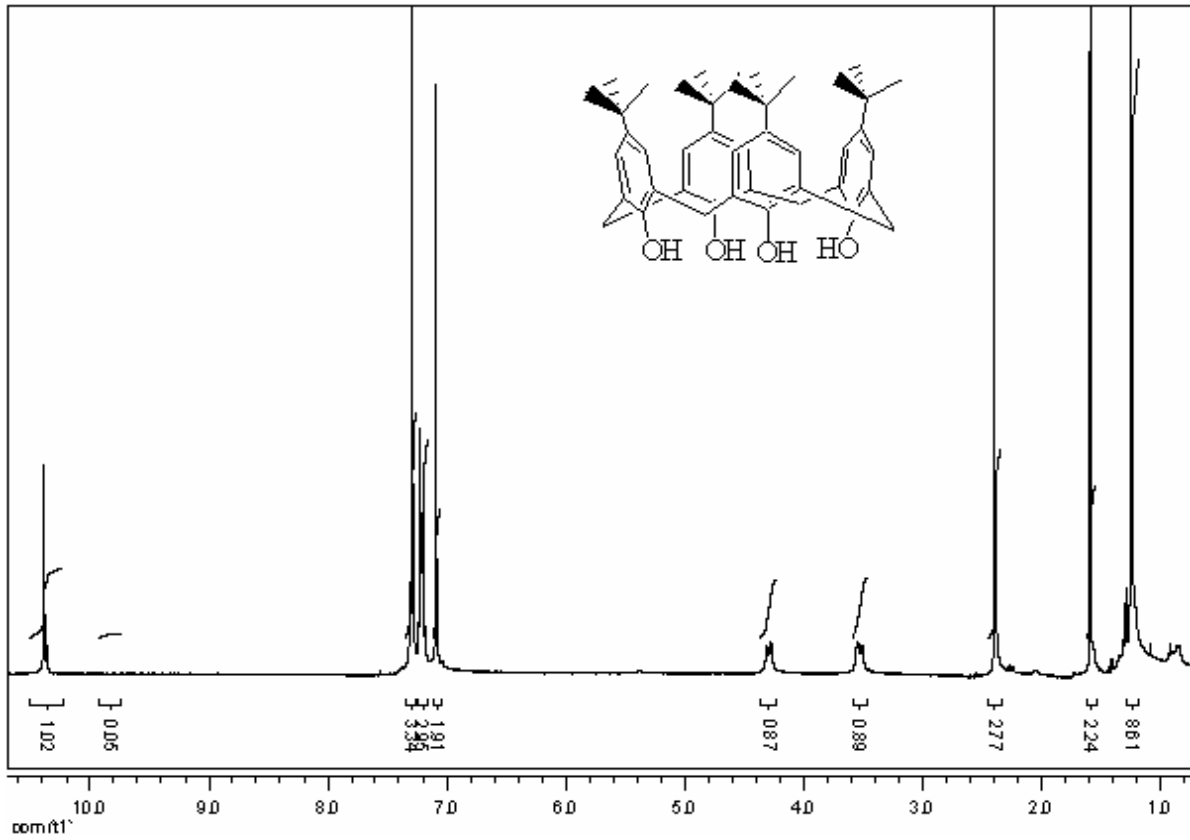
YILMAZ M., Deligöz H., Selective Ionophores for Fe³⁺ Ion Derived From Calixarenes, *Macromolecular Reports A*, 31(1-2), 137-44. (1994).

YILMAZ M. Deligöz H., Studies on Compounds of Uranium(VI) With Two *vic*- Dioxime Derivatives of Calix[4]arene. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, 28(5), 851-61, (1998).

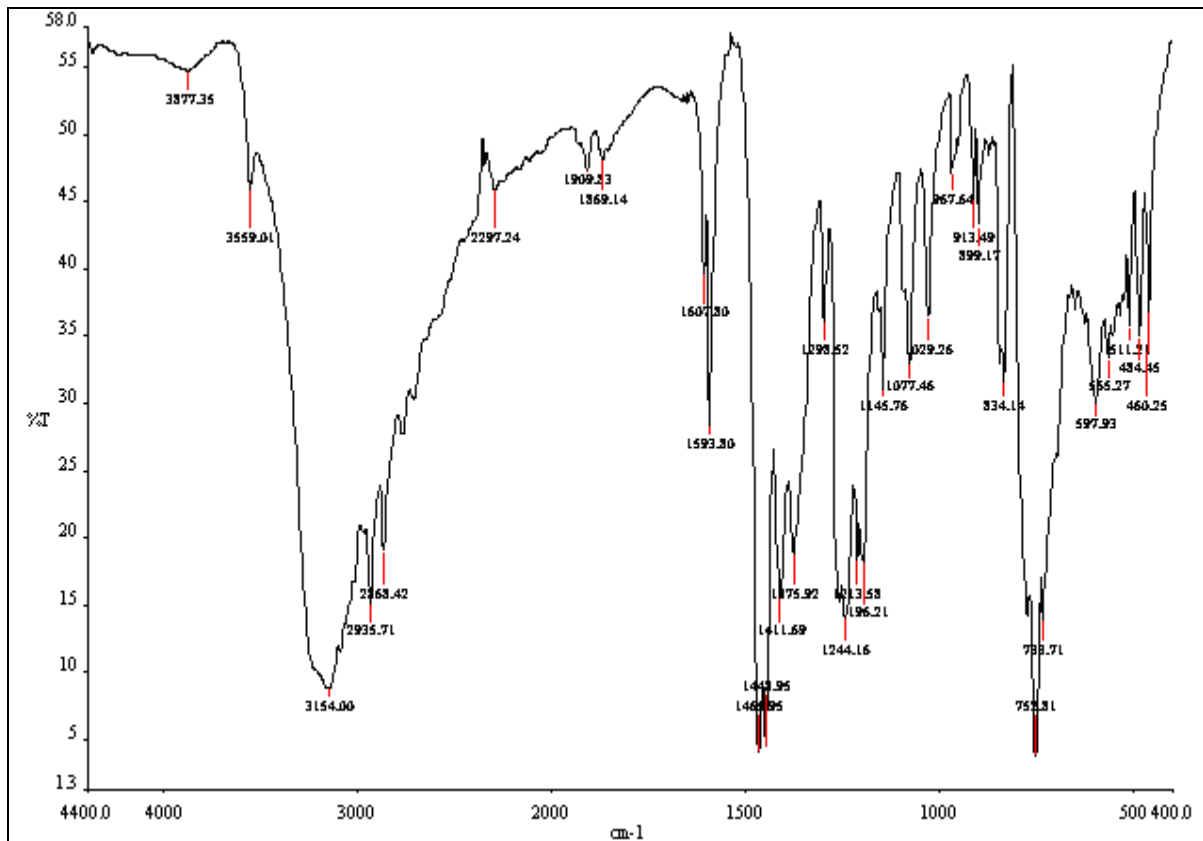
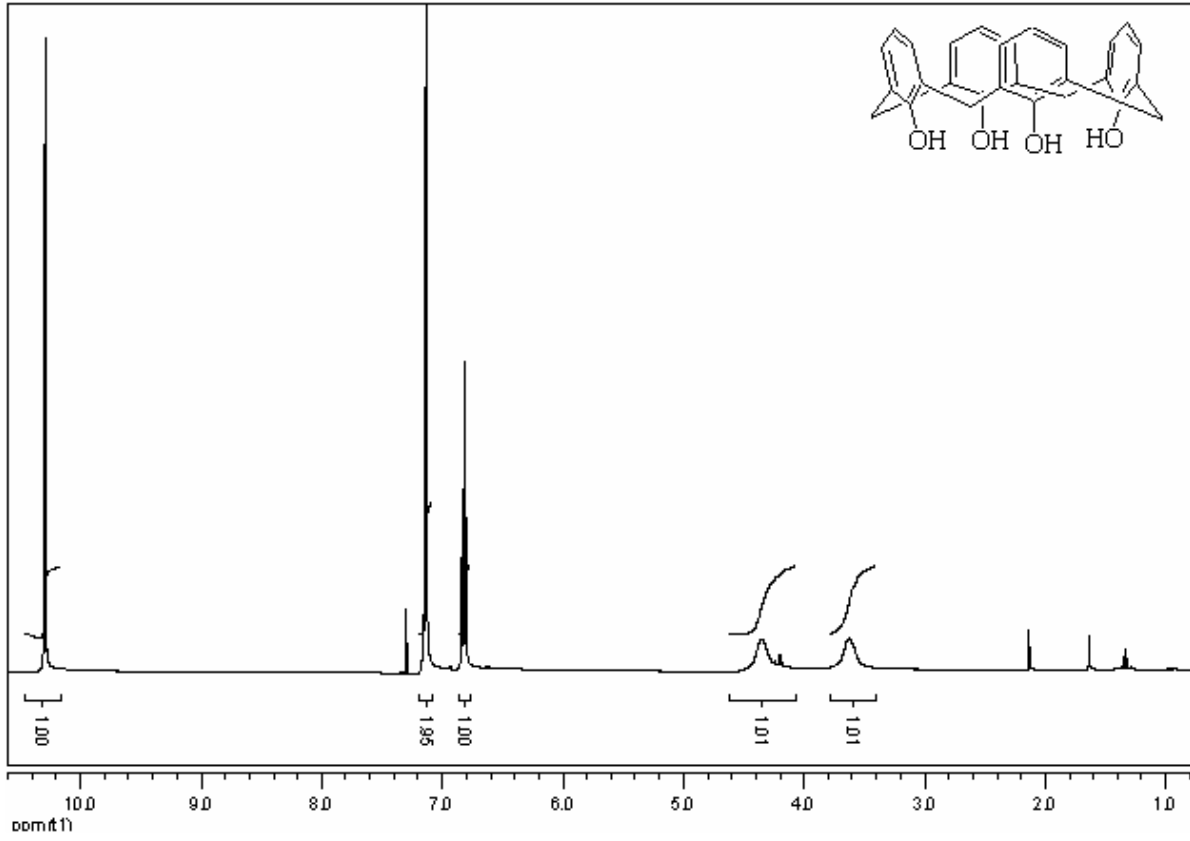
Bozkurt S., Karakucuk A., Sirit A., Yilmaz M., Synthesis of two calix[4]arene diamide derivatives for extraction of chromium(VI) *Tetrahedron*, 61, 10443-8, (2005).

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

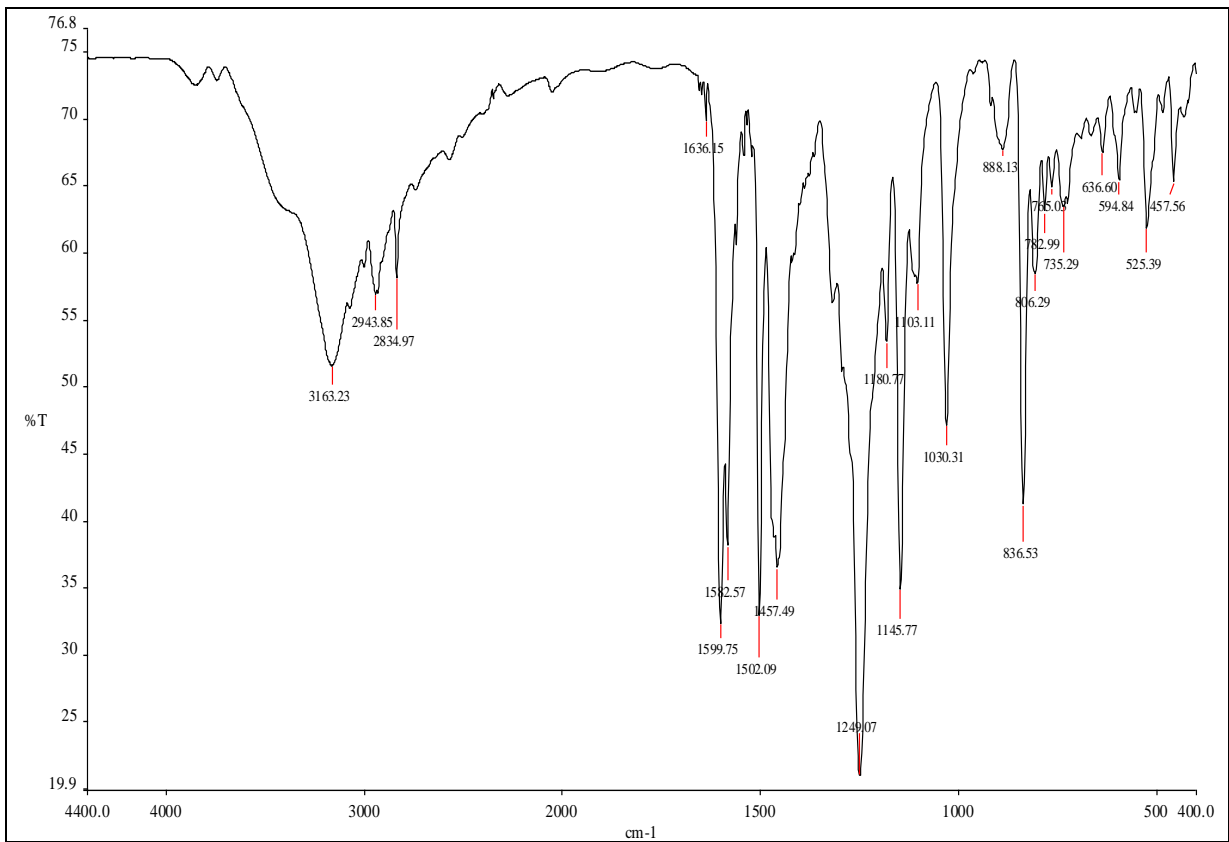
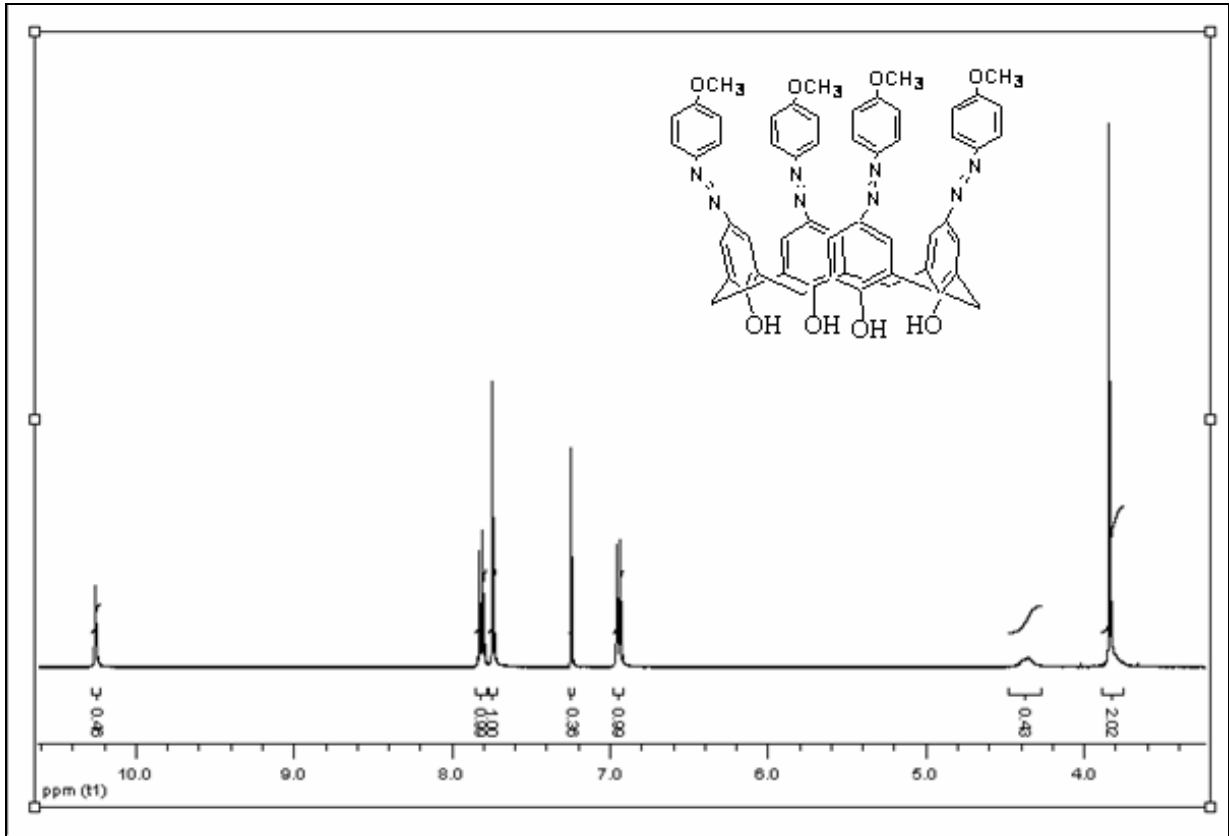
ZINKE A., Zigeuner G., Hössinger K., Hoffmann G., Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, *Monatsh Chem.*, 79, 438, (1948).



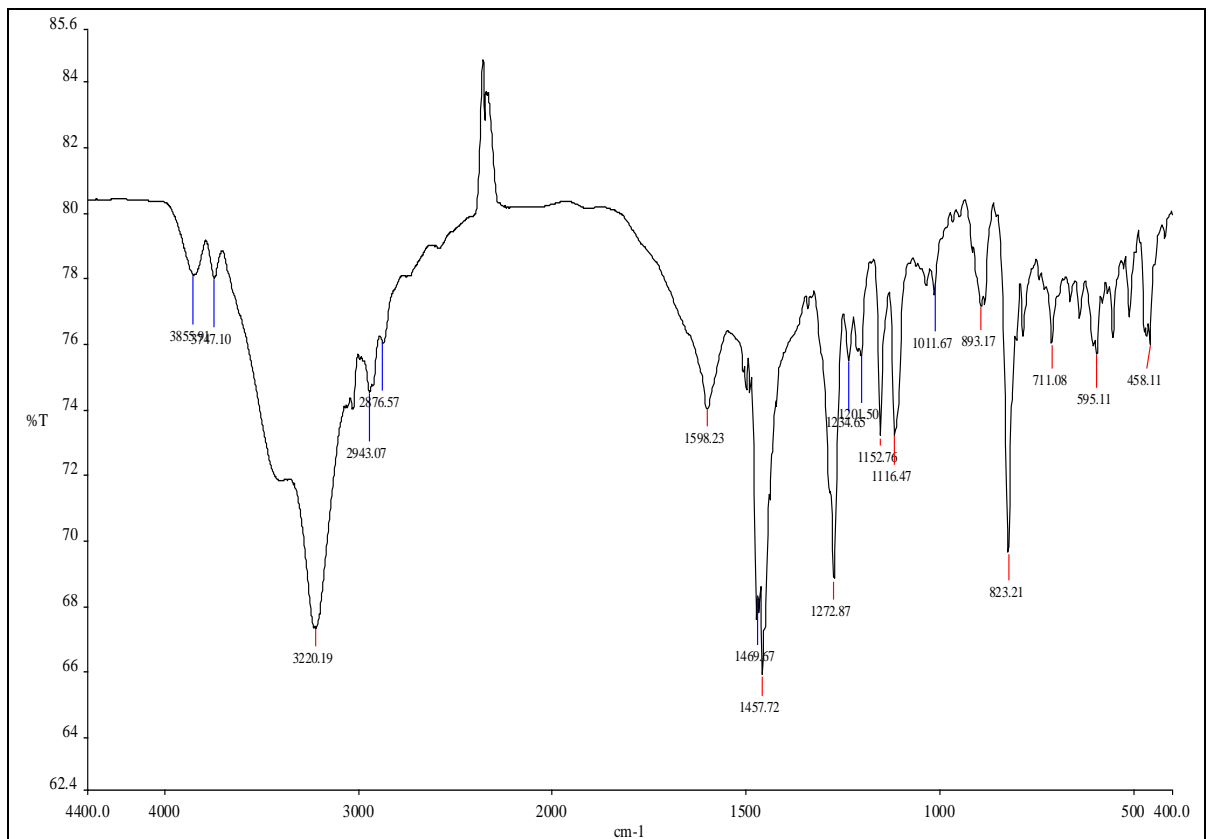
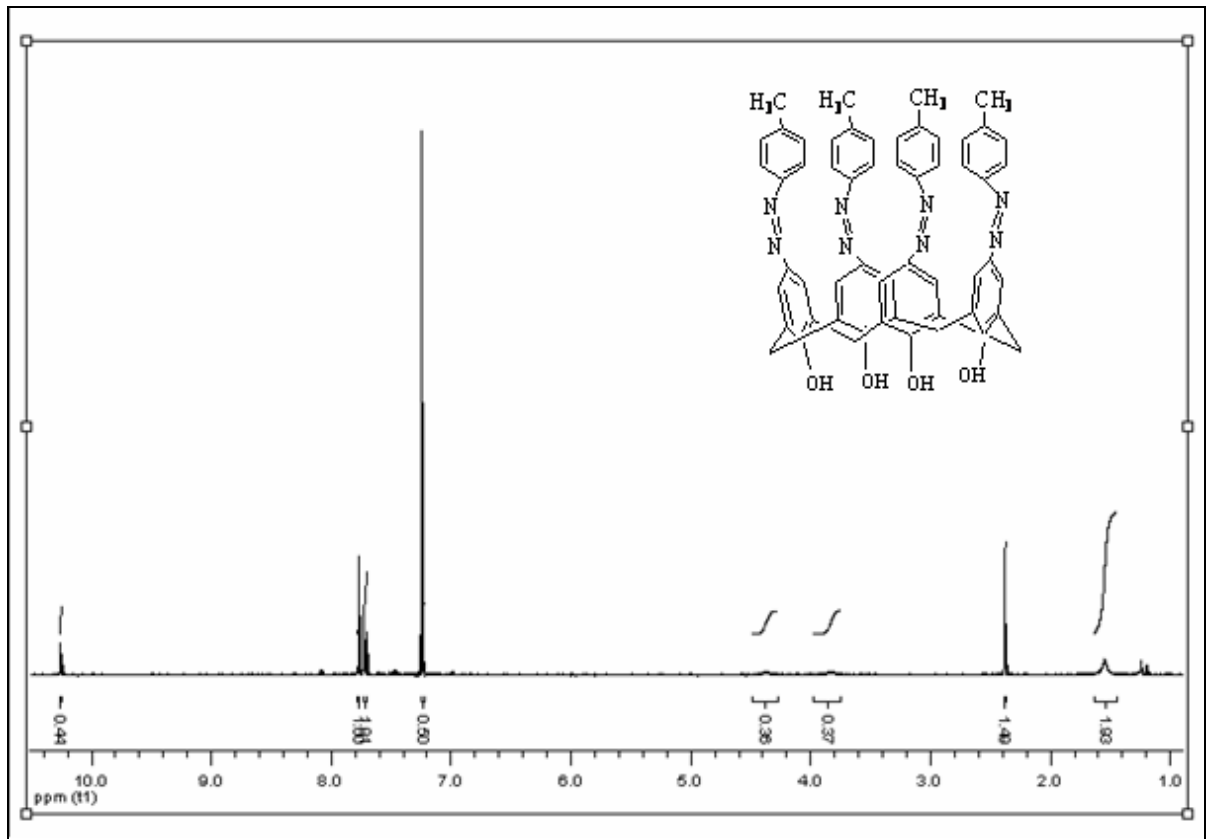
Şekil 2.40. *p*-ter-Bütikaliks[4]arenin ¹H-NMR ve IR spektrumları



