

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN YENİ KALİKS[4]AREN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İYON BAĞLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU GİRGİN

DENİZLİ, AĞUSTOS 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN YENİ KALİKS[4]AREN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İYON BAĞLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURCU GİRGİN

DENİZLİ, AĞUSTOS 2015

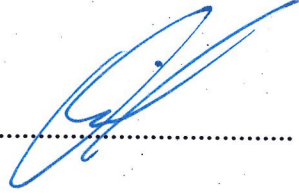
KABUL VE ONAY SAYFASI

Burcu Girgin tarafından hazırlanan “Floresans Özellik Gösteren Yeni Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi ve İyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.08.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

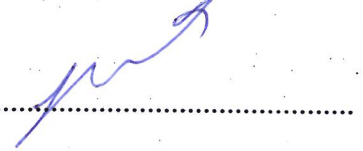
Danışman
Doç. Dr. Özlem ÖZEN KARAKUŞ
Pamukkale Üniversitesi



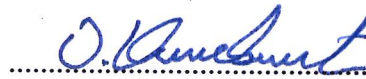
Üye
Prof. Dr. Fikret KARCI
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/08/2015 tarih ve 35/10 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 2014FBE058 nolu proje ile desteklenmiştir.

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

Burcu GİRGIN



ÖZET

FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN YENİ KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE İYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ YÜKSEK LİSANS TEZİ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. ÖZLEM ÖZEN KARAKUŞ)

DENİZLİ, AĞUSTOS – 2015

Supramoleküllerin önemli bir bölümünü oluşturan kaliksarenler bu alandaki diğer moleküllere kıyasla kolay sentezlenebilmeleri ve çok fazla türevlerinin hazırlanabilmesinden dolayı en çok dikkat çeken makrosiklik bileşikler olmuşlardır. Ayrıca kaliksarenlerin, katyon, anyon ve organik moleküller için uygun birer reseptör olabilme özelliğinden dolayı bu grup bileşiklere ilgi giderek artmıştır. Bu çalışmada ise, reseptör özelliği olabilecek kumarin esaslı yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni kaliks[4]aren türevlerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR ve ¹H-NMR) aydınlatılmıştır.

Daha sonra elde edilen bu bileşiklerin reseptör özelliklerini araştırmak için çeşitli metallere (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, ve Al³⁺) karşı olan ilgileri UV-vis. ve floresans spektrometresi yardımı ile incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Kaliks[4]aren, Kumarin, Floresans, İyon bağlama

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NEW COMPOUNDS THAT EXHIBIT FLUORESCENCE CALIX[4]ARENE AND INVESTIGATION OF ION BINDING PROPERTIES

MSC THESIS

BURCU GİRGIN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. ÖZLEM ÖZEN KARAKUŞ)

DENİZLİ, AUGUST 2015

Supramolecular chemistry well known calixarens, cation, anion and can be synthesized as a receptor suitable for organic molecules and much derivative is a class of compounds which may be prepared. These compounds can be easily synthesized because they have two active functional corners defined as *lower rim* and *upper rim*.

In this study, coumarin-based new calix[4]arene derivatives were synthesized. Firstly, structures of the all compounds were characterized by spectroscopic methods (UV-vis, FT-IR, ¹H NMR).

Secondly, ion binding properties of synthesized compounds were investigated with various metals (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺ and Al³⁺) by fluorescence and UV-vis spectrometer.

KEYWORDS: Calix[4]arene, Coumarin and Fluorescence Properties

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Siklodekstrinler	2
1.2 Crown Eterler	3
1.3 Kaliksarenler	3
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Kaliksaren Kimyası	7
2.1.1 Kaliks[n]arenlerin Sentezi	9
2.1.2 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	13
2.1.3 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri	15
2.1.4 Konformasyonlar	18
2.1.5 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması	22
2.1.6 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları	31
2.2 Kumarin Kimyası	49
2.2.1 Kumarin ve Türevleri	49
2.2.2 Kumarinin Sentez Yöntemleri	50
2.2.3 Kumarinin Kullanım Alanları ve Literatür Uygulamaları	51
2.3 “Click” Kimyası	56
2.3.1 “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması	57
2.4 “Click” Kimyasının Uygulama Alanları	61
2.5 Floresans Spektroskopisi	64
2.5.1 Floresans Spektroskopisi Çalışma İlkesi	64
2.5.2 Işıma Dayalı Elektron Transferi (Photo Induced Electron Transfer, PET).....	66
2.5.3 Işıma Dayalı Yük Transferi (IkoPhoto Induced Charge Transfer PCT)	68
2.5.4 Eksimer Oluşumu	68
2.5.5 Floresans Rezonans Enerji Aktarımı (FRET)	70
2.5.6 Floresan Kaliks[n]arenler Üzerine Kaynak Araştırması	70
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	73
3.1 Materyal ve Cihazlar	73
3.2 Enstrümental Teknikler	73
3.3 Kullanılan Kimyasallar ve Stok Çözeltiler	73
3.4 Sentez Çalışmaları.....	74
Şekil 3.1: Sentez şeması- 1	74
Şekil 3.2: Sentez şeması- 2	75
3.4.1 <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi (1)	76
3.4.2 5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -bütül-25,27-bis-(4-bromobütoksi)-26,28-	

	dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (2)	76
3.4.3	7-hidroksi-4-metilkumarin Sentezi (b)	77
3.4.4	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -bütil-25,27-bis-[4-(4-oksokumarin)bütoksi] 26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3a).....	78
3.4.5	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -bütil-25,27-bis-[4-(4-metil-7- oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3b)	79
3.4.6	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütil-25,27-bis-[4-(4-triflorometil-7- oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3c).....	80
3.4.7	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütil)-26,28- dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (4)	81
3.4.8	Kumarin-4-propargil eter Sentezi (d)	81
3.4.9	4-metil kumarin-7-propargil eter Sentezi (e)	82
3.4.10	4-(triflorometil) kumarin-7-propargil eter Sentezi (f)	83
3.4.11	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4- metilenoksi kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5d).....	83
3.4.12	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4- yl metoksi-4-metil kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5e)	84
3.4.13	5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4- metilenoksi-4-(triflorometil)kumarin]-26,28- dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5f).....	85
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	87
4.1	Sentezler ve Yapı Aydınlatma	87
4.2	Spektroskopik Çalışmalar	94
4.2.1	Absorpsiyon Çalışmaları	94
4.2.2	Floresans Çalışmaları	97
5.	KAYNAKLAR	105
6.	EKLER	117
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	131

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Supramoleküllerin yapısı	2
Şekil 1.2: Bakalitin yapısı	4
Şekil 1.3: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	4
Şekil 1.4: Kaliks[n]arenlerin yapısı.....	5
Şekil 2.1: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	7
Şekil 2.2: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[n]arenlerin model yapıları	8
Şekil 2.3: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren ve kaliks[4]aren eldesi.....	10
Şekil 2.4: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi.....	12
Şekil 2.5: Kaliks[n]arenlerin sentezi	13
Şekil 2.6 : 5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütül-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren	14
Şekil 2.7: Kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesi	15
Şekil 2.8 : Suda çözünen kaliksarenler	16
Şekil 2.9: Dört nükleotid grubu içeren suda çözünen kaliks[4]aren	17
Şekil 2.10: Nem sensörü olarak kullanılan suda çözünen kaliks[4]arenler	17
Şekil 2.11: Kaliks[4]aren' de molekül içi hidrojen bağı oluşumu	18
Şekil 2.12: <i>p-ter</i> -bütikaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları ve ¹ H NMR, ¹³ C NMR şekilleri	19
Şekil 2.13: Kaliksarenlerin konformasyonel ara dönüşümü	21
Şekil 2.14: Kaliks[4]arenin p-konumunun ve fenolik-O bölgesinin sistematik gösterimi	22
Şekil 2.15: Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması	23
Şekil 2.16: Kaliksarenlerin eter türevleri (R= -CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ ...vb.).....	24
Şekil 2.17: Kaliks[4]arenin tri esterleşmesi	26
Şekil 2.18: Kaliksarenlerden p-ter-bütül gruplarının giderilmesi	27
Şekil 2.19: <i>p</i> -Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	28
Şekil 2.20: <i>p</i> -Kinsonmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	29
Şekil 2.21: <i>p</i> - Klormetilleme reaksiyonu	30
Şekil 2.22: Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları	30
Şekil 2.23: Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi	32
Şekil 2.24: Kaliksaren enzim taklitçileri	32
Şekil 2.25: Kaliks [4] aren türevi üzerinde α-amilaz immobilizasyonunun şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.26: Kaliksarenlerin kompleks oluşturması.....	34
Şekil 2.27: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks.....	34
Şekil 2.28: Kaliks[4]aren türevinin dikromat (Cr ₂ O ₇ ⁻²) anyonu ile olan kompleksi	35
Şekil 2.29: Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler	36
Şekil 2.30: Kaliksarenin diamit türevleri.....	36
Şekil 2.31: Kaliks[4]aren-diamit bileşiği.....	37

Şekil 2.32: Kaliks[4]aren-diamit bileşiğinin floresans spektrumu.....	37
Şekil 2.33: Manyetik özellik gösteren N-alkil glukamin kaliks[4]aren bileşikleri	38
Şekil 2.34: Florosein esaslı kaliks[4]aren reseptörü ve floresans spektrumu.	38
Şekil 2.35: Kaliks[4]aren nitril-Hg ²⁺ kompleks oluşumu.....	39
Şekil 2.36: Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler	40
Şekil 2.37: <i>p-tert</i> -Bütiliyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi40	
Şekil 2.38: Kaliks[n]aren sülfonik asit- aşılı manyetik nanoparçacıkların hazırlanması.	41
Şekil 2.39: Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren.	42
Şekil 2.40: Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren.....	42
Şekil 2.41: Piren grubu içeren kaliks[4]aren türevinin F ⁻ ile kompleksleşmesi.	43
Şekil 2.42: Floresans özellik gösteren antrasen birimi içeren kaliksazacrown bileşiğinin kompleksleşme modeli.	43
Şekil 2.43: Triazol türevli kaliks[4]aren bileşiğinin Pb ²⁺ ve K ⁺ iyonu ile kompleksleşme modeli.....	44
Şekil 2.44: Sentezlenen bileşik ve floresans spektrumları.	45
Şekil 2.45: <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)	46
Şekil 2.46: Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler.....	46
Şekil 2.47: Kloropropilsilikajele tutturulmuş kaliks[4]aren türevinin kolon dolgu maddesi olarak kullanılması.	47
Şekil 2.48: Molekül yapıları (a) Kaliks[4]aren-R14 adsorbantının, (b) dodesil benzensülfonik asitinin, ve (c) dodekanolün.....	47
Şekil 2.49: Farklı azokaliks[4]arenler ve 1 nolu bileşiğin yün lifini boyaması	49
Şekil 2.50: Kumarin ve kromon' un yapısı.....	50
Şekil 2.51: Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler.	50
Şekil 2.52: Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler.	50
Şekil 2.53: Sentezlenen kumarin esaslı azo bileşikleri.....	52
Şekil 2.54: Schiff bazlı kumarin.....	53
Şekil 2.55: İki kumarin birimi içeren kaliks[4]aren bileşikleri.....	53
Şekil 2.56: İki kumarin birimi içeren kaliks[4]aren bileşiklerinin floresans spektrumları.....	54
Şekil 2.57: Kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşikleri	55
Şekil 2.58: Kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiklerinin UV- vis spektrumları.....	55
Şekil 2.59: Kumarin türevli kaliks[4]aren ve Fe ³⁺ ile absorsiyon spektrumu ..	56
Şekil 2.60: Uç aklın ve azide ait HDC reaksiyonu.....	57
Şekil 2.61: Nükleofilik halka açılması	58
Şekil 2.62: Diels-Alder tepkimeleri.....	58
Şekil 2.63: Tiyol-en tepkimesinin genel denklemi.....	58
Şekil 2.64: Isısal ve bakır katalizli azit-alkin halka katılma tepkimelerinin genel gösterimi	59
Şekil 2.65: CuAAC' nin reaksiyon mekanizması	61
Şekil 2.66: Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve aklın modifiye üridin nükleosidleri	62
Şekil 2.67: Azid türevli şeker ve aklın türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi.....	62
Şekil 2.68: CuAAC ve DA tepkimeliyle triblok kopolimerlerin sentezi	64

Şekil 2.69: PSU-g-PEG kopolimerinin sentezi	64
Şekil 2.70: Uyarılmış singlet ve triplet haller.	65
Şekil 2.71: Fotolüminesans bir sistem için kısmi enerji diyagramı.	66
Şekil 2.72: Floresans PET sensörler için flonofor-boşluk-reseptör formatı	67
Şekil 2.73: a) Reseptörden uyarılmış flonofor'a bir elektron geçişiyle oluşan "off" sensörün şematik gösterimi ve moleküler orbitali enerji diyagramı. b) Analit bağlı reseptörden flonofor'a elektron geçişinin tıkalı olduğu "on" sensörün şematik gösterimi ve moleküler orbitali enerji diyagramı.	68
Şekil 2.74: Işına dayalı yük aktarımı sistemi (Photoinduced Charge Transfer, PCT)	69
Şekil 2.75: Eksimer oluşum mekanizması.	70
Şekil 2.76: Rezonans enerji transferi için şematik molekül orbitalleri.	71
Şekil 2.77: Antrasen grubu içeren kaliks[4]azocrown bileşiği.	71
Şekil 2.78: Piren türevli kemosensör azokaliks[4]aren bileşiği.	72
Şekil 2.79: İki piren amit grubu bağlı kaliks[4]triazocrown-5 bileşiği.	72
Şekil 3.1: Sentez şeması- 1	74
Şekil 3.2: Sentez şeması- 2	75
Şekil 3.3: <i>p-ter</i> - Bütikaliks[4]aren sentezi.....	76
Şekil 3.4: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -Bütil-25,27-bis-(bütoksibromür)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi.....	77
Şekil 3.5: 7-hidroksi-4-metilkumarin sentezi	78
Şekil 3.6: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-bis-[4-(4-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi.....	78
Şekil 3.7: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-bis-[4-(4-metil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi.....	79
Şekil 3.8: 7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi ...	80
Şekil 3.9: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-bis-(4-azido-bütil)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi.....	81
Şekil 3.10: Kumarin-4-propargil eter sentezi.....	82
Şekil 3.11: 4-metil kumarin-7-propargil eter sentezi	82
Şekil 3.12: 4-(triflorometil) kumarin-7- propargil eter sentezi.....	83
Şekil 3.13: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi	84
Şekil 3.14: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-metil kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi	85
Şekil 3.15: 5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-(triflorometil)kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi	86
Şekil 4.1: 3a bileşiğinin (1.10^{-5} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu.....	94
Şekil 4.2: 3b bileşiğinin (1.10^{-5} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu.....	95
Şekil 4.3: 3c bileşiğinin (1.10^{-5} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu.....	95
Şekil 4.4: 5d bileşiğinin (1.10^{-5} M, CH ₃ CN/CH ₃ Cl: (v/v, 9:1) metal	

	perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu.....	96
Şekil 4.5:	5e bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu.....	96
Şekil 4.6:	5f bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu.....	97
Şekil 4.7:	3a bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu($\lambda_{\text{eks}}=280$ nm).....	98
Şekil 4.8:	3b bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu($\lambda_{\text{eks}}=320$ nm).....	98
Şekil 4.9:	3c bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu($\lambda_{\text{eks}}=320$ nm).....	99
Şekil 4.10:	Metallerin 3c bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{\text{em}}=425\text{nm}$) .	99
Şekil 4.11:	5d bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{eks}}=270$ nm).....	100
Şekil 4.12:	5e bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{eks}}=317$ nm)	100
Şekil 4.13:	Metallerin 5e bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{\text{em}}=384$)	101
Şekil 4.14:	Metallerin 5e bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{\text{em}}=637$)	101
Şekil 4.15:	5f bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu($\lambda_{\text{eks}}=332$ nm)	102
Şekil 4.16:	Metallerin 5f bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{\text{em}}=409$)	102

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Alkali metal hidroksitlerin kaliksaren verimi üzerine etkisi.....	11
Tablo 2.2: Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi	12
Tablo 2.3: Kaliks[4]arenin konformasyonlarının ¹ H-NMR spektrumları.	19
Tablo 2.4: Benzoil türevli kaliks[4]arenlerin farklı sıcaklıklardaki konformasyon oranları.	25
Tablo 2.5: 1 Nolu boya ve ticari boya (T) nın yün boyama haslık değerleri. ..	48

SEMBOL LİSTESİ

- UV-vis** : Ultraviolet–visible Spektroskopisi
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹H-NMR : Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMF : Dimetilformamid
THF : Tetrahidrofuran
HPLC : High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
PET : Işık-indüklemeli elektron aktarımı
PCT : Işık-indüklemeli yük aktarımı
FRET : Floresansrezonans enerji aktarımı

ÖNSÖZ

Bu çalışmada daha çok, literatürde yer almayan floresans özellik gösteren yeni kaliks[4]aren bileşiklerin sentezi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, literatürde bilinen yöntemlerin yanında yeni geliştirilen yöntemler kullanılarak yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Daha sonra elde edilen bu bileşiklerin iyon bağlama özelliklerini belirlemek amacıyla metal katyonları ile karıştırılarak UV-vis ve floresans spektrofotometresi ile ölçüm çalışmaları yapıldı.

Bu çalışmanın yönetimini kabul eden, çalışma konumun seçiminde, hazırlanmasında ve tezin hazırlanmasında yardım, görüş ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Özlem ÖZEN KARAKUŞ' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin her aşamasında yorumları ve bilgisiyle bana yardımcı olan Pamukkale Üniversitesi' ndeki hocalarım Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ ve Yrd. Doç. Dr. Serkan ELÇİN' e çok teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan ve beni destekleyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2008FBE010) desteği ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ağustos 2015

Kimyager

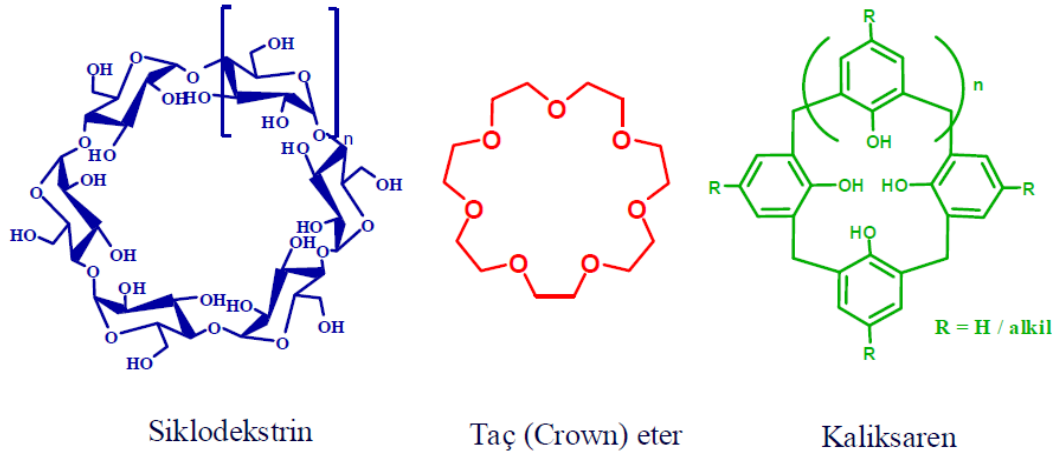
Burcu GİRGİN

1. GİRİŞ

Ekolojik denge sürekli bozularak çevre kirliliğinin artması bu alanda birçok araştırmannın yapılmasına neden olmaktadır. Çoğu bilim adamı çevre kirliliğinin nedenlerinden biri olan anyon ve katyonların bulunduğu ortamdan giderilmesine yönelik değişik yöntemler geliştirmiştir. Bu yöntemlerde kullanılan adsorban ve ligant olarak siklodekstrinler ve taç eterlerden sonra, sentez bakımından kolaylıkla fonksiyonlandırılabilen bir fenol formaldehit oligomeri olan supramoleküler kimyada üçüncü kuşak bileşikler olarak kabul edilen “**kaliksaren**” kullanılmaktadır. Kaliksarenler, kolaylıkla anyon, katyon ve organik moleküllerle konuk-konakçı kompleks oluşturduklarından dolayı son yıllarda çok fazla araştırılmaktadır.

Pedersen’ in crown eterleri keşfinden bugüne kadar moleküler yapının aydınlatılması için; fizik, kimya ve biyoloji gibi temel bilimler, pek çok araştırma alanına uygulanmaktadır. Bu araştırmannın temel prensibi bir molekül ve diğer moleküllerdeki ilişkinin açıklanmasıdır. Tüm bu çalışmalar sonucunda 1978 yılında “*Supramoleküler Kimya*” terimi ortaya çıkmış ve gelişmiştir. Burada yaygın olarak kullanılan bileşik gruplarından crown eterler ve siklodekstrinler, sırasıyla birinci ve ikinci kuşak supramoleküller olarak tanımlanırken; benzer özelliklerden dolayı “*Kaliksarenler*” üçüncü kuşak supramoleküller olarak tanımlanmaktadır (Gutsche 1989).

Supramoleküler Kimya da birinci ve ikinci kuşak olarak bilinen crown eterler ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak olarak tanımlanan kaliksarenler, glikoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan crown eterlere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan metasiklofan sınıfına ait bileşiklerdir (Gutsche 1989), (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Supramoleküllerin yapısı

1.1 Siklodekstrinler

Yaygın olarak 6, 7 veya 8 glikoz biriminden oluşan siklodekstrinler halkalı oligoşekerlerdir (Şekil 1.1). Siklodekstrinler, hidrofobik bir boşluğa ve hidrofilik bir dış yüzeye sahip, çok fonksiyonlu primer ve sekonder yüzü koni şeklini andıran bir yapıdadır. Boşluk yapılarına konuk (guest) molekülün yerleşebilmesi için, yani konak-konuk (host-guest) tipi kompleks yapabilmeleri için öncelikle, konuk molekülün büyüklüğünün siklodekstrinin boşluk büyüklüğüne uyması gerekmektedir (Easton ve Lincoln 1999).

Hidrofobik özellikteki moleküller, siklodekstrinlerin iç boşluğunda tutulurken; hidrofilik özelliğe sahip moleküller, siklodekstrinlerin dış yüzeyi ile kompleks yapabilmektedir. Suda çözünebilir doğal şekerlerden olan siklodekstrinler, özellikle farmasötik bileşikler taşıyabilme özelliği, konuk-konak sistemleri, reseptör-substrat sistemleri ve kataliz için model olarak kullanılabilir.

Siklodekstrinlerin çok çeşitli özelliklere sahip olması, bu bileşiklerin sanayide kullanılmasına neden olmaktadır. Özellikle tekstil alanında yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Siklodekstrinler yıkama ve kurutma işlemlerinde yardımcı olarak kullanılmaktadırlar (Voncina 2000). Bu uygulamalar dışında siklodekstrinler; moleküler sensör olarak kullanılabileceği için, iyon ya da molekül seçici sensör olarak elektrotların yapımı üzerinde çalışmalar hız kazanmıştır.

1.2 Crown Eterler

Supramoleküler kimyada bir başka önemli bileşik crown eterlerdir. Bunlar, her oksijen atomu iki karbon atomu arasında olacak şekilde düzenlenen bir halka oluşturmaktadır. Böylelikle Yunanca da taç manasına gelen bir crown yapısı oluşmaktadır. Ancak buradaki oksijen atomları yerine azot, kükürt gibi atomların bulunmasıyla oluşan yapılar da crown eterler arasında değerlendirilmektedir.

Biyolojik model bileşikler gibi, crown eterler; nötral organik molekülleri ve inorganik iyonları kapsayan birçok konuk ile etkileşme yapabilirler (Yi 1997). Crown eterler fotokimya, (Krzystof 2002), kataliz ve yeni bilimsel alanlarındaki uygulamaları gibi (Jensen ve diğ. 2002; Li 1998; Lu 1994) , büyük bir ilgi alanına sahiptir.

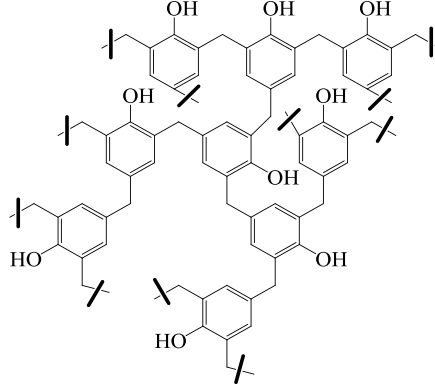
Crown bileşikleri, başka bir yerden geçişine imkan vermeyecek şekilde (hücre duvarındaki membran gibi) konuk moleküllere karşı konak (host) olarak rol oynarlar. Sodyum ve potasyum gibi bazı metalik atomlar halkanın merkezinden geçerken, bunlar kilitteki anahtara benzer bir şekilde halkadaki oksijen atomları ile etkileşip bağlanırlar.

Crown eterler, kandaki sodyum konsantrasyonunu ayarlamak ve çevredeki stronsiyum gibi radyoaktif elementleri uzaklaştırmak için temizleyici olarak da kullanılmaktadır. Bazı araştırmacılar, gelecekte deniz suyundan altın veya uranyumun ekstraksiyonu için crown eterlerin kullanılabileceğini iddia etmişlerdir (Bozkurt 2011).

1.3 Kaliksarenler

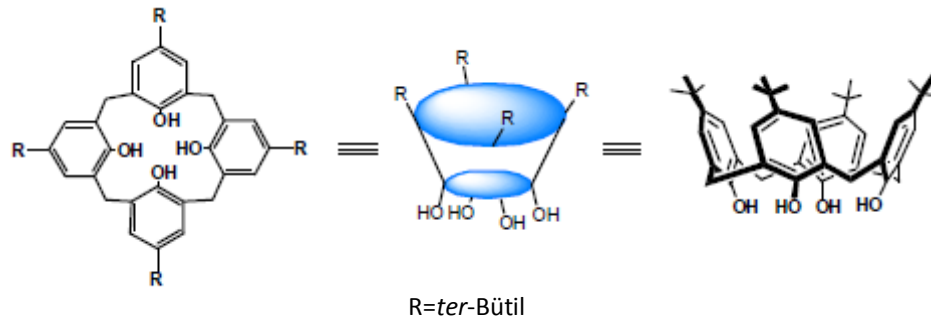
Kaliksarenler, *p-ter*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan makrosiklik moleküllerdir. Geçmiş 1905'te Nobel ödülü alan Adolf von Baeyer'in çalışmasına kadar dayanmaktadır. Baeyer, 1872'de fenol ile sulu formaldehiti ısıtarak, katı reçinemsî, kristal olmayan bir ürün elde etmiş, fakat o günlerdeki enstrümental teknikler sınırlı olduğundan, yapısını tam olarak aydınlatamamıştır. Leo Hendrick Baekeland'ın, fenol-formaldehit

reaksiyonundan katı, esnek bir reçine elde etmesi ancak 20. yüzyılda gerçekleşmiştir. Bu reçinelerin, “**Bakalit**” adı altında piyasaya sunulmasıyla büyük bir ticari başarı sağlanmıştır (Gutsche 1989), (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: Bakalitin yapısı

Baekeland’ın ticari başarısıyla birlikte bu materyaller, çok sayıda akademisyen ve bilim adamının ilgi odağı haline gelmiştir. Zinke, zincir uzamasını sınırlamak için fenol olarak *para*-süstitüe fenolü seçmiş ve formaldehitte süstitüe fenollerin kondensasyon ürünlerinin siklik tetramer yapıda olduğunu açıklamıştır (Zinke ve diğ. 1944), (Şekil 1.3).

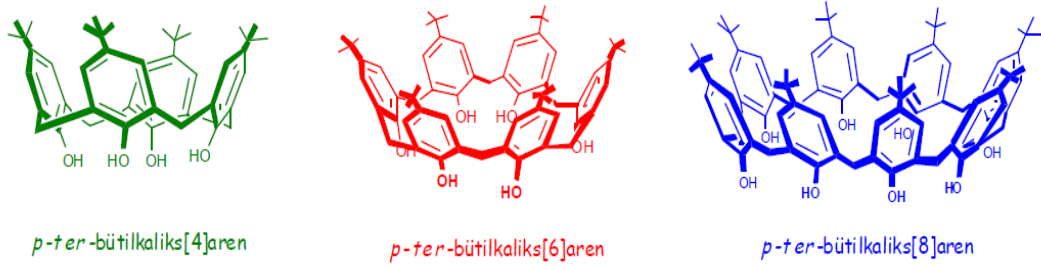


Şekil 1.3: *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri

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. Erime

noktalarındaki farklılıklardan, Cornforth kaliks[4]aren'in muhtemel iki konformasyonda bulunabileceğini açıklamasına rağmen bunların yapısı Andreotti, Ungaro ve Pochini'nin X-ray kristalografik ölçümlerine kadar aydınlatılamamıştır.

Bugün birçok kişi tarafından kaliksaren kimyasının babası olarak kabul edilen Gutsche, özellikle 4, 6 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliks[*n*]arenler için uygun bir sentez yöntemini 1980'lerde geliştirmiştir. Bu prosedür, bu eşsiz moleküllerin konuk-konak kimyasında daha fazla kullanılmasına imkan tanımaktadır. Daha sonra Gutsche ve arkadaşları *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondensasyonu sonucunda siklik tetramer, heksamer ve oktameri ayrı ayrı saf olarak, yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır (Gutsche, 1990a,b,c), (Şekil 1.4). Siklik pentamer ve heptameri de saf olarak fakat oldukça düşük verimlerle elde edebilmiştir (Stewart ve Gutsche 1993). Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Mc.Mahon ve diğ. 2002).



Şekil 1.4: Kaliks[*n*]arenlerin yapısı

Özellikle tek basamakta sentezlenebilen kaliks[4], [6] ve [8]arenleri saflaştırmak için bazen basit bir kristallendirme tekniği yeterli iken, bazı durumlarda kromatografi tekniği (özellikle flash kromatografisi ve HPLC) kullanılmalıdır.

p-ter-bütilfenol başlangıç materyali olarak, tek basamakta kaliksarenlerin sentezinde kullanılmasına rağmen, bir çok kimyacı farklı *p*-süstitüe fenollerini kullanarak kaliksarenleri elde etmeye çalışmışlardır. *p*-benzilfenol, *p*-fenilfenol, *p*-kresol ve *p*-benziloksifenol gibi başlangıç materyalleri kullanıldığında %20-78 aralığında değişen verimlerle kaliksarenler elde etmişlerdir. Aynı şekilde başlangıç materyali olarak *p*-süstitüe fenol yerine farklı materyaller kullanıldığında, bazın

kasyon yarıçapına bağlı olarak farklı kaliksaren analoglarını elde etmeyi başarmışlardır (Healy ve diğ. 1998).

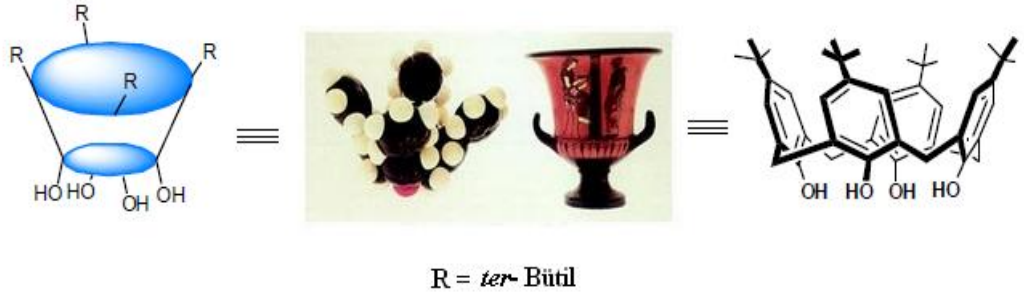
Bu tezde; öncelikle floresans özellik gösteren kaliks[4]arenlerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen her bir bileşiğin yapısı spektroskopik (ATR-IR, ¹H-NMR) ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldıktan sonra elde edilen bileşiklerin çeşitli metallerle floresans özelliklerini incelemek amaçlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kaliksaren Kimyası

Kaliks[n]arenler, *p-ter*-Bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu, fenolik hidroksil gruplarına göre *orto* köşelerinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak oluşan makrosiklik moleküller olarak tanımlanırlar (Deligöz ve Yılmaz 1994), (Şekil 2.1).