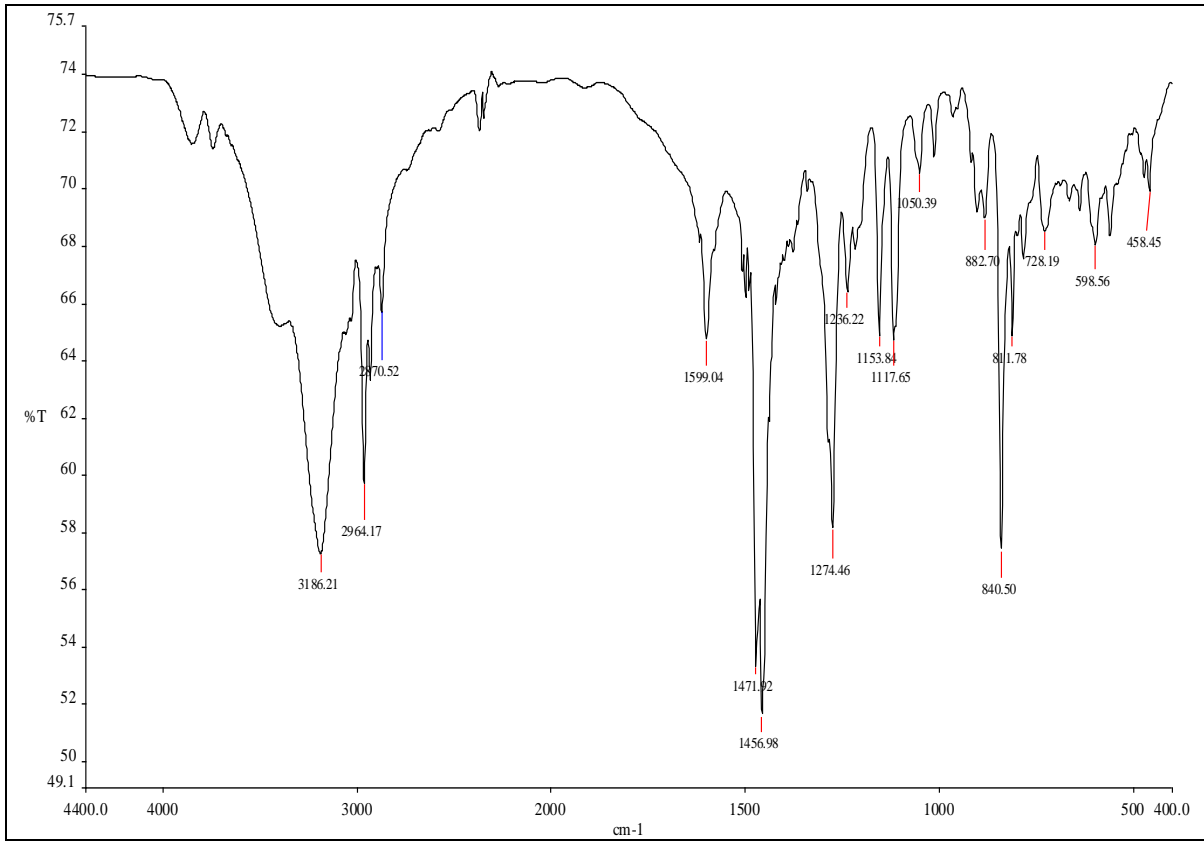
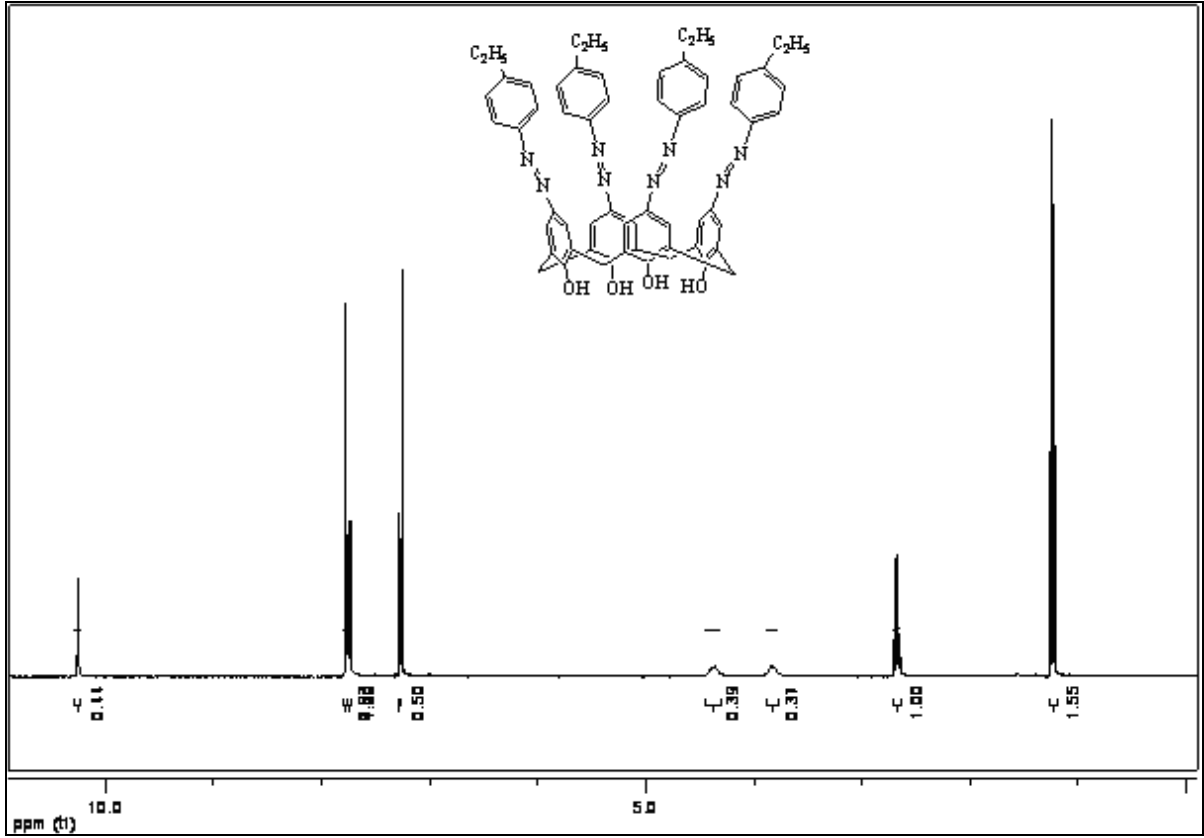
Şekil 2.41. Kaliks[4]arenin $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektrumları



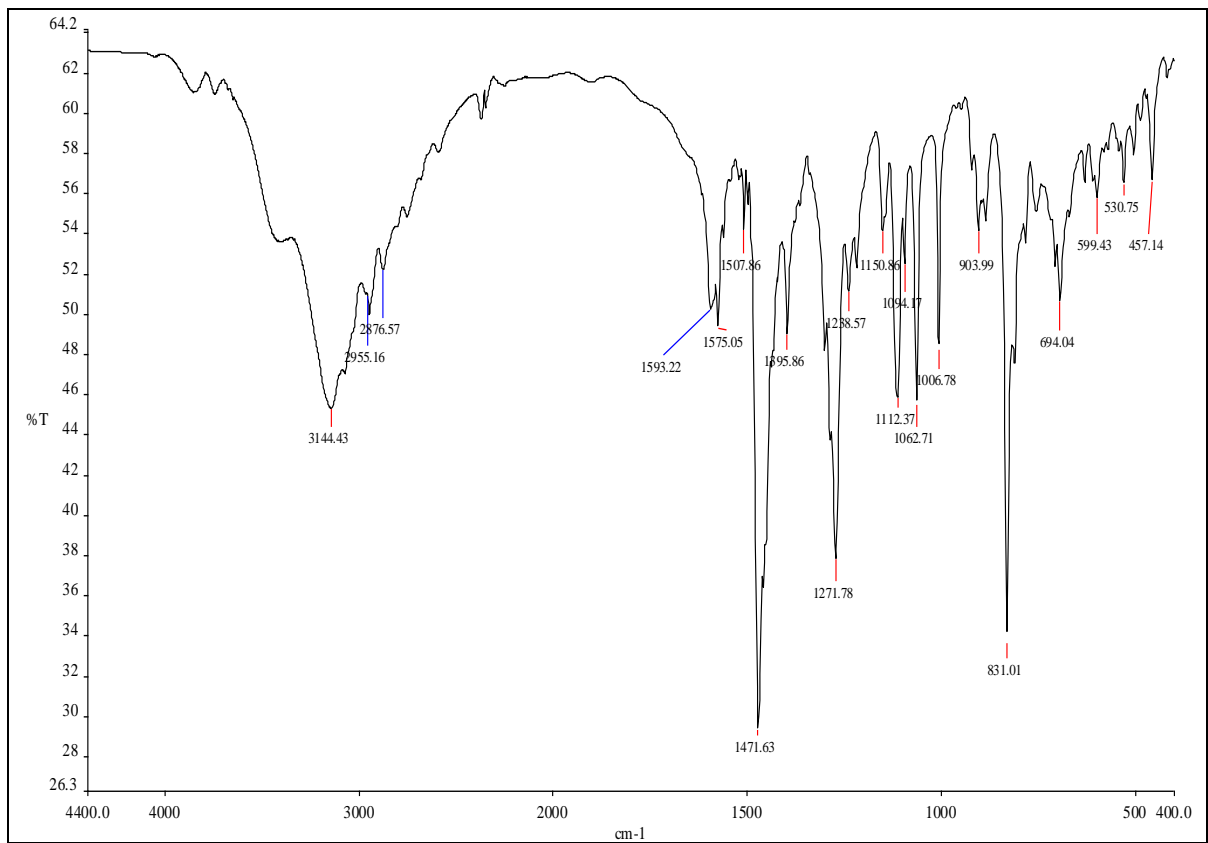
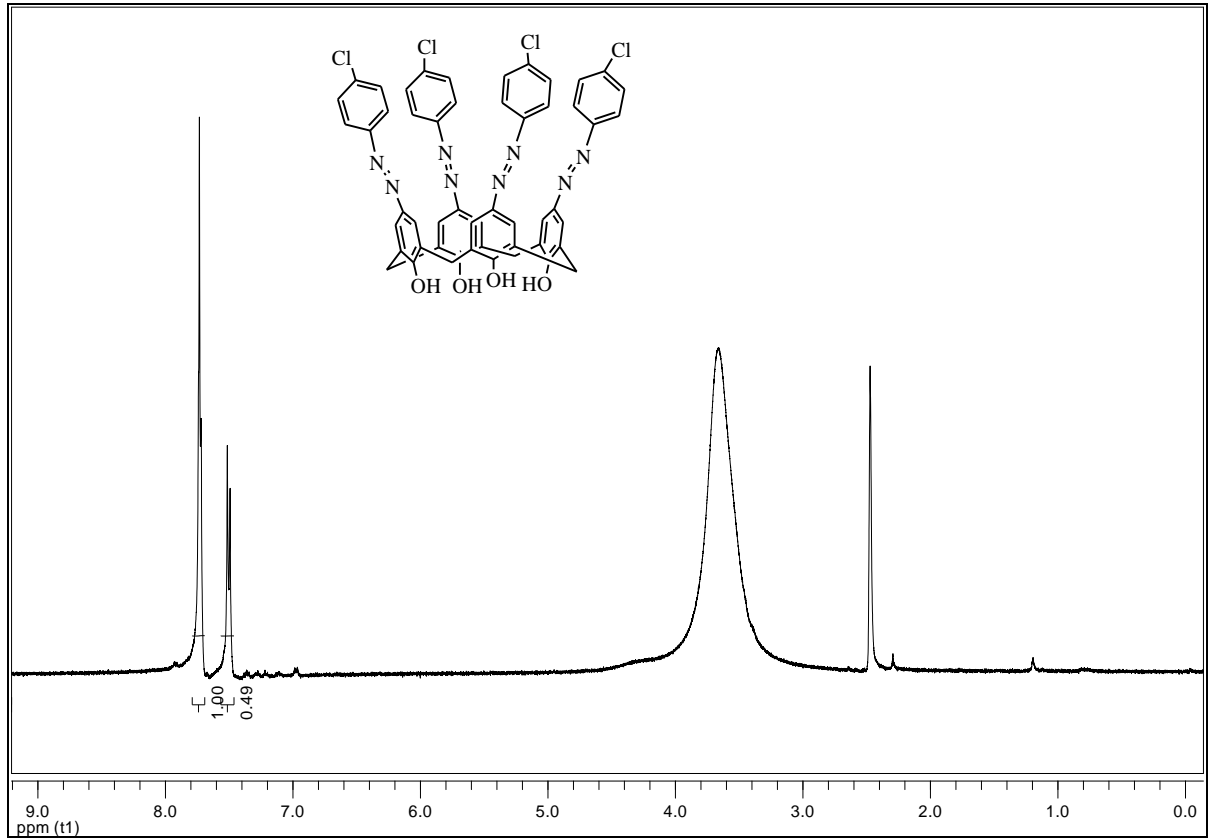
Şekil 2.42. 5,11,17,23-*tetra*(4-Metoksifenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidrosikaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



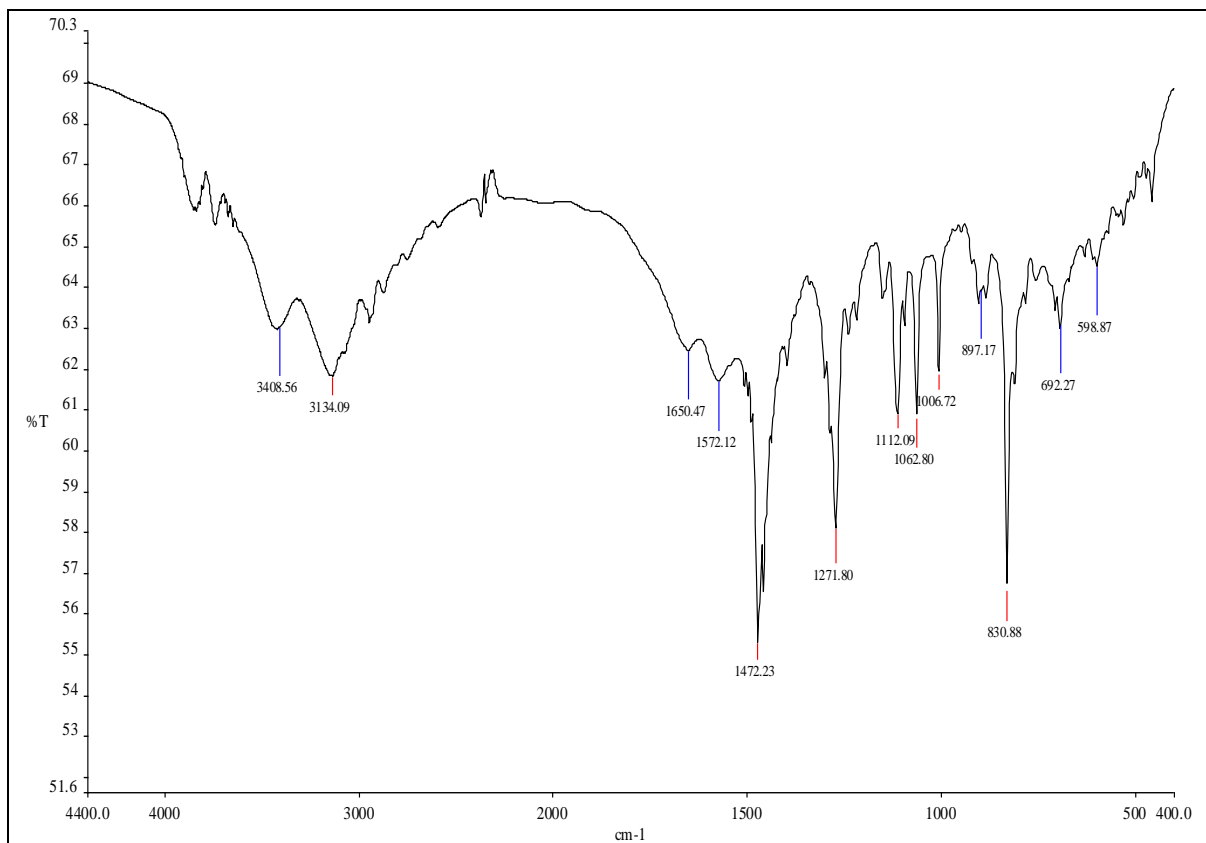
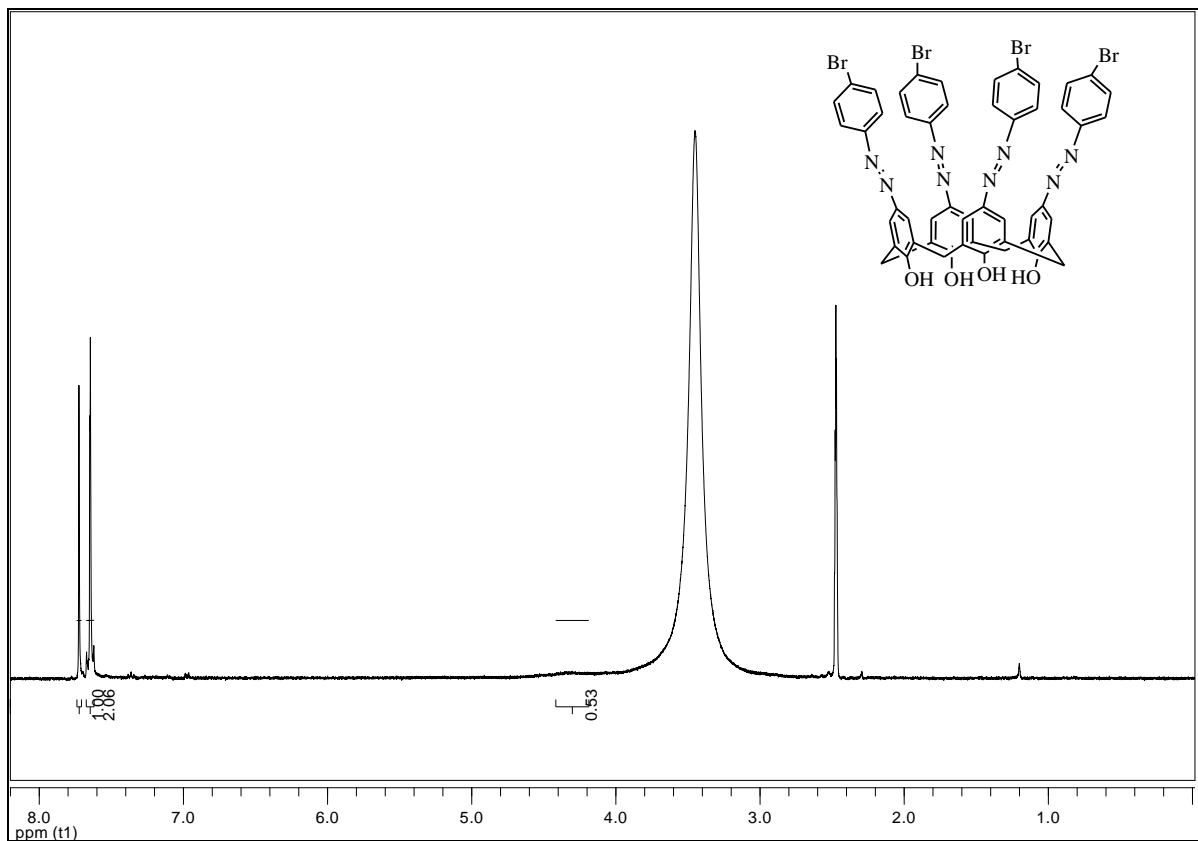
Şekil 2.43. 5,11,17,23-tetra(4-Metilfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



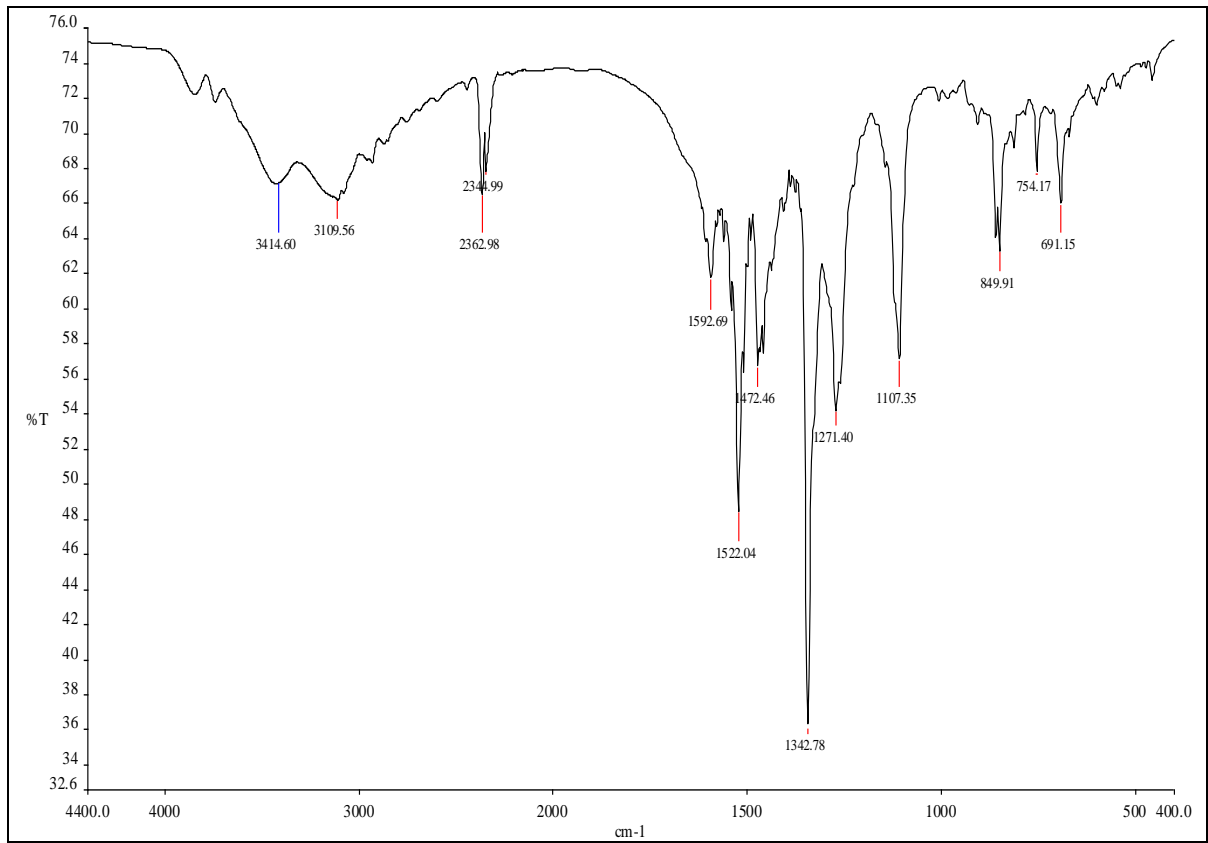
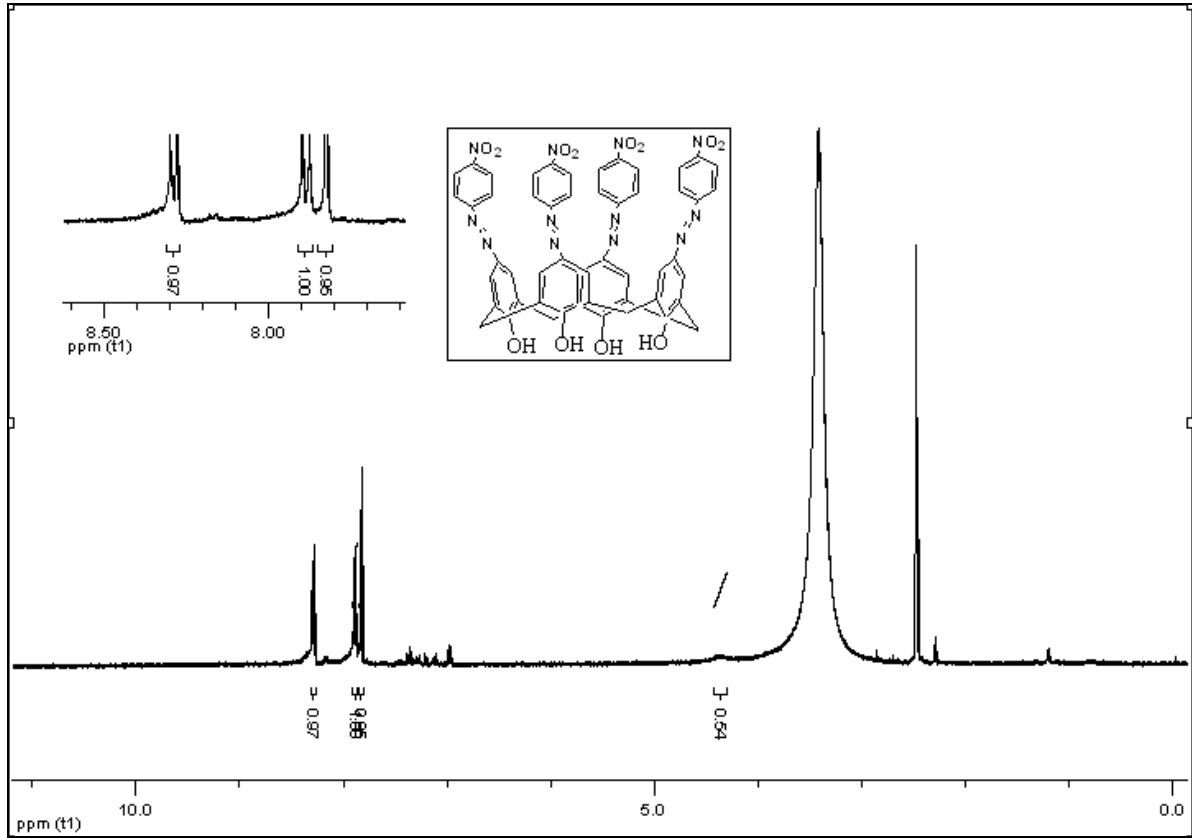
Şekil 2.44. 5,11,17,23-*tetra*(4-Etilfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidrosikaliks[4]aren $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektrumları



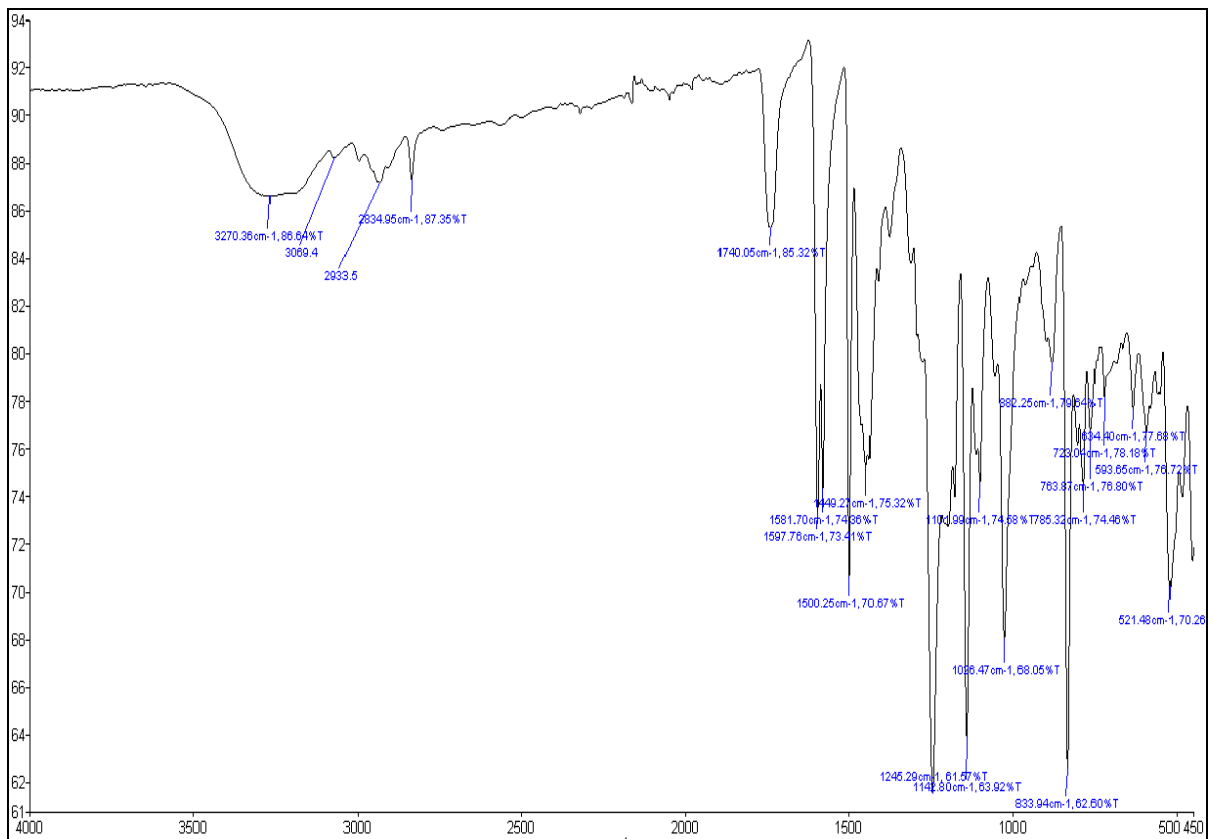
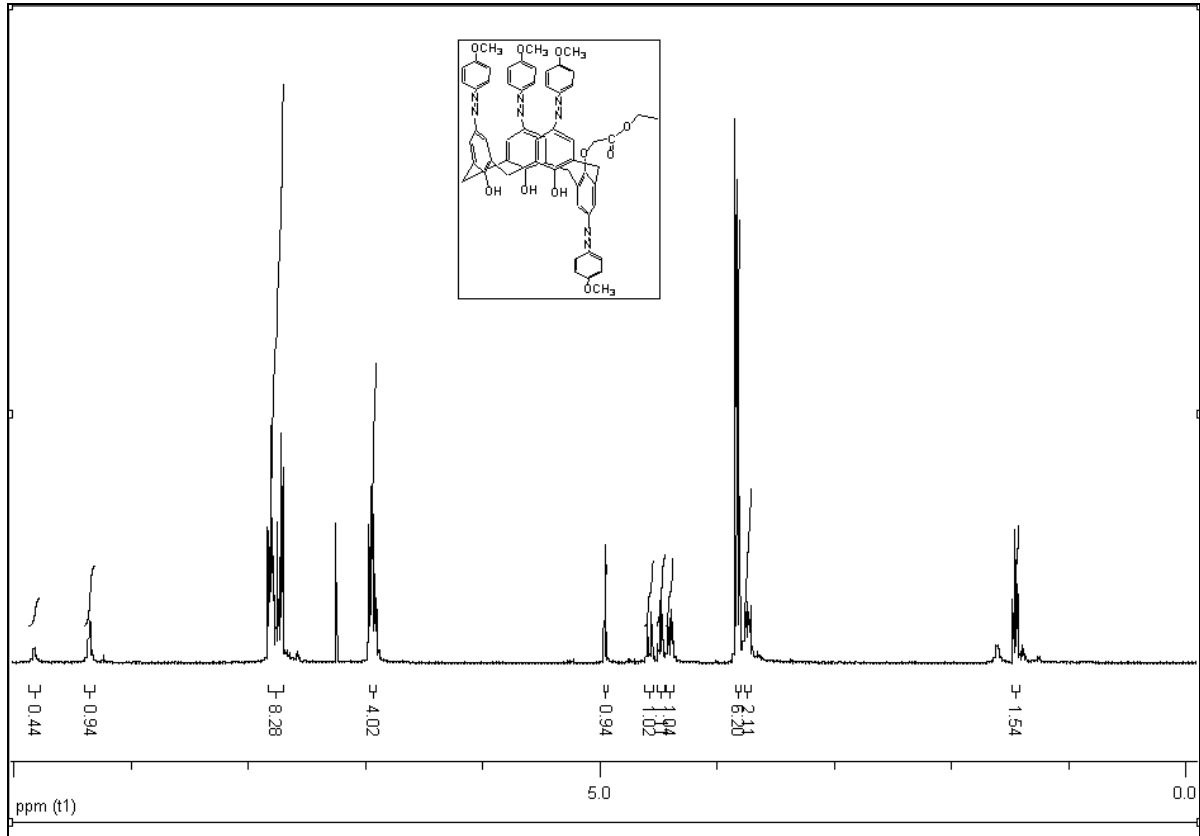
Şekil 2.45. 5,11,17,23-tetra(4-Klorfenilazo)-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



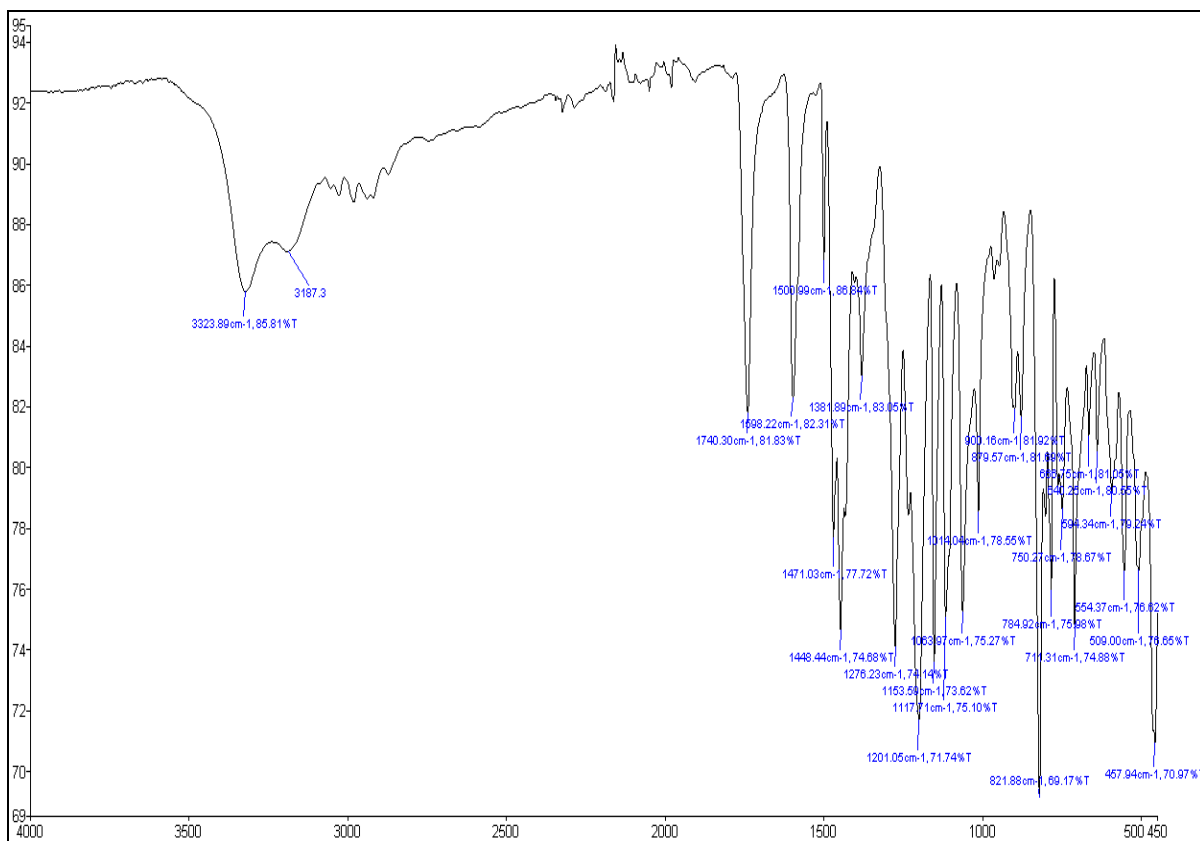
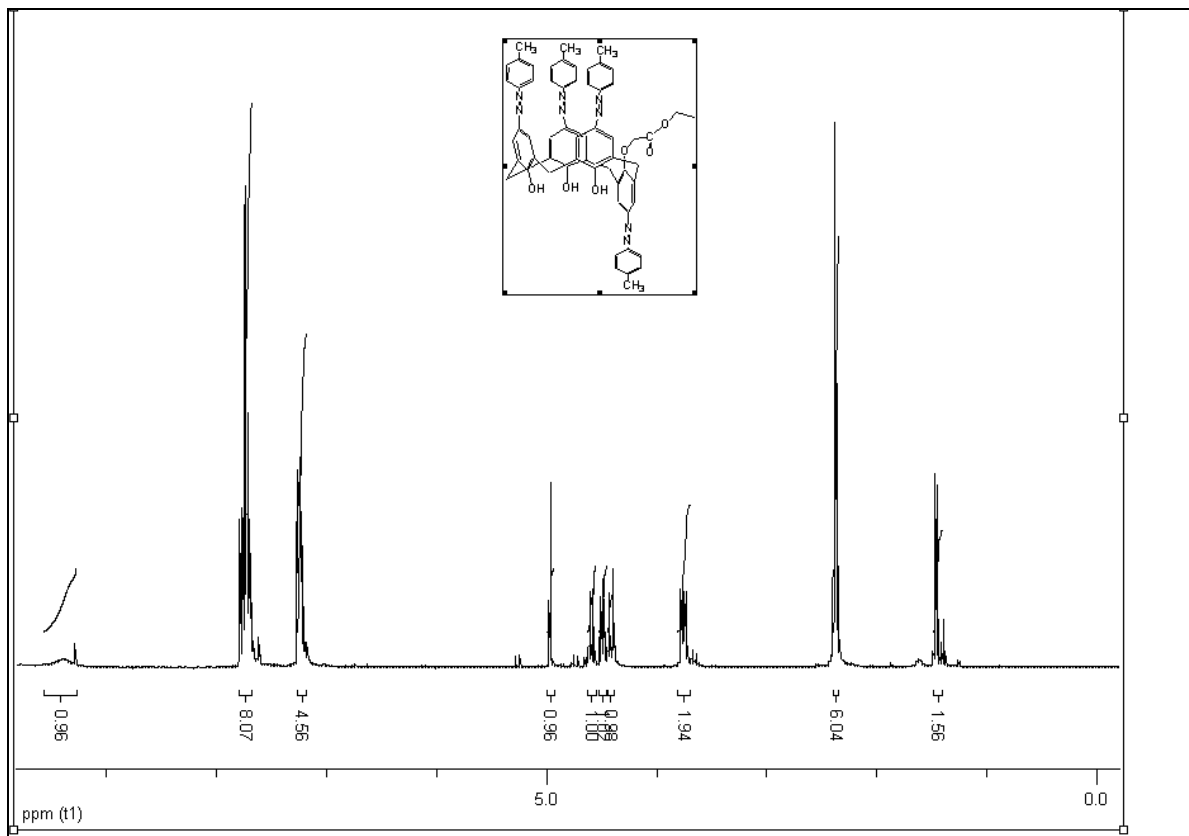
Şekil 2.46. 5,11,17,23-*tetra*(4-Bromfenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidrosikaliks[4]aren $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektrumları



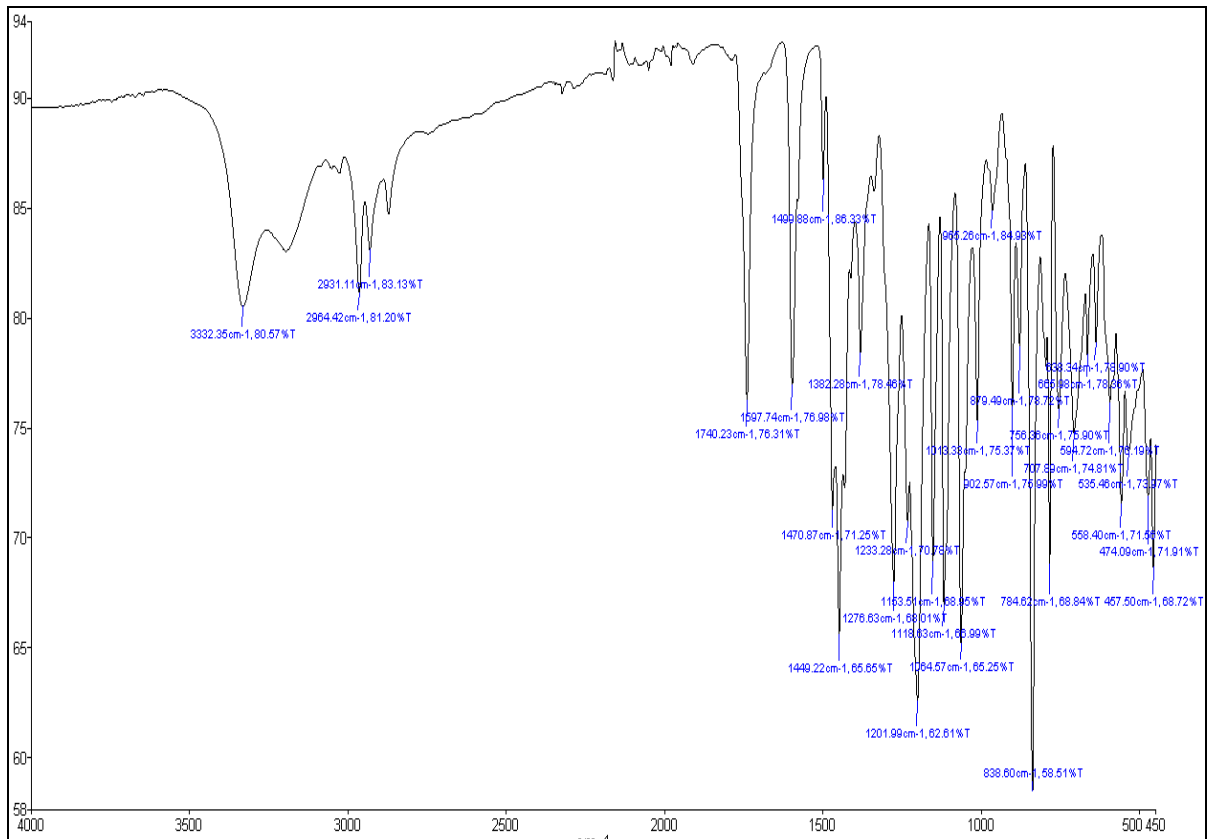
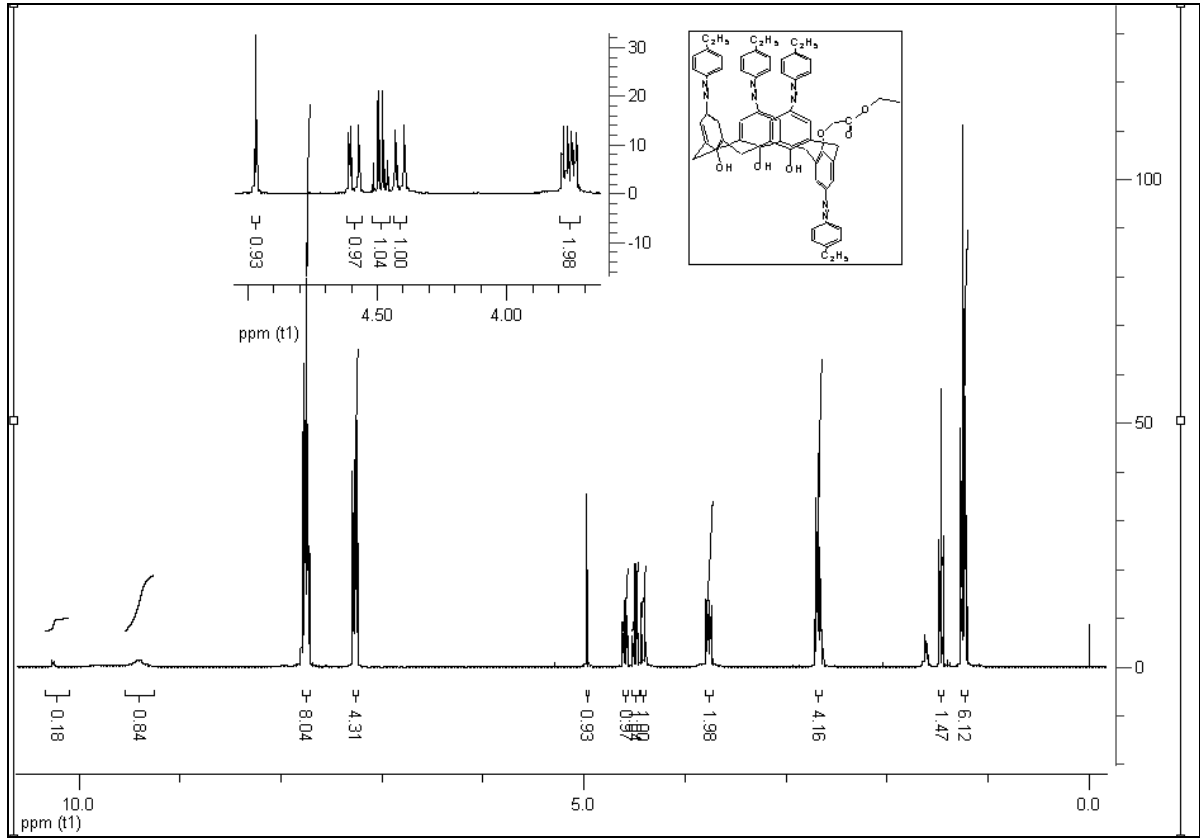
Şekil 2.47. 5,11,17,23-*tetra*(4-Nitrofenilazo)-25,26,27,28-*tetra*hidrosikaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