Kaliksarenler tıpta, endüstride ve analitik kimyada uygulama alanı bulabilen, kupa şeklinde tasvir edilen moleküler yapılardır.

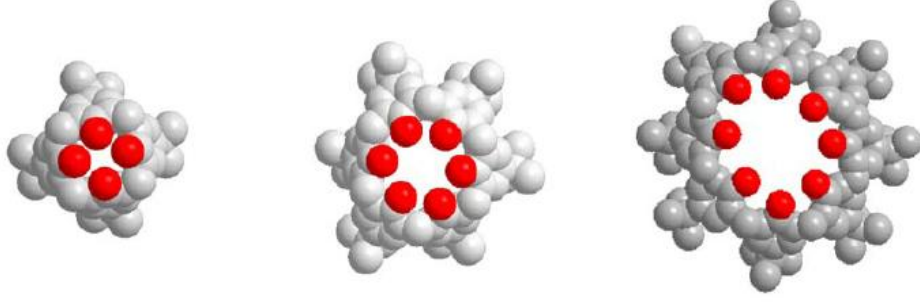


Şekil 2.1: *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Supramoleküler kimyada crown eter ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü nesil bileşiklerden olan kaliksarenler, özellikle Lewis asitleri için olağanüstü bir konakçı moleküllerdir. Kaliksarenlerdeki fenolik hidroksil grupları metal iyonlarını tutacak şekilde yerleşirler. Kaliksarenler konakçı-konuk (host-guest) ilişkilerine çok yatkın olduklarından, enzim taklitçileri, seçici iyonoforlar ve hatta pestisitler olarak geniş bir kullanım alanı bulabilirler (Solomons 2002).

Kaliksaren bileşikleri iki farklı yöntem ile sentezlenebilmektedirler. Birincisi çok basamaklı yöntem olup Hayes ve Hunter tarafından bulunup, Kammerer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Diğeri ise *p*-süstitüe fenol, formaldehit ve baz

katalizörlüğünde daha basit ve “*tek basamak*”ta (one pot) gerçekleşebilmektedir. İkinci yöntem ile siklik tetrameri ilk olarak Zinke ve arkadaşları elde etmişlerdir. Daha sonra, sırasıyla Cornforth, Buriks, Fauke ve Munch, Patrick, Egan ve Gutsche tarafından sentezlenerek *p-ter*-Bütikaliks[4]aren (Gutsche1990a), *p-ter*-Bütikaliks[6]aren (Gutsche1990b), *p-ter*-Bütikaliks[8]aren’ ler elde edilmiştir (Gutsche1990c).



Şekil 2.2: *p-ter*-Bütikaliks[n]arenlerin model yapıları

Bu bileşiklere ilginin artmasının en büyük nedeni, bileşiğin fenolik-O-bölgesi (*lower rim*) ve fenolik birimlerin *p*-konum (*upper rim*)’ larından kolaylıkla fonksiyonlandırılarak keton, ester, amid, karboksilli asit ve daha birçok türevleri elde edilebilmektedir. Ayrıca *p*-köşesinde konjüge halde azo (-N=N-) kromofor grubu içeren azokaliks[n]arenler, “*tek basamak*” yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Bu yapılar üzerine ilk çalışmayı Shinkai ve grubu gerçekleştirmiş ve kaliks[4]aren ile *p*-nitrobenzen diazonyum tetrafloroborat’ ın reaksiyonundan diazo kenetli yapıları sentezlemiştir (Shinkai ve diğ. 1989).

Benzer bir çalışmayı da Deligöz ve arkadaşları yaparak, Morita’ nın ve Shinkai’ın diazolama reaksiyonunu modifiye etmişlerdir. Daha sonraki çalışmalarında ise, değişik aril amin grupları ile diazo kenetli azokaliks[4, 6]aren türevleri elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin fonksiyonel ve kimyasal özelliklerini belirlemişler ve bu konuda derleme bir çalışmada yapmışlardır (Deligöz 2006; Karakuş 2011).

Azo grubu içeren bileşikler anyon ve kationlar için yapay reseptör eldesinde sık sık kullanılmaktadır. Çünkü kromojenik azo grupları metal kationları veya anyonların varlığında şiddetli renk değişimi oluşturabilmektedirler.

Chen ve çalışma grubu Hg^{2+} kasyonu için kromojenik sensör özelliği gösteren ve allil grubu içeren *p*-metoksifenilazokaliks[4]aren bileşimini sentezlemişlerdir. Aynı zamanda kaliksarenlerin anyonlar içinde iyi bir seçimli sensör özelliği gösterdiğini yayınlamışlardır (Chen ve Chung 2009).

Kaliksarenlerin azolanması üzerine Chawla grubuyla 2006' dan bugüne kadar birçok çalışma yapmışlardır ve bu bileşiklerin metallerle etkileşimleri ve absorpsiyon özellikleri üzerine ayrıntılı çalışmalar da yapmaktadırlar (Chawla ve diğ. 2006).

Kaliks[n]arenlerin azo türevleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile sulu fazdan organik faza değişik alkali, toprak alkali ve geçiş metal kationlarının seçimli ekstraksiyonu incelenmiş ve Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} iyonları içinden Fe^{3+} kationunu seçici olarak ekstrakte ettiği görülmüştür (Deligöz ve Özen 2010). Aynı şekilde Hg^{2+} kationunu sıvı membranlarda taşınması azokaliks[4]arenlerin özelliklerindedir (Alpoğuz ve diğ. 2006).

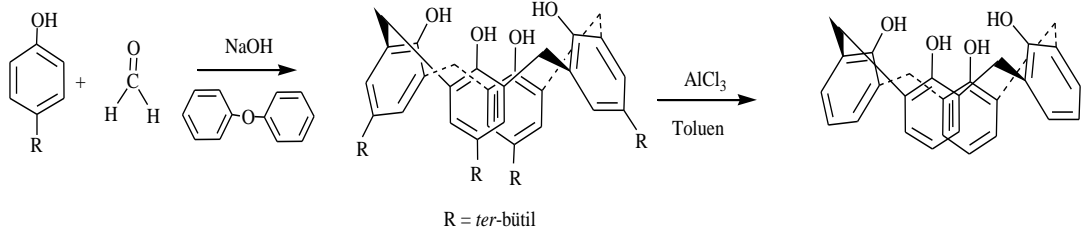
Yılmaz ve arkadaşlarıda, telomer yapılı bileşiklerin monomer bileşiğe göre geçiş metallerinin ekstraksiyonunu daha yüksek verimle gerçekleştirdiğini göstermişlerdir (Memon ve diğ. 2001). Ayrıca selüloza tutturulmuş kaliks[4]aren polimerinin dikromat anyonunun tutulmasında CGC[4]P-2 sorbentinin CGC[4]P-1' den daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (Tabakçı ve diğ. 2007).

Son zamanlarda kaliksaren monomerlerin de bu şekilde seçimli anyon ve kation bağlama özelliklerinin gözlenmesi, bu bileşiklerin polimerleştirilerek tutma kapasitelerinin artırılması ile ilgili çalışmalar artmıştır.

2.1.1 Kaliks[n]arenlerin 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 ürün oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer avantajlı yanı da *ter*-Bütil grubunun kolaylıkla dealkilleme reaksiyonu ile kaliksarenden uzaklaştırılabilmesidir (Gutsche ve Iqbal 1990a; Gutsche ve diğ. 1986b), (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren ve kaliks[4]aren eldesi

Gutsche kaliksarenlerin halka sayısının kullanılan metal hidroksitin fenole oranı ile değiştiğini bulmuştur (Gutsche 1989; Gutsche ve diğ. 1986b). Eğer *p-ter*-Bütilfenol, formaldehit ve NaOH karışımı 1,00:1,50:0,05 eşdeğer oranında alınıp, ksilen içerisinde geri soğutucu altında 4 saat etkileştirilirse başlangıç maddesinin %90'nın siklik oktamere dönüştüğü görülmüştür. Bu ham ürünün tekrar kristallendirilmesi ile %45-50'nin üzerinde oldukça saf *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren elde edilmiştir (Gutsche ve Munch 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 hekzamere dönüştüğü görülmüştür. Bu ham ürünün tekrar kristallendirilmesi ile %60'ın üzerinde oldukça saf *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren elde edilmiştir (Gutsche ve diğ. 1990b).

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

Bu reaksiyonların oluşumu için değişik reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Bir siklik hegzamer 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 hegzamerde 2,0-2,9 Å° ve siklik oktamerde ise 4,5 Å° kadardır. Bu değerler ile (Tablo 2.1)’ de verilen alkali metal katyonlarının iyon çapları karşılaştırıldığında siklik hegzamerin boşluğuna KOH, RbOH’in çok rahat yerleşeceği beklenebilir (Gutsche ve Bauer 1981).

Tablo 2.1: Alkali metal hidroksitlerin kaliksaren verimi üzerine etkisi

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

Kaliksarenlerin eldelerinde, reaksiyonları etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar:

a) Cözücü Etkisi

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

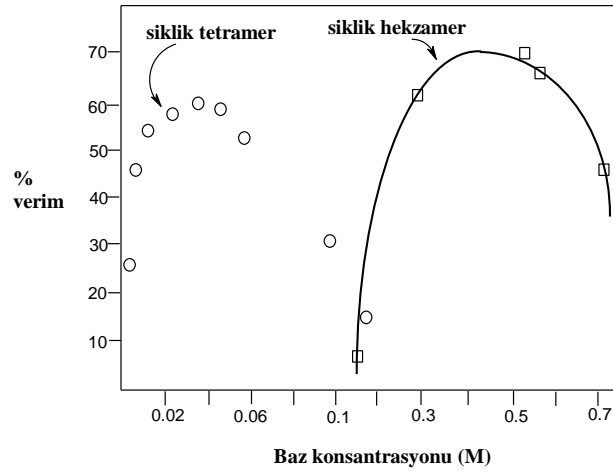
b) Kullanılan Bazın Etkisi

Kaliks[4]aren için bazın optimum miktarının kullanılması gerekir. Şayet baz konsantrasyonu kullanılan *p-ter*-bütifenol’e göre 0,03-0,04 eşdeğer miktarda kullanılırsa ürün miktarının maksimum olduğu görülür. Bazın bu konsantrasyonlarının dışında kalan her iki bölgede ise, ürün miktarında 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. Baz ilavesine devam edilecek olursa ürünün artık siklik tetramer değil siklik hekzamer olmaya başladığı görülür. Siklik oktamer ve tetramerin eldesi için katalitik miktarda baz kullanımı tercih edilir. Siklik hekzamer için ise stokiyometrik oranda baz kullanılmalıdır (Gutsche 1981, 1984; Dhawan ve diğ. 1987), (Şekil 2.4), (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi

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



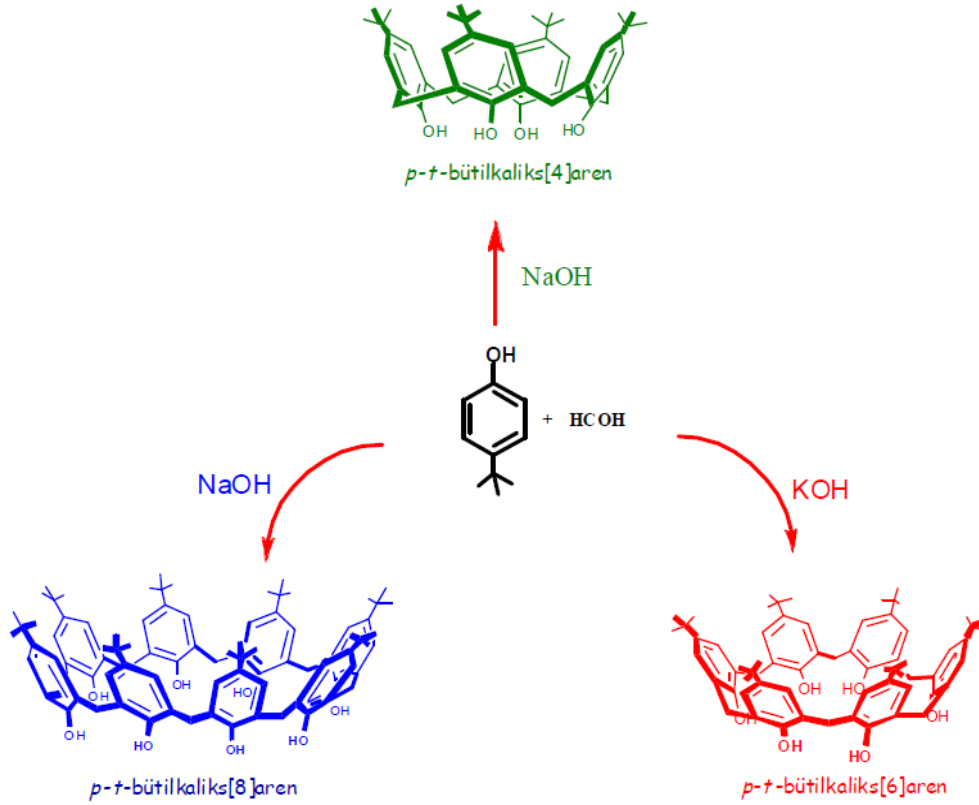
Şekil 2.4 : *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

c) Sıcaklık Etkisi

Kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenin sentezinde ılıman şartlar gerekirken, kaliks[4]aren için yüksek sıcaklık (difenileter içerisinde) gerekmektedir.

d) Katyon Çapının Etkisi

Siklik oktamer ve siklik tetramer elde etmek için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, siklik heksamer için ise büyük çaplı (RbOH, CsOH) katyonlar tercih edilir, (Şekil 2.5).



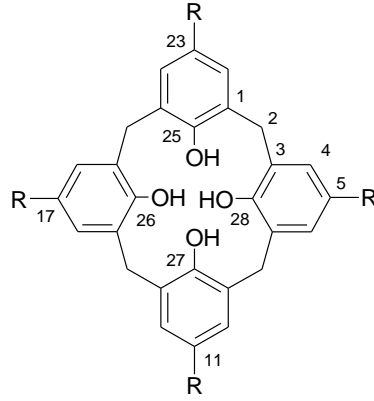
Şekil 2.5: Kaliks[n]arenlerin sentezi

2.1.2 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-dimetiletıl) şeklinde isimlendirilmiştir. Gutsche bu bileşikleri daha kolay bir yoldan “5,11,17,23-tetra(*ter*-bütil)-25,26,27,28-

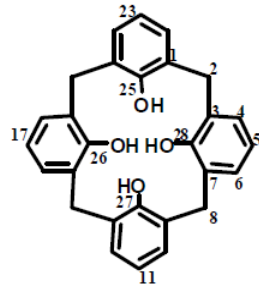
tetrahidroksikaliks[4]aren” şeklinde isimlendirerek IUPAC’a kabul ettirmiştir (Gutsche 1989).

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 süstitüentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi kullanılır, ya da fenolün süstitüe kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır (Şekil 2.6).

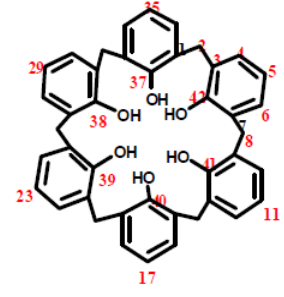


Şekil 2.6 : 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütül-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

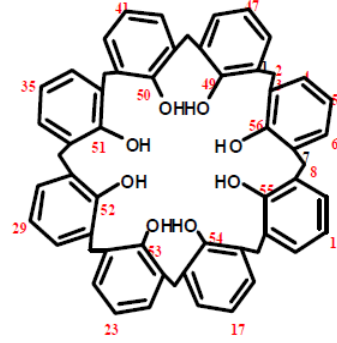
Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,... gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve süstitüe gruplardan meydana gelebilirler. Farklı süstitüe fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün süstitüe kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır (Şekil 2.7).



25,26,27,28-tetrahidrokali-
kaliks[4]aren
(Kaliks[4]aren)



36,37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-
kaliks[6]aren
(Kaliks[6]aren)



49,50,51,52,53,54,55,56-oktahidroksi-
kaliks[8]aren
(Kaliks[8]aren)

Şekil 2.7: Kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesi

2.1.3 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

a) Erime Noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-ter*-Bütill kaliks[4]aren 342–344 °C 'de, *p-ter*-bütillkaliks[6]aren 380-381 °C' de ve *p-ter*-bütill kaliks[8]aren ise 411-412 °C' de erir. Erime noktası, *p-ter*-bütillkaliks[n]arenlerin saflıklarını kontrol etmek için kullanılır.

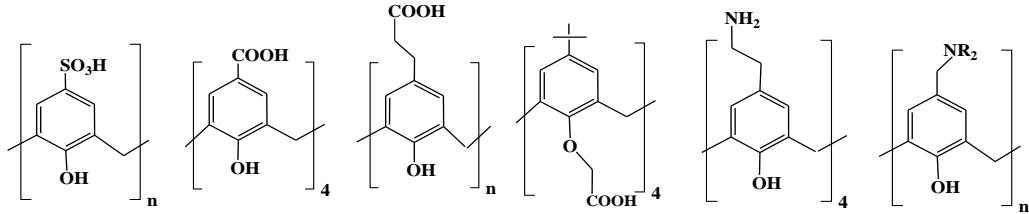
Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenilkaliks[4]aren 407-409 °C' de, *p*-fenilkaliks[8]aren ise 450 °C' nin üzerinde erimektedir. Kaliksarenlerin ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela,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

b) Cözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünürler. *para* köşesindeki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırmaktadır. Bu sebeple Munch, kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı ¹H-NMR çalışmalarında *p*-oktil bileşiklerini *p-ter*-bütil bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır (Gutsche 1989; Gutsche 1987).

Yapılarında eter, ester, sülfonat ve amino gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüklerini artırır (Şekil 2.8). Bundan dolayı araştırmacılar, karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada, türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolunu tercih etmektedirler. Örneğin; bir karışımda *p*-fenilkaliks[6]aren ile *p*-fenilkaliks[8]aren sürekli ekstraksiyonla birbirinden ayrılabilir (Gutsche 1989).

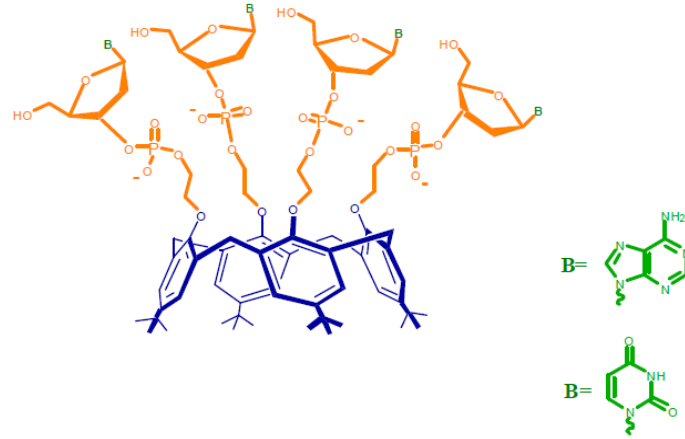
Suda çözünen kaliksarenler ilk defa 1984 yılında Ungaro ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Bu araştırma grubu, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren tetrakarboksil türevini sentezlediler (Arduini ve diğ. 1984), (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Suda çözünen kaliksarenler

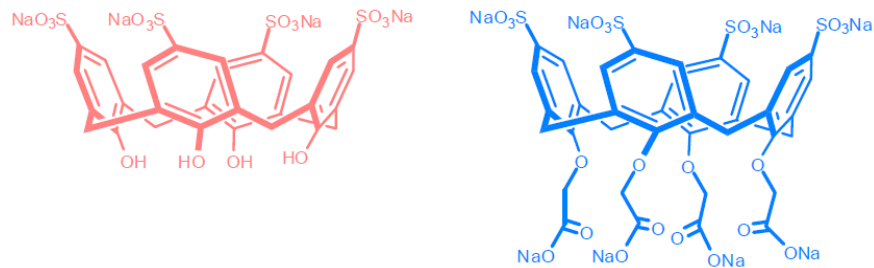
Gutsche ve ark. *para* köşesinde karboksil grubu taşıyan 4-8 aromatik halkalı kaliksarenleri sentezlediler. Bunlar 10⁻³ M sulu baz çözeltisinde çözünürlüğü ispat ettiler (Gutsche ve Lin 1986a). 1984 yılında Shinkai ve arkadaşları karboksil kaliksarenden daha fazla çözünürlüğe sahip olan kaliks[4], [6] ve [8]aren'lerin sülfonat türevlerini sentezlediler (Shinkai ve diğ. 1984).

Suda çözünen kaliksarenlere başka örnek verecek olursak; Consoli ve grubu 2007, fenolik OH' larda dört nükleotid (timin veya adenin) grubu olan suda çözünen kaliksaren türevlerini sentezlemişler ve yapıları NMR, ESI-MS analizleriyle karakterize etmişlerdir. Sudaki çözünürlüklerinin iyi olmasından dolayı biomedikal uygulamalarda kullanmayı hedeflemişlerdir (Consoli ve diğ. 2007), (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Dört nükleotid grubu içeren suda çözünen kaliks[4]aren

Yılmaz ve grubu, suda çözünen *p*-sülfonato kaliks[4]aren ve tetra karboksilat türevini sentezlemişler ve bu bileşikleri quartz kristal mikrobalsans tekniğinde nem sensörü olarak kullanmışlardır. Kaliksarenin nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun kinetiğini incelemişlerdir (Yılmaz ve diğ. 2010), (Şekil 2.10).

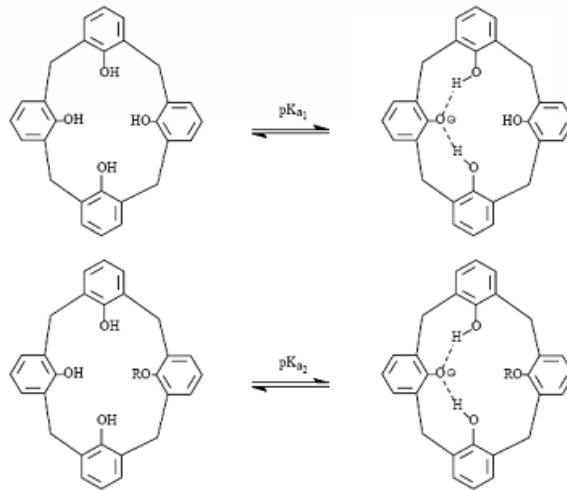


Şekil 2.10: Nem sensörü olarak kullanılan suda çözünen kaliks[4]arenler

c) pKa Değerleri

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

Benzer şekilde kaliks[4]arenlerde de molekül içi hidrojen bağı olduğu için, diğer fenollere göre daha asidiktirler. Ancak pK_{a1} ile pK_{a2} arasında çok fazla bir fark yoktur. Şekil 2.11' de görüldüğü gibi her iki anyonda molekül içi hidrojen bağları sayesinde daha kararlı hale gelmektedir (Faldt 2000).



Şekil 2.11: Kaliks[4]aren’de molekül içi hidrojen bağı oluşumu

2.1.4 Konformasyonlar

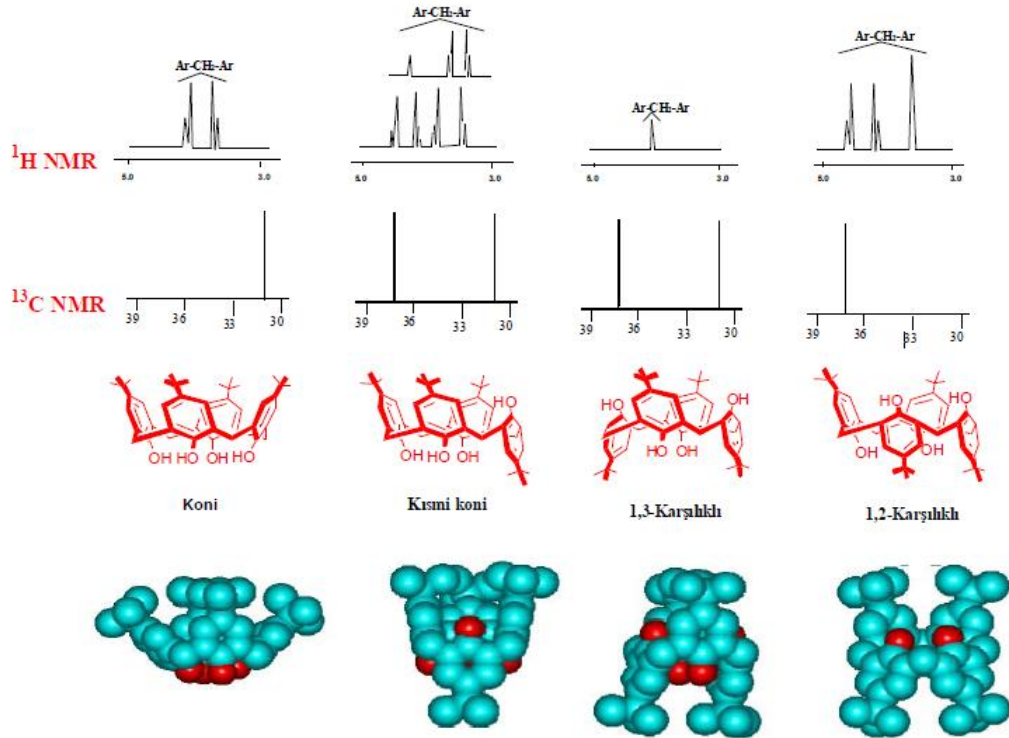
a) Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları

Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimali ilk olarak Zinke tarafından iddia edilmiştir (Zinke ve diğ. 1948), (Tablo 2.3). 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 ve diğ. 1973), (Şekil 2.12).

Tablo 2.3: Kaliks[4]arenin konformasyonlarının ^1H -NMR spektrumları

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

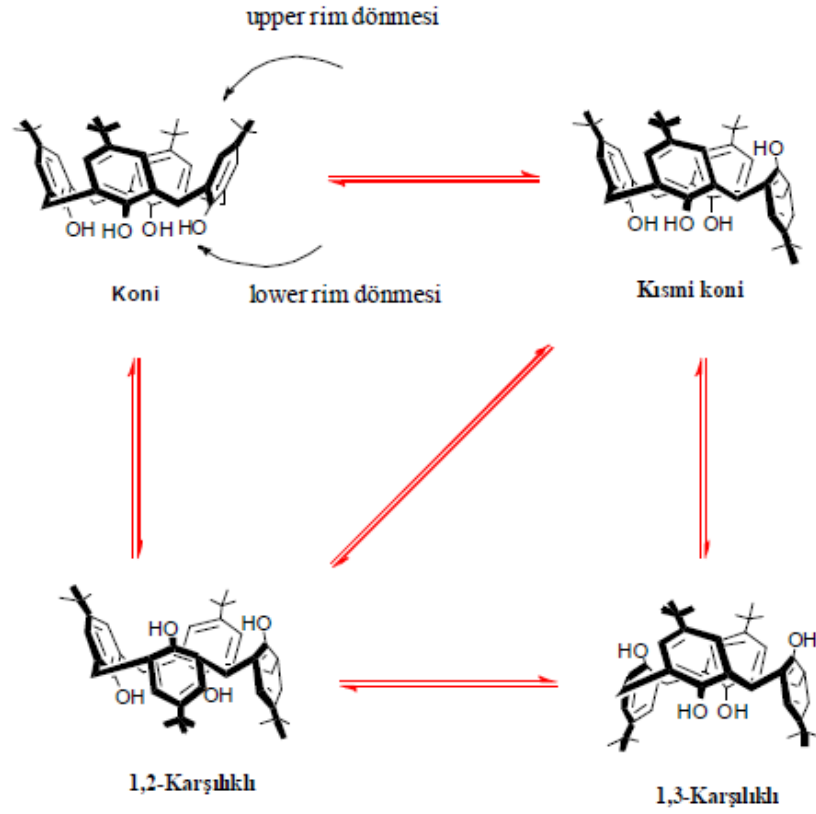


Şekil 2.12: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları ve ^1H -NMR, ^{13}C -NMR şekilleri

Önceleri bu dört formun birbirine dönüşmediği düşünülse de, daha sonra sıcaklığa bağlı $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları bunun doğru olmadığını ortaya çıkardı. Kammarer ve grubu $^1\text{H-NMR}$ çalışmalarında kloroform içerisinde *p*-alkilkaliks[4]aren' deki metilen ($\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), ki bu protonlar 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 2.3 '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 ve Shinkai 1995).

Şekil 2.13' de görülen konformasyonlar arasındaki dönüşüme süstitüentlerin yanı sıra 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 ve Levine 1982). Ayrıca kloroform, toluen, brombenzen ve karbondisülfür gibi çözücüler kaliksarenlerle (endokaliks) kompleks oluşturduğu için konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir dönüşümü zorlaştırır. Aseton, asetonitril ve özellikle piridin gibi polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağları bozulduğu için konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir (Gutsche ve Bauer 1981).



Şekil 2.13: Kaliksarenlerin konformasyonel ara dönüşümü

b) 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).

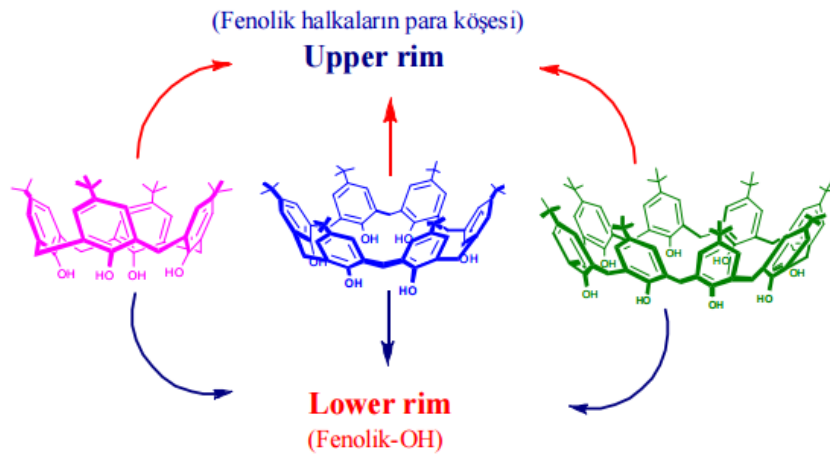
Kaliks[6]arenin hegzasetil türevinin metilen protonları oda sıcaklığında yayvan bir pik verirken $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tek bir singlet pik, $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise multiplet vermektedir. Bu durum bu sınıf bileşiklerin karakteristik özelliklerindedir.

c) Kaliks[8]arenlerin Konformasyonları

1981’ de Gutsche ve Bauer, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenlerin CDCl_3 çözücüsü içerisinde birbirine benzer $^1\text{H-NMR}$ spektrumları verdiğini gözlemişlerdir. Çözücü olarak piridin- d_5 kullanıldığında kaliks[4]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[4]aren düşük sıcaklıkta bir çift dublete dönüştüğü halde kaliks[8]aren $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ’de bile sadece singlet vermektedir. Siklik oktamere ve siklik tetramere arasındaki bu benzerliğin yok olması, her iki durumda da molekül içi hidrojen bağını bozan ve *koni* formunu sağlayan kuvvetlerin zayıflamasına yol açan etkinin, “*çözücü etkisi*” olarak kabul edilmesiyle açıklanmaktadır (Gutsche 1983).