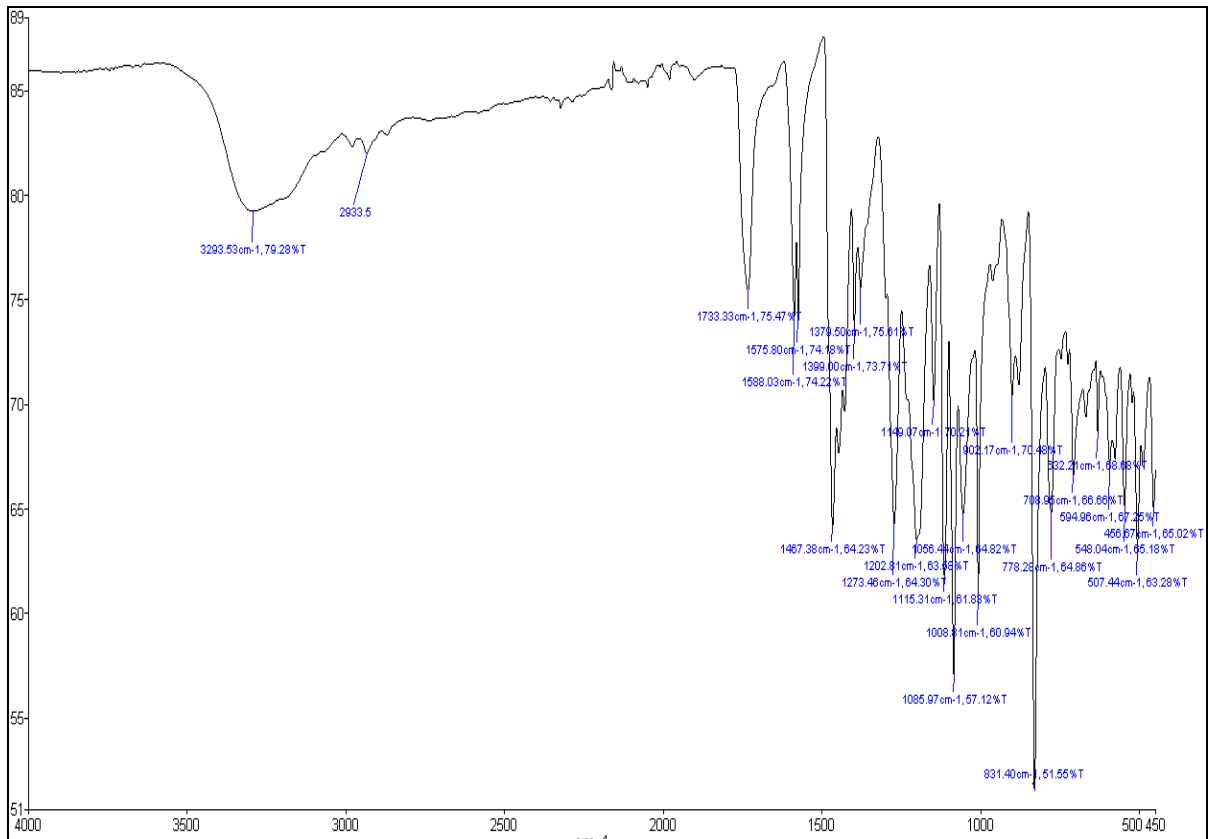
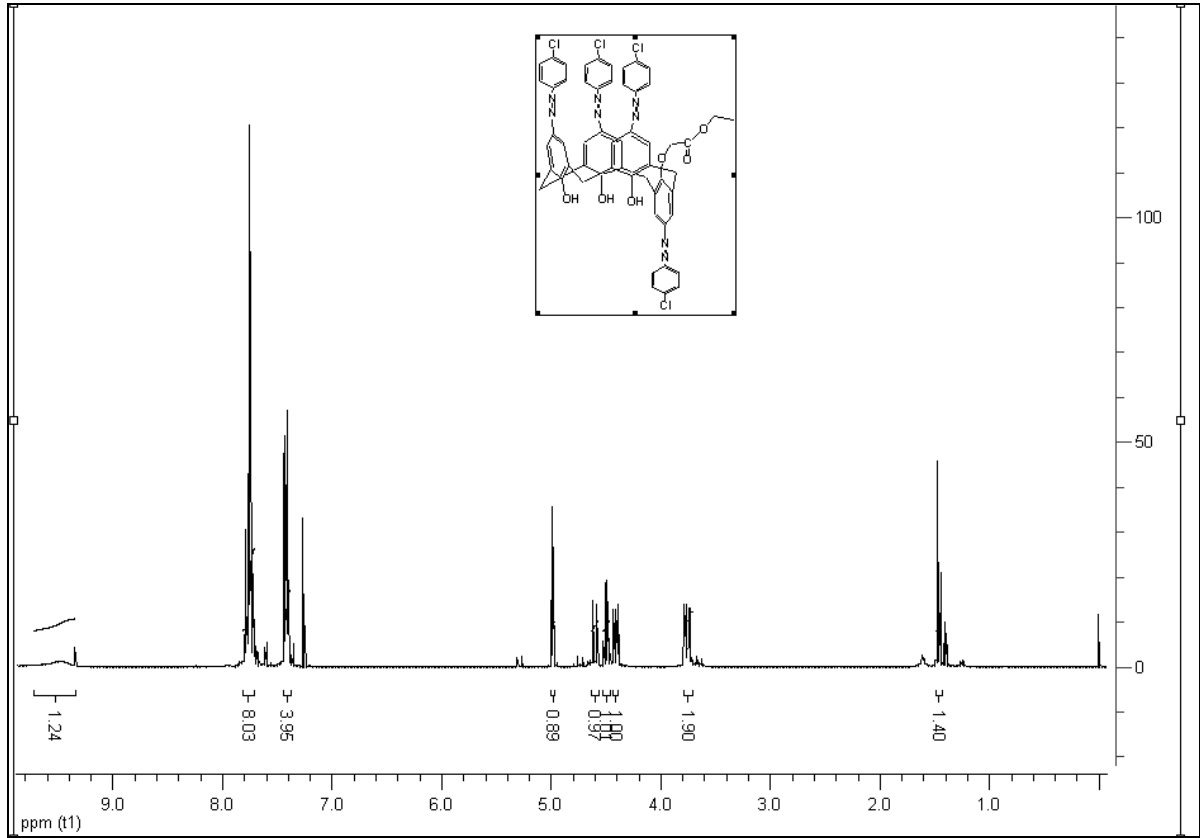
Şekil 2.48. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-metoksifenil]azo kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



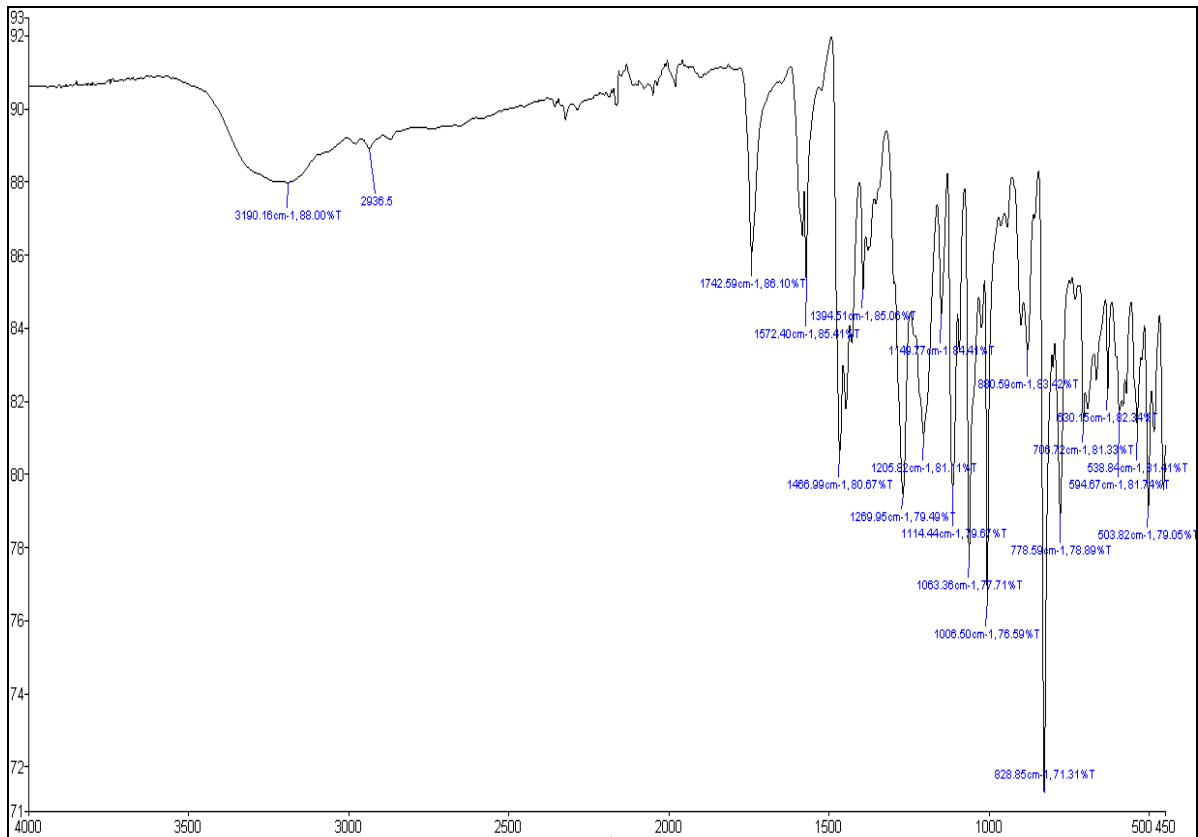
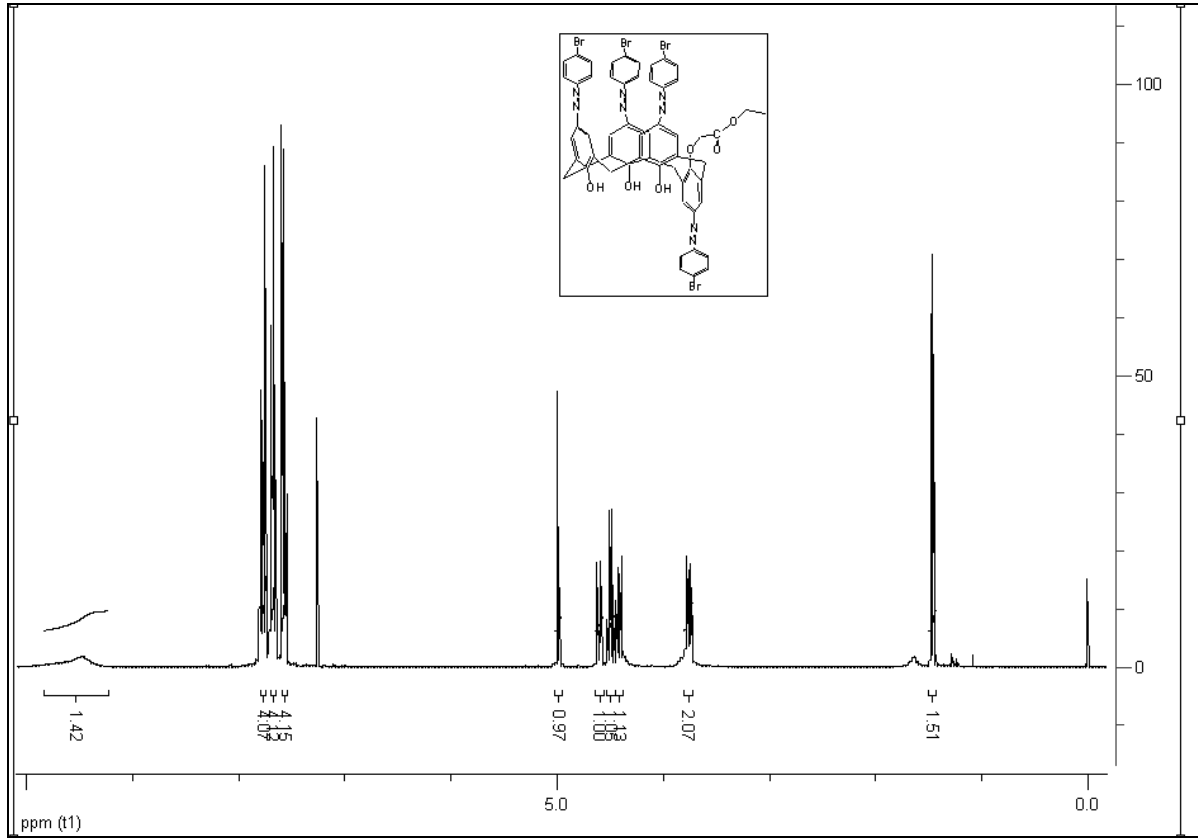
Şekil 2.49. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-metilfenil]azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



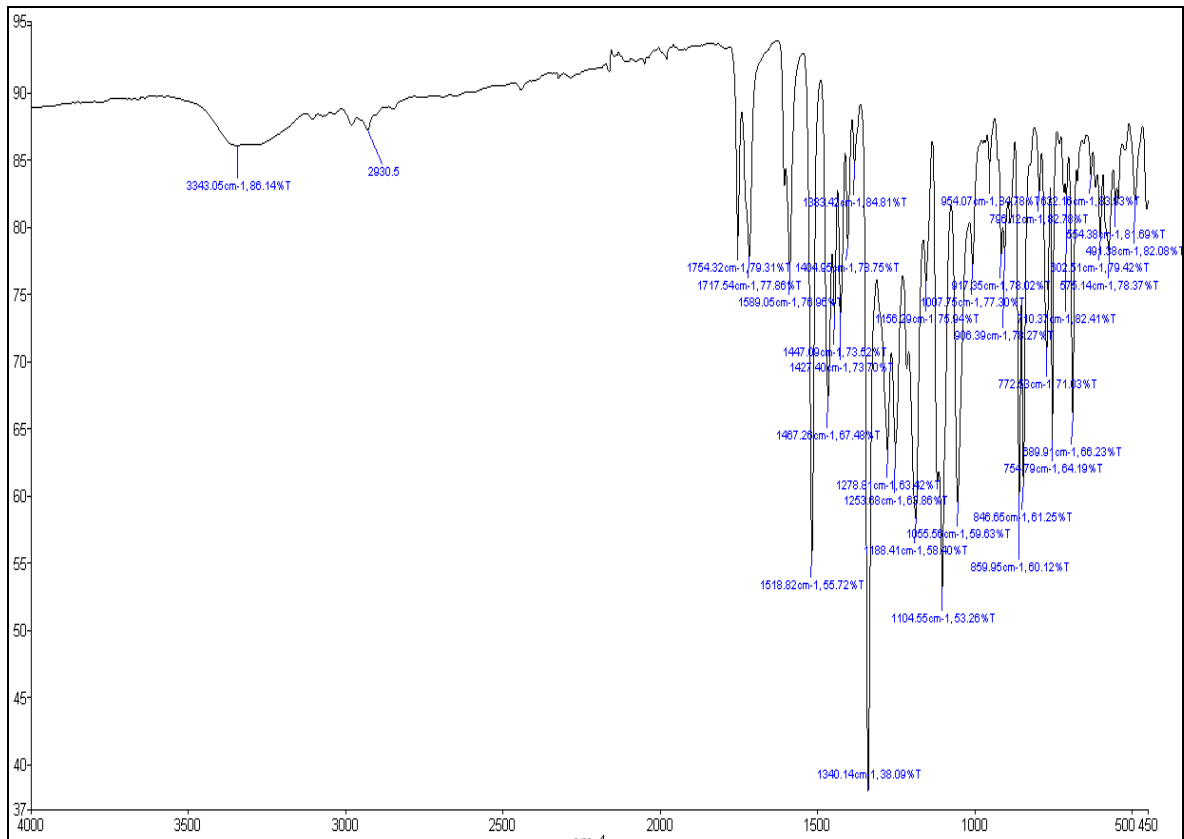
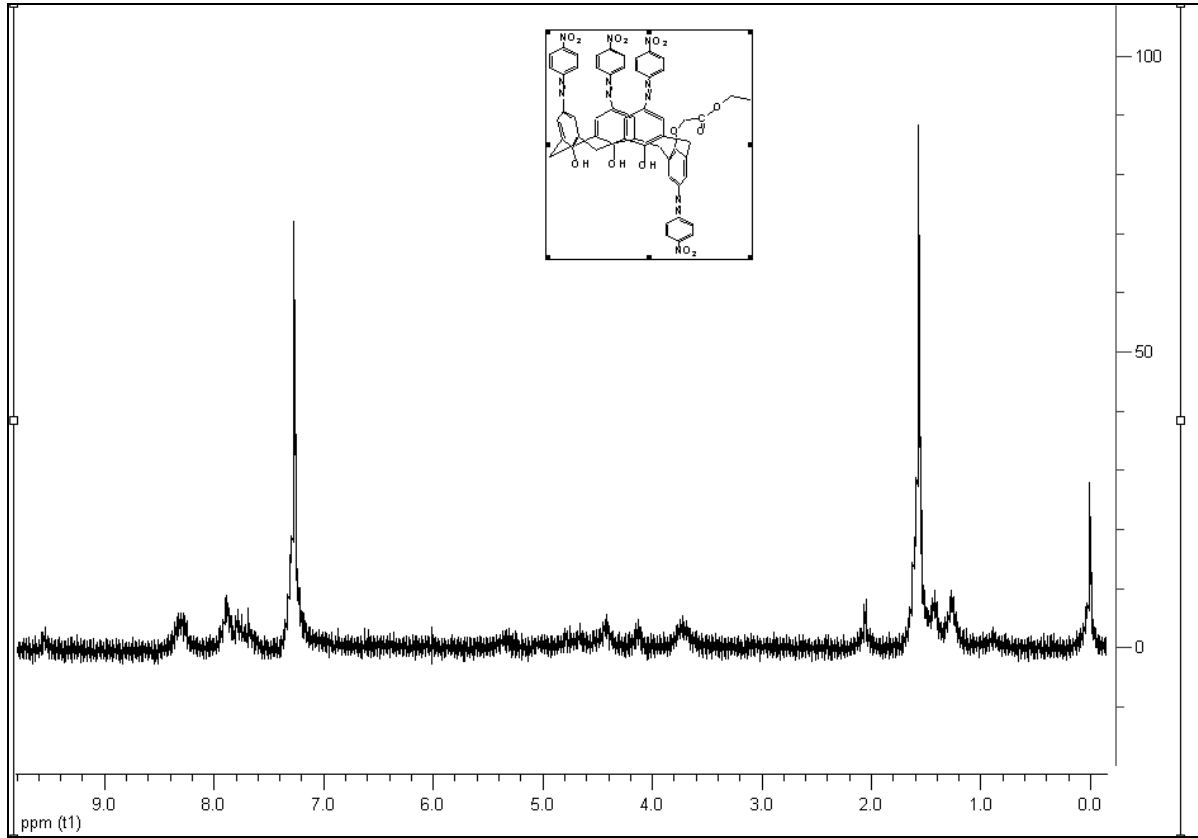
Şekil 2.50. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-etilfenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



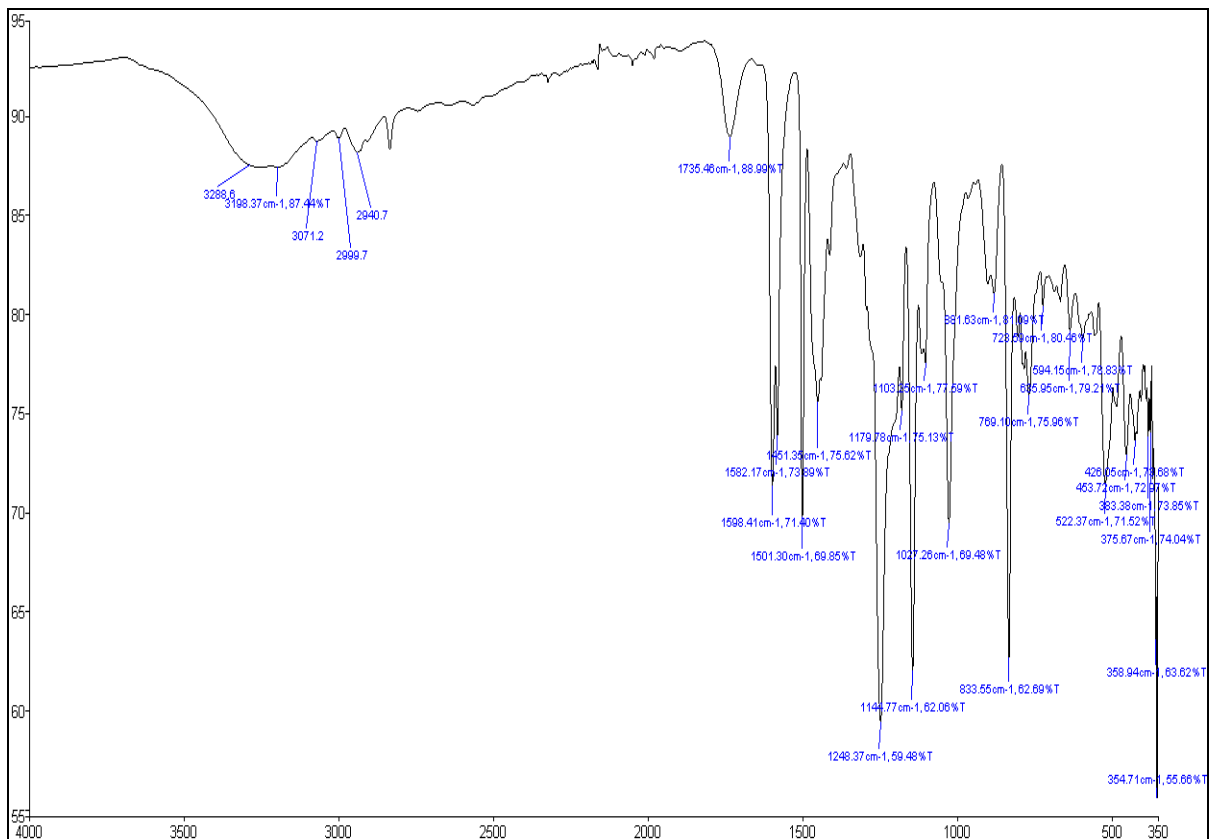
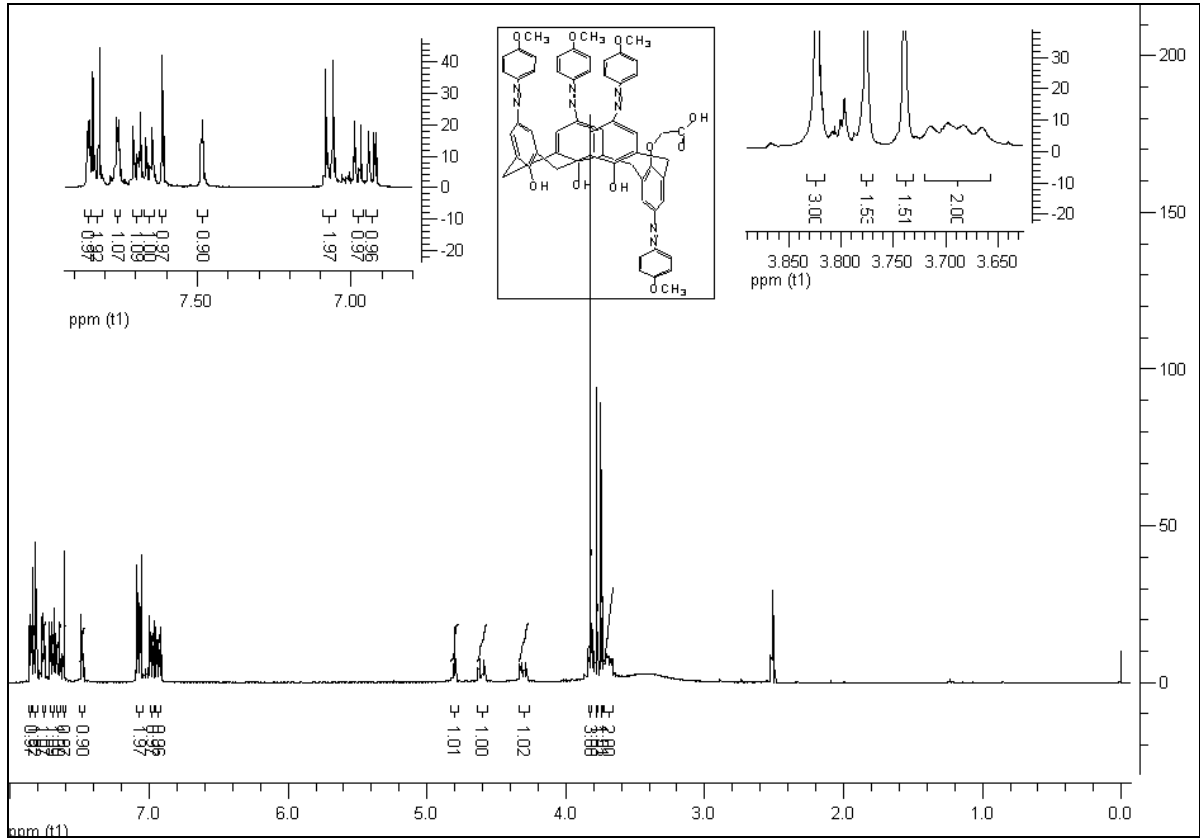
Şekil 2.51. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



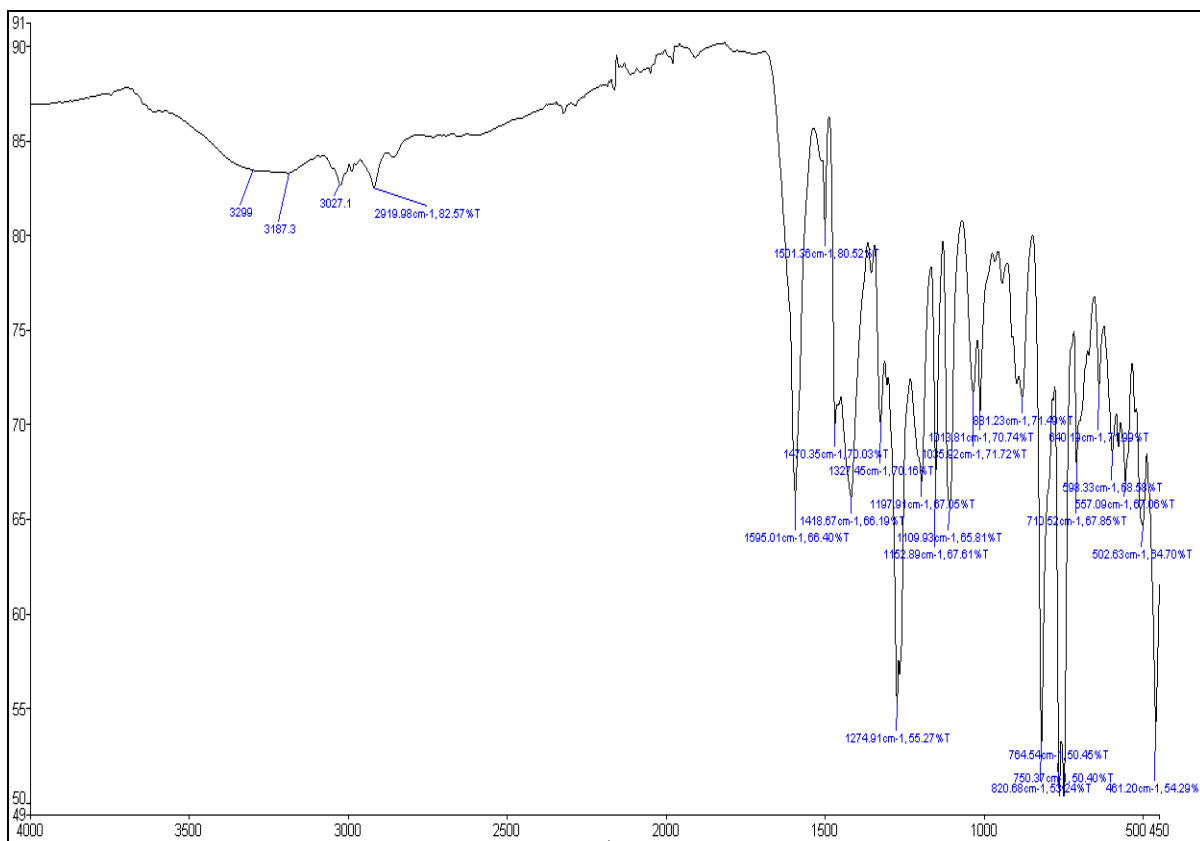
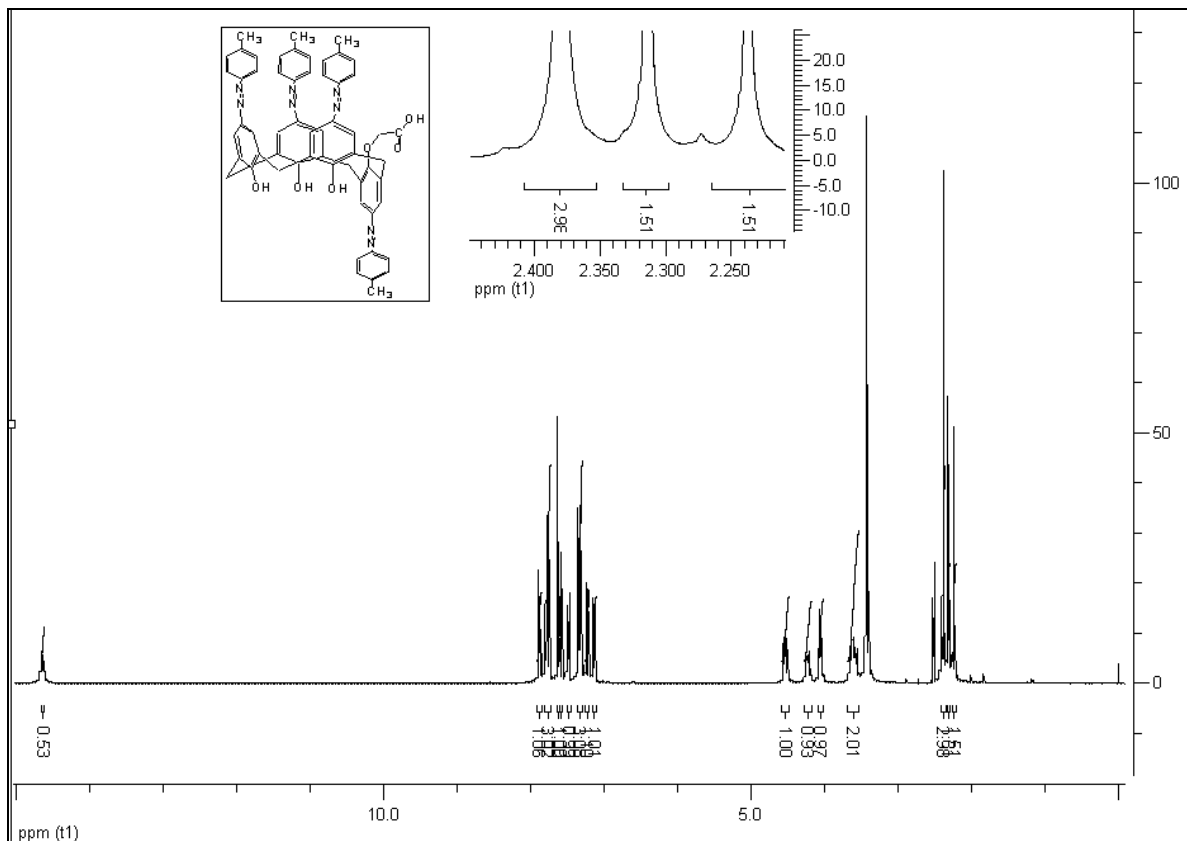
Şekil 2.52. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



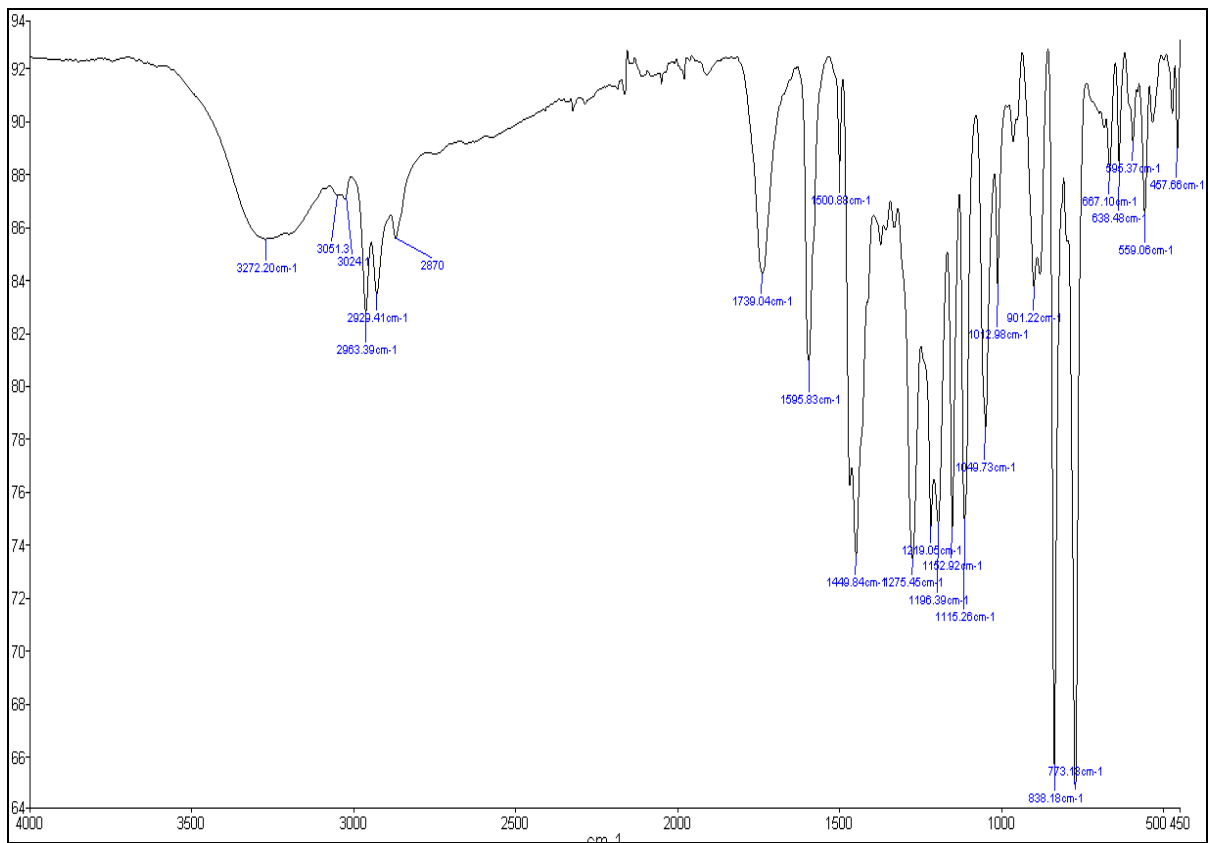
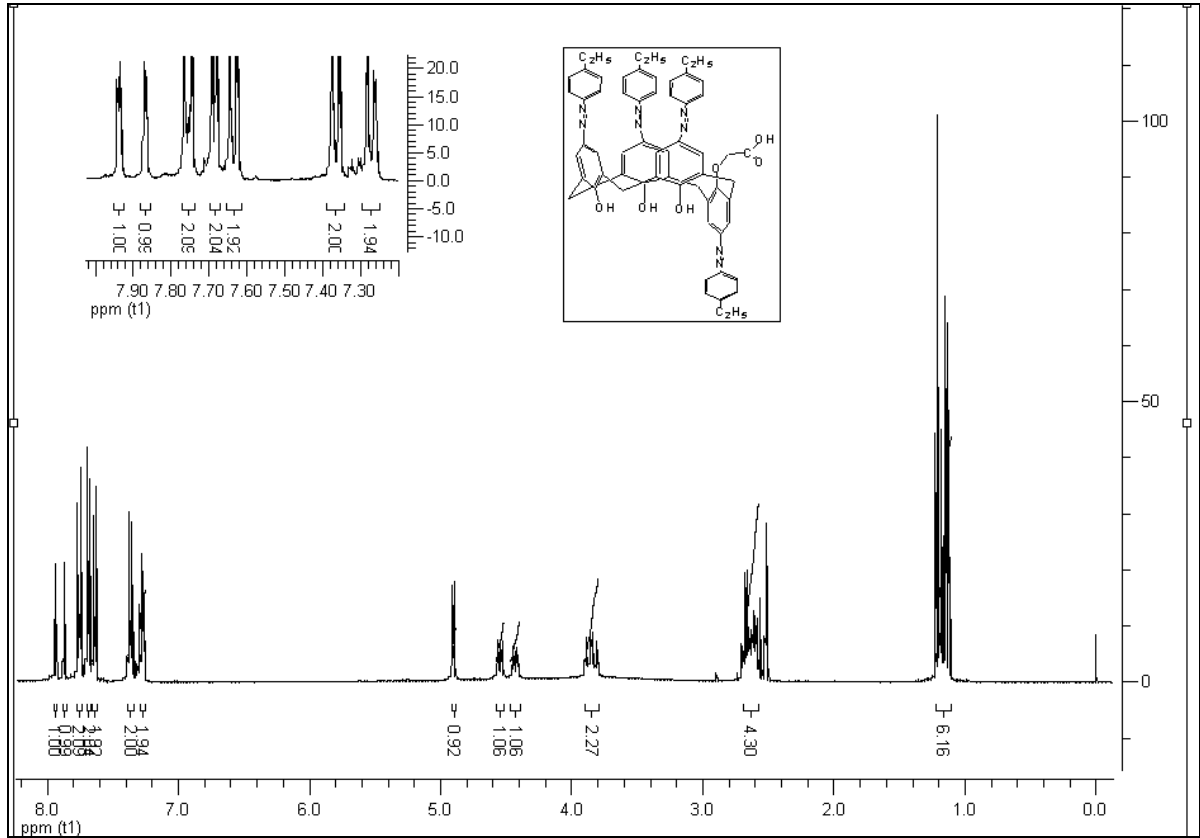
Şekil 2.53. 25-(Etoksikarbonilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-nitrofenil]azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



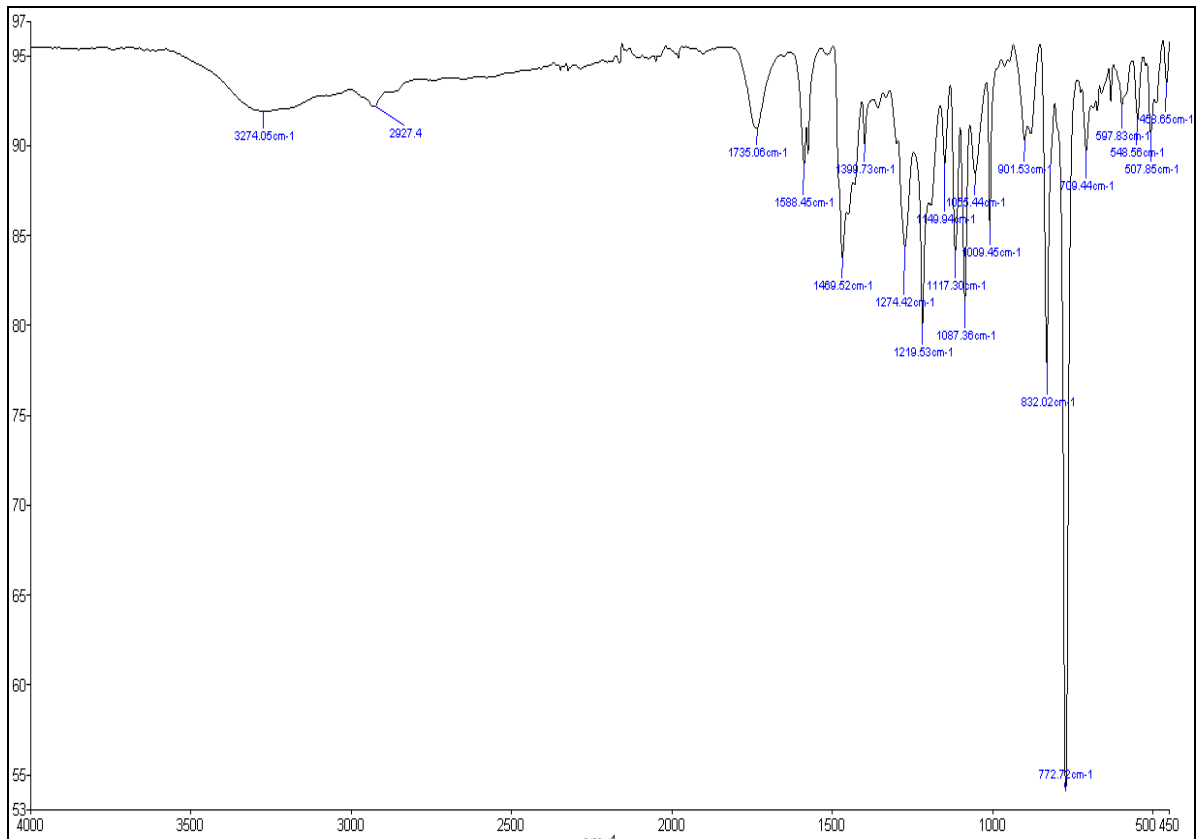
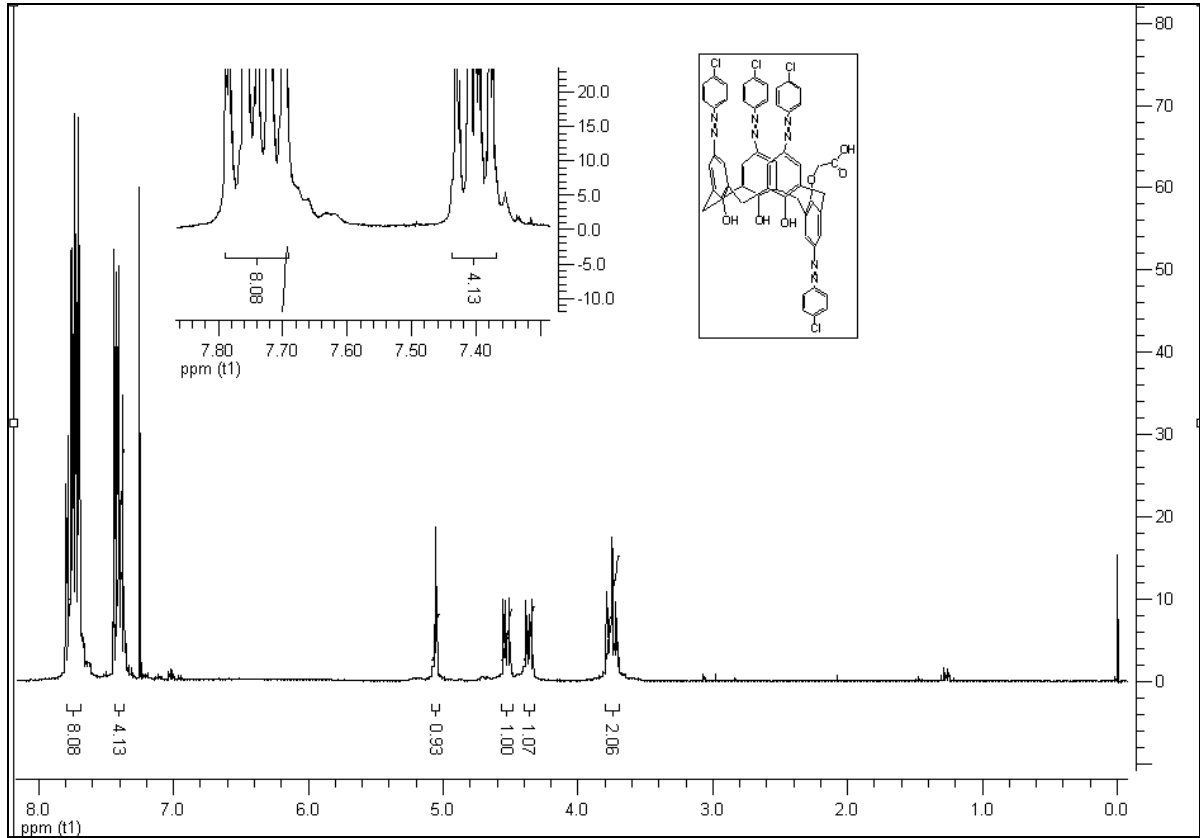
Şekil 2.54. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetakis[(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