2.1.5 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

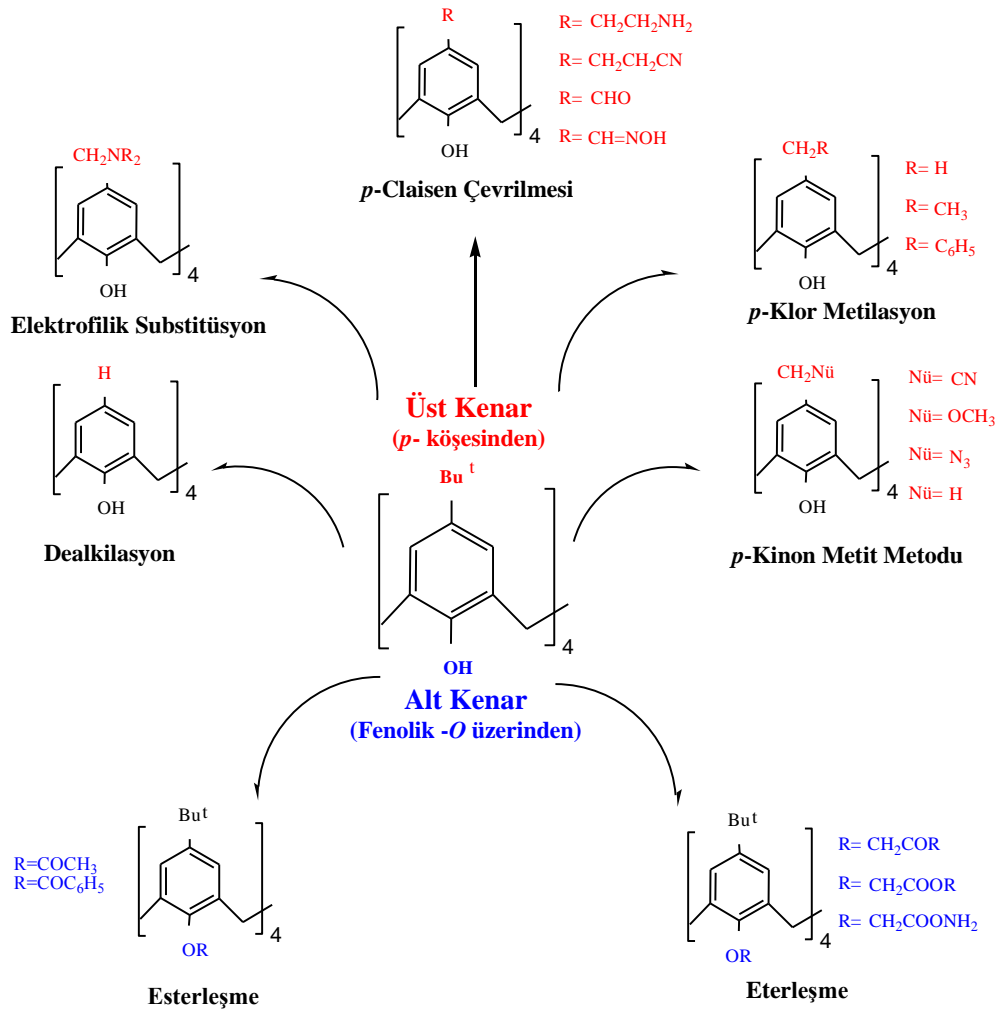
Kaliksarenler, fenolik-*O* (*lower rim*) veya aril halkalarının *para* köşelerine (*upper rim*) fonksiyonel grupların bağlanması ile kimyasal farklılaşma sağlanabilir (Şekil 2.14). Fenolik hidroksil gruplarının değişmesi eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile yapılmaktadır (Yılmaz ve Deligöz 1998; Ting ve diğ. 1990; Cameron ve Loeb 1997). Fenolik-*O* ’den fonksiyonlandırma, değişik reaktif ve şartların seçilmesiyle başarılabilmektedir.



Şekil 2.14: Kaliks[4]arenin *p*-konumunun ve fenolik-*O* bölgesinin sistematik gösterimi

2.1.5.1 Kaliksarenlerin Fenolik -O' den Fonksiyonlandırılması

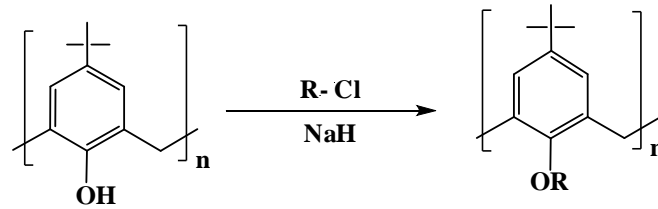
Kaliksarenlerin fenolik -OH grupları *mono-*, *di-*, *tri-* ve *tetra-* eter, ester, keton ve oksim türevlerine dönüştürülebilir. Oluşturulan kaliks[4]aren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir (Park ve diğ. 1996). Reaksiyon sırasında kullanılan baz, çözücü, ortam konsantrasyonu ve sıcaklığı konformasyonu değiştirmektedir (Groenen ve diğ. 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 2.15: Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin Eter Türevleri

p-ter-Bütikaliks[4]aren toluen içerisinde NaH katalizörlüğünde alkil halojenürler ile etkileştirildiğinde *mono-O*-alkil (Kim ve diğ. 1997), katalizör olarak Na₂CO₃ ve K₂CO₃ kullanılırsa *di-O*-alkil (Shu, 1999), eğer CaCO₃ katalizör olarak kullanılırsa *tri-O*-alkil veya *tetra-O*-alkil *p-ter*-bütikaliks[4]aren sentezlenebilir. Ürünler konformasyon karışımından oluşabilir. Ancak reaksiyon Ba(OH)₂ ortamında olursa sadece *koni* konformasyonunda *tri-O*-alkil kaliks[4]aren elde edilir (Shinkai ve diğ. 1991). Alkil halojenür olarak; etilbrom asetat, metil iyodür ve alil bromür kullanılabilir (Park ve diğ. 1996), (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: Kaliksarenlerin eter türevleri (R= -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇...vb.)

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

Di- alkillemede en çok elde edilen konformasyon türü *1,3-karşılıklı*dir. *1,2-karşılıklı* konformasyon ürününü çok fazla miktarlarda elde etmek mümkün değildir. Bu yüzden *1,2-karşılıklı* için en çok kullanılan yöntem Arduini ve arkadaşlarının yaptığı, 25,26,27,28-tetrametoksikaliks[4]arenin CHCl₃ ve TiBr₄ içerisindeki reaksiyonudur (Arduini ve diğ. 1990).

p-ter-Bütikaliks[4]aren NaH katalizörlüğünde, THF-DMF çözücüsü içerisinde alkil halojenür ile reaksiyona sokulduğunda *tri-O*-alkil kaliks[4]aren türevi elde edilir. Ancak bu reaksiyon zor gerçekleştiği için Gutsche *tri-O*-metil kaliks[4]arenin seçimli olarak sentezini Ba(OH)₂ katalizörlüğünde gerçekleştirdi.

Oluşan ürünün *koni* konformasyonunda bulunması, Ba²⁺-fenoksit etkileşimi, Na⁺- fenoksit etkileşiminden daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır (Shinkai ve diğ. 1991).

Kaliksarenlerin Ester Türevleri

Kaliksarenlerin ester türevleri genellikle zayıf bazik ortamda uygun açıl klorürleri ile muamelesi sonucu elde edilir. Gutsche ve çalışma arkadaşları kaliksarenlerin bazik ortamda 3,5-dinitrobenzoil klorür ile seçimli olarak esterleşme reaksiyonu verdiğini gözlemlediler (Gutsche, 1983). Kontrol edilmiş reaksiyon koşullarında *mono*, *1,2-di*, *1,3-di* ve *tri*- ester kaliks[4]aren seçimli olarak sentezlenebilmektedir (Kim ve diğ. 1997). Kaliks[4]arenin benzoil klorür ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan konformasyonların yüzdeleri Tablo 2.4' de verilmiştir.

Tablo 2.4: Benzoil türevli kaliks[4]arenlerin farklı sıcaklıklardaki konformasyon oranları

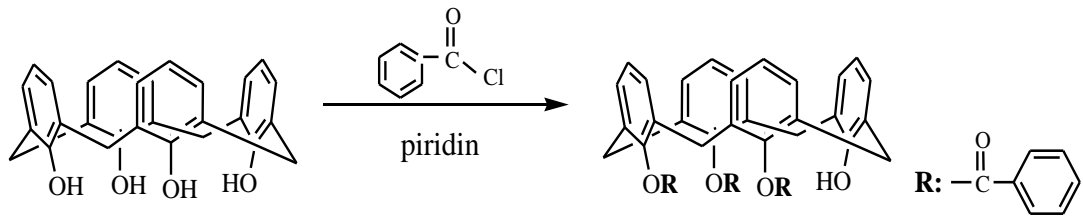
Sıcaklık (°C)	% <i>Kısmi Koni</i>	% <i>1,3-Karşılıklı</i>
Kaynama Sıcaklığı	23	67
40	19	77
35	23	74
30	43	55
25	54	45
0	76	22

Kaliks[4]arenin monoesteri asetonitril ortamında, 1-metil imidazol ve 3,5-dinitrobenzoil klorür ile reaksiyonu sonucu direkt olarak sentezlenebilmektedir (Gutsche ve Reedy 1991). Bu şekilde direkt benzoilleme dışında monoester kaliks[4]arenin sentezi üç adımda da gerçekleştirildi. Öncelikle kaliks[4]aren K₂CO₃ ortamında benzilbromür ile *di-O-benzil*' e dönüştürülür. Daha sonra piridin ortamında aşırı benzoil klorür ile muamele edildiğinde trisüstitüe kaliks[4]aren elde edilir. Ürünün bu şekilde oluştuğu ¹H-NMR sonuçları ile desteklenmiştir. Daha sonra

elde edilen trisüstitüe kaliks[4]aren palladyum katalizörlüğünde indirgenerek %74 verimle *mono* benzoil kaliks[4]aren elde edilmektedir (Nam ve diğ. 1998).

Diester kaliks[4]aren elde etmek için Gutsche, 3,5-dinitrobenzoil klorür ve NaH kullanmıştır (Gutsche ve Reedy 1991). Ayrıca Collins ve grubu kaliks[4]aren ile etilbromasetatı aseton içerisinde K_2CO_3 eşliğinde 24 saat kaynatarak %90 verimle diesterkaliks[4]aren elde etmişlerdir. Burada kaliks[4]arenin pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri yakın olduğu için K_2CO_3 gibi zayıf bir baz, reaksiyonun yüksek verimle diestere dönüşmesini sağlamıştır (Collins 1991). *Diester* ürünü *monoesterde* olduğu gibi üç adımla da sentezlenebilmektedir (Shinkai ve diğ. 1991). Öncelikle *mono-O*-benzil kaliks[4]aren sentezlenir. Daha sonra elde edilen *mono-O*-benzil kaliks[4]aren piridin ortamında benzoil klorürün aşırısı ile muamele edilir ve trisüstitüe kaliks[4]aren elde edilir. Bu da palladyum ortamında indirgenirse %72 verimle dibenzoil kaliks[4]aren elde edilir (Kim ve diğ. 1997).

Kaliks[4]arenin triester ürünü, piridin ortamında benzoil klorürün aşırısı kullanıldığında elde edilmektedir. Triester kaliks[4]areni yüksek verimle elde edebilmek için reaksiyon süresini 2 ile 4 saat arasında sınırlandırmak gerekiyor. Aksi takdirde triester, diester ürününe dönüşebilir (Gutsche ve Reedy 1991). Reaksiyonda $AlCl_3$ katalizör olarak kullanıldığında ürün tetrabenzoil kaliks[4]arene dönüşmektedir (Gutsche ve Lin 1986a). Ayrıca birçok organik çözücüde çözünmeyen 1,3-dibenzoil kaliks[4]aren aynı koşullarda reaksiyona girerse yine tribenzoil kaliks[4]aren ürünü vermektedir (Gutsche 1983).



Şekil 2.17: Kaliks[4]arenin tri esterleşmesi

Reaksiyonda 3,5-dinitrobenzoil klorür ve çözücü olarakta asetonitril kullanıldığında %60 verimle triester elde edilebilmektedir (Gutsche ve Reedy 1991), (Şekil 2.17).

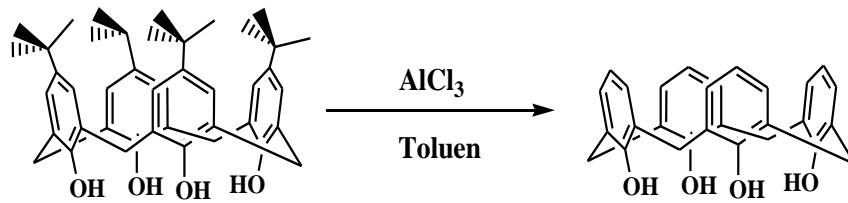
2.1.5.2 Kaliksarenlerin *p*- Köşesinden Fonksiyonlandırılması

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

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), (Şekil 2.18).

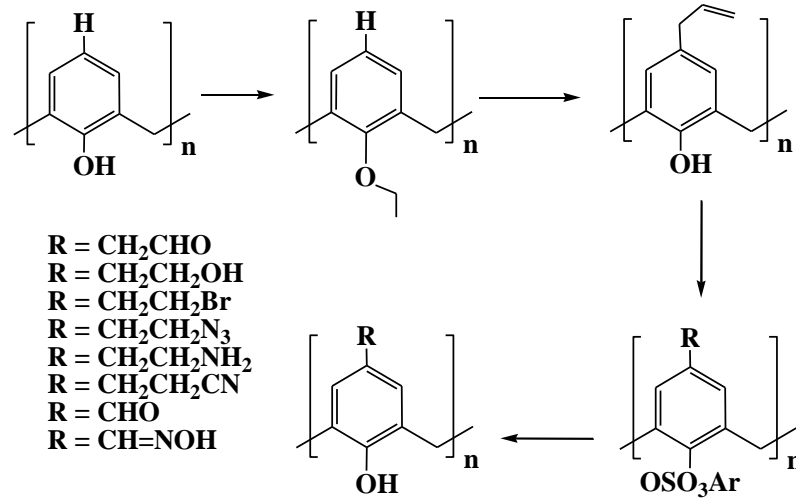
Alkil fenol numuneleri üzerine bu türden geçiş çalışmalarını, Gutsche ve çalışma grubu ayrıntılı bir şekilde yapmışlardır. Toluenin çözücü olduğu bir ortamda $AlCl_3$ 'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*ter*-Bütil) çoğunun giderilebildiği bilinmektedir. Kaliksarenlerden *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren %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 ve diğ. 1986b).



Şekil 2.18: Kaliksarenen *p-ter*-bütil gruplarının giderilmesi

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 ve Lin 1986a), (Şekil 2.19).

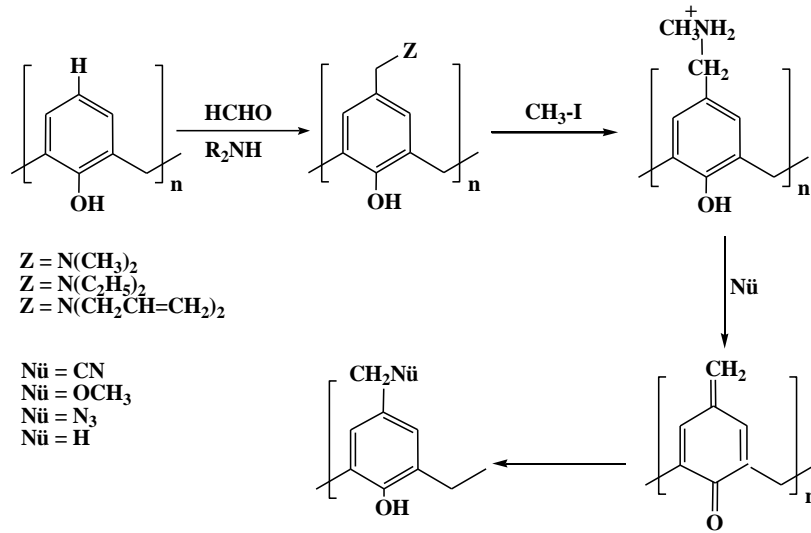


Şekil 2.19: *p*-Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

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.

p-Kinsonmetit Yolu

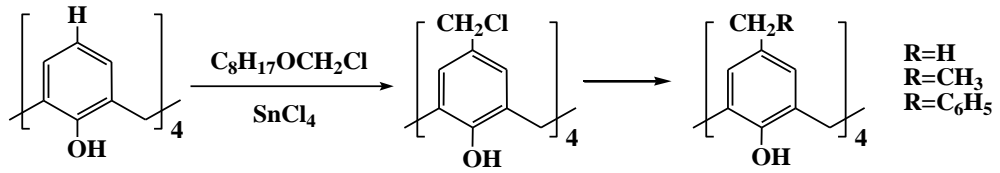
Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif yöntemlerden birisi de fenolatların *p*-kõşesinden nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan *p*-kinsonmetit yoludur. Kaliks[n]aren, THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözülmüş dialkil amin ve formaldehit ile reaksiyona sokulursa, *p*-alkil amino kaliks[n]aren bileşikleri elde edilir. Bu bileşğin metil iyodür ile reaksiyonundan kuaterner amonyum tuzu meydana gelir. Bunun da çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan fonksiyonlu kaliksarenler sentezlenebilir (Gutsche 1989; Gutsche ve diğ. 1986b), (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: *p*-Kinsonmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

p-Klormetilleme Yolu

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



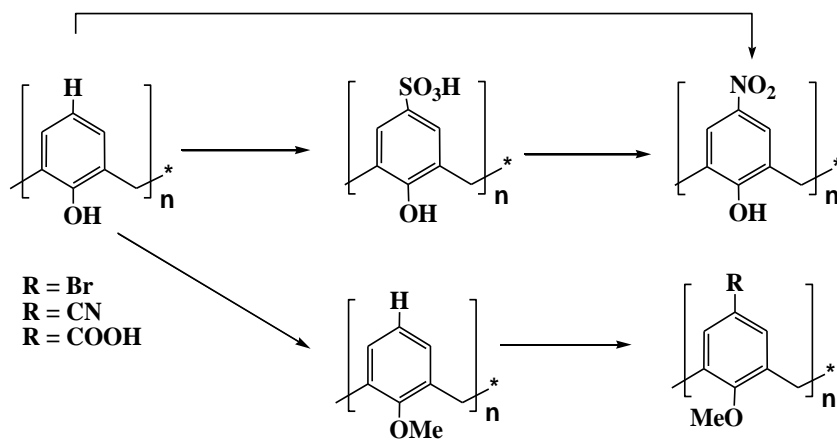
Şekil 2.21: *p*- Klormetilleme reaksiyonu

Elektrofilik Yerdeğiştirme

p-Köşesinden fonksiyonlandırılması için en fazla kullanılan yöntem olan “*aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları*” ilk çalışmalarda başarısız oldu. 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 ve diğ. 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 ve diğ. 1993), (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları

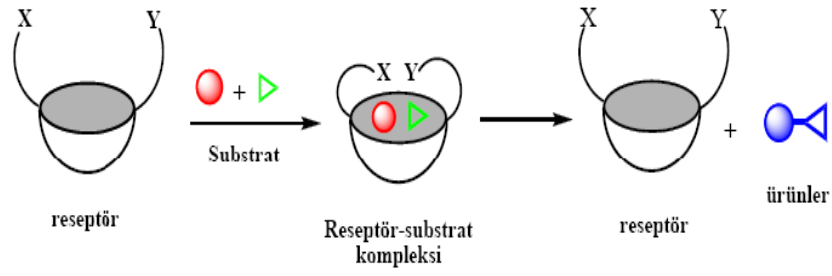
Son yıllarda diazonyum tuzları ile elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları üzerine çalışmalar artmaktadır. Deligöz ve çalışma grubu çok sayıda diazonyum bileşiği sentezlemiş, fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu bileşik sınıfını “*azokaliks[n]aren*” olarak adlandırılmasını teklif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

2.1.6 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

Kaliksarenlerin üst kenar ve alt kenarlarından türevlendirilmesi, birçok patent alınmasına ve ticari önemlerinin artmasına neden olmuştur. Kaliksarenler üniversitelerin araştırma konusu olması yanında özel enstitü ve şirketlerde; ağaç, deri, seramik, plastik ve metal sanayisinde kullanılmıştır. Nükleer atıklardan Cs’un geri kazanıldığı, deniz suyunda UO_2^{-2} un uzaklaştırıldığı, laktik asidin geri kazanıldığı, iyon seçici olan transistorlerde kullanıldığı, sa boyalarında kullanıldığı, metallerin ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde kullanıldığı, kromatografide sabit faz olarak kullanıldığı, enzimatik tepkimelerde katalizör olarak kullanıldığı ve sıvı kristal olarak kullanıldığı literatür araştırmalarında görölmüştür.

2.1.6.1 Enzim Taklitçi Kaliksarenler

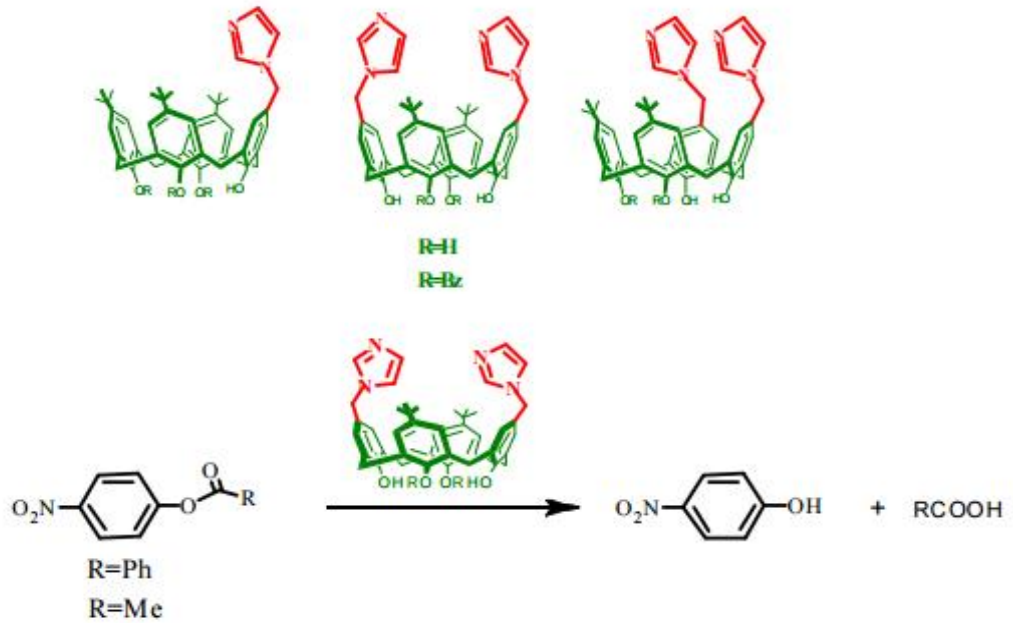
Kaliksarenleri uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması, potansiyel enzim taklitçi veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970’ lerde bilim insanlarının görüşlerine sunulmuştur (Gutsche1983). Enzim taklitçi yapısı temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı 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 (Breslow1995), (Şekil 2.23).



Şekil 2.23: Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

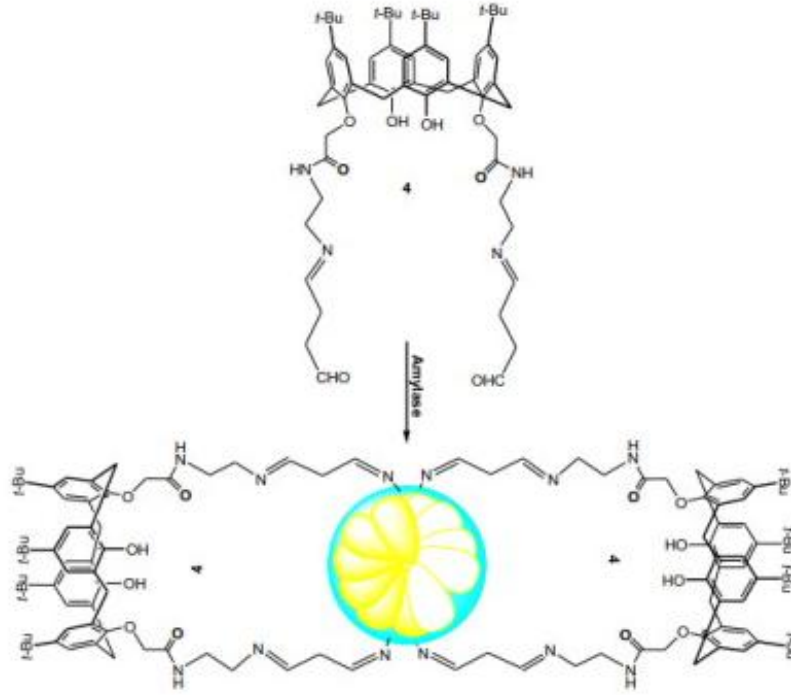
Molenveld ve arkadaşları RNA dinükleotitlerinin katalitik transesterleştirilmesinde, büyük oranda değişim ve uygun nükleo baz özelliğini kaliks[4]arende enzim taklitçisi olarak gözlemlemişlerdir (Molenveld ve diğ. 1999).

Dospil ve Schatz yaptıkları bir çalışmada, imidazol süstitüe kaliks[4]arenleri kullanarak, *p*-nitrofenolatlardan *p*-nitrofenolü uzaklaştırmak için yaptığı araştırmada açıl transferaz aktivitesiyle asit-baz katalizör olarak kolaylıkla etki ettiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 2.24), (Dospil ve Schatz 2001).



Şekil 2.24: Kaliksaren enzim taklitçileri

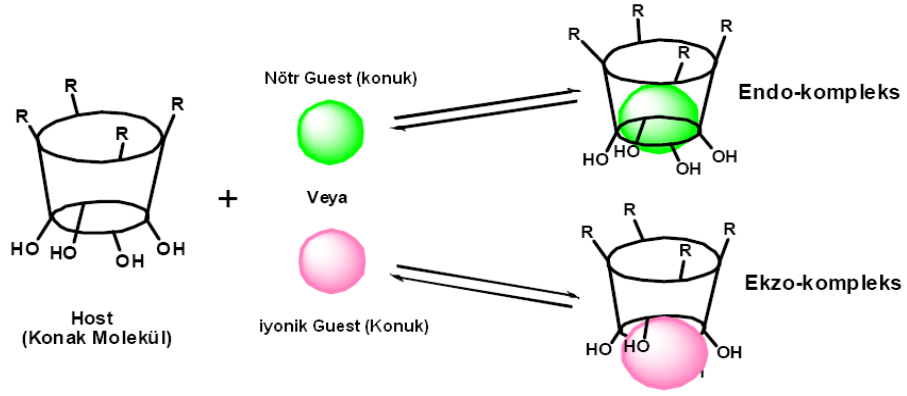
Başka bir çalışmada Memon ve arkadaşları, amin esaslı kaliks[4]aren ve glutaraldehitin reaksiyonu ile yeni bir kaliks[4]aren türevi sentezlemişler. Sentezledikleri bu kaliks[4]aren türevi üzerine α -amilazın immobilizasyonu ile enzim aktivitesini araştırmışlardır (Şekil 2.25), (Memon ve diğ. 2015).



Şekil 2.25: Kaliks [4] aren türevi üzerinde α -amilaz immobilizasyonunun şematik gösterimi

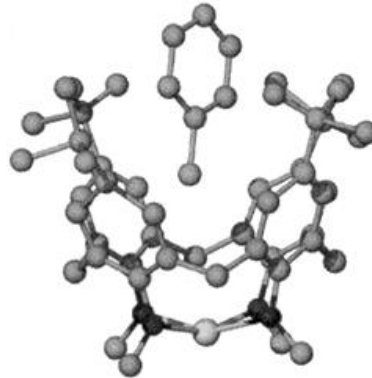
2.1.6.2 Molekül / İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

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 2.26' de gösterdiği gibi *endo*- ve *ekzo*- kompleks şeklindedir.



Şekil 2.26: 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*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğunu gözlemlenmiştir (Şekil 2.27), (Andreetti ve diğ. 1979).

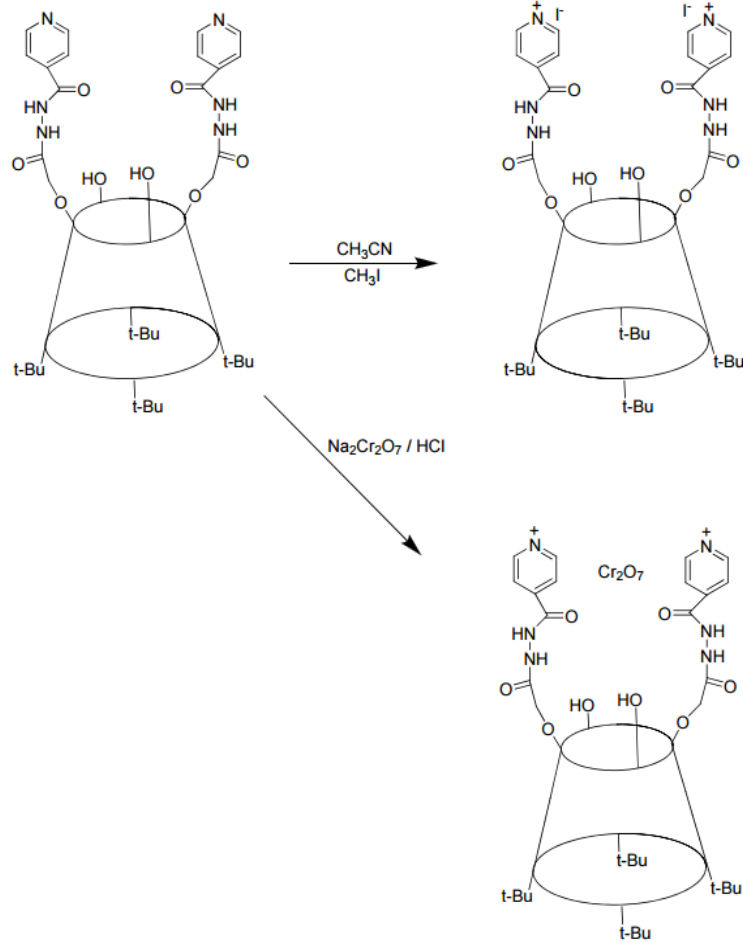


Şekil 2.27: *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks

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 (Yılmaz ve Deligöz 1998, Bell ve diğ. 1998). Ayrıca *p*-köşesi

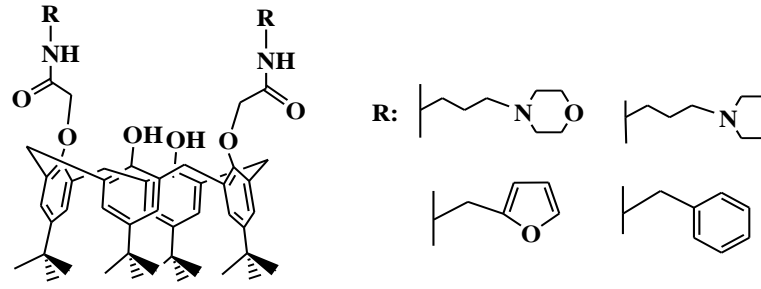
üzerinden fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerin de metal katyonları ile komplekslerini sentezlemişlerdir (Yılmaz ve Deligöz 1994).

Tabakçı ve grubunun sentezledikleri *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin diasitklorür türevi ile izosiyaniti etkileştirerek elde ettikleri bu bileşikle dikromat anyonunun kompleksleşmesini incelemişlerdir (Şekil 2.28).



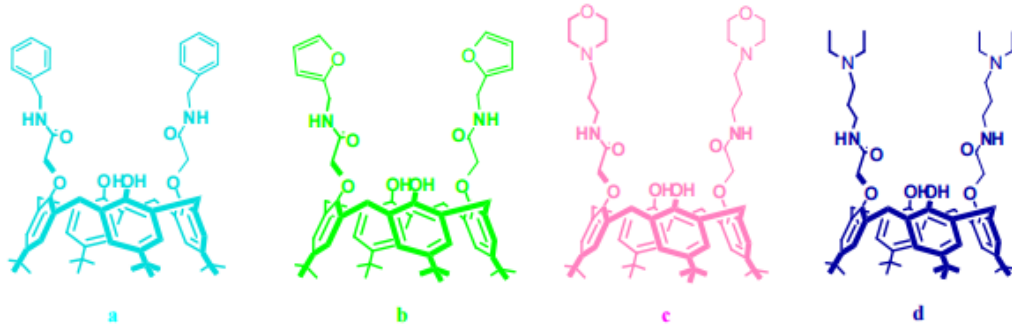
Şekil 2.28: Kaliks[4]aren türevinin dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) anyonu ile olan kompleksi

Yılmaz ve arkadaşları 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 (Şekil 2.29), (Yılmaz ve Bozkurt 2005).



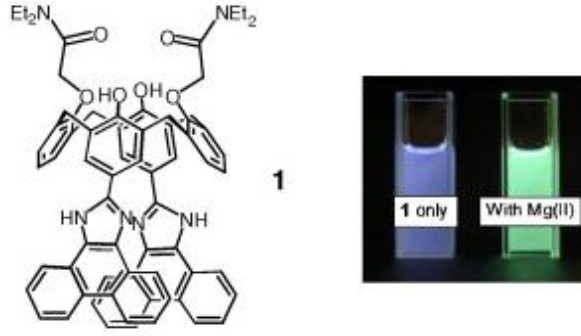
Şekil 2.29: Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler

Bozkurt ve arkadaşları, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren' in dört tane diamit türevini sentezlemişlerdir ve $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ la koni konformasyonunda olduklarını ispatladıktan sonra, dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonu ile bu amitlerin kompleksmelerini incelemişlerdir. Protonlanabilir olanlar (c ve d), diğerleri (a ve b) göre daha iyi ekstraktant olduklarını göstermişlerdir (Şekil 2.30), (Bozkurt ve diğ. 2005).

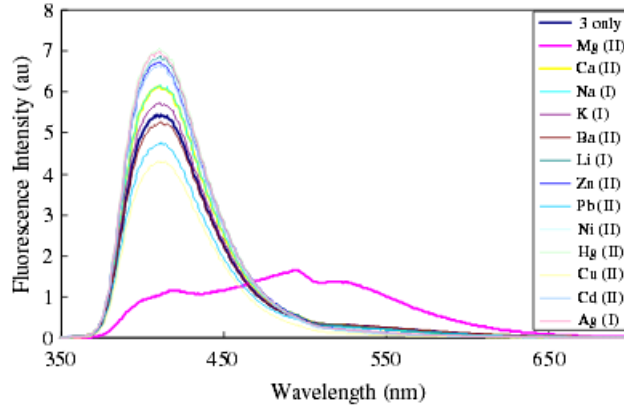


Şekil 2.30: Kaliksarenin diamit türevleri

Chang ve arkadaşları, yeni bir phenanthro imidazol esaslı kaliks[4]aren-diamit bileşiği sentezlemişler (Şekil 2.31) ve bu kaliks[4]aren bileşiğinin çeşitli metal iyonlarına karşı sensör özelliklerini araştırmışlar. Sonuç olarak; Mg^{2+} iyonuna karşı seçici özellik gösterdiğini ispatlamışlardır (Şekil 2.32), (Chang ve diğ. 2007).

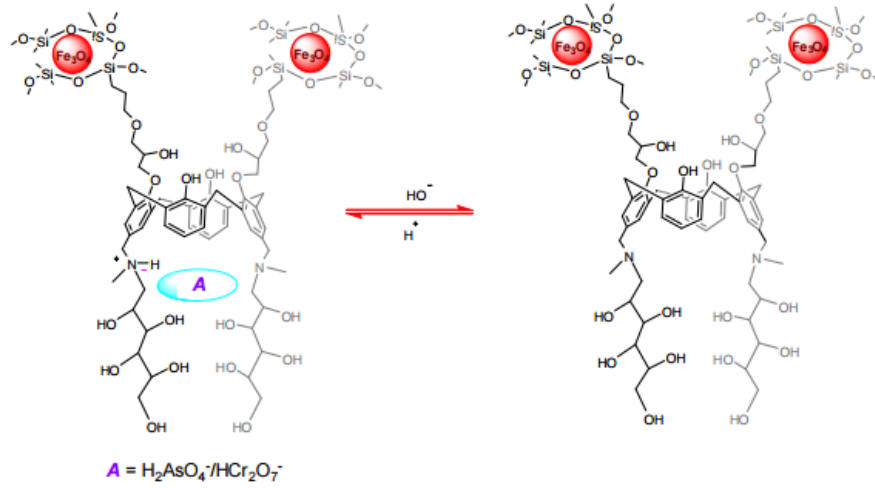


Şekil 2.31: Kaliks[4]aren-diamit bileşiği



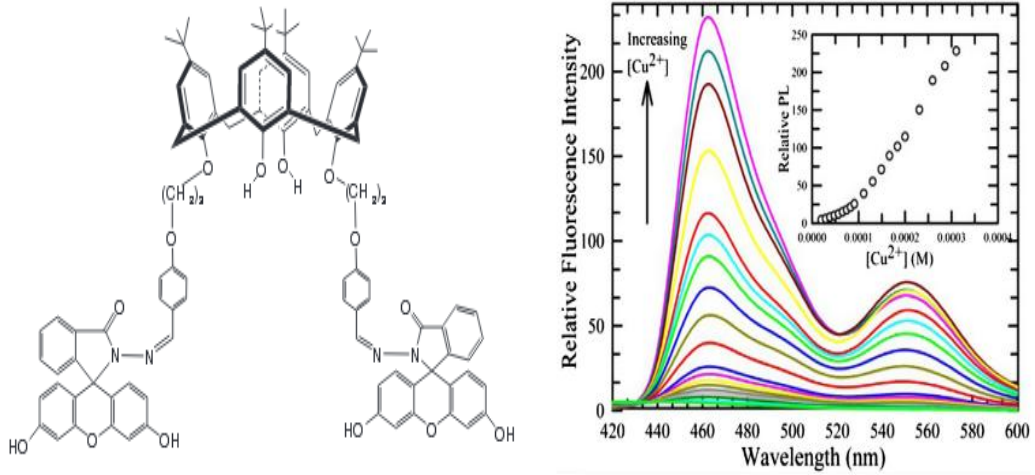
Şekil 2.32: Kaliks[4]aren-diamit bileşiğinin floresans spektrumu

Diğer bir çalışmada Yılmaz ve grubu, kaliks[4]aren' in *N*-metil glukamin türevini sentezlemişler ve daha sonra bu bileşiği APTMS ile etkileştirilmiş olan Fe₃O₄ manyetik nano parçacıklarına tutturmuşlar (Yılmaz ve diğ. 2010). Elde ettikleri bu yeni bileşiğin yapısını FT-IR, TEM ve TGA analizleriyle aydınlatmışlardır. Katı- sıvı ekstraksiyon tekniğiyle arsenat ve dikromat iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kaliks[4]aren bazlı manyetik nanoparçacıklardan iyi bir ekstraktant olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.33).



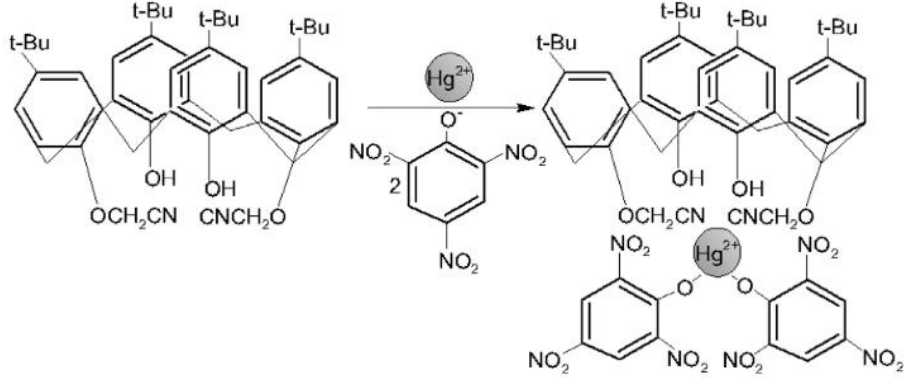
Şekil 2.33: Manyetik özellik gösteren *N*-alkil glukamin kaliks[4]aren bileşikleri

Chawla ve arkadaşları, floresein esaslı yeni bir kaliks[4]aren reseptörü sentezlemişler (Şekil 2.34) ve bu bileşiğin asetonitril çözücüsü içerisinde metal iyonlara karşı floresans özelliklerini incelemişlerdir. Sentezledikleri bu reseptör Cu^{2+} iyonuna karşı yüksek seçici özellik gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.34), (Chawla ve diğ. 2013).



Şekil 2.34: Floresein esaslı kaliks[4]aren reseptörü ve floresans spektrumu

Phatanasri ve arkadaşları, üzerinde nitril grupları taşıyan kaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişler ve sıvı membran destekli içi boş fiber üzerinden Hg^{2+} iyonunu taşıma özelliğini incelemişlerdir (Şekil 2.35). Bu çalışma sonucunda yüksek oranda Hg^{2+} iyonunun geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.35), (Phatanasri ve diğ. 2015).

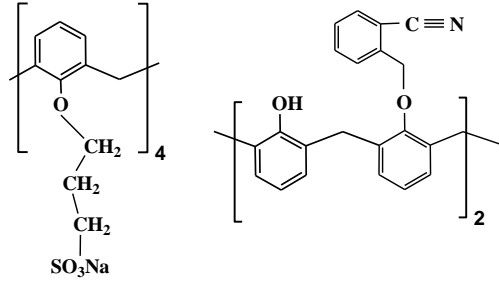


Şekil 2.35: Kaliks[4]aren nitril- Hg^{2+} kompleks oluşumu

2.1.6.3 Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler

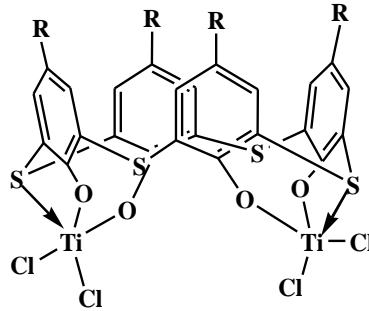
Bazı alkenlerin ve stirenin iki fazlı Wacker-Yükseltgenmesi suda çözünen kaliksarenlerin katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. Kaliksarenin fonksiyonlandırılması ile kullanım alanı değişmektedir (Maksimov ve diğ. 2004).

Alkenlerin yükseltgenmesi palladyum ve bakır tuzları kullanılmaktadır. Ancak büyük molekül ağırlıklı alkenlerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle oksidasyon verimi düşmektedir (Cornils ve Hermann 1998). Bu sorun moleküler reseptör özelliği gösteren kaliksarenler veya dekstrinler kullanılarak giderilebilir. Bunun için kaliksarenler sülfolanarak suda çözünür hale getirilmektedir. Böylece sülf kaliksarenler su fazı içerisinde reaktant ile konakçı-konuk kompleks oluşturarak apolar substratların taşınması için uygun bileşikler olarak kullanılabilir (Şekil 2.36).



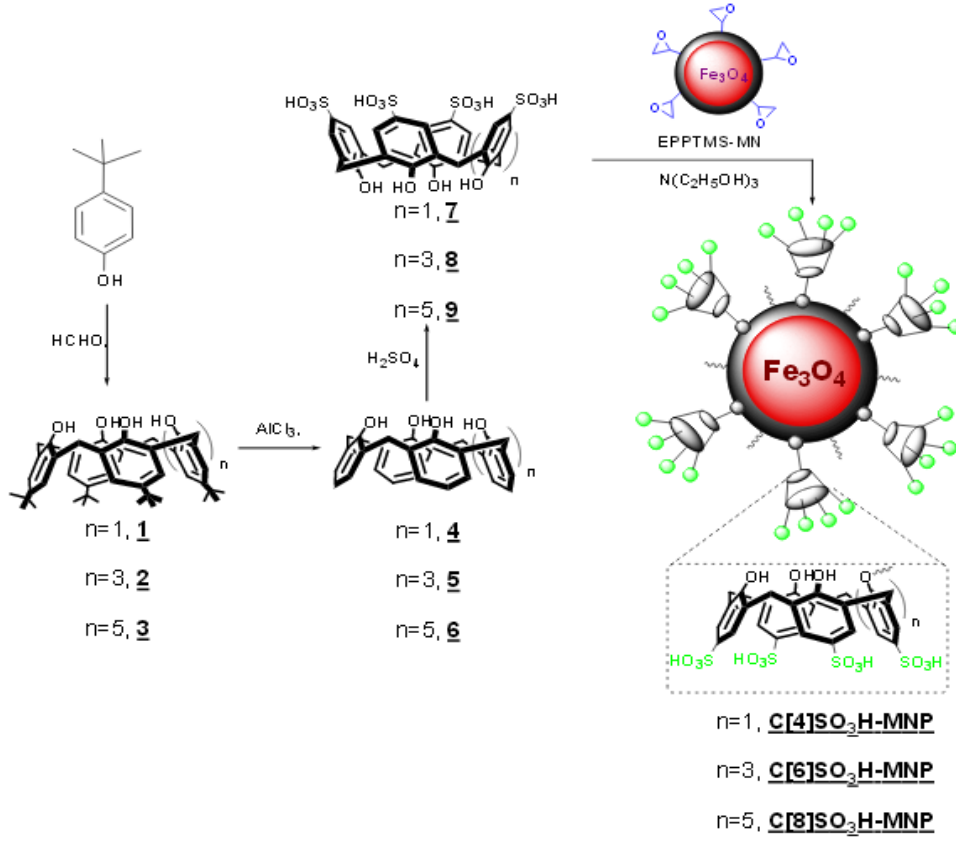
Şekil 2.36: Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler

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 (Şekil 2.37), (Proto ve diğ. 2009).



Şekil 2.37: *p-ter*-Bütiliyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi

Yılmaz ve arkadaşı üç Bronsted asidik kaliks[n]aren türevlerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu yeni kaliks[n]arenlerin reaksiyon ortamından kolay ayrılmalarını sağlamak için bir mıknatıs kullanarak esaslı silika olan manyetik partiküler yüzeye (EPPTMS-MN) sabitlemişlerdir. Daha sonra bu kaliks[n]arenlerin katalitik özelliklerini incelemişler. Sonuç olarak; sadece kaliks[n]aren sülfonik asit değil aynı zamanda kaliks[n]aren sülfonik asit- aşılı manyetik nanoparçacıklarında süstitüsyon reaksiyonlarında etkili bir katalizör olduğunu görmüşlerdir (Şekil 2.38), (Yılmaz ve Sayın 2014).

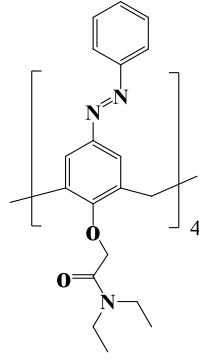


Şekil 2.38: Kaliks[n]aren sülfonik asit- aşılı manyetik nanoparçacıkların hazırlanması

2.1.6.4 Sensör Ve Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler

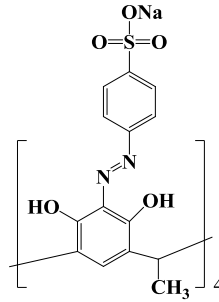
İyon seçici elektrotlar alanındaki gelişmeler hızla ilerledikçe, iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Özellikle toksik metal iyonlarının belirlenmesinde iyon seçici elektrotların geliştirilmesi önemli bir hal almaktadır. Kaliksarenlerin de bu alanda kullanımı giderek artmaktadır. Örneğin, azokaliksaren grubu içeren PVC membranların Cl⁻ iyonuna karşı seçimli elektrot özelliği bulunduğu literatürde belirlenmiştir.

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 (Şekil 2.39), (Benounis ve diğ. 2006).



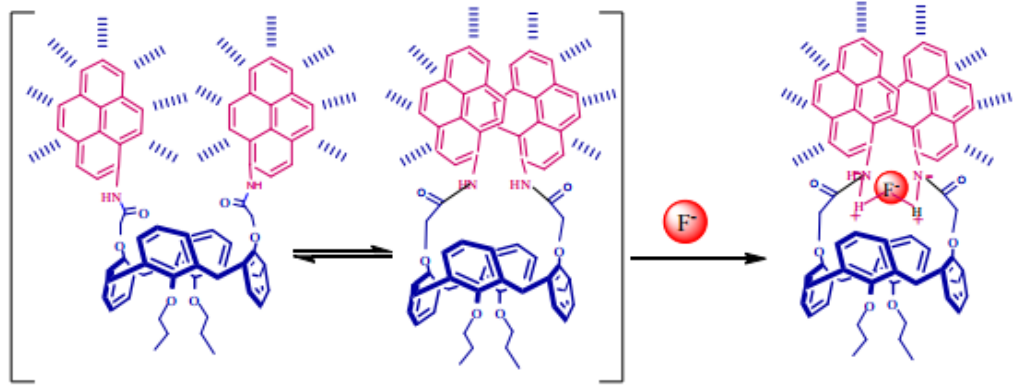
Şekil 2.39: Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren

Jin ve grubu da potansiyometrik yöntemle, kaliks[4]rezorsinaren ile modifiye edilmiş cam elektrot kullanarak antiseptik (arıtılmış) su örneklerinde hidrojen peroksitin varlığını tespit etmişlerdir (Şekil 2.40), (Jin ve diğ. 2009).



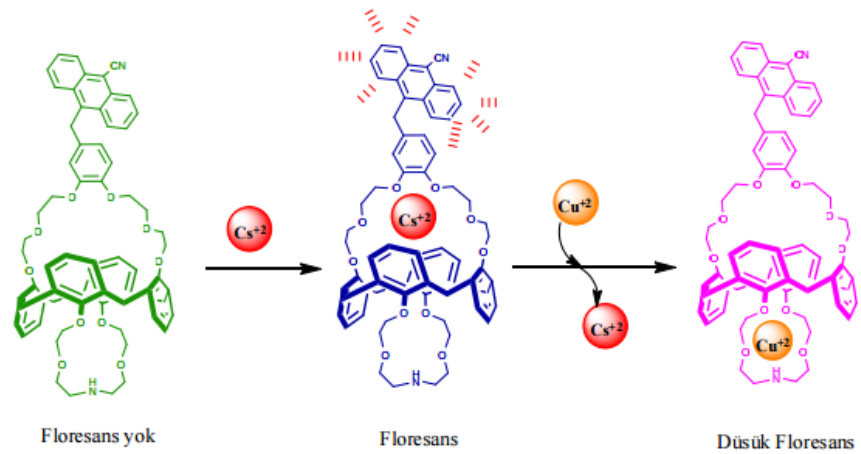
Şekil 2.40: Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren

Kim ve grubu piren grubu içeren kaliksarenin diamit türevini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin çeşitli anyonlarla (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $CH_3CO_2^-$, HSO_4^- ve $H_2PO_4^-$) kompleksleşmesini incelemişler ve flor ile kompleksinde floresans şiddetinin arttığını gözlemlemişlerdir (Şekil 2.41), (Kim ve diğ. 2009).



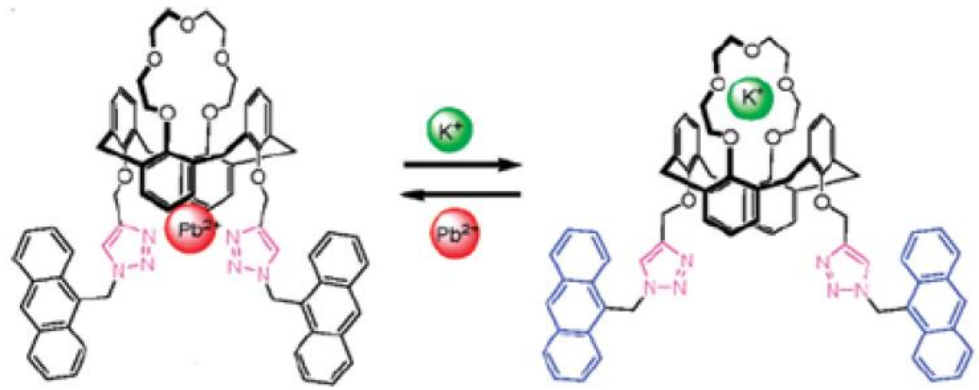
Şekil 2.41: Piren grubu içeren kaliks[4]aren türevinin F^- ile kompleksleşmesi

Başka bir çalışmada Kim ve arkadaşları, floroyonofor olan, antresen birimi içeren kaliks[4]azacrown bileşiklerini sentezlemişler ve Cs^+ , Rb^+ , K^+ iyonlarına karşı floresans özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada bileşiklerin Şekil 2.43' te görüldüğü gibi Cs^+ ile kompleksleşmesi floresans şiddetini arttırmıştır ve bu kompleksin Cu^{2+} iyonları ilave edildiğinde, Cu^{2+} azacrown bölgesinde kompleks yaparak Cs^+ floresans şiddetini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir (Şekil 2.42), (Kim ve diğ. 2007).



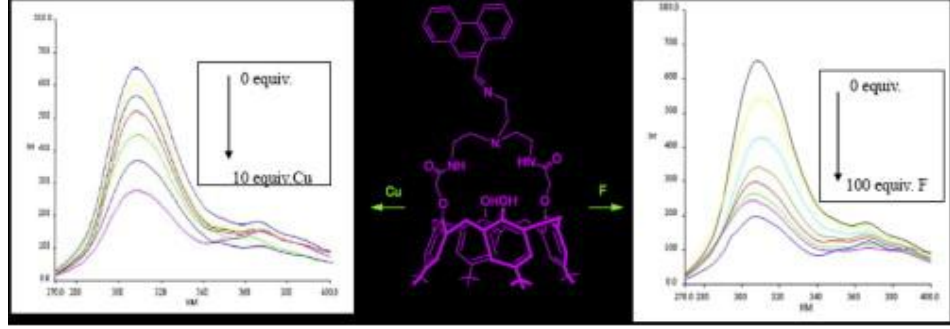
Şekil 2.42: Floresans özellik gösteren antresen birimi içeren kaliksazacrown bileşiğinin kompleksleşme modeli

Chang ve arkadaşları iki farklı konumda katyon bağlama bölümü olan *1,3-karşılıklı* konformasyonda triazol ve antrasen grubu bulunduran kaliks[4]aren sentezlemişlerdir. Çalıştıkları 15 metal arasından Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının ilavesiyle antresen grubundan triazol grubuna reverse PET ile bu bileşiğin floresans şiddetinin azaldığını belirtmişlerdir. Bu bileşiğin Pb^{2+} iyonu ile yaptığı komplekse K^+ , Ba^{2+} ve Zn^{2+} ilavesiyle emisyon şiddetinin tekrar arttığını görmüşlerdir (Şekil 2.43), (Chang ve diğ. 2007).



Şekil 2.43: Triazol türevli kaliks[4]aren bileşiğinin Pb^{2+} ve K^+ iyonu ile kompleksleşme modeli

Akceylan ve Şahin, fenantren temelli kaliks[4]aren türevi sentezlemişler ve bileşiğin *koni* konformasyonunda olduğunu NMR spektrumu ile kanıtlamışlar. Bu bileşiğin farklı katyon ve anyonlar için floresans özelliklerini incelemişler ve Cu^{2+} ve F^- iyonları için floresans sensör özellik gösterdiğini gözlemlemişler (Şekil 2.44), (Akceylan ve Şahin 2014).

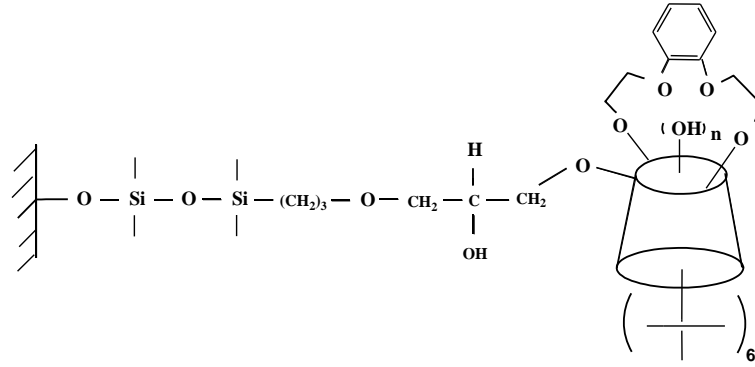


Şekil 2.44: Sentezlenen bileşik ve floresans spektrumları

2.1.6.5 Kromatografik Faz olarak Kullanılan Kaliksarenler

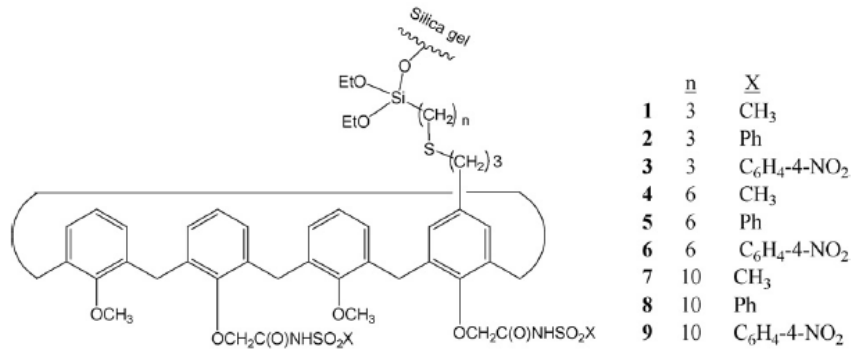
Li tarafından *p-ter*-kaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS) bağlı silikajel sabit fazı, HPLC için kenetlenme reaktifi olarak 3-glisidoksi propiltrimetori silan ile hazırlanarak yapısı Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT), elementel analiz ve termal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak 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 ve diğ. 1997).

Sokolieb ve arkadaşları silikajel-kaliks[6]aren heksapropil eterini polisiklik aromatik hidrokarbonları ve fullerenleri ayırmada kullanmışlardır. Sonuç olarak bütün çalışmalar kaliksaren bağlı fazların HPLC uygulamalarında yüksek verimle kullanılabilirliğini göstermektedir (Şekil 2.45), (Sokolieb ve diğ. 2000).



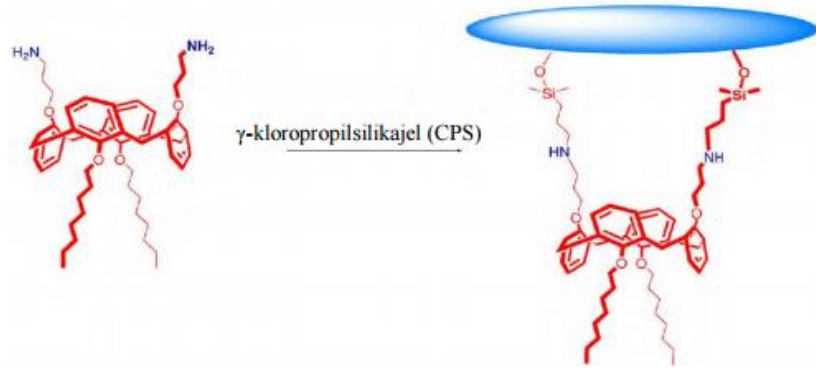
Şekil 2.45: *p-ter*-Bütilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)

Wang ve grubu tarafından Şekil 2.47’ da görülen silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler sentezlenerek iyon-değişim kromatografisinde sabit faz olarak kullanılmış ve ağır metal iyonlarından Pb^{2+} iyonunu seçimli olarak tuttuğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.46), (Wang ve diğ. 2009).



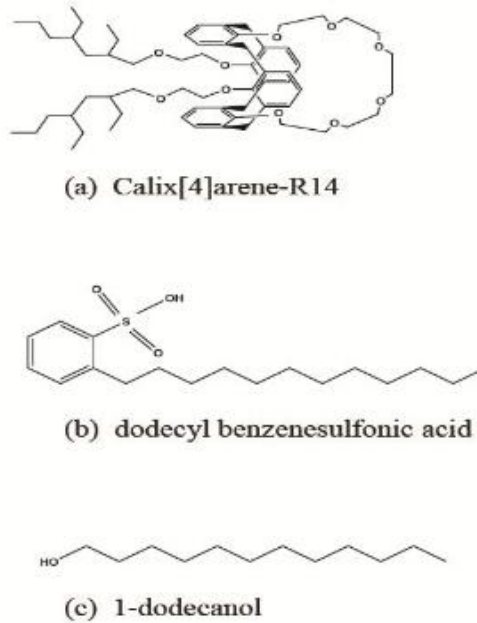
Şekil 2.46: Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler

Erdemir ve Yılmaz sentezledikleri *1,3- karşılıklı* kaliks[4]eren türevini γ -kloropropilsilikajele (CPS) tutturarak kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır (Şekil 2.47). HPLC’ de bu kolonla bazı aromatik hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik aminler ve bazı ilaç bileşiklerinin ayrılmasında kullanmışlardır (Erdemir ve Yılmaz ve diğ. 2010).



Şekil 2.47: Kloropropilsilikajele tutturulmuş kaliks[4]aren türevinin kolon dolgu maddesi olarak kullanılması

Yuezhou ve arkadaşları, bir çalışmalarında kaliks[4]aren, dodekanol ve dodesil benzensülfonik asit karışımını SiO_2 - P parçacıklarının üzerine buharlaştırma yoluyla immobilize etmişler. Dodekanol ve dodesil benzensülfonik asit gibi yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş makro gözenekli silis bazlı kaliks[4]aren R-14 adsorbantı ile atık sulardaki sezyumun yüksek oranda giderimini gerçekleştirmişler (Şekil 2.48), (Yuezhou ve diğ. 2013).



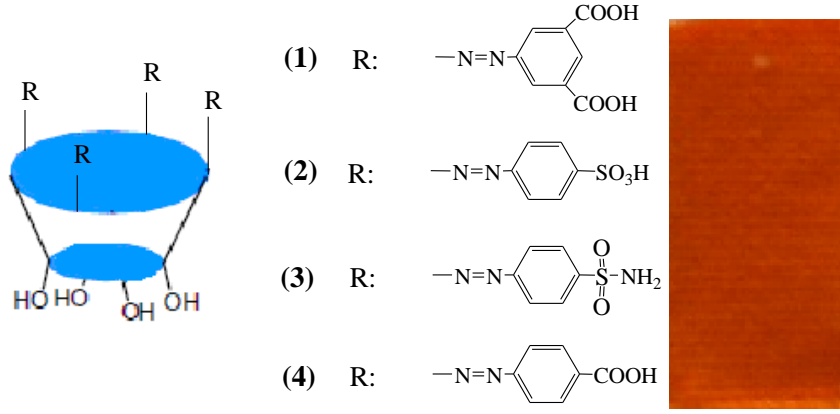
Şekil 2.48: Molekül yapıları (a) Kaliks[4]aren-R14 adsorbantının, (b) dodesil benzensülfonik asitinin, ve (c) dodekanolün

2.1.6.6 Tekstil Boyası Olarak Kullanılan Kaliksarenler

Bir çalışmada Elçin ve arkadaşları bir seri diazokaliks[4]arenler (Şekil 2.49) sentezlemişler ve bunların tekstil lifleri üzerine haslık çalışmalarını ticari boya (Isolan Gelb SGL) ile kıyaslayarak incelemişler (Tablo 2.5), (Elçin 2013).