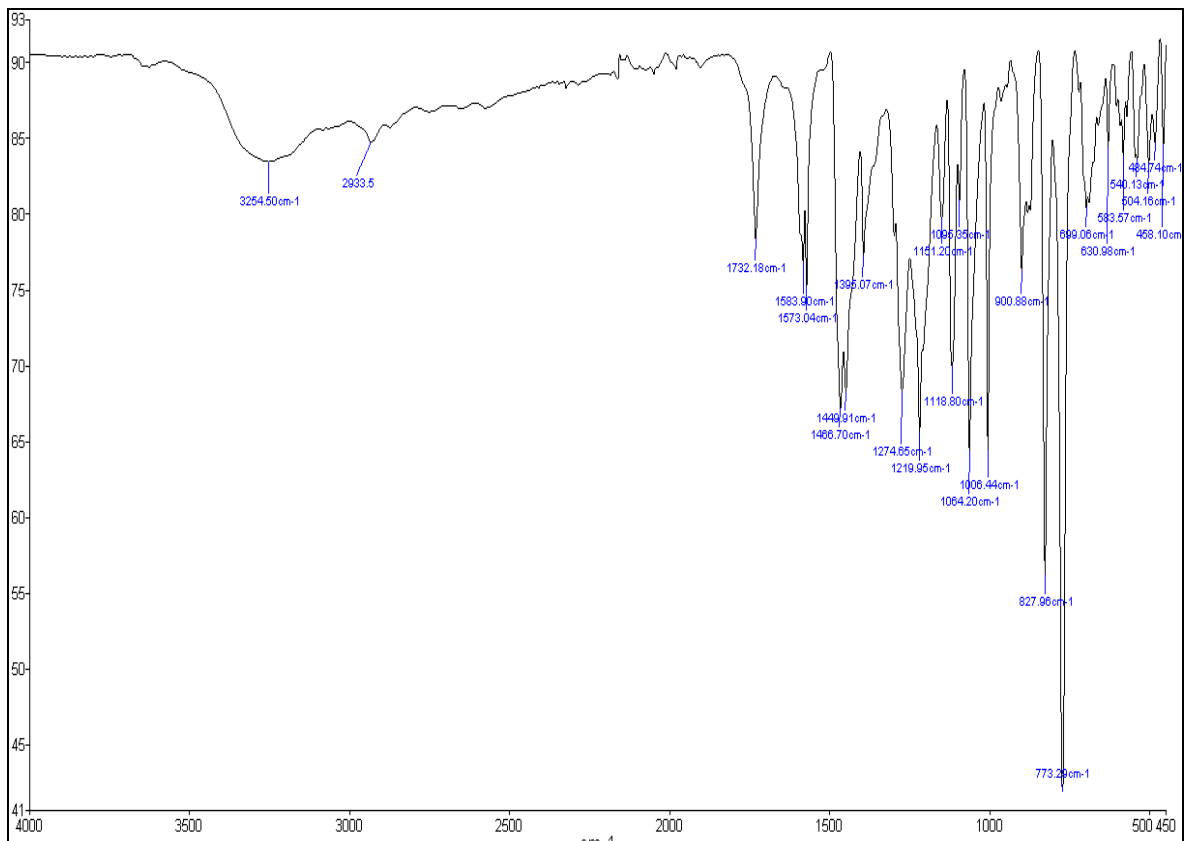
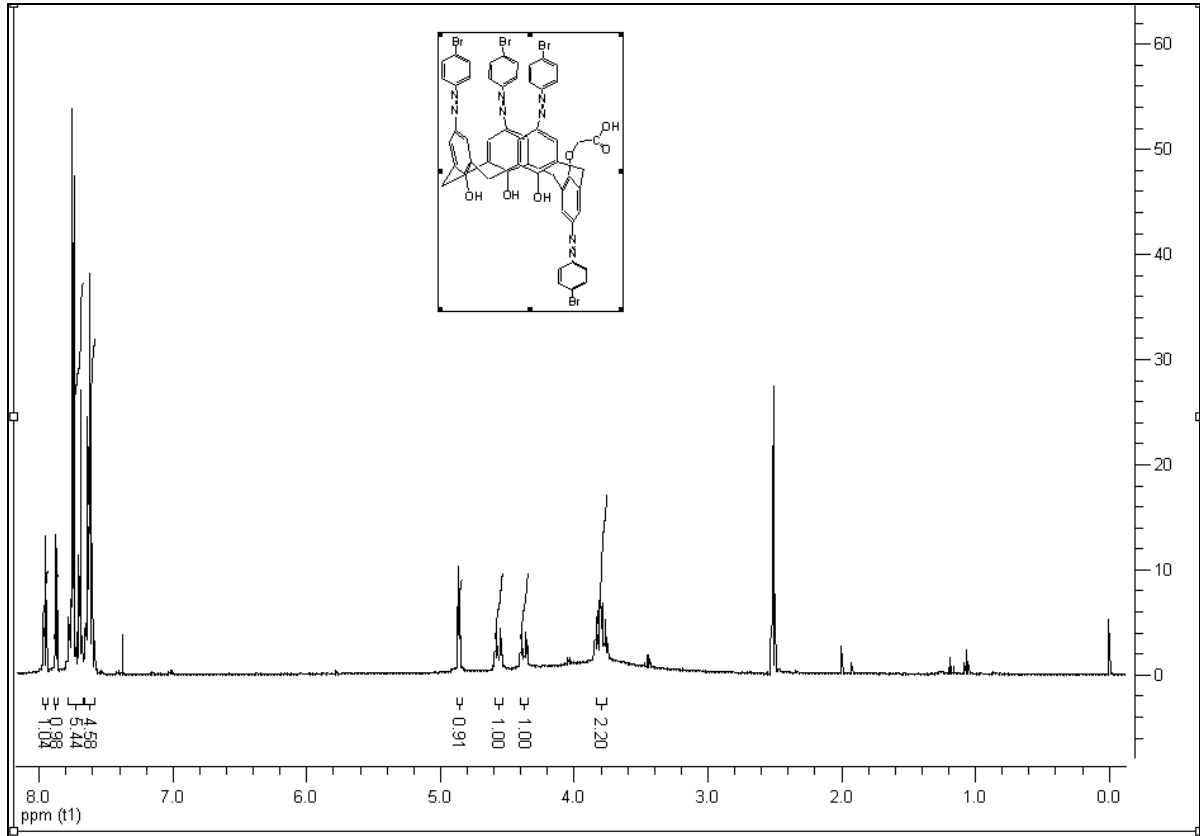
Şekil 2.55. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-metilfenil]azo kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



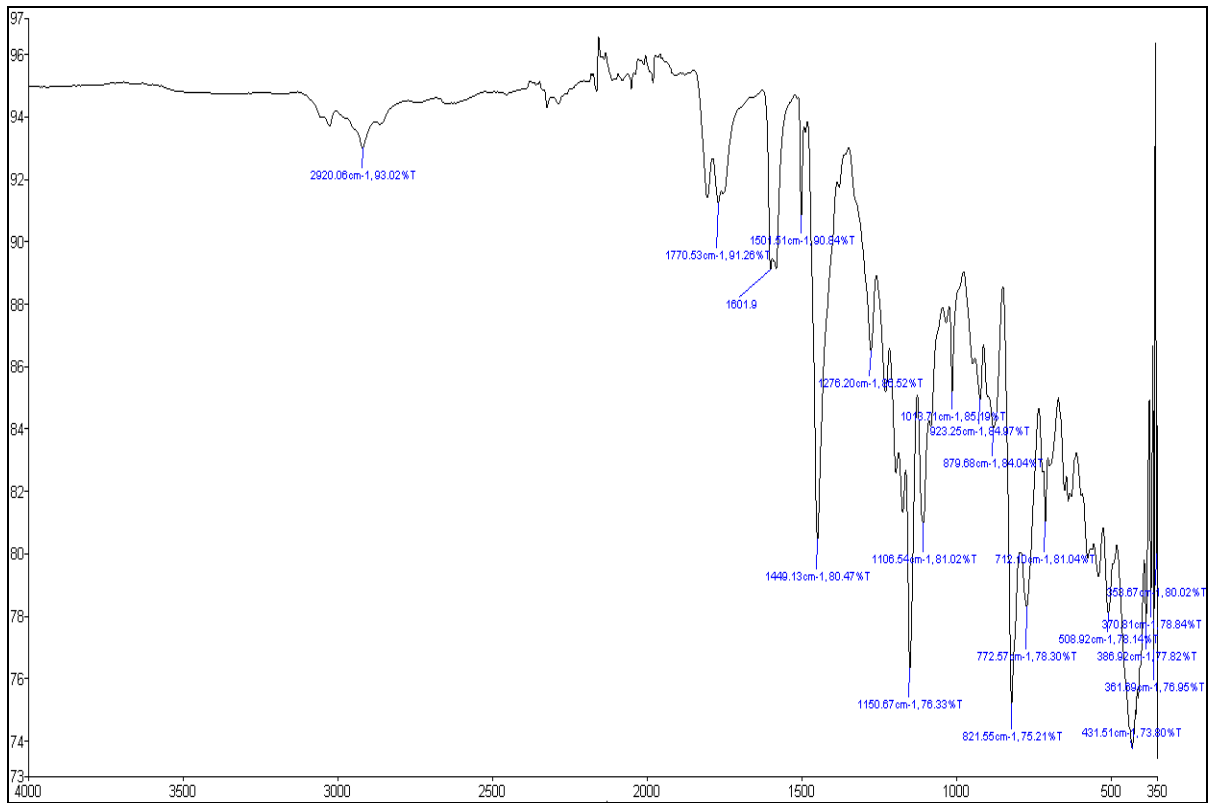
Şekil 2.56. 25-(Karboksümetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetakis[(4-etilfenil)azo] kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



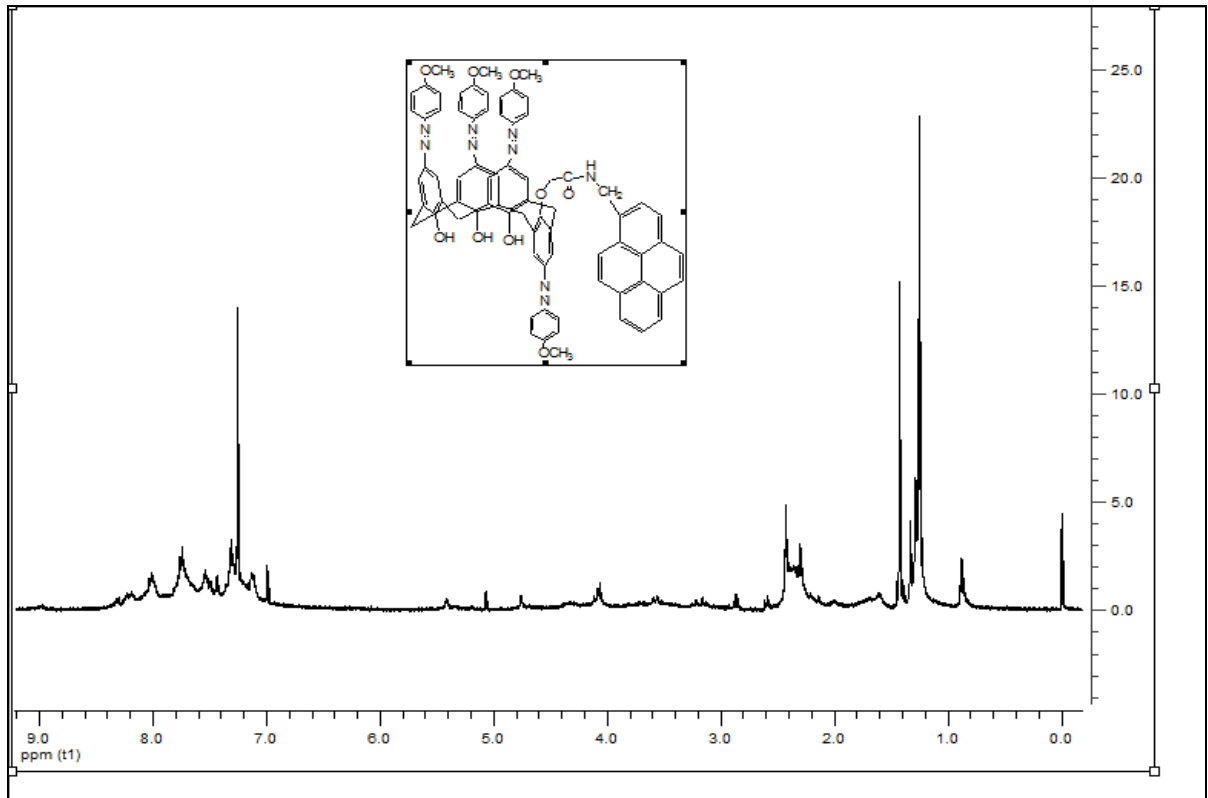
Şekil 2.57. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-klorofenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



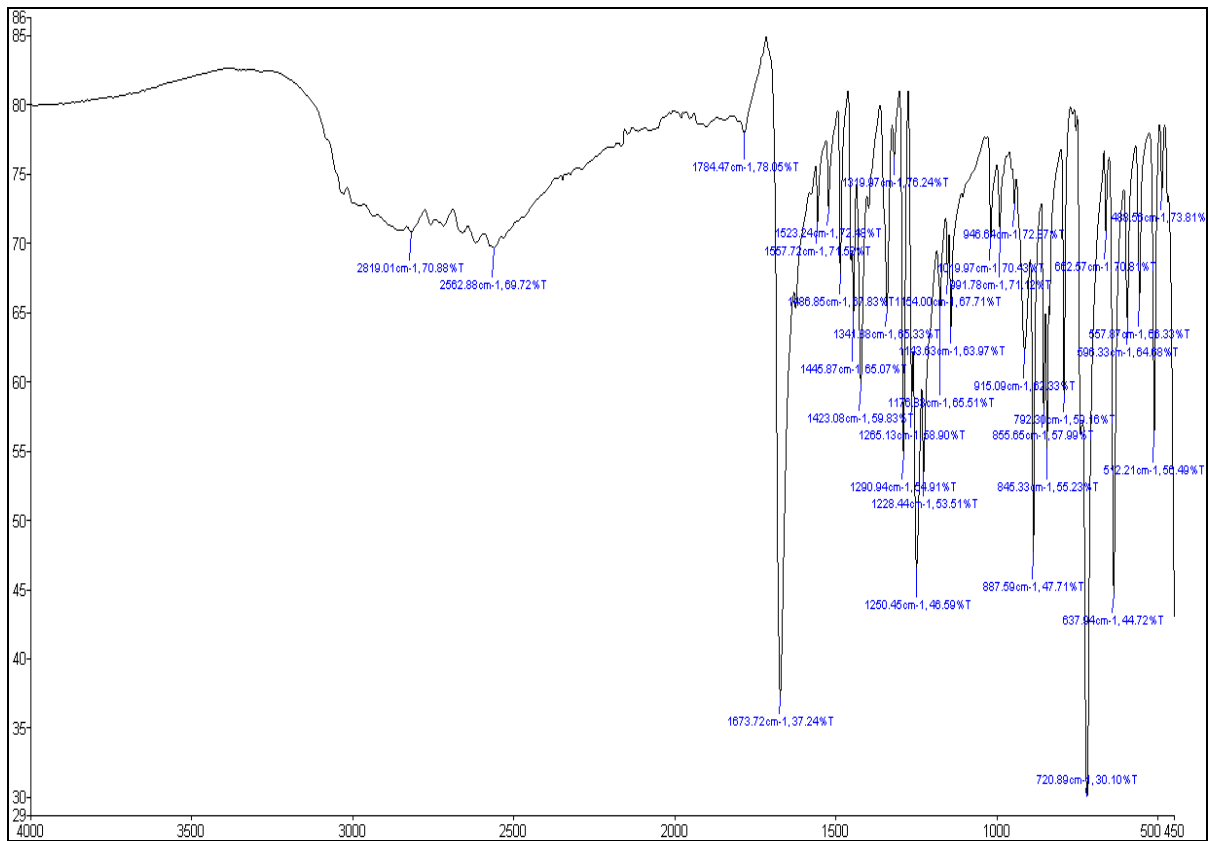
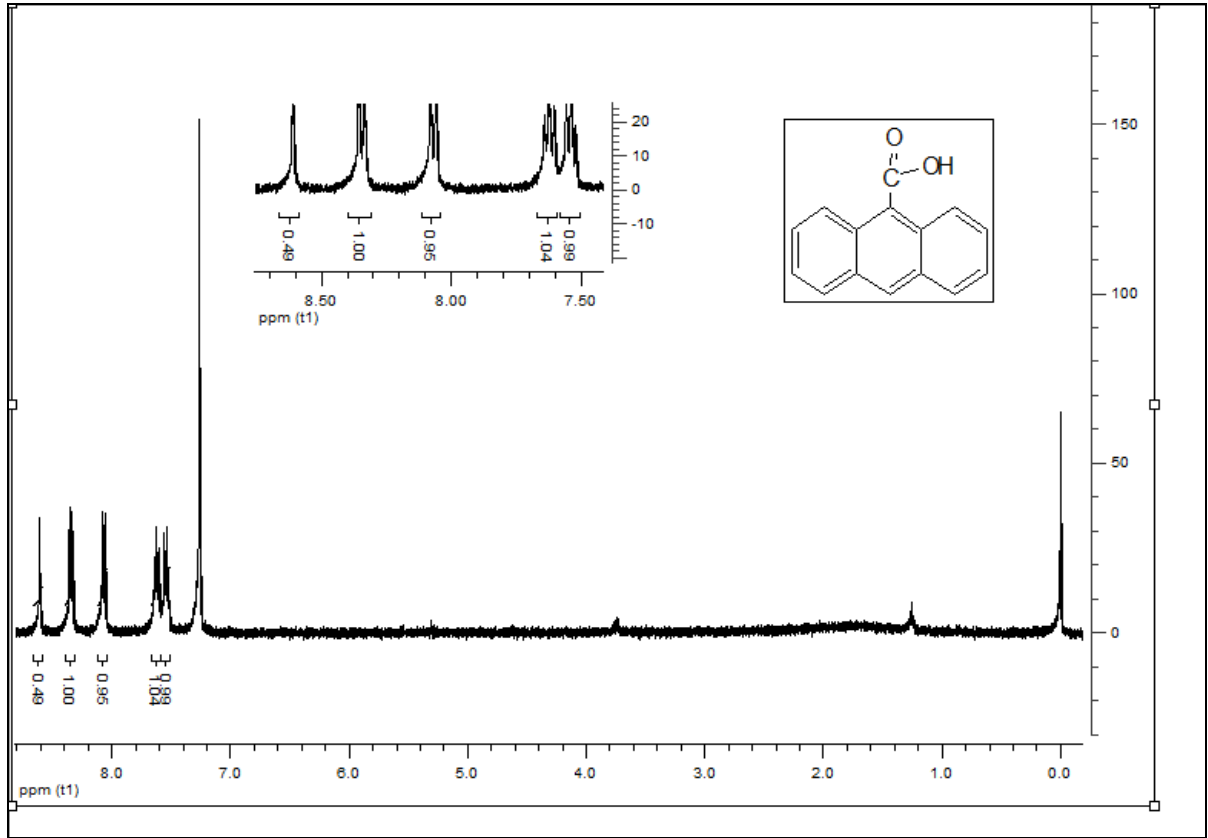
Şekil 2.58. 25-(Karboksimetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrasik[(4-bromofenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