Tablo 2.5: 1 Nolu boya ve ticari boya (T) nın yün boyama haslık değerleri

Uygulanan Haslıklar	Multifibre Kirletme ve Renk Değişim Değerleri													
	asetat		pamuk		nylon		pes		akrilik		yün		renk değişim	
	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1
40°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş Sürtme Haslığı														
Kuru Sürtme Haslığı														
20 ppm Klorlu Su Haslığı														



Şekil 2.49: Farklı azokaliks[4]arenler ve 1 nolu bileşiğin yün lifini boyaması

Sonuç olarak; dikarboksil grubu içeren boyanın yün boyamadaki yaş sürtme haslığı ticari boyaya göre yarım puan düşük çıkmış, diğer tüm haslık değerlerinin ticari boya ile aynı olduğu görülmüştür.

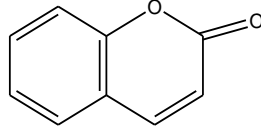
2.2 Kumarin Kimyası

Piron halkasının benzen halkası ile kondense olması sonucu benzopiranlar olarak bilinen bir heterosiklik bileşik sınıfı oluşur. Heterosiklik halkadaki karbonil grubunun konumuna göre iki tür benzopiron bileşikleri tanımlanır. Birincisi kumarin olarak adlandırılan α -piron halkasının benzen halkasına kondense olmasıyla oluşan bileşiklerdir. Diğeri, kromon olarak adlandırılan γ -piron halkasının benzen halkasına kondense olmasıyla oluşan bileşiktir. (Sethna ve Shah 1944; Boğa 2005).

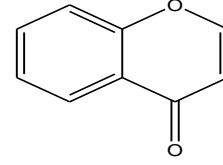
2.2.1 Kumarin ve Türevleri

Kumarin bitkilerde yaygın olarak bulunan kimyasal bileşiklerden biridir. Benzo- α -piron grubunun ana bileşiği olan kumarin, ilk defa 1820' de Vogel tarafından tonga baklası (*Dipteryx odorata*) adı verilen ağacın toğumlarından izole edilmiştir. Kumarinin yapısı hakkında çeşitli kimyasal yapılar önerilmiş olup ilk doğru yapı Strecker ve Fitting tarafından ortaya konulmuştur (Sethna ve Shah 1944).

IUPAC kumarin birimini 2H-1- benzopiran-2- on olarak adlandırmıştır (Boğa 2005).



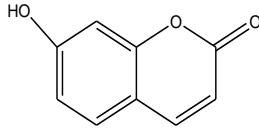
Kumarin (benzo- γ -piron)



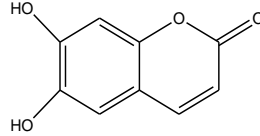
Kromon (benzo- γ -piron)

Şekil 2.50: Kumarin ve Kromon' un yapısı

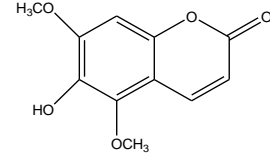
Kumarinlerin benzen halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono-, di- ve tri- süstitüe kumarinler meydana gelir.



7- hidroksikumarin



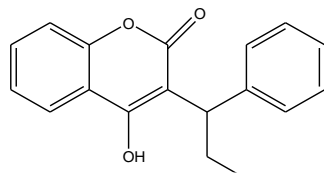
6, 7- dihidroksikumarin



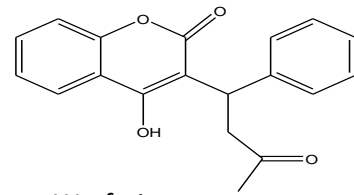
6- hidroksi- 5,7- dimetoksikumarin

Şekil 2.51: Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

Kumarinlerin piron halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono- ve di- süstitüe kumarinler meydana gelir.



Fenpropimone



Warfarin

Şekil 2.52: Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

2.2.2 Kumarinin Sentez Yöntemleri

Kumarinlerin ilk kimyasal sentezini 1868 yılında Perkin gerçekleştirmiştir. Zamanla Perkin' in yöntemi dışında pek çok sentez yöntemi geliştirilmiştir ve

sentezlenmek istenen kumarin türevi türüne göre uygun yöntemlerle sentezlenmektedir (Sethna ve Shah 1944).

Kumarinin kimyasal sentezinde piron halkasının oluşumu en önemli basamaktır. Çeşitli metotlarla bu yapıya fonksiyonel grupların bağlanması amaçlanmıştır. Birinci yaklaşım piron halkası oluşmadan önce kumarinin süstitüentini içeren bir fenol hazırlamaktır. Diğer bir alternatif yaklaşım ise ilk olarak süstitüent taşımayan kumarin çekirdeği sentezlenir ve ardından istenilen bileşiği elde etmek için C- veya O- alkilasyonu gerçekleştirmektir (O' Kennedy ve Thornes 1997).

Perkin, Pechmann, Reformatsky, Knoevenagel, Witting, Allan-Robinson, Terminal alkinlerden paladyum katalizörüyle, Houben-Hoesch, Ponndorf ve Rasching gibi önemli kumarin sentez yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerin dışında kumarin sentezlemek için pek çok çalışma yapılmıştır.

2.2.3 Kumarinin Kullanım Alanları ve Literatür Uygulamaları

Kumarin ve türevleri; antibiyotik, antikoagülant, antikanser antiinflamatur ve bakteriostatik etkilere sahip olmaları nedeni ile özellikle biyoloji ve tıp alanında yapılan araştırmalara konu olmuştur (Soine 1964; O'Kennedy ve Thornes 1997; Boğa 2005).

Genel olarak kumarin ve türevleri, yiyecek katkı maddesi (O' Kennedy ve Thornes 1997), triplet duyarlaştırıcı (Specht ve diğ. 1982), lazer boya (Ziegler ve Kappe 1964), serbest radikal yok edici (Mora ve diğ. 1990), kromofor (renk yapan) (Mugnier ve diğ. 1985), kozmetik katkı maddesi (O' Kennedy ve Thornes 1997; Othmer 2001), floresans maddesi (Peroni ve diğ. 2002), polimer ve foto refraktif madde (Moerner ve Silence 1994) gibi alanlarda çalışılmaktadır.

Kumarin ve türevleri üzerinde yapılan çalışmalarda, kumarinlerin lazer boya ve organik ışık yayan diotlarda (LED) kullanılan görünür ışık aralığında etkili floresans özellik gösterdiği bildirilmiştir (Trenor ve diğ. 2004).

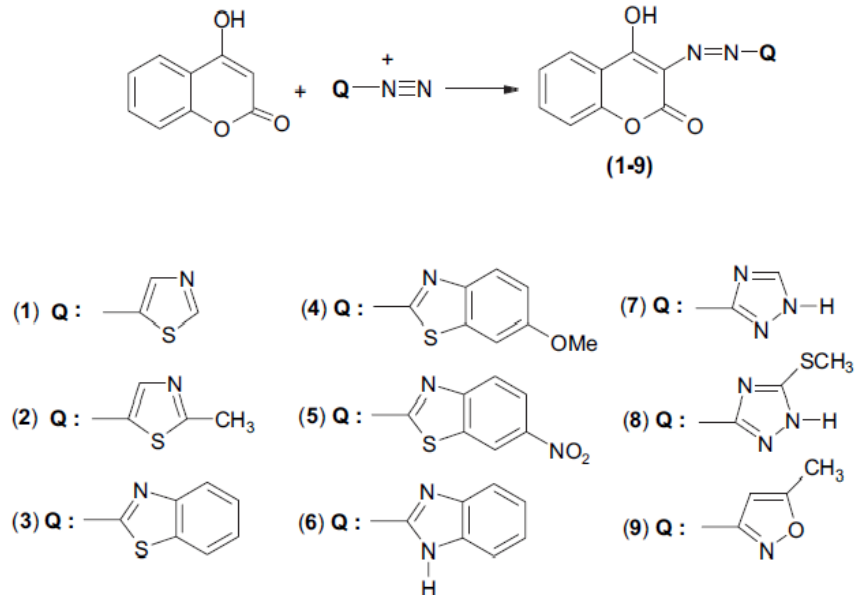
1940' dan beri kumarin bileşiklerinin kısmen absorbands ve floresansının ayarlanabilirliğinden dolayı foto fiziksel özellikleri çalışılmıştır (Shultz ve diğ. 2004).

1950' lerin sonlarında Wheelock, kumarin yapıları üzerindeki süstitüentlerin floresans bandında kaymaya sebep olduğunu göstermiştir. Örneğin 7- hidroksi- veya 7- metoksikumarinin 4- konumuna metil grubu eklendiğinde, floresans spektrumu kırmızıya kaydığını gözlenmiştir (Wheelock 1959).

Bundan başka çözücü ve çözelti pH' nın değişimi floresans spektrumunu etkiler. Yapılan çalışmada çözeltinin pH' sı arttığında 7- hidroksi -4- metilkumarinin floresans şiddetini arttırmıştır (Shultz ve diğ. 2004).

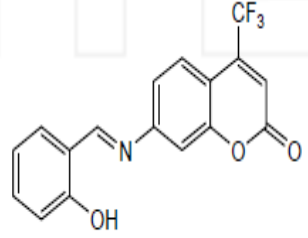
Ayrıca çözücü polaritesinin kumarin türevleri üzerindeki etkisine bakıldığında, çözücünün polaritesinin artması absorbandsın daha uzun dalga boyuna kaymasına neden olmaktadır (Jones ve diğ. 1985).

Karcı ve Ertan bir çalışmada farklı heterosiklik bileşiklerin diazonyum tuzları oluşturup 4-hidroksikumarin' e kenetlemişler ve elde ettikleri bu kumarin esaslı azo bileşiklerinin farklı çözücüler ile absorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.53), (Karcı ve Ertan 2005).



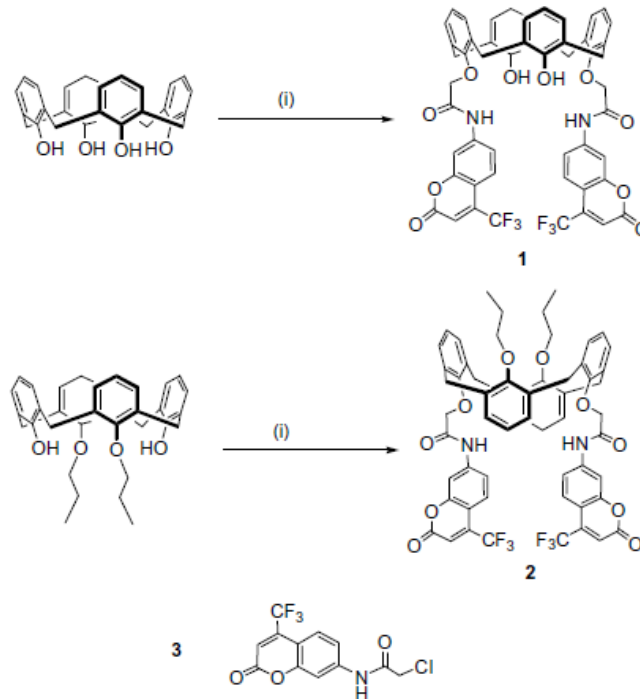
Şekil 2.53: Sentezlenen kumarin esaslı azo bileşikleri

Kumarine bağılı Schiff bazı grubu içeren bileşik ise sulu çözeltide HSO_4^- iyonları için yüksek oranda seçici özellik göstermiş ve bu iyonları sudan kolaylıkla ayrılmasını sağlamıştır (Kim ve diğ. 2009).

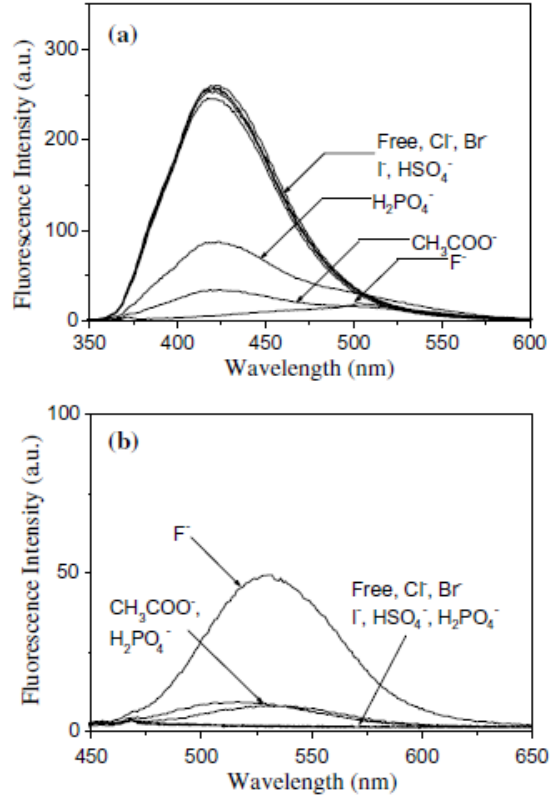


Şekil 2.54: Schiff bazlı kumarin

Lee ve arkadaşları, yeni bir PCT tabanlı sensör özellik gösteren iki kumarin biriminin katılmasıyla oluşmuş iki farklı kaliks[4]aren bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 2.55). Sentezlenen bu bileşiklerin çeşitli anyonlara karşı emisyon ve absorpsiyon spektrumlarını karşılaştırarak F^- anyonuna karşı yüksek oranda bir özellik gösterdiklerini gözlemlemişlerdir (Şekil 2.56), (Lee ve diğ. 2006).

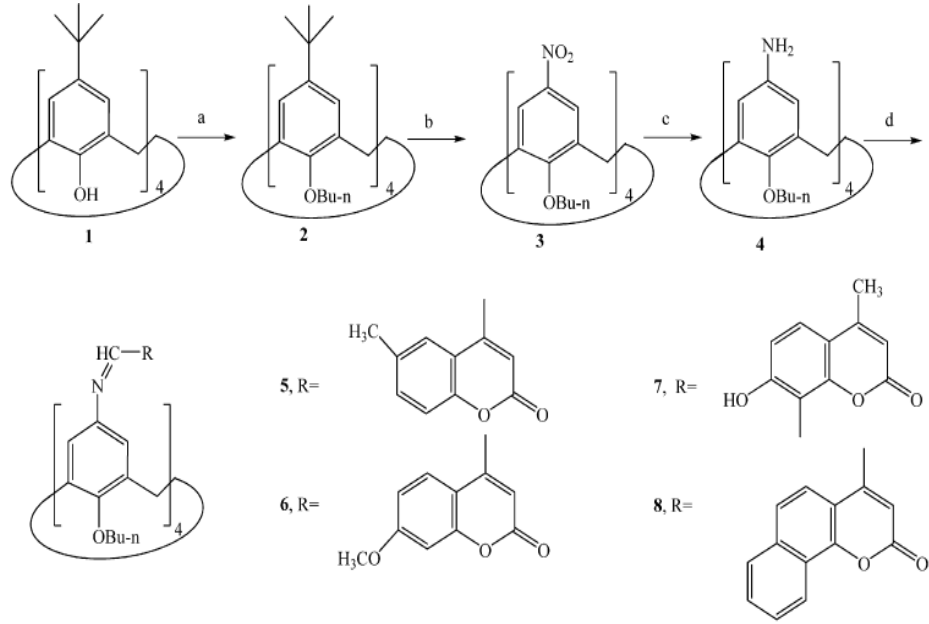


Şekil 2.55: İki kumarin birimi içeren kaliks[4]aren bileşikleri

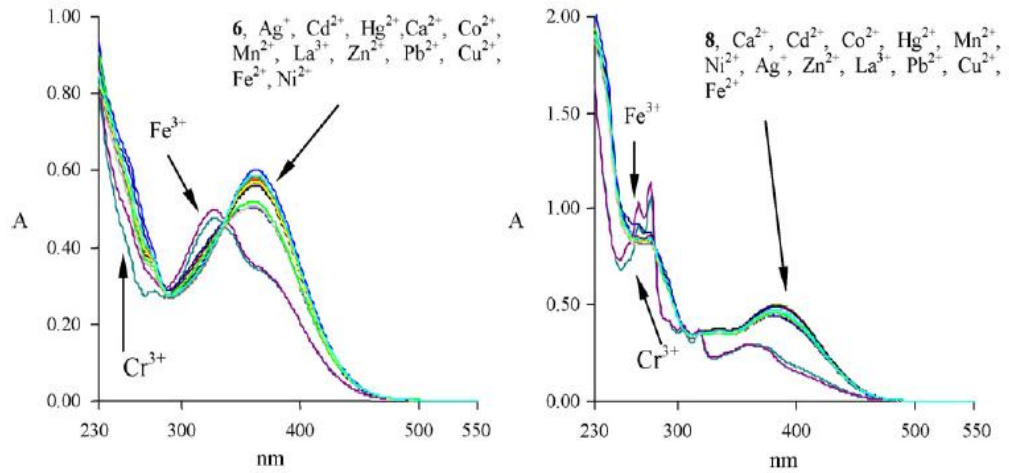


Şekil 2.56: İki kumarin birimi içeren kaliks[4]aren bileşiklerinin floresans spektrumları

Feng ve arkadaşları, üst halkada dört kumarin grubu taşıyan dört yeni kaliksaren bileşikleri sentezlemişler (Şekil 2.57) ve UV- vis spektrumları ile Fe^{3+} ve Cr^{3+} katyonlarına karşı seçici geçirgen olarak davrandıklarını görmüşlerdir (Şekil 2.58) (Feng ve diğ. 2008).

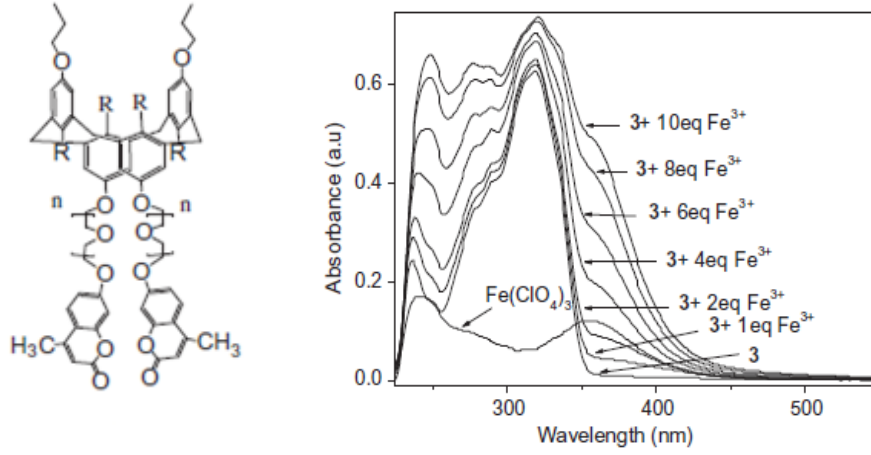


Şekil 2.57: Kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşikleri



Şekil 2.58: Kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiklerinin UV- vis spektrumları

Bir başka çalışmada Paul ve arkadaşları, etilen glikol birimleri ve flonofor olarak kumarin içeren kaliks[4]aren reseptörü sentezlemişlerdir. Bu reseptörün birçok metal katyonu için iyon bağlama özelliklerini floresans ve emisyon spektrumları ile incelemişlerdir. Sonuçta bu reseptörün Fe^{3+} ile 1: 1 oranında güçlü kompleks oluşturduğunu görmüşlerdir (Şekil 2.59), (Paul ve diğ. 2013).



Şekil 2.59: Kumarin türevli kaliks[4]aren ve Fe³⁺ ile absorpsiyon spektrumu

2.3 “Click” Kimyası

İlk defa 1999’ da Dr. Barry Sharpless tarafından ortaya konulan “click”ya da “çıt çıt”kimyasının bunu takip eden senelerde önemi anlaşılmış ve sonrasında konu üzerine yapılan çalışmalar çok geniş bir yelpazeye yayılmıştır (Sharpless ve diğ. 2001)

Bir tepkimenin “click” tepkimesi olarak tanınması için tanım gereği “click” kriterlerine uygunluk göstermesi beklenmektedir. Buna göre “click” tepkimeleri;

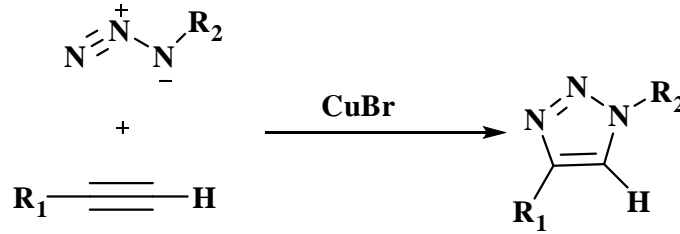
- Çok yüksek verimli,
- Kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen,
- Zararsız ve ihmal edilebilir derecede düşük konsantrasyonda yan ürünler oluşturan steriospesifik reaksiyonlardır.
- Bunların yanında tepkime, hava ve su gibi deney koşullarında sıklıkla rastlanabilen zorluklardan ve çözücü türünden etkilenmemeli, oluşan ürün kolaylıkla izole edilebilmeli ve kararlı olmalıdır.

2.3.1 “Click” Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

“Click”tepkimesi denince akla ilk gelen tepkime şüphesiz bir azit ve aklın fonksiyonel grubu arasında meydana gelen Huisgen tipi Cu(I) katalizli 1,3-dipolar halka katılma tepkimesidir (CuAAC) (Rostovtsev ve diğ. 2002; Tornøe ve diğ. 2002). Bunun dışında, epoksit ve aziridin gibi küçük üyeli halkaların nükleofilik halka açılma tepkimeleri, Diels- Alder (DA) tepkimeleri ve son dönemde sıklıkla kullanılır hale gelen ve tiyol fonksiyonel grubu ile bir çifte bağ arasında meydana gelen tiyol-en tepkimesi de ‘click’ kimyası içinde kabul edilen reaksiyonlardır. Bunlardan CuAAC, DA ve tiyol-en tepkimeleri son dönemde özellikle polimer kimyası alanında en yaygın olarak kullanılan “click” uygulamalarıdır.

Huisgen Tipi 1,3-dipolar Halka Katılma Tepkimeleri

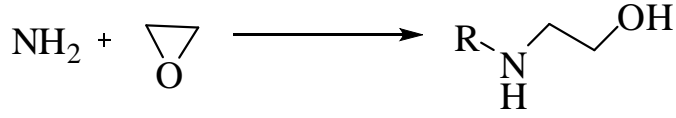
Öncelikle akla gelen Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılması bu sınıftadır. Bu tepkimede bir alkil azit ile bir uç alkin, Cu(I) katalizörü varlığında 1,3 triazol halkası oluşturur (Kang ve diğ. 2010).



Şekil 2.60: Uç aklın ve azide ait HDC reaksiyonu

Nükleofilik Halka Açılmaları

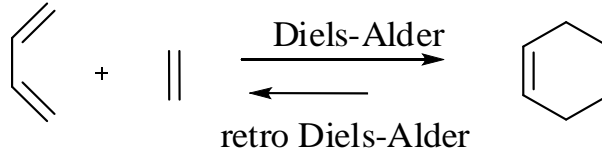
Epoksitler, aziridinler gibi gergin yapıdaki hetero halkalı bileşiklerin bir nükleofil varlığında halka açılması bu sınıfa dahildir. Aşağıda etilen oksitin bir primer amin varlığında halka açılması örnek verilmiştir.



Şekil 2.61: Nükleofilik halka açılması

Diels-Alder Tepkimeleri

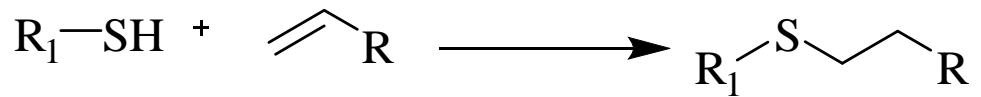
Bir konjuge dien ile bir dienofil arasında meydana gelen [4+2] halka katılması ile sonuçlanan moleküler düzenlenme tepkimesidir (Şekil 2.62), (Franc ve Kakkar 2009; Taşdelen 2011).



Şekil 2.62: Diels-Alder tepkimeleri

Tiyol-en Tepkimeleri

Bir tiyol ile bir çifte bağ içeren alken arasında meydana gelen ve radikal bir mekanizma üzerinden yürüyen tepkimedir. Geleneksel bir radikal başlatıcısının bozunması ile oluşan radikaller tepkimeyi katalizler. Tepkimenin genel denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir (Hoyle ve Bowman 2010).

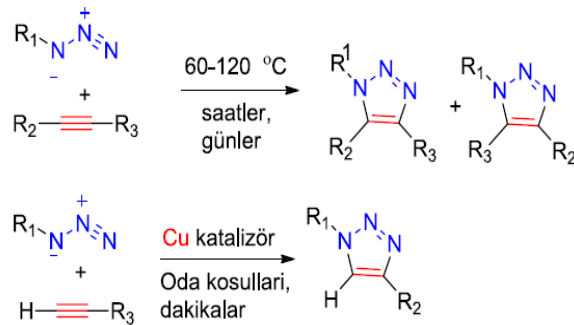


Şekil 2.63: Tiyol-en tepkimesinin genel denklemi

2.3.1.1 Cu(I) Katalizörlüğünde Uç Alkinler Ve Azidlerin Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu Ve Mekanizması

Uç alkin ve azitlerin Cu(I) katalizörlüğünde triazol halkası oluşturduğu tepkime (CuAAC) en çok bilinen ve en geniş uygulama alanına sahip “click” tepkimesidir. (Şekil 2.64). Tepkime, atom ekonomisinin korunması, regioselektif olmak, diğer fonksiyonel grupları tolere edebilmek, yumuşak koşullarda gerçekleşebilmek, son derece hızlı karakter taşımak gibi “click” kimyasına has bütün özellikleri taşıdığı için çok büyük kullanım alanına sahiptir. Tepkime sonunda sadece 1,4-disübstitüye triazol ürünleri oluşmaktadır (Meldal ve Tornøe 2008).

CuAAC oda koşullarında kolaylıkla gerçekleştirilebilen bir tepkime olup, fazladan bir ısı uygulaması gerektirmez. 0-160 °C gibi çok geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilen bu tepkime, aynı zamanda çok geniş bir pH aralığında (pH = 5-12) çalışabilmektedir. Tepkime bakır katalizörü olmadan da gerçekleşmesine rağmen, Cu(I) varlığında tepkime ortalama 107 kat daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca, tepkime bakırsız ortamda yürütüldüğünde 1,4-disübstitüye ürününden başka, 1,5- disübstitüye triazol ürünü de oluşturur. Bu nedenle tepkimenin bakırsız ortamda seçiciliği olmamasından dolayı yan ürün olarak oluşan 1,5-disübstitüye ürününü ayırmak için kromatografik yöntemlere başvurmak gerekir. Bu durum da “click” tepkimelerinin basit saflaştırma işlemlerinin yeterli olması prensibine aykırıdır (Şekil 2.65), (Bock ve diğ. 2005).



Şekil 2.64: Isısal ve bakır katalizli azit-alkin halka katılma tepkimelerinin genel gösterimi

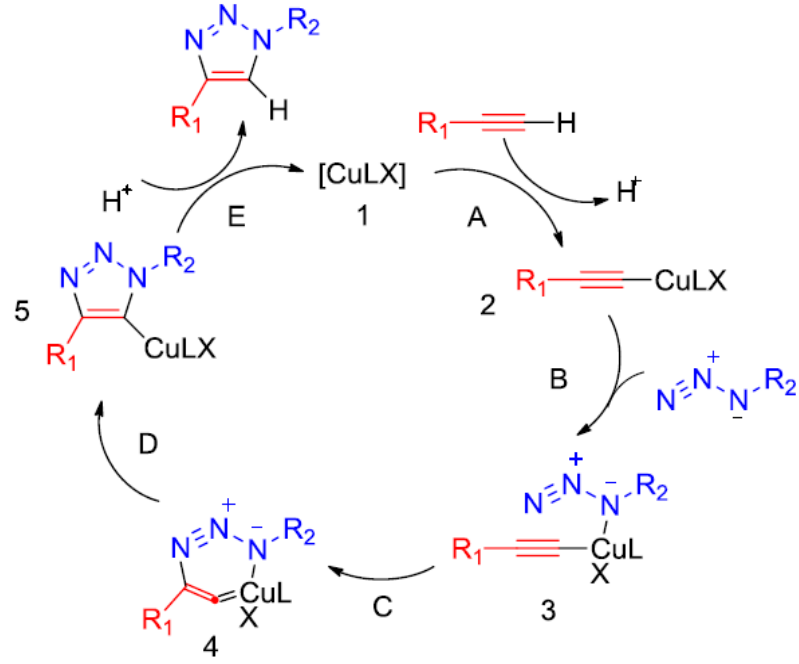
CuAAC tepkimesi sterik faktörlerden etkilenmemektedir. Primer, sekonder, tersiyer ya da aromatik azitlerle yapılan denemelerin hepsinin de çok hızlı ve yüksek verimde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca uç alkin grubundaki süstitüentın cinsi de tepkime hızı ve verimini etkilemez.

Bilindiği gibi “click” tepkimelerinin diğeri bir özelliği de, tepkime sonunda oluşan ürünlerin yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasıdır. CuAAC tepkimeleri sonunda oluşan disüstitüe triazol ürünleri yükseltgenme, indirgenme, hidroliz olma gibi tepkimelerin hepsine karşı yüksek sıcaklıkta dahi kararlılık göstermektedir. Bunun yanı sıra halka üzerindeki azot atomları hidrojen bağı yapmaya müsait bir zemin oluşturmaktadır. Son olarak elde edilen ürünlerdeki azot atomları bir ligandın dişleri gibi davranabilmekte, bu özellik sayesinde geçiş metalleri ile koordine olabilmektedir.

CuAAC tepkimesinin genel mekanizması ilk olarak Meldal ve arkadaşları ile Sharpless ve arkadaşları tarafından önerilmiş, daha sonra yapılan hesaplamalı teorik çalışmalarla önerilen bu mekanizma desteklenmiştir.

Önerilen bu mekanizmada, iç alkinlerin CuAAC tepkimesini vermemesinden yola çıkarak, ilk aşamada asetilenik uç alkin grubu ile bakır tuzu arasında bir kompleksleşme olduğu öne sürülmektedir. Bakır asetilenür bileşiminin meydana geldiği bu aşama oldukça ekzotermik bir basamaktır ($\Delta H = -11.7$ kkal/mol). Organik kimyada çok iyi bilinen bu aşamada Cu(I) ile alkin arasında oluşan bu kompleks bir π -kompleksidir ve asetilenin π -elektornlarını bakıra sunması ile meydana gelir. Bu durumda asetilen türevinin pH değeri ortalama 10 kademe düşer ve sonuç olarak asetilenik hidrojen kolaylıkla yapıdan uzaklaşır (2 numaralı arayapı). Daha sonra alkin grubuna bağlı olan bakır, azid grubu ile kompleks yapar (3 numaralı arayapı). Bu da azit grubunun sonraki aşamada, asetilenik gruba 1,3 dipolar katılma yapmasını kolaylaştırır. Aşağıda C basamağı olarak gösterilen bu aşama sonucunda altı üyeli halkalı bir arayapı oluşur (4 numaralı arayapı). Bu aşama endotermik olup ($\Delta H = 12.6$ kkal/mol) ileri yöndeki aktivasyon enerjisi 18.7 kkal/mol'dür. Bu yavaş basamak, Cu(I) katalizörü olmadığı durumda 26 kkal/mol lük bir ileri aktivasyon enerjisine sahiptir. Devam edersek, CuAAC tepkimesi gerçek anlamda bir perisiklik tepkime değildir tepkimenin seçici özellik göstermesinin sebebi bakır atomunun hem

asetilen fonksiyonuna hem de (-) formal yük taşıyan azot atomu üzerinden azit grubuna koordine olmasından kaynaklanır. Bir sonraki aşamada altı üyeli halka küçülerek daha kararlı beş üyeli halkaya dönüşür ve 5 numaralı arayapıyı verir. İlk aşamada dışarı atılan protonun bakırı dışarı atmasıyla da son ürün oluşmuş olur. Tepkimenin genel mekanizması (Şekil 2.65)' da gösterilmiştir.