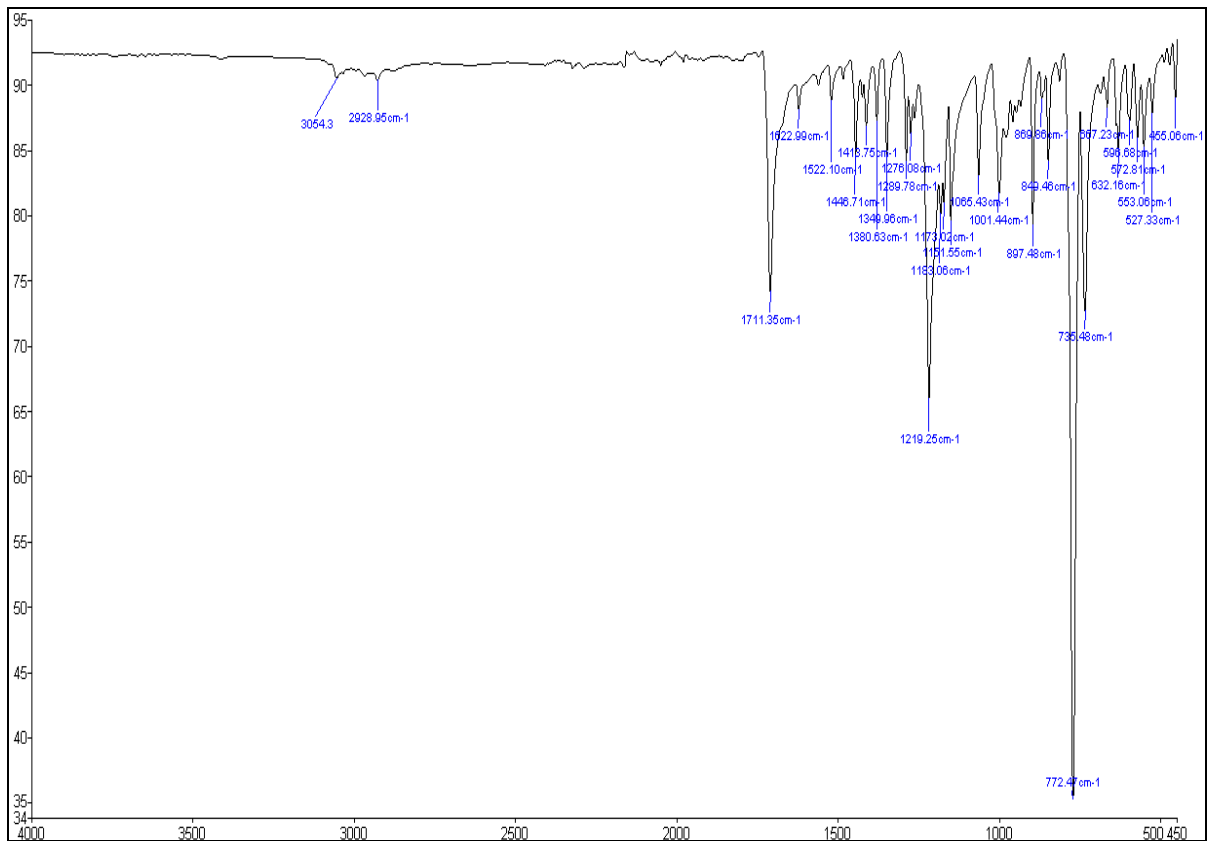
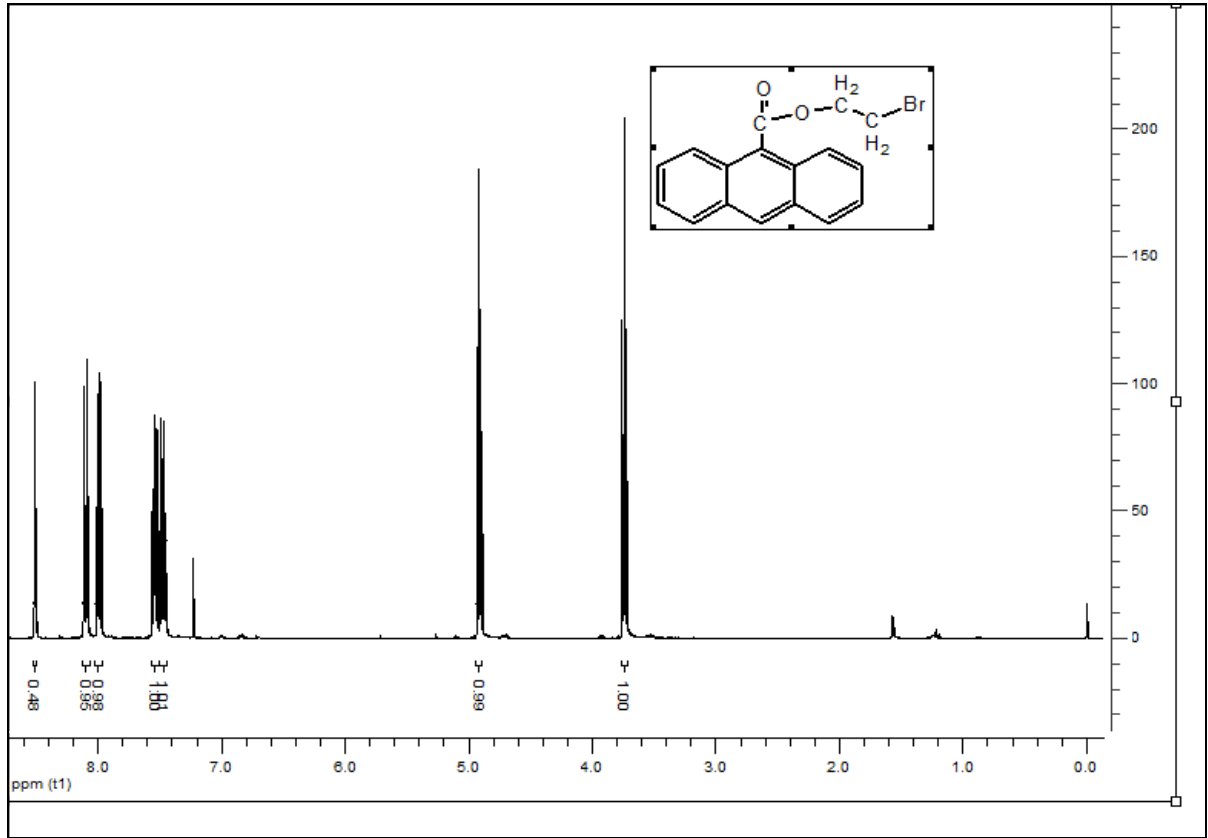
Şekil 2.59. 25-(Kloroformilmetoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis(4-metoksi fenil)azo]kaliks[4]aren IR spektrumu



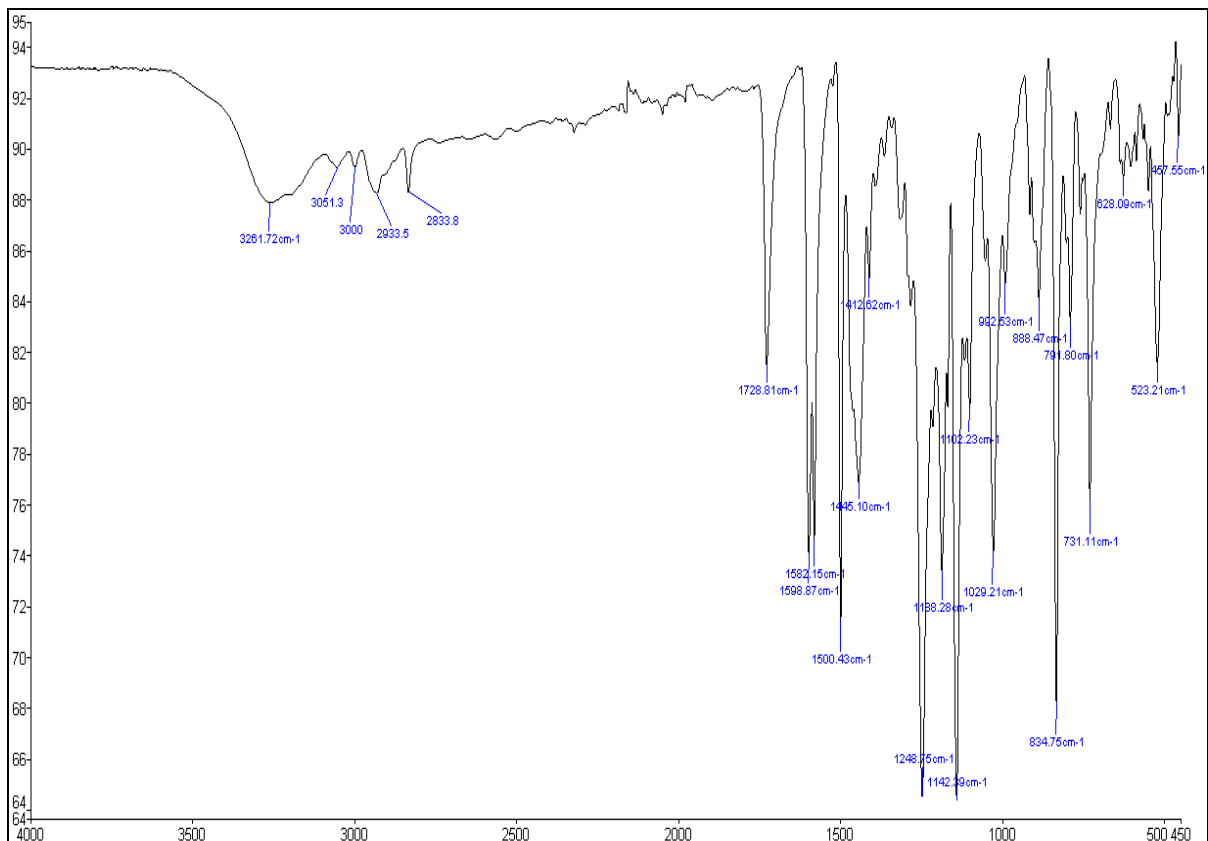
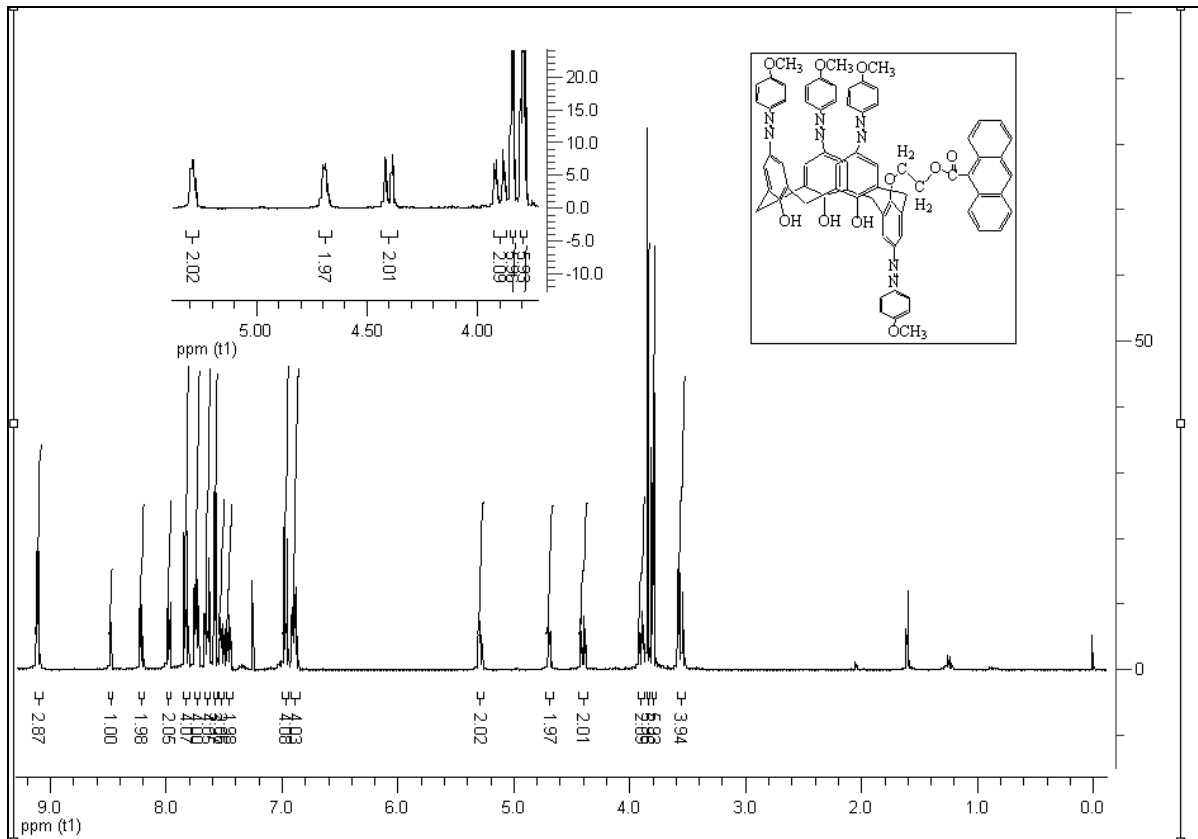
Şekil 2.60. 25-(1-pirenilmетенamidometoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis(4-metoksifenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR spektrumu



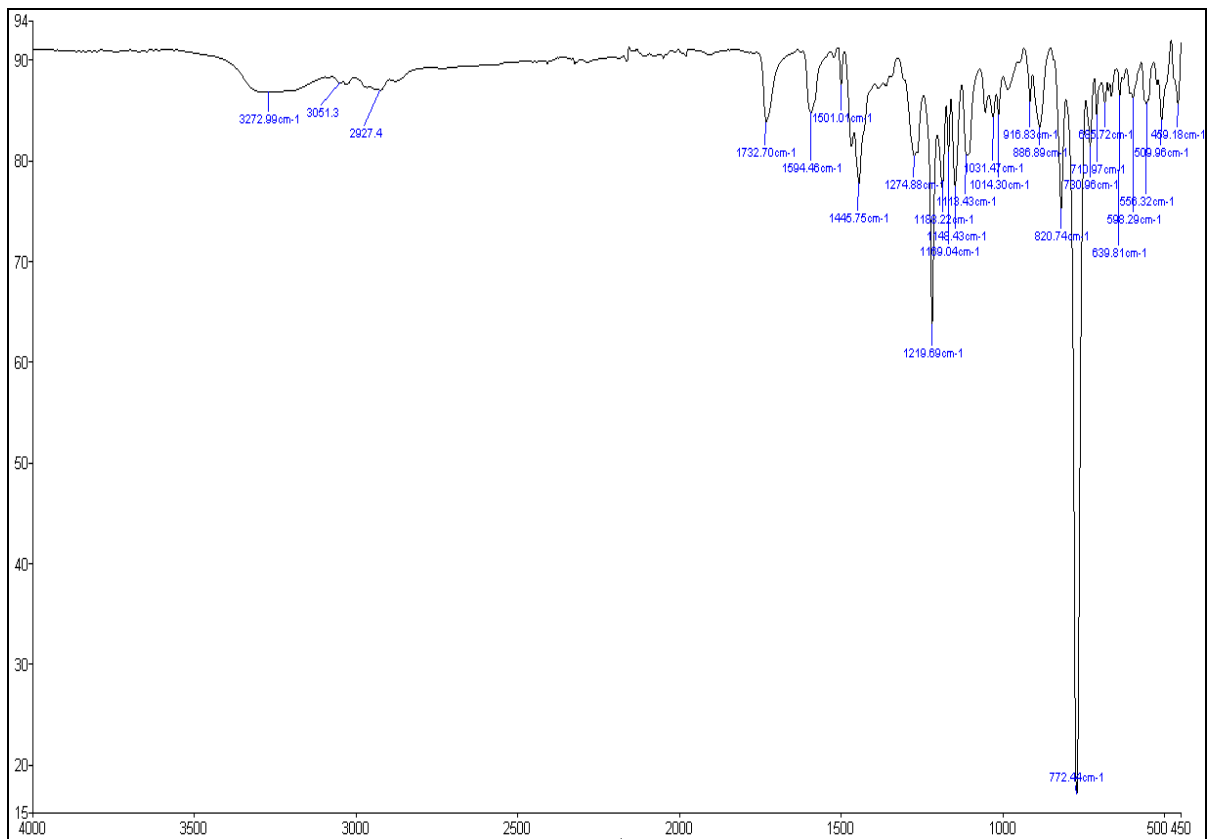
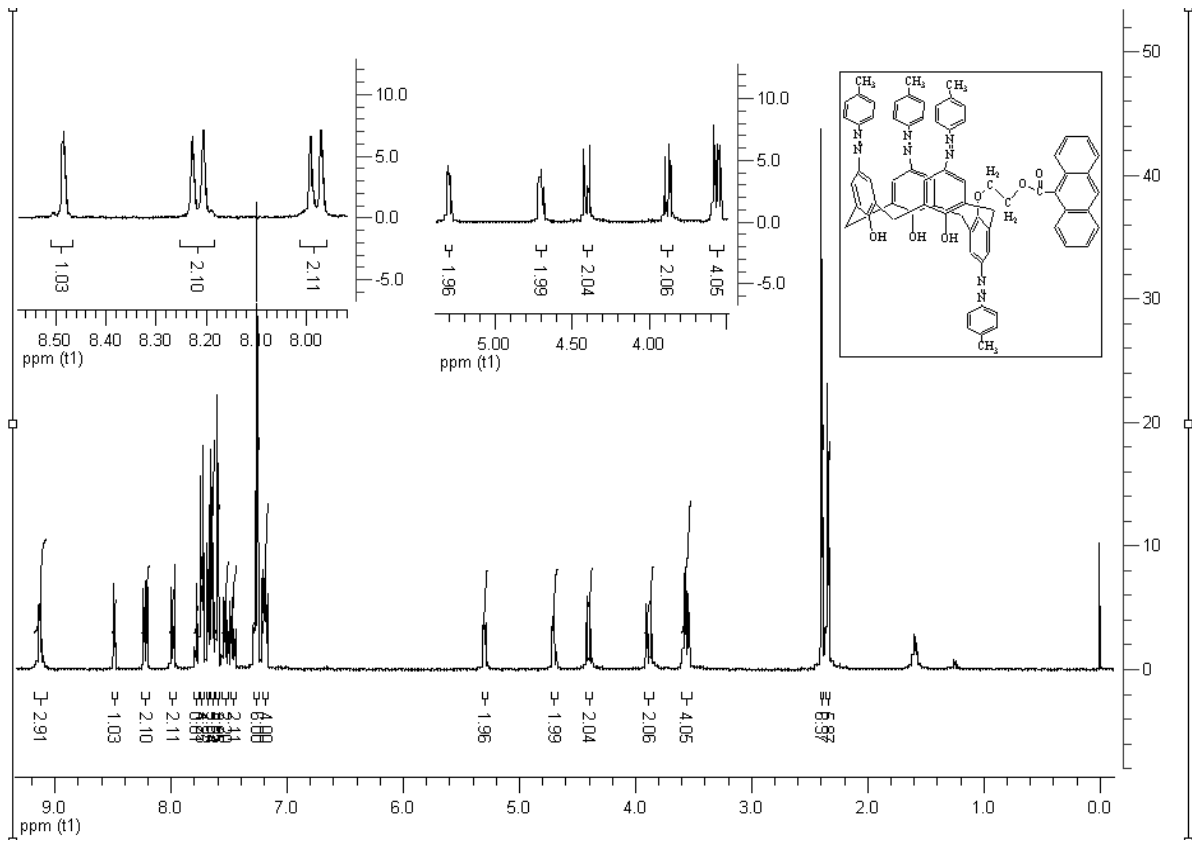
Şekil 2.61. Antrasen-9-karboksilik asit ¹H-NMR ve IR spektrumları



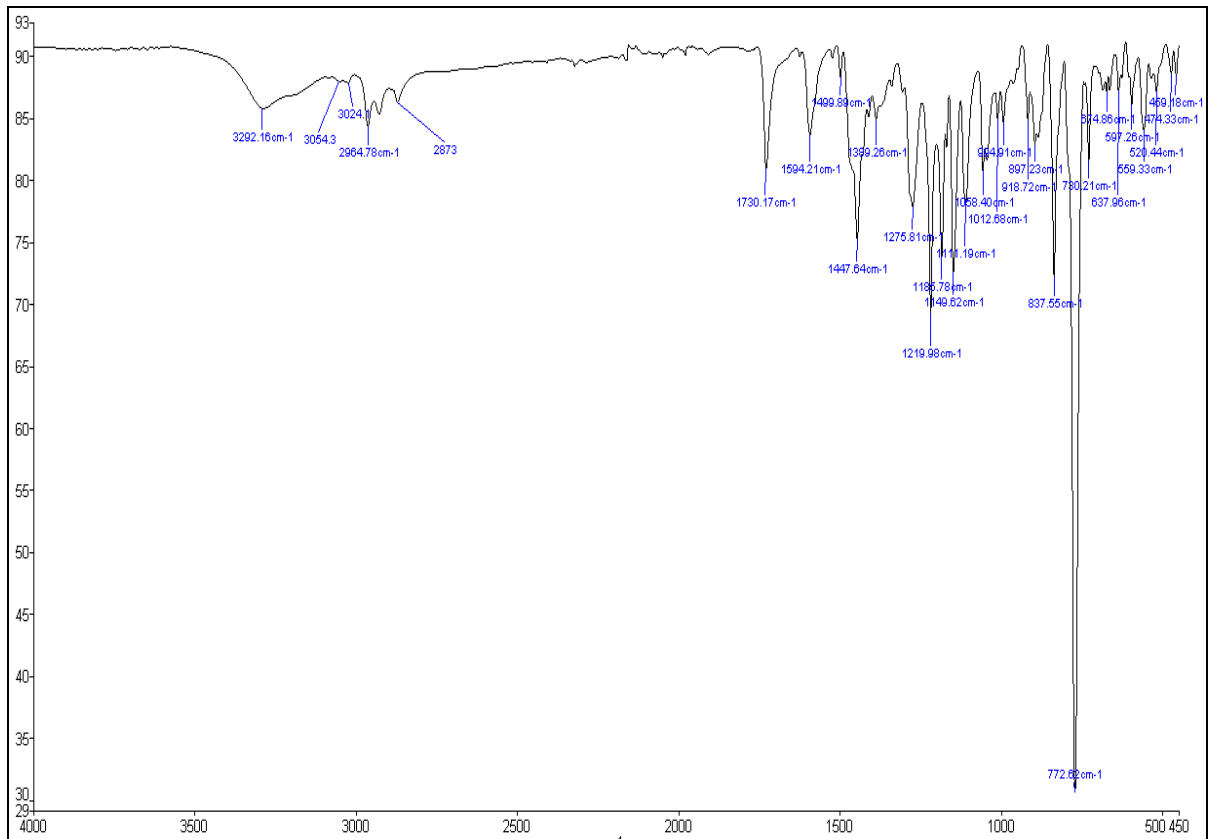
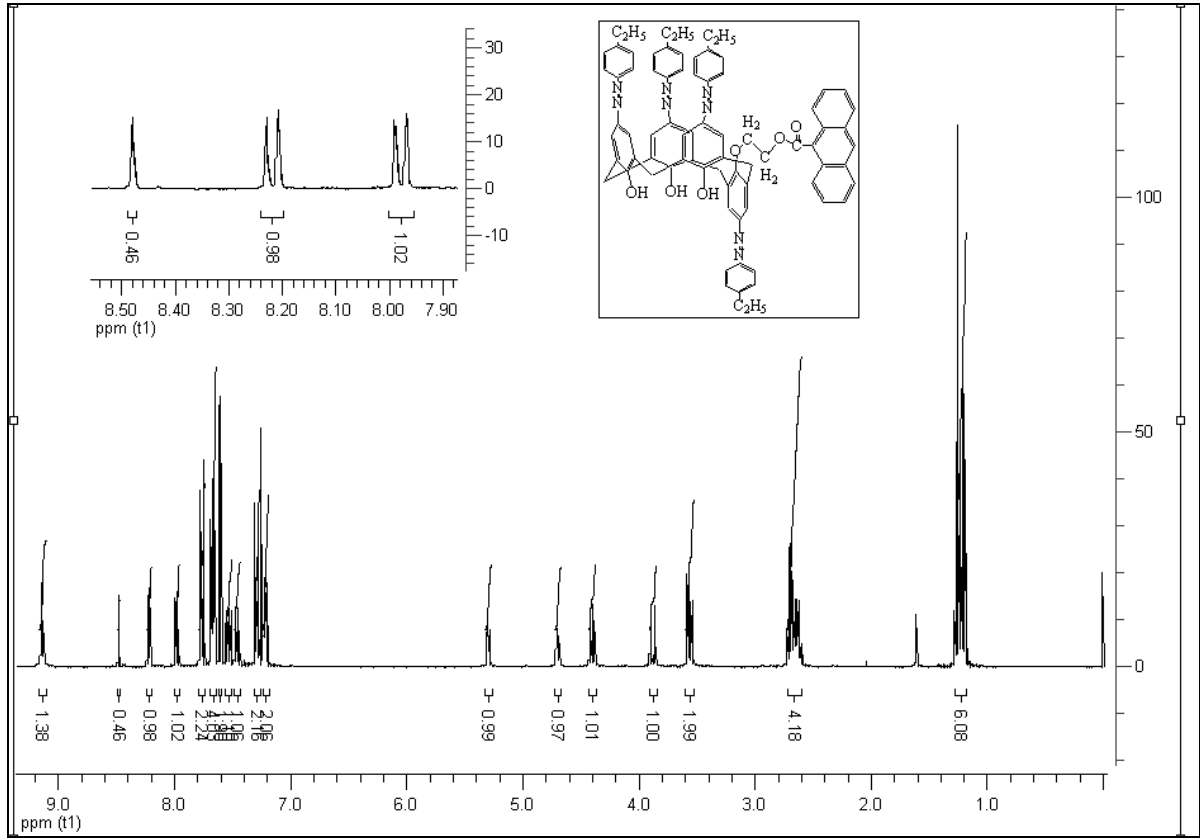
Şekil 2.62. 2-Brometil antrasenat ¹H-NMR ve IR spektrumları