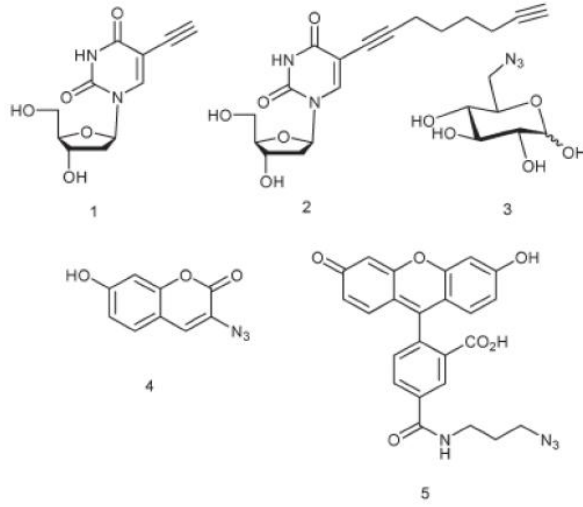


Şekil 2.65: CuAAC' nin reaksiyon mekanizması

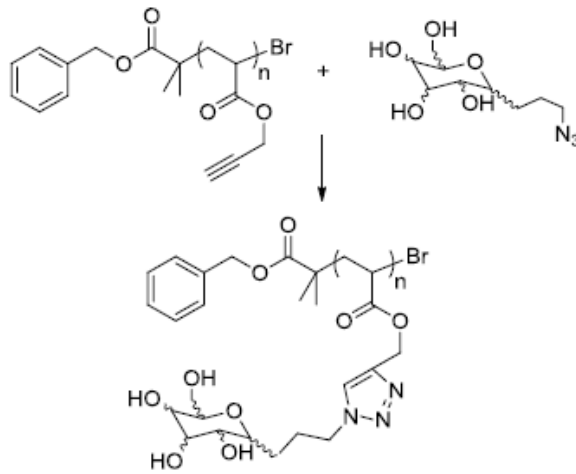
2.4 “Click” Kimyasının Uygulama Alanları

Seela ve arkadaşları tarafından DNA yapısı etiketleme amaçlı olarak çeşitli bazı moleküllerle modifiye etmişlerdir. Örneğin bu iş için yüksek floresans özelliği olan kumarin kullanarak DNA molekülüne floresans özellik kazandırmışlardır. Burada, öncelikli olarak alkin fonksiyonel grubuna sahip DNA molekülleri sentezlemişler, buna paralel olarak da azit uçlu etiketleyici moleküller hazırlamışlar. Daha sonra CuAAC tepkimeleriyle bu moleküller DNA yapısına başarılı bir şekilde bağlamışlardır (Şekil 2.66), (Seela ve diğ. 2008).

Başka bir çalışmada Haddleton ve arkadaşları yan zincirlerin fonksiyonlandırılmasıyla ilgili bir çalışma yapmışlar. Bunun için ilk etapta yan zincirlerde alkin grupları taşıyan metakrilik bir polimer sentezlemişler, daha sonra azit uç taşıyan glikoz türevleri CuAAC tepkimesiyle bu polimerik yapıya bağlamışlar. Sonuçta bir neoglikopolimer elde etmişlerdir (Şekil 2.67), (Haddleton ve diğ. 2006).

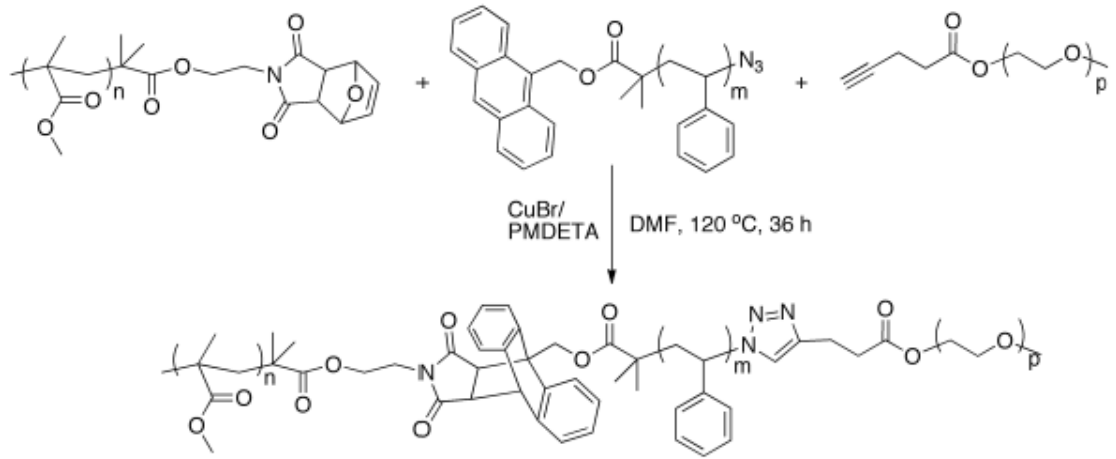


Şekil 2.66: Alkin modifiye DNA da kullanılan azid etiketleri ve alkin modifiye üridin nükleosidleri



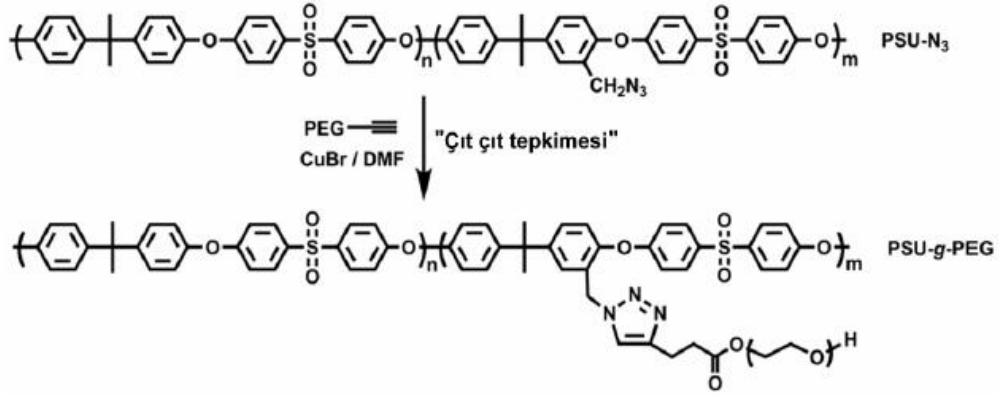
Şekil 2.67: Azid türevli şeker ve alkin türevli polimer kullanılarak neoglikopolimer sentezi

Diğer bir çalışmada Hizal ve arkadaşları blok kopolimerlerin sentezinde “click” reaksiyonu yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada eş zamanlı olarak kullandıkları CuAAC ve daha sonra detaylı olarak incelenecek olan DA tepkimeleri sayesinde blok kopolimerleri sentezlemişlerdir. Bunun için birbirine paralel olarak maleimid uçlu polimetil metakrilat (PMMA), antrasil ve azit uçlu PS ve alkin uçlu PEG sentezlemişler. Daha sonra bu polimerler DMF içerisinde ve CuBr katalizörlüğünde ısıtılarak triblok kopolimer sentezleyebilmişlerdir (Şekil 2.68), (Hizal ve diğ. 2007).



Şekil 2.68: CuAAC ve DA tepkimeliyle triblok kopolimerlerin sentezi

Yağcı ve arkadaşları ise CuAAC tepkimelerini kullanarak aşı kopolimerlerin sentezi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla ilk önce yan zincirlerinde azit grubu taşıyan polisülfon polimerlerini sentezlemişler daha sonra uç grubunda alkin grubu taşıyan P_tBA ve PEG polimerlerini yan zincirlere bağlamışlardır. P_tBA bağlandıktan sonra *ter*-bütil grupları hidroliz edilmiş ve böylece de yan zincirleri hidrofilik karakter taşıyan amfifilik aşı kopolimerlerini sentezlemişler. Yapılan bu çalışma sonucunda hazırlanan bu amfifilik polisülfon tabanlı aşı kopolimerlerinin antibakteriyel özellik gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.69), (Yağcı ve diğ. 2011).



Şekil 2.69: PSU-g-PEG kopolimerinin sentez

2.5 Floresans Spektroskopisi

2.5.1 Floresans Spektroskopisi Çalışma İlkesi

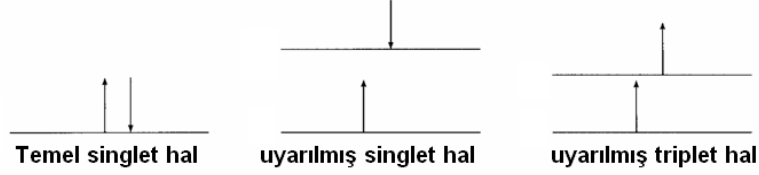
Floresans spektroskopisi biyokimya, biyofizik, çevre ile ilgili çalışmalar, klinik kimya, DNA zinciri ile ilgili çalışmalar ve genetik analizler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu kadar geniş bir uygulama alanına sahip olma nedeni güvenilirliği ve yüksek duyarlılığıdır.

Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma fotonlarının absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdir. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan “*fotoluminesans*” ile ifade edilir.

Pauli dışarlama prensibi; bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunmamasını ve ayrıca iki elektronun da zıt spinli olmasını gerektirir. Spin eşleşmesi sebebiyle, moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve bu yüzden “*diamanyetik*” olarak adlandırılır. Buna karşılık, eşleşmemiş elektronlar içeren serbest radikallerin bir manyetik momenti vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilir. Bu yüzden serbest radikaller “*paramanyetik*” olarak adlandırılır.

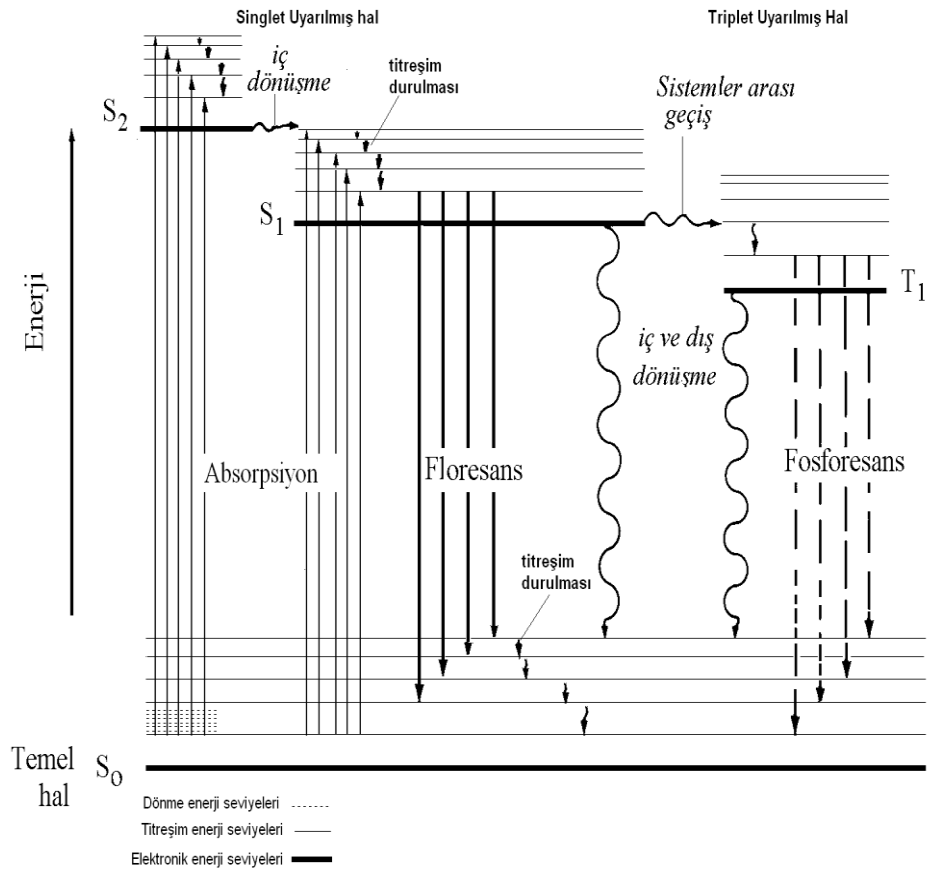
Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde,

uyarılmış elektron ve temel haldeki elektron zıt spinli; bununla beraber, triplet halde ise iki elektronun spinleri paralel yöndedir (Şekil 2.70).



Şekil 2.70: Uyarılmış singlet ve triplet haller

Aşağıda bir fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesini gösteren Jablonski diyagramıdır. Tüm enerji geçişleri ve dönüşümleri diyagramda özetlenmiştir (Şekil 2.71).



Şekil 2.71: Fotolüminesans bir sistem için kısmi enerji diyagramı

Bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür. Bu işlem 10^{-14} - 10^{-15} s mertebesinde tamamlanır. Diğer taraftan, floresans emisyonu önemli derecede daha yavaş hızda oluşur. Burada, uyarılmış halin ömrü, uyarılma işlemine karşılık gelen absorpsiyon pikinin molar absorptivitesi ile ters orantılıdır. Sonuç olarak, çözülden floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir.

“**İç dönüşüm**” terimi, bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Bu olaylar, ne tam olarak tanımlanmış ne de tam olarak anlaşılmıştır; fakat bağıl olarak çok az bileşimin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir.

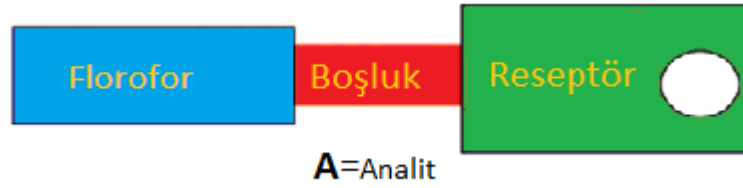
Uyarılmış bir elektronik halin sönmülmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca “**dış dönüşüm**” veya çarpışma ile “**sönüm**” denir. Dış dönüşüm için delil, çözücünün floresans şiddeti üzerindeki, kuvvetli etkisini içerir; ayrıca tanecikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) genellikle floresansını arttırır.

Floresans olayı genellikle aromatik moleküllerde meydana gelir. İlk bilinen floresans molekül kinin (quinine)'dir. Karbonil grupları, konjüge dien ya da polien grupları floresans göstermektedir. Piridin, furan, tiyofen ve pirol gibi basit heterosiklik halkalar ise floresans yapmazlar (Gündüz 2005).

Emisyon spektrumları maddenin kimyasal yapısına ve içinde çözündükleri çözücüye ve pH'a bağlı olarak değişiklik gösterirler. Supramoleküllerde floresans spektroskopisini açıklamada aşağıdaki yöntemlere başvurulmaktadır.

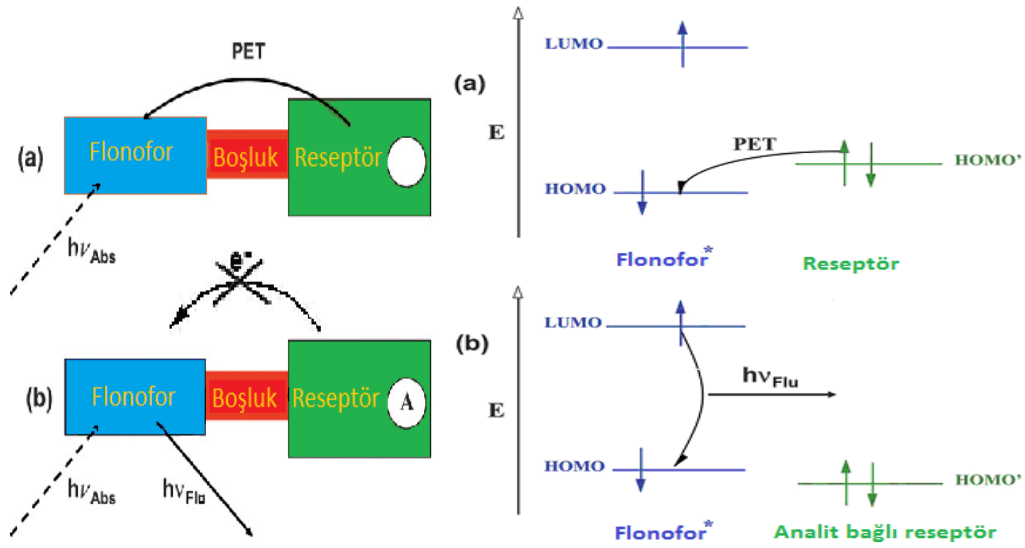
2.5.2 Işına Dayalı Elektron Transferi (Photo Induced Electron Transfer, PET)

Basit bir ışık-indüklemeli elektron aktarımı (Photoinduced Electron Transfer, PET) dizaynı Şekil 2.72' de görüldüğü gibi florofor-boşluk-reseptör üçlü bileşik ve analit formatından oluşmaktadır.



Şekil 2.72: Floresans PET sensörler için flonofor-boşluk-reseptör formatı

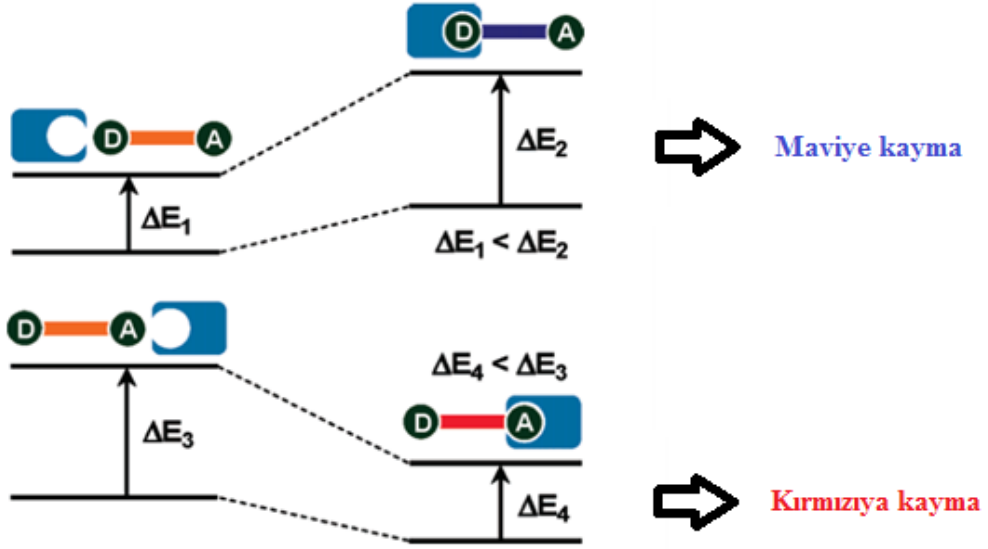
Foto uyarılmış flonoforun genel durulma yolu, uyarılmış flonoforun emisyonunun sönümlenmesiyle olur. Eğer uyarılmış flonoforun HOMO orbitaline, reseptörün en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) yani donör orbitalinden bir elektron aktarımı gerçekleşirse floresans şiddetinin azaldığı ve yok olduğu görülür. Reseptör-analit etkileşmesiyle HOMO orbitalinin enerji seviyesi azalıyorsa flonofor'a bir elektron aktarımı söz konusu olamayacağından bileşiğin floresans özelliğinde sönümlenme olamayacaktır (Şekil 2.73), (Wasielewski ve Fenton 1987).



Şekil 2.73: a) Reseptörden uyarılmış flonoför'a bir elektron geçişiyle oluşan "off" sensörün şematik gösterimi ve moleküler orbitali enerji diyagramı. b) Analit bağlı reseptörden flonoför'a elektron geçişinin tıkalı olduğu "on" sensörün şematik gösterimi ve moleküler orbitali enerji diyagramı.

2.5.3 Işına Dayalı Yük Transferi (Photo Induced Charge Transfer PCT)

Elektronik uyarılmalar yük transferlerini içerirler. Fakat flonoforda hem elektron veren hem de elektron çeken süstitüentler içerir. Bu yük transferleri uzun mesafelerden olabilir. Katyon, anyon ve nötral kısımların flonofordaki donör veya akseptör kısımlarla etkileşmesiyle flonoforun foto fiziksel özellikleri ve mikro çevreleri değişecektir (Şekil 2.74).



Şekil 2.74: Işına dayalı yük aktarımı sistemi (Photoinduced Charge Transfer, PCT)

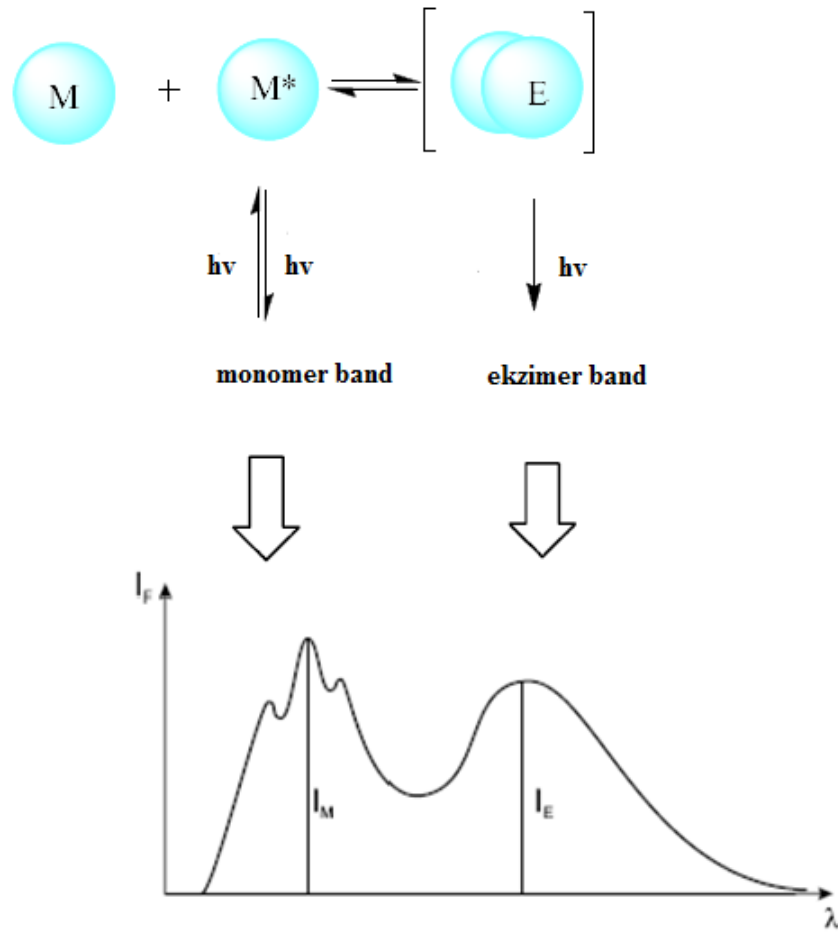
Flonofordaki elektron verici gruplarla oluşan katyon kompleksinden dolayı flonofordaki donör grubun elektron-verme karakteri azalacaktır. Bu durumda spektrumda **maviye kayma**; (hipsokromik), (düşük dalga boyuna kayma) olarak gözlenecektir. Bunun tersine metal iyonu bağlanması akseptör guruba olursa akseptörün elektron çekme karakteri artar ve bu da spektrumda **kırmızıya kayma**; (batokromik), (yüksek dalga boyuna kayma) olarak gözlemlenir (Lo 1985).

2.5.4 Eksimer Oluşumu

Aromatik halkalarda; moleküller van der Waals etkileşim mesafesine kadar yaklaştıklarında aralarında zayıf bir etkileşim (π -etkileşimi) oluşur. Halkalardan birisinin elektronik uyarılması ve komşusuna etkilemesiyle komşunun uyarılmasına

yol açar. Bu uyarılma dimer veya eksimer uyarılmış-durumunu oluşturur. Bir başka deyişle, bir eksimer kompleksi bir uyarılmış flonoforun temel haldeki başka bir flonofor ile etkileşimidir.

Analitin bağlanması floresans molekülünde çok belirgin bir konformasyonel değişikliğe yol açabilir ve örneğin bağlanma etkileşimi öncesinden birbirinden uzakta olan iki birim (örneğin iki piren grubu) birbirine yaklaşır ve eksimer emisyonu verirler. Ya da analitin bağlanması ile oluşan kompleks ile beraber iki piren grubu uzaklaşır ve böylece eksimer emisyonu ortadan kalkabilir (Şekil 2.75), (Wang ve Morawetz 1976).



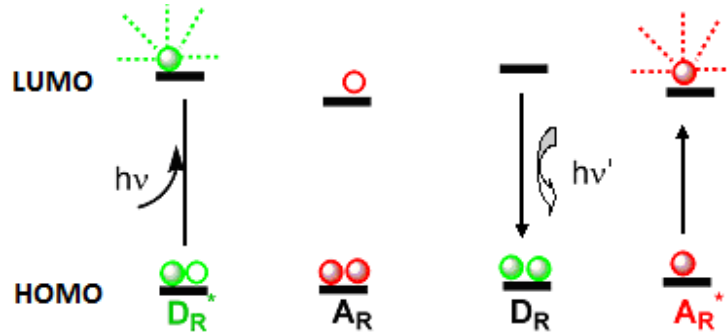
Şekil 2.75: Eksimer oluşum mekanizması

2.5.5 Floresans Rezonans Enerji Aktarımı (FRET)

Floresans rezonans enerji aktarımı (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET) bir çift farklı flonoforun aralarındaki etkileşimden doğmaktadır. Donör olarak davranan birinin uyarılmış-durum enerjisiyle diğeri (akseptör) arasındadır. Donör (**D**) flonofor uyarılmış halden temel hale geçerken oluşturduğu emisyon akseptör (**A**) olan flonoforun uyarılmasına yol açar (Şekil 2.76). Burada akseptör nonfloresans ise absorplanan enerji ısı olarak ortama verilir.

FRET iki faktörden etkilenir. i) donör ve akseptörün arasındaki mesafe. ii) donör emisyonuyla akseptör absorpsiyonunun üst üste çakışmasına.

Özetle yine eksimer oluşumunda olduğu gibi, konformasyonel değişiklik donör ve akseptör grupları yakınlştırır. Yeni bir emisyon ortaya çıkabilir (Stryer ve Haugland1967).

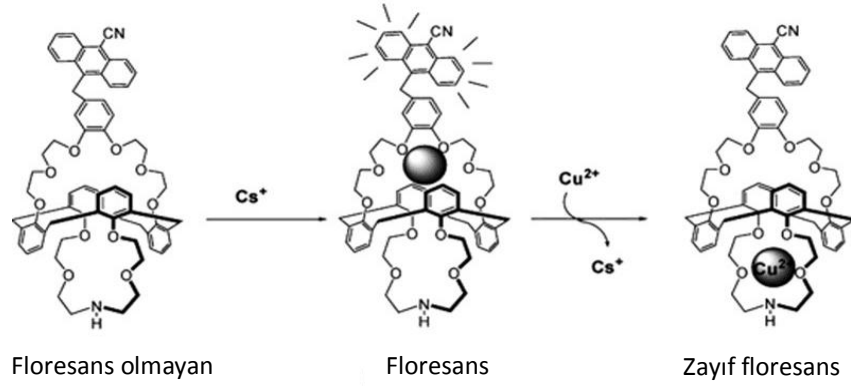


Şekil 2.76: Rezonans enerji transferi için şematik molekül orbitalleri

2.5.6 Floresan Kaliks[n]arenler Üzerine Kaynak Araştırması

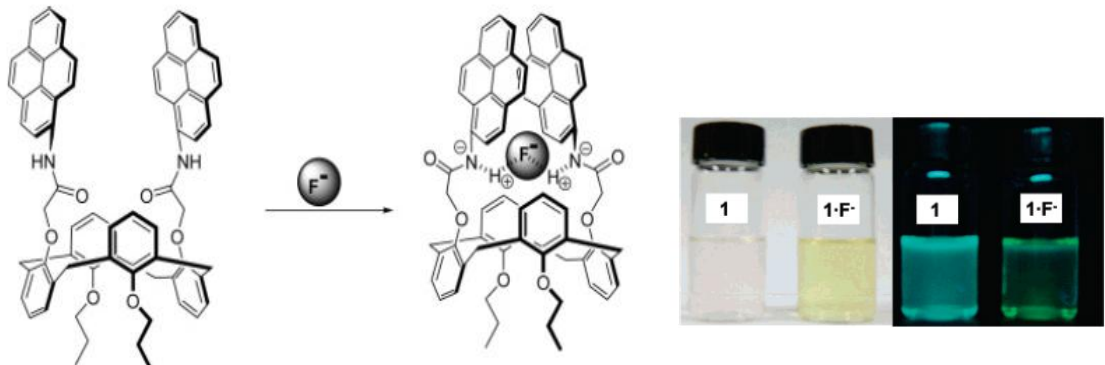
Kim ve arkadaşları, şekil 2.77' de görülen antrasen birimi içeren kaliks[4]azocrown bileşimini sentezleyip Cu^{2+} , Cs^+ kanyonlarına karşı floresans özelliklerini incelemişlerdir. Flonofor yani antrasen grubunu kaliksarenin crown içeren bölümüne bağlamışlardır. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ çözücü sisteminde Cs^+ kompleksiyle yapının güçlü floresans özelliği gösterdiğini; Cu^{2+} katyonu eklenmesiyle yapıdan Cs^+ katyonunu çıkarttığını ve azocrown bölümüyle yeni kompleksin oluştuğunu bildirmişler ve bu yeni kompleksin floresans özellik

göstermediğini vurgulamışlardır. Bu sonucuda crown oksijen atomları ile uyarılmış antrasen grubunun PET ilgisiyle olabileceğini vurgulamışlardır (Kim ve diğ. 2007).



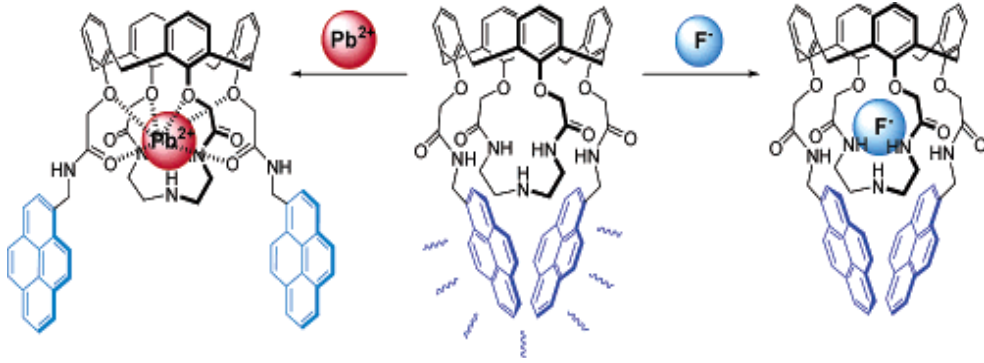
Şekil 2.77: Antrasen grubu içeren kaliks[4]azocrown bileşiği

Bir başka çalışmada Kim ve arkadaşları, 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 arasından F^- iyonuna karşı seçimli olduğunu bulmuşlardır. Bu durum floresans ve absorbands spektrumlarındaki değişimleri inceleyerek gözlemlemişlerdir. Sonuçta oluşan kompleksin renk değişiminin **çiplak gözle** ve floresans ışığı altında net bir şekilde gözlemlendiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.78).



Şekil 2.78: Piren türevli kemosensör azokaliks[4]aren bileşiği

Lee ve arkadaşlarının sentezledikleri şekil 2.79’ de ki kaliks[4]triazocrown-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 piren molekülü arasındaki mesafenin değiştiğinden dolayı azaldığını bulmuşlardır (Lee ve diğ.2005).



Şekil 2.79: İki piren amit grubu bağlı kaliks[4]triazocrown-5 bileşiği

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Materyal ve Cihazlar

Çalışmalarımızda kullandığımız alet ve cihazlar; Kar makinası (Scotsman AF80), Rotavapor (Bütschi R-210 / R-211), Erime noktası cihazı (Stuart), Etüv (MMM Medcenter Ecocell 111), Terazı (Precisa BJ100M), Mantolu ısıtıcı (EM0500/CE), Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard), Sirkülatör Su Banyosu (Daihan WCR-P8), UV spektrofotometre (Shimadzu UV-1601) , FT-IR spektrometre (Perkin Elmer Spectrum Two UATR) ve Florimetri (VarianCary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer).

3.2 Enstrümental Teknikler

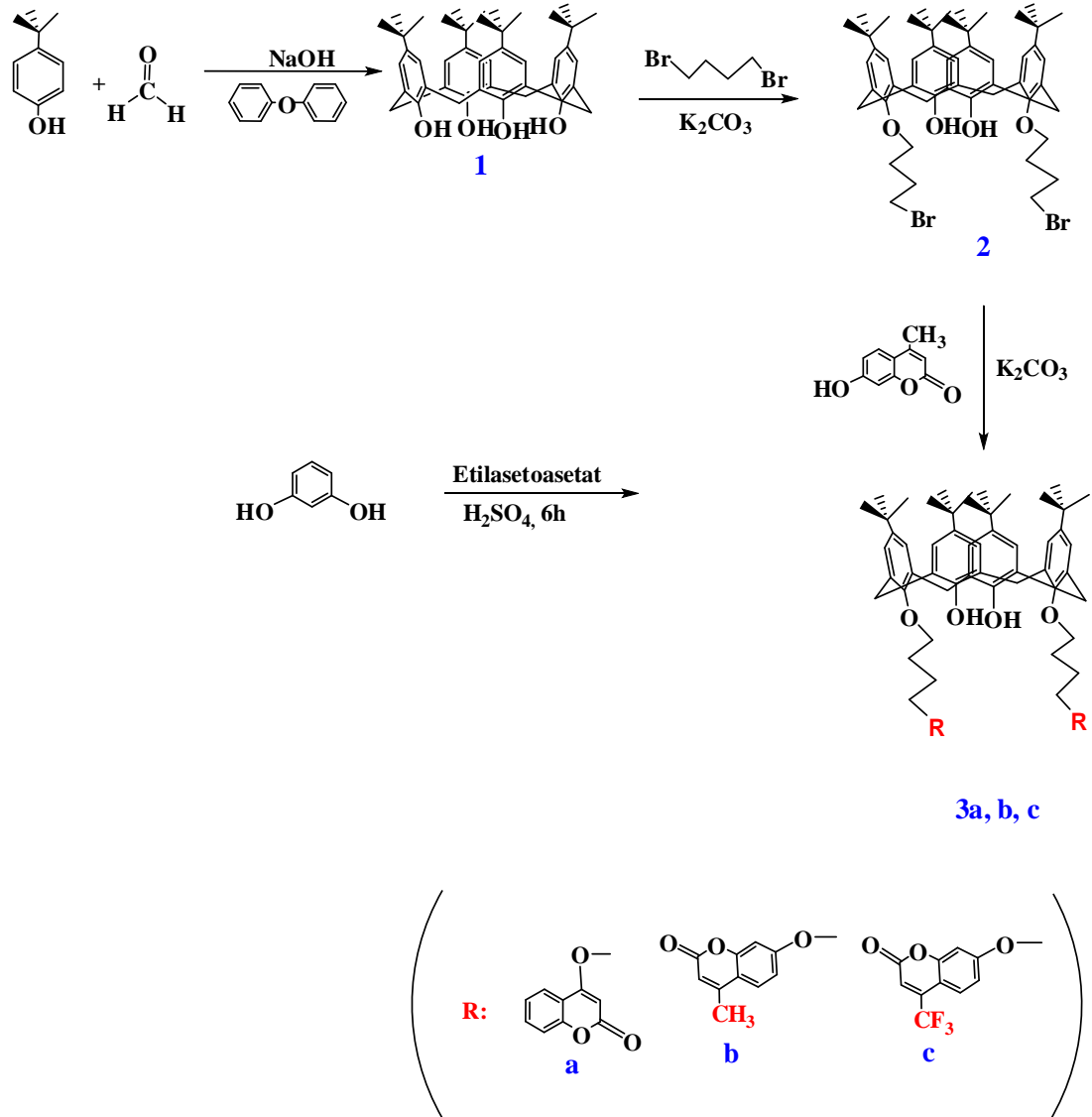
Sentezlenen bileşiklerin UV-vis ölçümleri, erime noktaları, florimetrik ve FT-IR analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan cihazlarda yapıldı. NMR spektrumları Selçuk ve Fatih Üniversitelerinin laboratuvarlarında alındı.

3.3 Kullanılan Kimyasallar ve Stok Çözeltiler

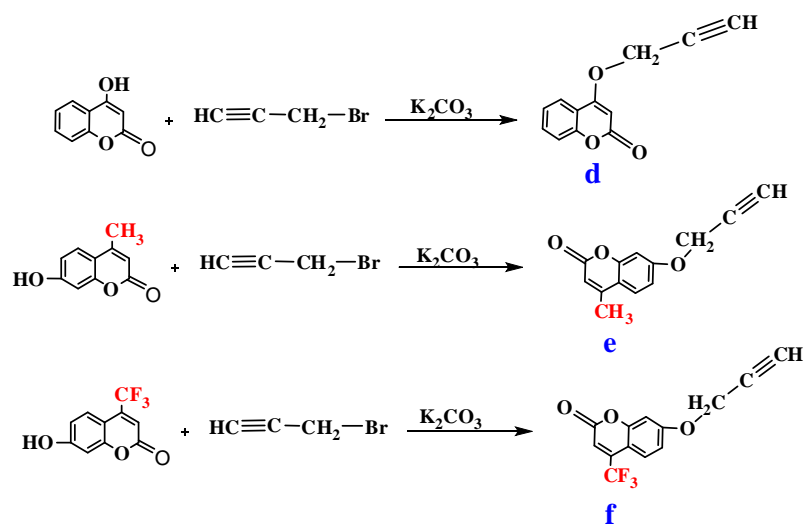
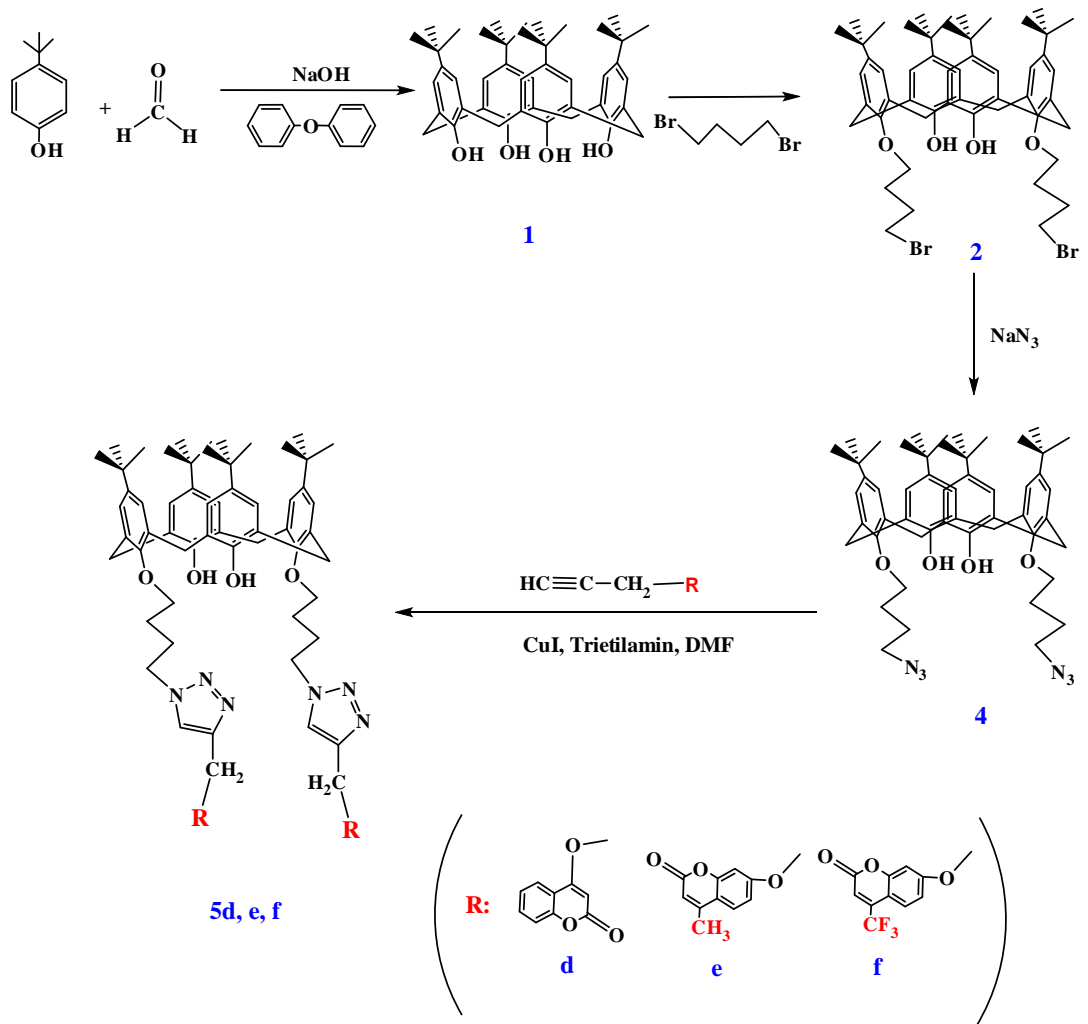
Sentezlerde kullanılan *p-ter*-bütilfenol, %37'lik formaldehit çözeltisi, NaOH, 1,4-dibrombütan, rezorsinol, etil asetoasetat, 4-hidroksikumarin, 7-hidroksi-4-(triflorometil)kumarin, NaN₃, propargilbromür, CuI, trietilamin, K₂CO₃, MgSO₄, %5' lik HCl, %97' lik H₂SO₄, toluen, etanol, metanol, diklormetan, etil asetat, kloroform, hekzan ve metal perkloratlar Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Kimyasallar deneyin şartlarına göre saflaştırılarak veya doğrudan kullanılmıştır.

3.4 Sentez Çalışmaları

Yüksek lisans tezimizde öncelikli olarak kumarin esaslı kaliks[4]aren türevlerinin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlerle ilgili akış şemaları şekil 3.1 ve 3.2’ de verilmiştir. Bileşiklerden bazıları literatürdeki yöntemlere göre hazırlanmış, diğerleri ise yeni yöntemler geliştirilerek sentezlenmiştir. Literatür yöntemiyle elde edilen her bir bileşik erime noktası ve IR analizleriyle, yeni sentezlenen bileşikler ise IR ve ¹H-NMR analizleriyle yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.1: Sentez şeması- 1



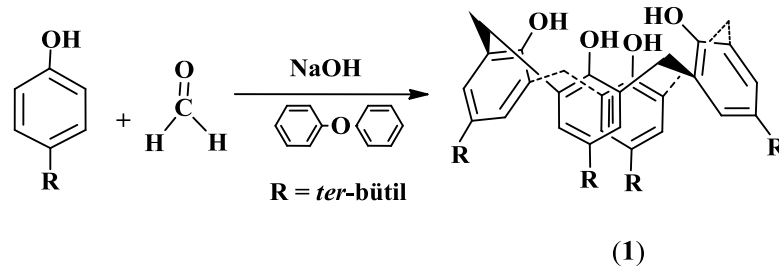
Şekil 3.2: Sentez şeması- 2

3.4.1 *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin Sentezi (1)

3 L'lik üç boyunlu bir balona 100 g (0,67 mol) *p-ter*-bütifenol, 62 mL (0,83 mol) % 37'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edildi. 110–120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı önce viskoz haldeyken sonra berraklaştı. Daha sonra soğutulup 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 dakika karıştırılıp süzülde. Süzölen madde sırasıyla etil asetat, asetik asit, su ve aseton ile yıkandı. Beyaz toz halinde elde edilen *p-ter*-bütikaliks[4]aren toluenden kristallendirildi. **Verim:** 66 g (%61); **en:** 340 °C (lit. 344-346 °C). (Gutsche, 1990a).

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

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.20 (s, 36H, **Bu**), 3.52 (d, $J = 13.67$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.32 (d, $J = 13.43$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 7.15 (s, 8H, ArH), 10.36 (s, 4H, ArOH).



Şekil 3.3: *p-ter*- Bütikaliks[4]aren sentezi

3.4.2 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütül-25,27-bis-(4-bromobütoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (2)

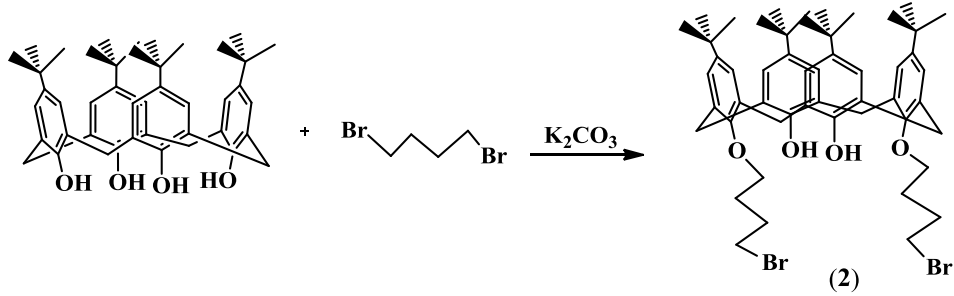
250 mL 'lik bir balona 1g (1,54 mmol) **1** bileşiği, 1,82 mL (15,43 mmol) 1,4-dibrombütan, 0,47 g (3,39 mmol) K₂CO₃ ve 100 mL kuru asetonitril ilave edilir. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 48 saat kaynatılır. Sonra karışımın tüm çözücüsü vakum altında buharlaştırılır ve geriye yağimsı madde kalır. Yağimsı madde kloroform ile çözölür önce 2 defa %5 lik HCl çözeltilisi ile daha sonrada 2 defa destile su ile ekstrakte edilir. Organik faz ayrılır ve MgSO₄ üzerinden kurutulur.

Sonra süzülür ve çözücüsü buharlaştırılır. $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ' den kristallendirilir.

Verim: 0,56 g (%39); **en:** 204-206°C (lit. 187 °C), $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{O}_4$.

IR ν_{max} cm^{-1} : 3400 (OH gerilmesi), 2953 (CH gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,6 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 0.9 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 1.75 (m, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$) 2.0 (m, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 3.00 (d, 4H, ArCH_2Ar), 3.25 (t, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-}$) 3.75 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 3.80 (d, 4H, ArCH_2Ar), 6.50 (s, 4H, ArH), 6.75 (s, 4H, ArH), 7.10 (s, 2H, ArOH).

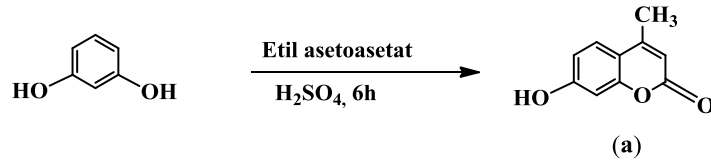


Şekil 3.4: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(bütoksibromür)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

3.4.3 7-hidroksi-4-metilkumarin Sentezi (b)

250 mL 'lik bir behere 5 mL derişik sülfürik asit alınıp 5- 10 °C' ye kadar buz banyosunda soğutulur. 100 mL'lik başka bir beher içerisine 1g (9,08 mmol) rezorsinol ve 2,1 mL (16,54 mmol) etil asetoasetat alınır ve karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanır. Bu homojen karışım damla damla soğuk sülfürik asit içerisine eklenir. Tamamı eklendikten sonra 6 saat karıştırılır. Daha sonra karışım soğuk su içerisine dökülür ve beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Elde edilen 7-hidroksi-4-metilkumarin MeOH içerisinde kristallendirilir. **Verim:** 1,49 g (%93); **en:** 189-191°C (lit. 192 °C), $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$.

IR ν_{max} cm^{-1} : 3267 (OH gerilmesi), 1702 (C=O gerilmesi).



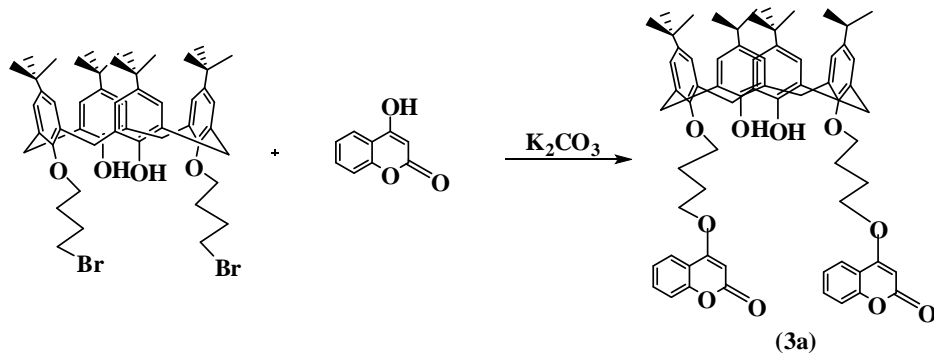
Şekil 3.5: 7-hidroksi-4-metilkumarin sentezi

3.4.4 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-[4-(4-oksokumarin)bütoksi] 26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3a)

100 mL 'lik bir balona 0,5 g (0,54 mmol) **2**, 0,17 gr (1,08 mmol) 4-hidroksikumarin, 0,3g (2,17 mmol) K_2CO_3 ve 60 mL kuru asetonitril ilave edilir. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Sonra karışımın tüm çözücüsü vakum altında buharlaştırılır ve geriye yağimsı madde kalır. Geriye kalan yağimsı madde kloroform ile çözülür ve 2 defa destile su ile ekstrakte edilir. Organik faz ayrılır ve MgSO_4 üzerinden kurutulur. Sonra süzülür ve çözücüsü buharlaştırılır. $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ' den kristallendirilir. **Verim:** 0,38 g (%63); **en:** 165-170°C, $\text{C}_{69}\text{H}_{79}\text{O}_{10}$.

IR ν_{max} cm^{-1} : 3364 (OH gerilmesi), 1723 (C=O gerilmesi)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,96 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 1,29 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 2,15 (m, 4H, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2,31 (m, 4H, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3,32 (d, 4H, Ar- CH_2 -Ar) 4,08 (t, 4H, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4,24 (d, 4H, Ar CH_2 Ar), 4,34 (t, 4H, O- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 5,76 (s, 2H, $-\text{CH}$), 6,81 (s, 4H, ArH-calix), 7,06 (s, 4H, ArH-calix), 7,32 (d, 2H, ArH), 7,47 (s, 2H, ArOH), 7,54 (t, 4H, ArH). 7,92 (d, 2H, ArH).



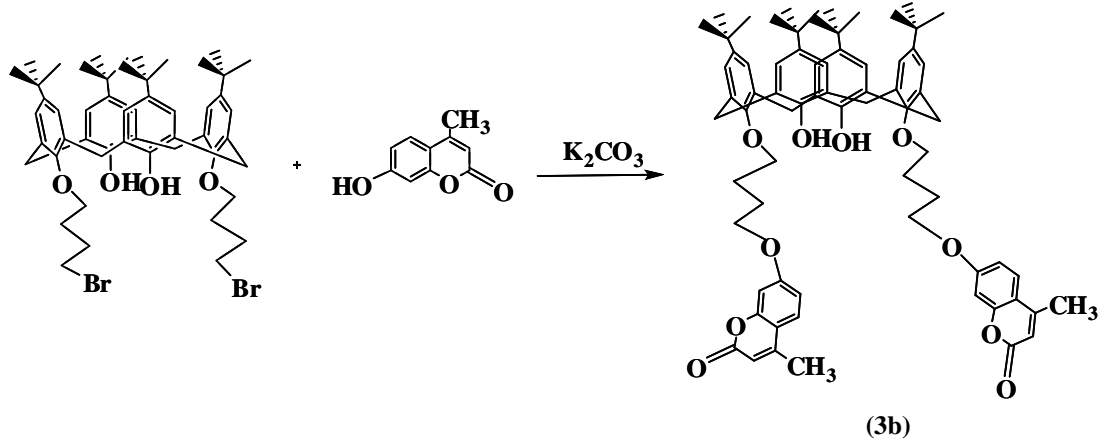
Şekil 3.6: 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-[4-(4-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

3.4.5 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-[4-(4-metil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3b)

3b bileşiği için 0,5 g (0,54 mmol) **2** bileşiği ve 0,19 g (1,08 mmol) 7-hidroksi-4-metilkumarin bileşiği ile, **3a**'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,35 g (%56); **en:** 218-220°C, C₇₃H₈₇O₁₀.

IR ν_{\max} cm⁻¹ : 3341 (OH gerilmesi), 2955 (CH gerilmesi) 1714 (C=O gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1,0 (s, 18H, -CH₃), 1.30 (s, 18H, -CH₃), 2.18 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-Br) 2.30 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.35 (s, 6H, -CH₃) 3.35 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4.05 (m, 8H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 4.30 (d, 4H, ArCH₂Ar), 6.05 (s, 2H, CH), 6.65 (s, 2H, ArH), 6.85 (s, 4H, ArH-calix), 6.85 (d, 2H, ArH), 7.05 (s, 4H, ArH-calix), 7.40, (d, 2H, ArH), 7.65 (s, 2H, ArOH).



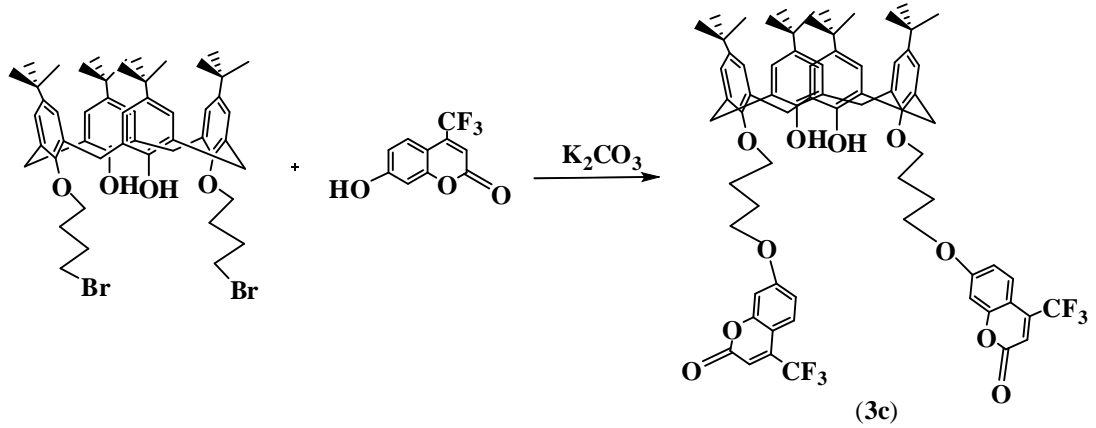
Şekil 3.7: 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-[4-(4-metil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi

3.4.6 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-[4-(4-triflorometil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3c)

3c bileşiği için 0,1 g (0,11 mmol) **2** bileşiği ve 0,05 g (0,22 mmol) 7-hidroksi-4-(triflorometil)kumarin bileşiği ile, **3a**'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,072 g (%53); **en:** 182-184°C, C₇₃H₈₁F₆O₁₀.

IR ν_{\max} cm⁻¹: 3351 (OH gerilmesi), 2953 (CH gerilmesi), 1749 (C=O gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,99 (s, 18H, -CH₃), 1,29 (s, 18H, -CH₃), 2,18 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br), 2,30 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 3,34 (d, 4H, Ar-CH₂-Ar) 4,06 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 4,17 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br), 4,27 (d, 4H, ArCH₂Ar), 6,56 (s, 2H, -CH), 6,82 (s, 4H, ArH-calix), 6,82 (s, 2H, ArH), 6,88 (d, 2H, ArH), 7,06 (s, 4H, ArH-calix), 7,52 (d, 2H, ArH). 7,54 (s, 2H, ArOH).

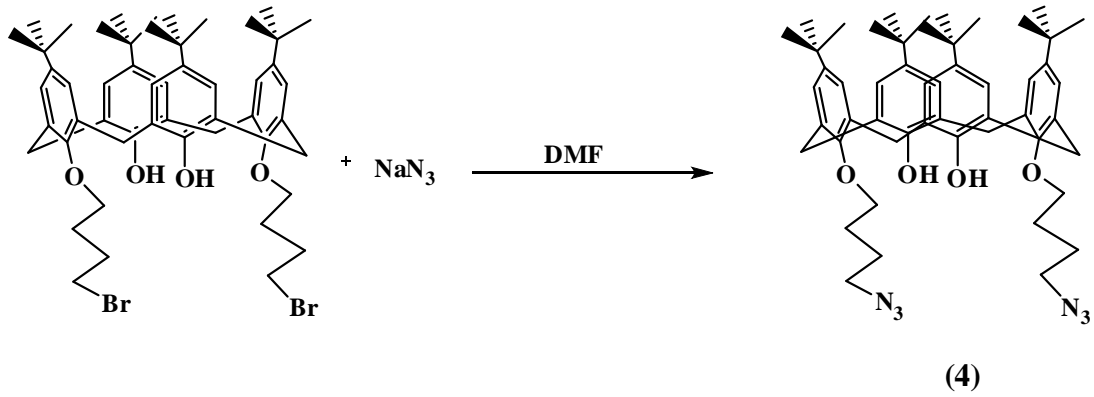


Şekil 3.8: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-[4-(4-triflorometil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (3c)

3.4.7 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütil)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (4)

50 mL 'lik bir balona 1 g (1,08 mmol) **2** bileşiği, 0,21 g (3,26 mmol) NaN_3 ve 25 mL DMF ilave edilir. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Sonra karışımında ki fazla DMF' nin bir miktarı vakum altında buharlaştırılır. Geriye kalan karışım 50 mL distile su içerisine dökülür ve maddenin beyaz katı şeklinde çökmesi sağlanır. **Verim:** 0,62 g (%67); **en:** 177-180°C, $\text{C}_{53}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_4$.

IR_{vmax} cm^{-1} : 3391 (OH gerilmesi), 2952 (CH gerilmesi), 2093 (N_3 gerilmesi).



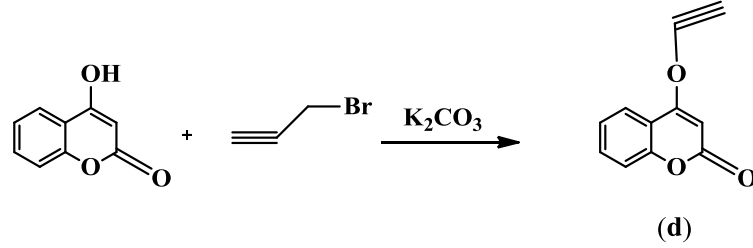
Şekil 3.9: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütil)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

3.4.8 Kumarin-4-propargil eter Sentezi (d)

100 mL 'lik bir balona 1 g (6,16 mmol) 4-hidroksikumarin, 0,69 mL (7,74 mmol) propargilbromür, 1,07 g (7,72 mmol) K_2CO_3 ve 60 mL kuru asetonitril ilave edilir. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Sonra karışımın tüm çözücüsü vakum altında buharlaştırılır ve geriye pembe katı madde kalır ve kloroform ile çözülür 2 defa su ile ekstrakte edilir. Organik faz MgSO_4 üzerinden

kurutulur ve çözücüsü buharlaştırılır. $\text{CHCl}_3/\text{MEOH}$ ' den kristallendirilir. **Verim:** 0,89 g (%77); **en:** 156-158°C, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$.

IR_{vmax} cm^{-1} : 3237 (OH gerilmesi), 2116 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$ gerilmesi), 1713 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi).

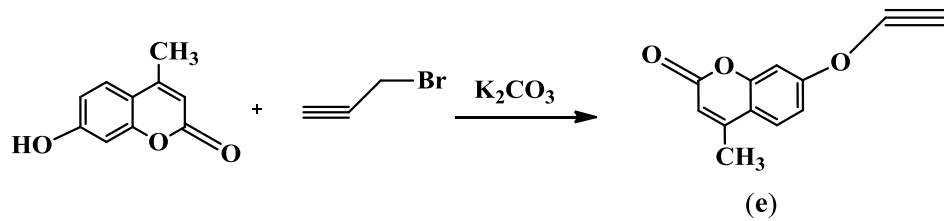


Şekil 3.10: Kumarin-4-propargil eter sentezi

3.4.9 4-metil kumarin-7-propargil eter Sentezi (e)

e bileşiği için 1 g (5,67 mmol) 7-hidroksi-4-metilkumarin bileşiği, 0,63 mL (7,12 mmol) propargilbromür, 0,98 g (7,10 mmol) K_2CO_3 bileşiği ve 60 mL kuru asetonitril kullanılarak, **d**'nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,86 g (%73); **en:** 139-141°C, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$.

IR_{vmax} cm^{-1} : 3303 (OH gerilmesi), 2162 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$ gerilmesi), 1715 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi).

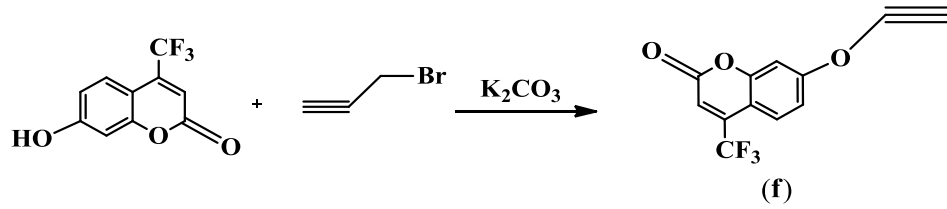


Şekil 3.11: 4-metilkumarin-7-propargil eter sentezi

3.4.10 4-(triflorometil) kumarin-7-propargil eter Sentezi (f)

f bileşiği için 0,5 g (2,17 mmol) 7-hidroksi-4-metilkumarin bileşiği, 0,24 mL (2,72 mmol) propargilbromür, 0,37 g (2,72 mmol) K₂CO₃ bileşiği ve 60 mL kuru asetonitril ile, d'nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,42 g (%76); **en:** 105-107°C, C₁₂H₅F₃O₃.

IR_{v_{max}}cm⁻¹: 3246 (OH gerilmesi), 2116 (-C≡CH gerilmesi) 1738 (C=O gerilmesi).