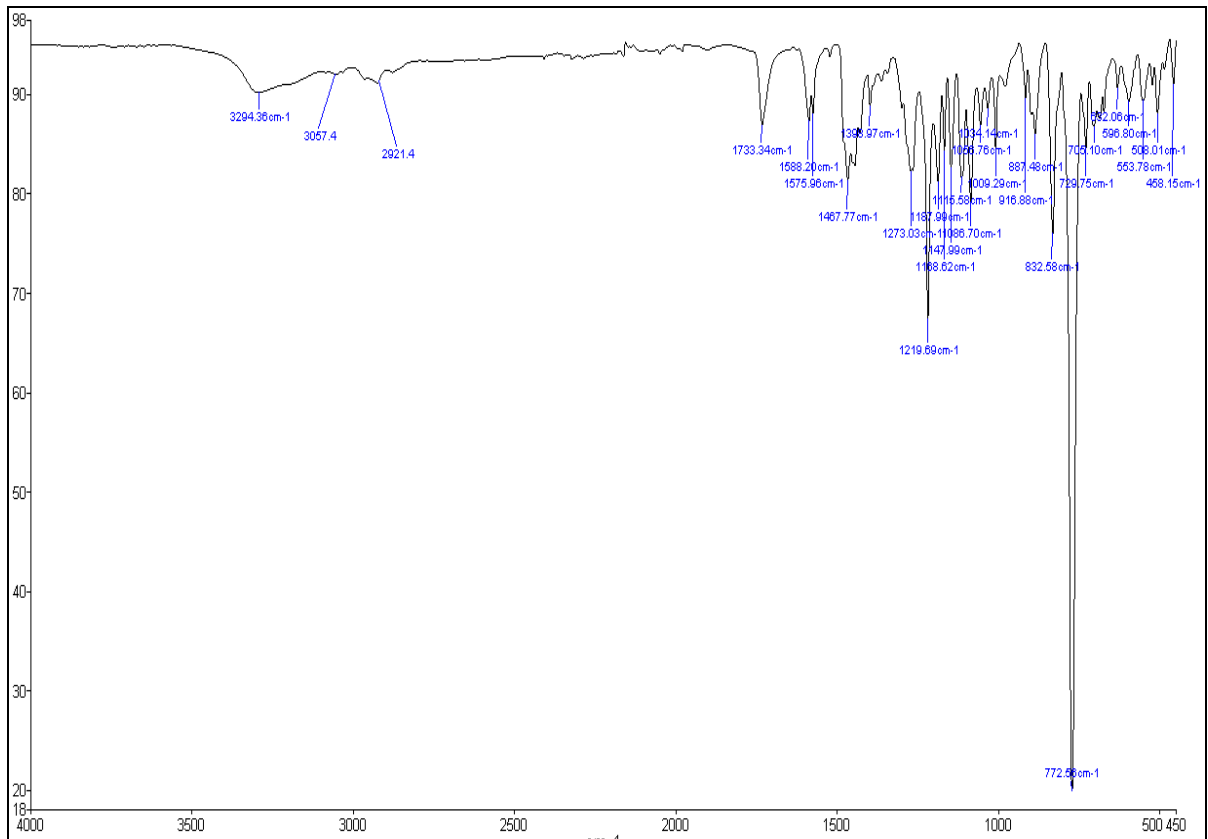
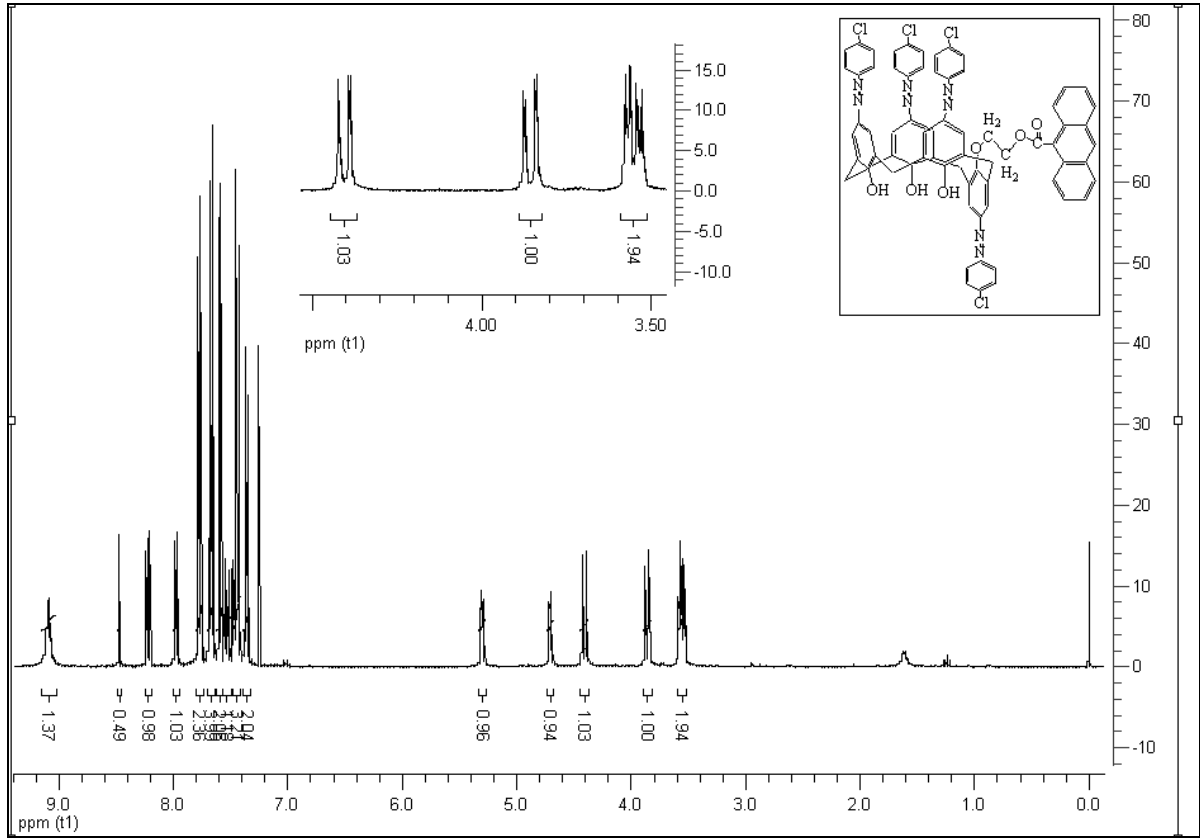
Şekil 2.63. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-metoksifenil]azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



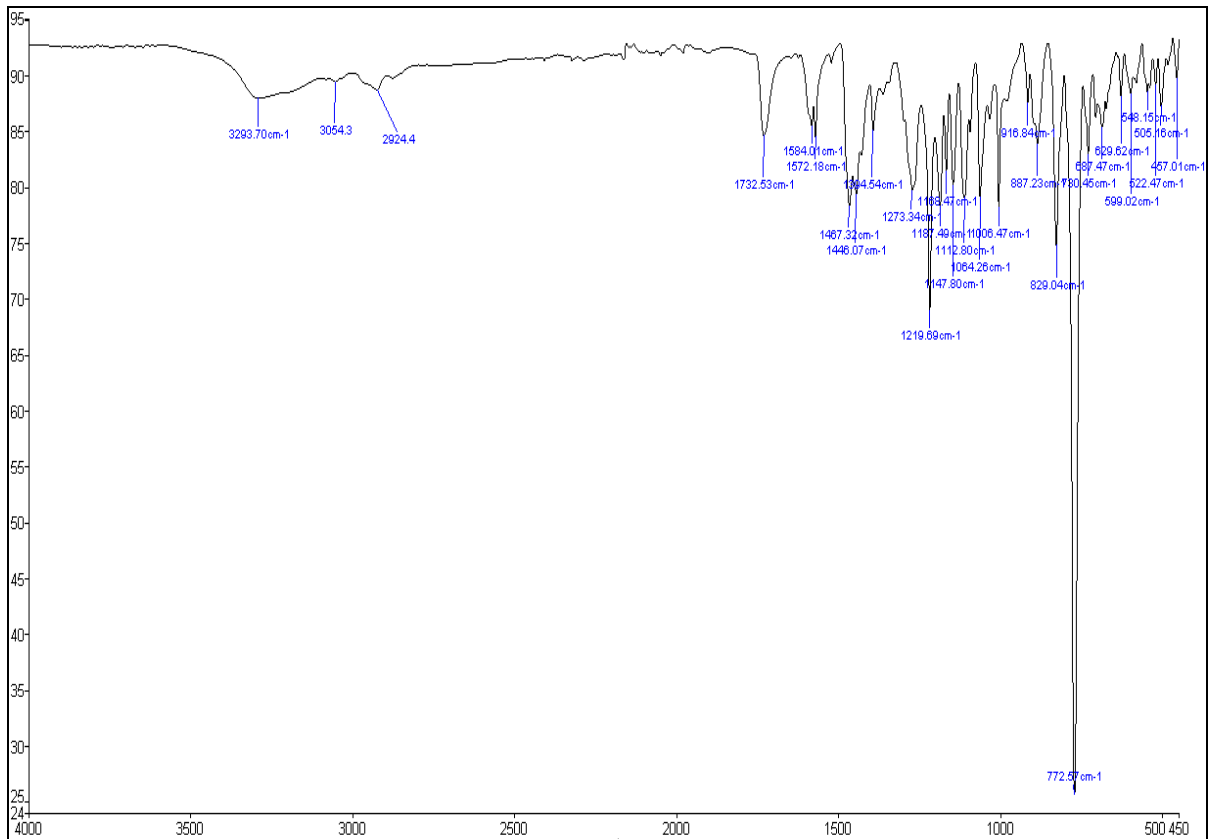
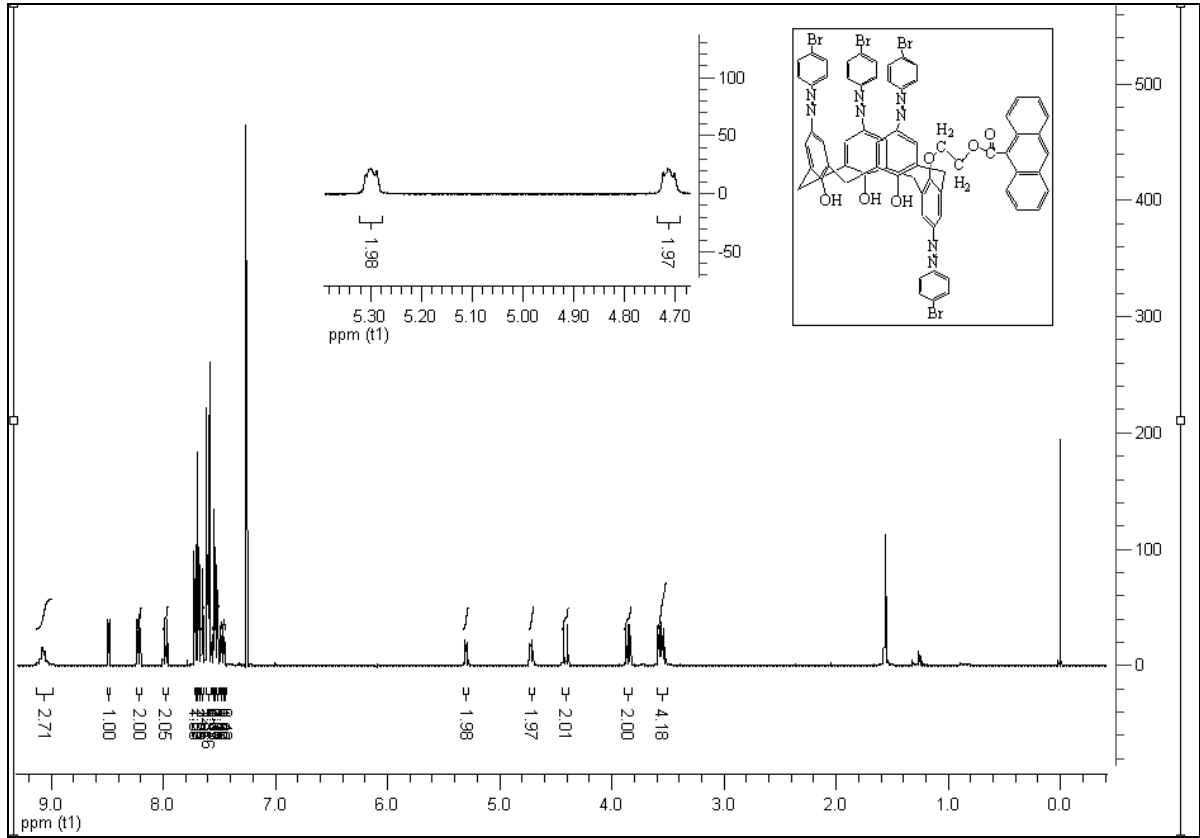
Şekil 2.64. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trihidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-metilfenil]azo]kaliks[4]aren $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektrumları



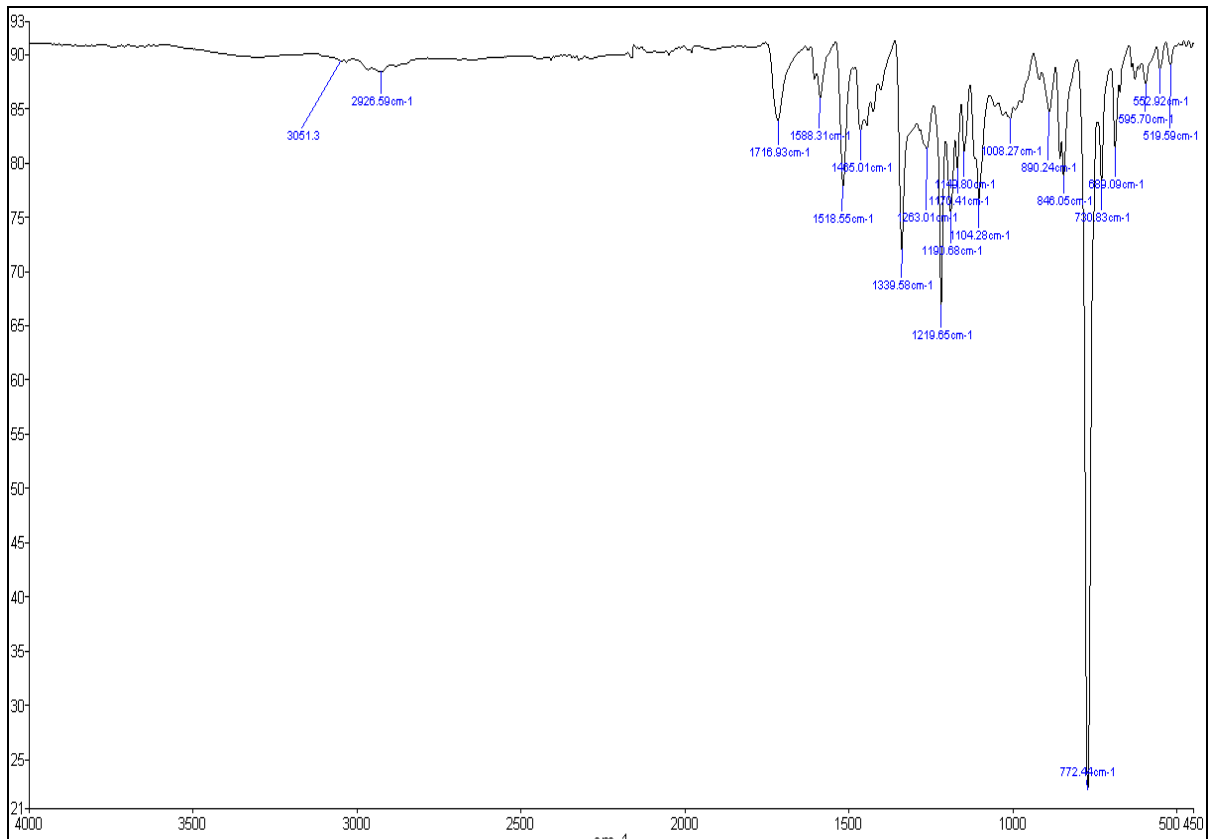
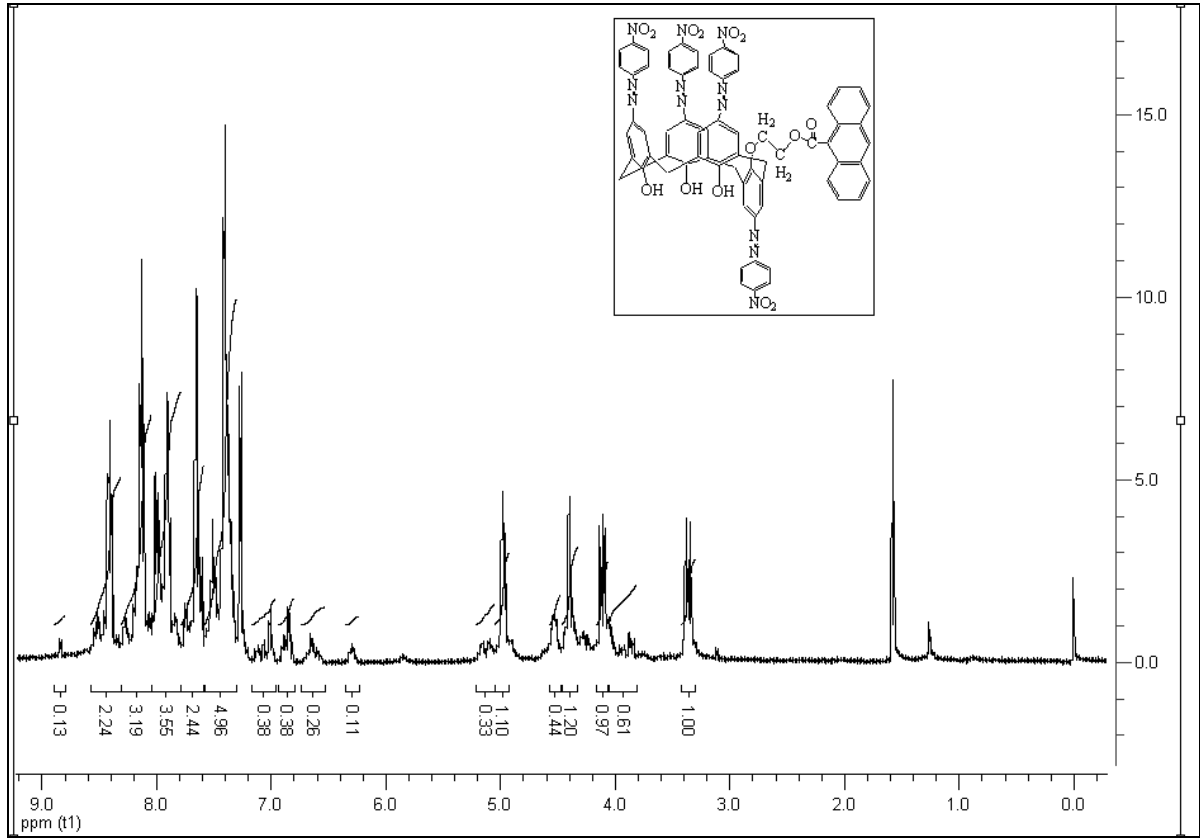
Şekil 2.65. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-etilfenil]azo[kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



Şekil 2.66. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-klorofenil]azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları



Şekil 2.67. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[4-bromofenil]azo]kaliks[4]aren $^1\text{H-NMR}$ ve IR spektrumları



Şekil 2.68. 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis(4-nitrofenil)azo]kaliks[4]aren ¹H-NMR ve IR spektrumları

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| |
|--|
| Proje No: 112T028 |
| Proje Başlığı: Metal Sensör Özellikli Azokaliks[4]arenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu |
| Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Doç.Dr. Hasalettin DELİGÖZ |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kınıklı / DENİZLİ |
| Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.05.2012 – 30.04.2013 |
| Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmada bir seri kromojenik grup içeren azokaliks[4]aren monoester türevleri sentezlenerek floresan özellik gösteren amit türevleri sentezlenmeye çalışılmış ama sentezler gerçekleştirilememiştir. Daha sonra sentezlenen tetraazokaliks[4]arenleri değerlendirebilmek için antrasen-9-karboksilik asit satın alınıp sentezlere bu bileşik üzerinden gidilip; 25-(Antrasen-9-karboksi-etoksi)-26,27,28-trishidroksi-5,11,17,23-tetrakis[(4-sübstitüefenil)azo]kaliks[4]aren türevleri sentezlenmiştir. |
| Anahtar Kelimeler: Azokalik[4]aren, antrasen, floresan, DTA, metal ekstraksiyonu |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır. |
| Projeden Yapılan Yayınlar: A Versatile Approach Toward Chemosensor for Hg ²⁺ Based on <i>para</i> -Substituted Phenylazocalix[4]arene Containing Mono Ethylester Unit. submitted, 2013. The synthesized of calix[4]arene mono anthracene derivative and their spectral properties. submitted, 2013. |
| Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız "ARDEB Başarı Öyküsü Formu"nu doldurunuz. |