Şekil 3.12: 4-(triflorometil)kumarin-7- propargil eter sentezi

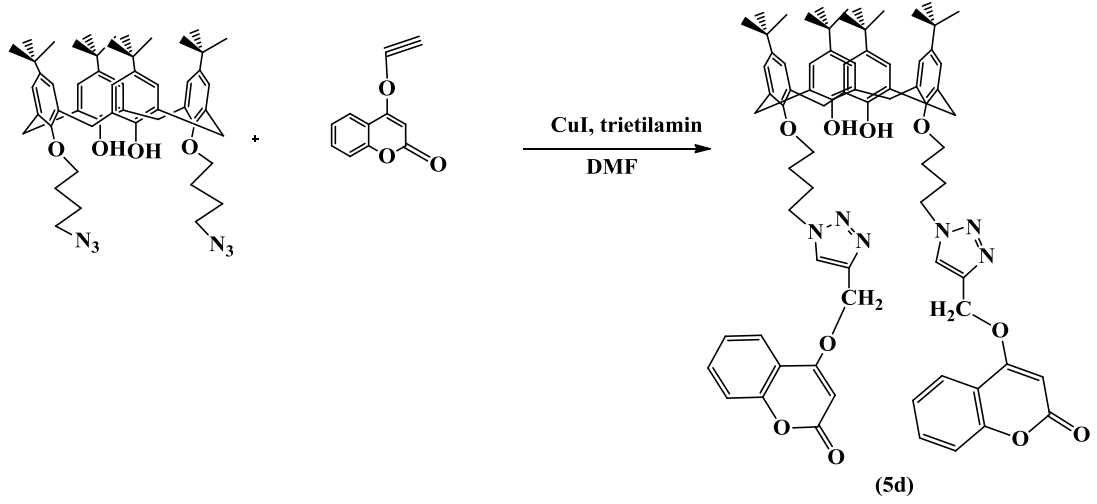
3.4.11 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5d)

50 mL 'lik bir balona 0,11 g (0,13 mmol) 4 bileşiği, 0,05 g (0,27 mmol) a bileşiği, 0,014 g (0,074 mmol) CuI, 0,11 mL (0,80 mmol) trietilamin ve 25 mL toluen ilave edilir. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 48 saat kaynatılır. Daha sonra karışımın tüm çözücüsü vakum altında buharlaştırılır, geriye kirli beyaz madde kalır ve kloroform ile çözümlenerek 2 defa destile su ile ekstrakte edilir. Organik faz ayrılır ve MgSO₄ üzerinden kurutularak çözücüsü buharlaştırılır. **Verim:** 0,13 g (%81); **en:** 161-163°C, C₇₉H₉₈N₆O₁₀.

IR_{v_{max}}cm⁻¹: 3387 (OH gerilmesi), 2953 (CH gerilmesi), 1716 (C=O gerilmesi), 1622 ve 1484 (triazol halkası).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,90 (s, 18H, -CH₃), 1,30 (s, 18H, -CH₃), 1,79 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2,27 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 3,29 (d, 4H, ArCH₂Ar), 3,90 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 4,13 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4,65 (t,

4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 5,32 (s, 4H, -CH₂-O-), 5,88 (s, 2H, -CH-) 6,71 (s, 4H, ArH-calix), 6,99 (s, 2H, ArH), 7,07 (s,4H, ArH-calix), 7,18, (t, 2H, ArH), 7,29 (d, 2H, ArH), 7,29 (s, 2H, triazol), 7,52 (t, 2H, ArH), 7,74 (d, 2H, ArH), 8,10 (s, 2H, ArOH).



Şekil 3.13: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

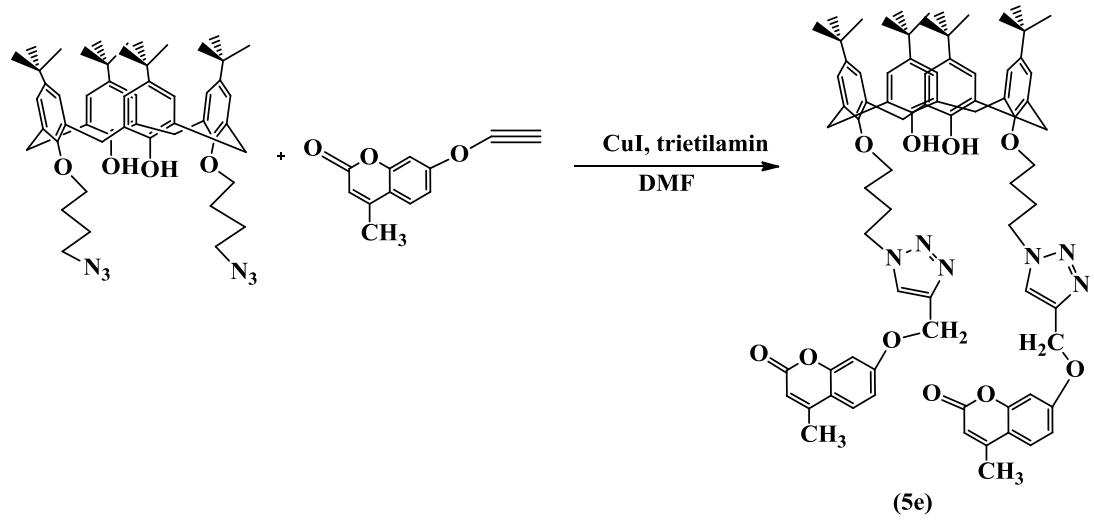
3.4.12 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-yl metoksi-4-metil kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5e)

5e bileşiği için 0,10 g (0,12 mmol) **4** bileşiği, 0,05 g (0,25 mmol) **b** bileşiği, 0,013 g (0,068 mmol) CuI, 0,10 mL (0,75 mmol) trietilamin ve 25 mL toluen ile, **5d**' nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,12 g (%80); **en:** 194-196°C, C₈₁H₁₀₂N₆O₁₀.

IR_{v_{max}}cm⁻¹: 3383 (OH gerilmesi), 2953 (CH gerilmesi), 1722 (C=O gerilmesi),1612 ve 1484 (triazol halkası).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,90 (s, 18H, -CH₃), 1,30 (s, 18H, -CH₃), 1,80 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2,24 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2,37 (s, 6H, -CH₃) 3,32 (d, 4H, ArCH₂Ar), 3,91 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 4,17 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4,62 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 5,26 (s, 4H, -CH₂-O-), 6,11 (s, 2H,

ArH), 6,73 (s, 4H, ArH-calix), 6,87 (s,2H, ArH), 6,91, (d, 2H, ArH), 7,03 (s, 2H, triazol), 7,09 (s, 4H, ArH-calix), 7,45 (d, 2H, ArH), 8,05 (s, 2H, ArOH).



Şekil 3.14: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-metil kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

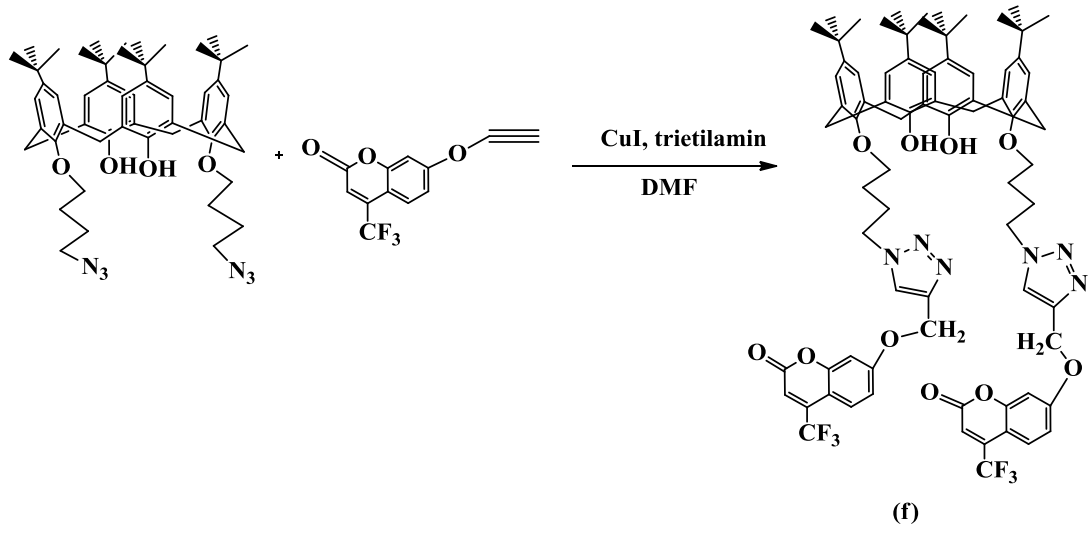
3.4.13 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-(triflorometil)kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (5f)

5f bileşiği için 0,066 g (0,078 mmol) **4** bileşiği, 0,04 g (0,16 mmol) **c** bileşiği, 0,008 g (0,043 mmol) CuI, 0,06 mL (0,47 mmol) trietilamin ve 25 mL toluen ile, **5d'** nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,089 g (%82);**en:** 199-201°C, C₈₁H₉₆F₆N₆O₁₀.

IR_{vmax} cm⁻¹ : 3397 (OH gerilmesi), 2954 (CH gerilmesi), 1741 (C=O gerilmesi), 1611 ve 1484 (triazol halkası).

¹H-NMR (CDCl₃): δ0,90 (s, 18H, -CH₃), 1,30 (s, 18H, -CH₃), 1,80 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2,17 (s, 2H, -CH₃), 2,25 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 3,31 (d, 4H, ArCH₂Ar), 3,91 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 4,15 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4,61 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 5,28 (s, 4H, -CH₂-O-), 6,61 (s, 2H, ArH), 6,73 (s,

4H, ArH-calix), 6,73 (s, 4H, ArH) 6,98, (d, 2H, ArH), 7,00 (s, 2H, triazol), 7,09 (s, 4H, ArH-calix), 7,60 (d, 2H, ArH), 8,05 (s, 2H, ArOH).

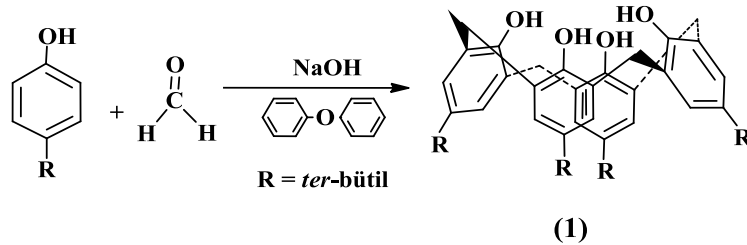


Şekil 3.15: 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-(triflorometil)kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren sentezi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

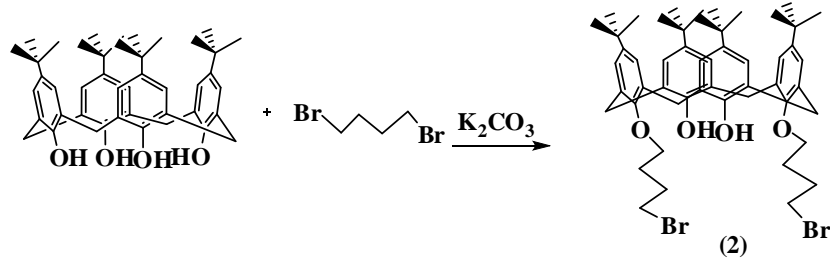
4.1 Sentezler ve Yapı Aydınlatma

Farklı kaliksaren türevlerini elde etmek için ilk önce çıkış maddemiz olan *p-ter*-bütıl kaliks[4]aren literatüre göre sentezlendi (Gutsche ve Iqbal 1990a, 1986a). Saflaştırma işlemlerinden sonra *p-ter*-bütılkaliks[4]aren' in erime noktası 344-348 olarak tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Ayrıca, *p-ter*-bütılkaliks[4]aren'in ¹H-NMR spektrumları Ekler bölümünde Şekil A.1'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında 3,52-4,32 ppm' deki bir çift dublet kaliksarenlerin köprü -CH₂-'lerine ait piklerdir. Bu protonlar literatürde AB protonları olarak tanımlanmakta ve bu pikler kaliksarenlerin *koni* konformasyonunda olduğunu göstermektedir. 10,36 ppm 'deki singlet pik ise -OH protonlarına aittir. 1,20 ppm 'deki singlet pik *p-ter*-bütıl kaliks[4]arendeki tersiyer bütıl protonlarına aittir.

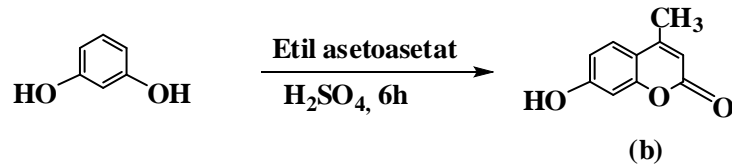


Literatürdeki yönteme göre *p-ter*-bütılkaliks[4]aren bileşiği kuru asetonitril ve K₂CO₃ ortamında 1,4- dibrombütan ile fenolik hidroksil gruplarından reaksiyona girerek *p-ter*-bütılkaliks[4]arenin bis-(4-bromobütoksi) türevi (2) sentezlendi. Bileşiğin yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 2953 cm⁻¹'deki alifatik CH gerilmesine ait titreşim bandının şiddetinin artması ve 3400 cm⁻¹' deki OH gerilmesinin şiddetinin azalması bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu ise Şekil A.3'de verilmiştir. Spektrumda, alkil zincirine ait 1,75 ve 2 ppm' de gözlenen multipler pikler ortadaki metilen (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Br) protonlarına, 3,25 ve 3,75 ppm' de gözlenen triplet piklerde (-OCH₂-), (-CH₂-Br) kenardaki metilen protonlarına ait

yarılmaları ve pik alanları arasındaki oranlar da yapıda iki tane alkil zinciri grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

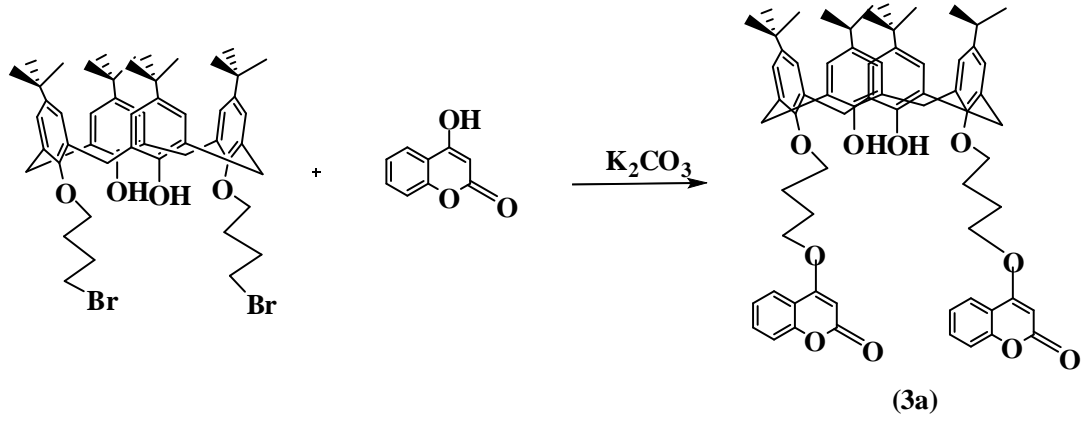


Ara basamakta 4-metil-7-hidroksikumarin bileşiği (**b**) literatürdeki Pechmann kondenzasyon reaksiyonu sentez yöntemi uygulanarak yüksek verimle sentezlendi. Saflaştırma işlemlerinden sonra 7-hidroksi-4-metil kumarin' in erime noktası 190-192 olarak tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Ayrıca sentezlenen 7-hidroksi-4-metil kumarinin yapısı IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil A.2).IR spektrumunda 1702 cm^{-1} 'deki karbonile ve 3267 cm^{-1} 'deki hidroksile ait titreşim bandı reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

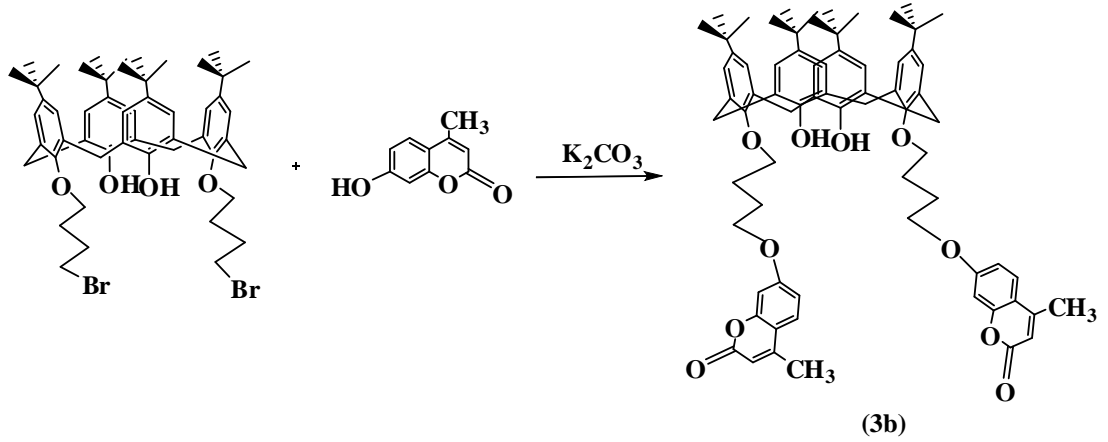


Çalışmanın birinci basamağında, sentezlenen 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-(bütoksibromür)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**2**) bileşiği K_2CO_3 ve kuru asetonitril ortamında farklı kumarin türevleri ile reaksiyona sokularak bir seri yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları saflaştırma işlemlerinden sonra IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edildi.

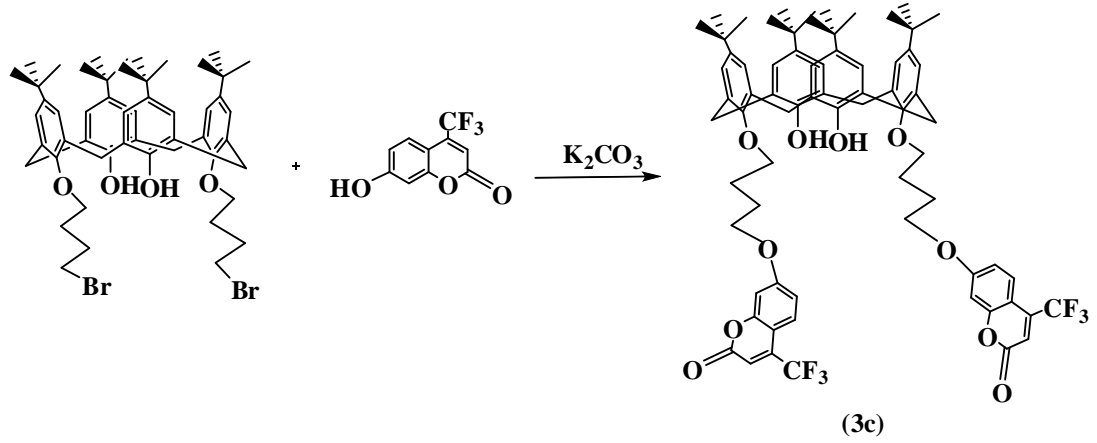
İlk olarak 4-hidroksikumarin kullanılarak **3a** bileşiği sentezlendi. IR spektrumunda 1723 cm^{-1} 'deki kumarin karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. **3a** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Şekil A.4' de verilmiştir. Spektrumda, 4-hidroksikumarin' e ait 5,76 ppm'de (-CH) protonlarının singlet piki, 7,32 ppm ve 7,92 ppm' deki (ArH) protonlarının dublet piki, 7,54 ppm' de (ArH) protonlarının triplet pikinin varlığı ve pik alanları arasındaki oranları yapıda iki tane kumarin grubunun bağlandığını kanıtlamaktadır.



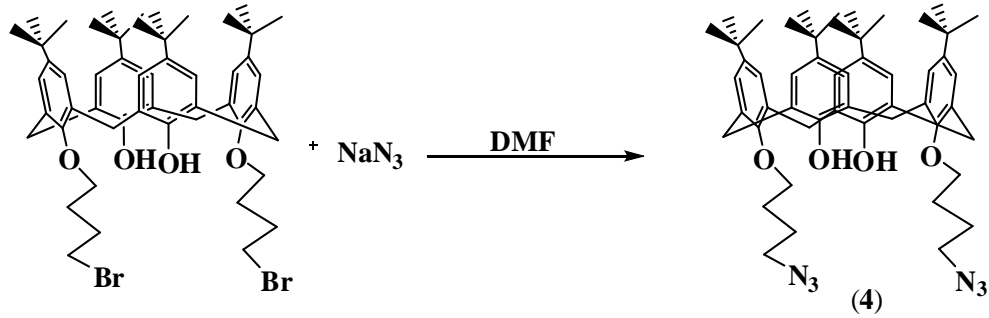
Daha sonra 7-hidroksi-4-metilkumarin kullanılarak **3b** bileşiği sentezlendi. IR spektrumunda 1714 cm^{-1} 'deki kumarin karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. **3a** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Şekil A.5' de verilmiştir. Spektrumda 7-hidroksi-4-metilkumarin' e ait metil $-\text{CH}_3$ protonlarının $2,35\text{ ppm}$ ' de singlet piki ve aynı şekilde kumarine ait $6,05\text{ ppm}$ 'de $(-\text{CH})$ protonlarının singlet piki, $6,65\text{ ppm}$ 'de (ArH) protonunun siglet piki, $6,85\text{ ppm}$ ve $7,40\text{ ppm}$ ' deki (ArH) protonlarının dublet piki ve pik alanları arasındaki oranları yapıda iki tane kumarin grubunun varlığını kanıtlamaktadır.



Bu serinin son bileşiği olarak **3c** 7-hidroksi-4-(triflorometil)kumarin kullanılarak sentezlendi. IR pektrumunda 1749 cm^{-1} ' deki kumarin karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. **3b** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Şekil A.6'de verilmiştir. Spektrumda, kumarine ait $6,56\text{ ppm}$ 'deki $(-\text{CH})$ protonlarının singlet piki, $6,82\text{ ppm}$ 'deki (ArH) protonunun singlet piki ve $6,88\text{ ppm}$ ve $7,52\text{ ppm}$ ' deki (ArH) protonlarına ait dublet yarılımlar ve pik alanları arasındaki oranlar yapıda iki tane kumarin grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

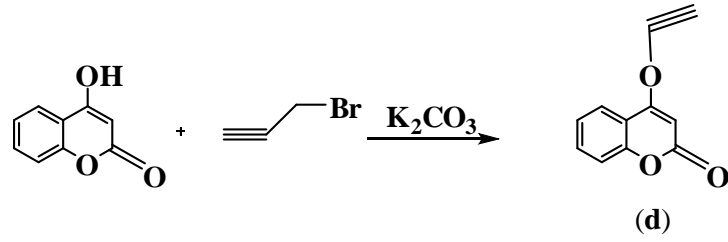


Çalışmanın ikinci basamağında ise “click” sentez yöntemi kullanılarak bir seri yeni kaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Bunun için “click” reaksiyonlarının gereği olan azid türevli kalix[4]aren (4) bileşiği, daha önceden sentezlenen 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-(bütoksibromür)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (2) bileşiği kullanılarak NaN_3 ve DMF ortamında elde edildi. Sentezlenen bu 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-(4-azido-bütoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (4) bileşiğinin yapısı IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil A.7). IR spektrumunda 2093 cm^{-1} ’deki azide ait titreşim bandı reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

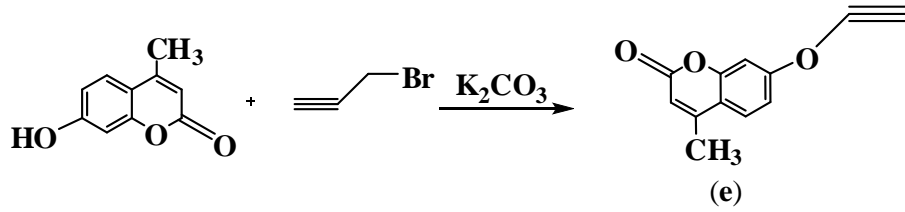


Yine “click” reaksiyonlarının diğer bir gereği olan uç alkinleri elde etmek için kumarin türevlerinin, propargil bromür ile K_2CO_3 ve kuru asetonitril ortamında reaksiyonları gerçekleştirildi.

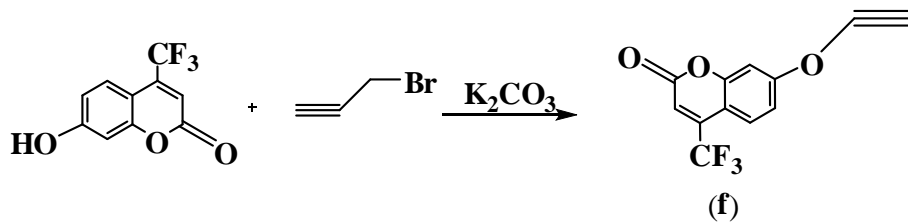
Bu ara basamak reaksiyonlarında öncelikli olarak 4-hidroksikumarin kullanılarak kumarin-4-propargil eter (d) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğinin yapısı IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil A.8). IR spektrumunda 2116 cm^{-1} ’de ki ($-\text{C}\equiv\text{CH}$)’e ait ve 1713 cm^{-1} ’de ki kumarin karboniline ait titreşim bandı reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



İkinci olarak 7-hidroksi-4-metil kumarin bileşiği kullanılarak 4-metil kumarin-7-propargil eter bileşiği (e) sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğinin yapısı IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil A.9). IR spektrumunda 2162 cm^{-1} ' de ki ($-\text{C}\equiv\text{CH}$)' e ait ve 1715 cm^{-1} 'de ki kumarin karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.



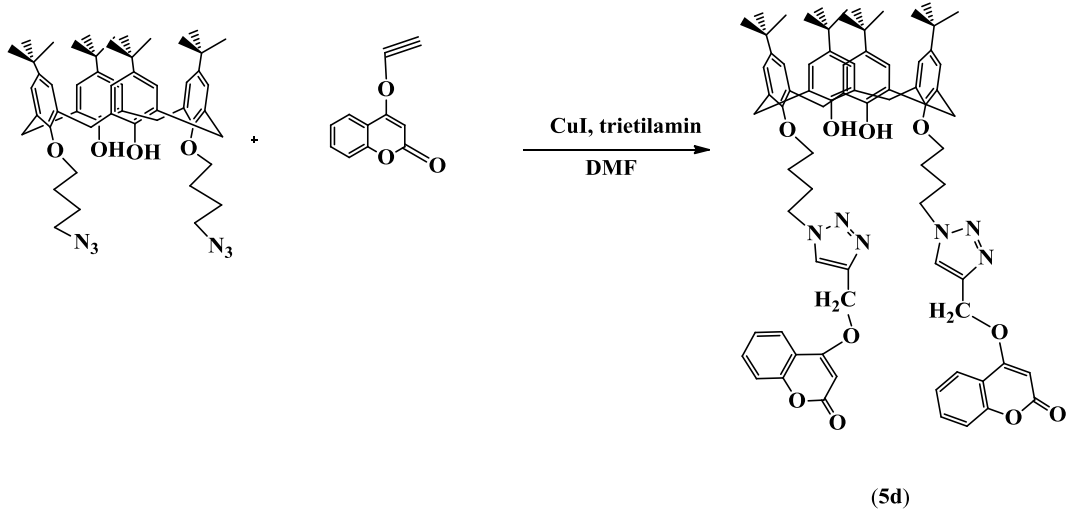
Son olarak 7-hidroksi-4-(triflorometil) kumarin kullanılarak 4-(triflorometil) kumarin-7-propargil eter (f) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğinin yapısı IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Şekil A.10). IR spektrumunda 2116 cm^{-1} ' de ki ($-\text{C}\equiv\text{CH}$)' e ait ve 1738 cm^{-1} 'de ki kumarin karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.



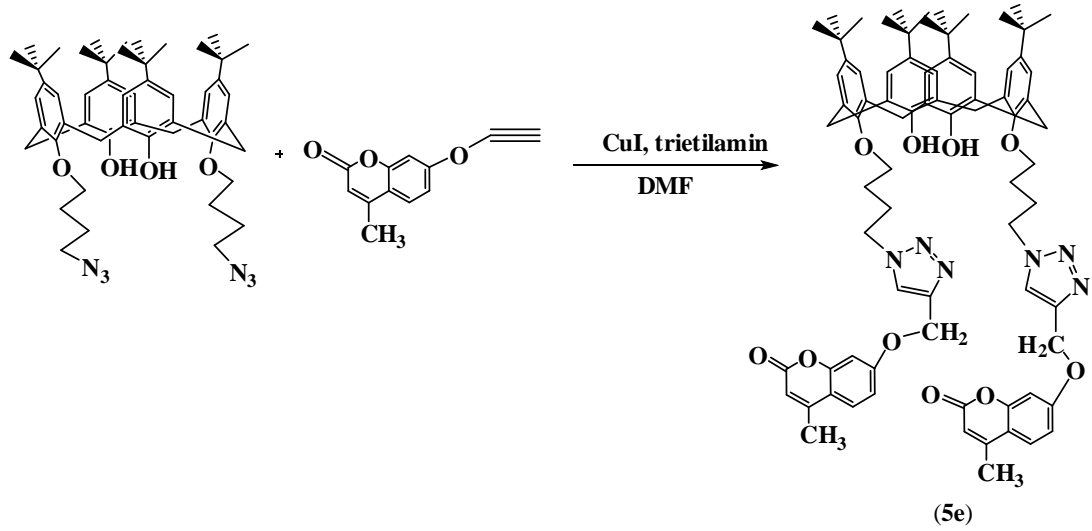
Sentezlenen 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-bis-(4-azido-bütoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (4) bileşiğinin “click” reaksiyonu yöntemine göre üzerinde uç aclin grubu taşıyan farklı kumarin türevleri ile CuI, trietilamin ve toluen ortamında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda üzerinde 1,2,3-triazol halkası içeren 3 yeni kaliks[4]aren türevi sentezlendi.

5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (4) bileşiğinin kumarin-4-propargil eter (d) bileşiği ile

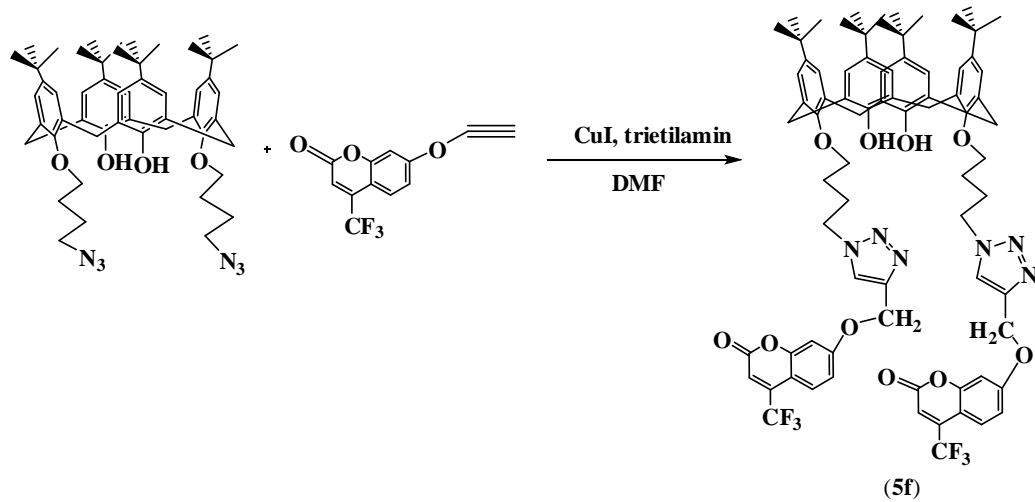
reaksiyonundan **5d** bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğin yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 1716 cm⁻¹'deki kumarin karboniline ait titreşim bandı, 1622 ve 1484 cm⁻¹' de ki triazol halkasına ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. **5d** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ise Şekil A.11'de verilmiştir. Spektrumda, 5,32 ppm'de click' e ait (-CH₂-O-) protonlarının singlet piki ve 7,29 ppm'de triazol halkasına ait protonun singlet piki ve pik alanları arasındaki oranlar yapıda "click" reaksiyonu yöntemi ile bağlanmış iki tane kumarin grubunun varlığını kanıtlamaktadır.



5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütül-25,27-bis-(4-azido-bütoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**4**) bileşiğinin 4-metil kumarin-7-propargil eter (**e**) bileşiği ile reaksiyonundan **5e** bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğin yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 1722 cm⁻¹'deki kumarin karboniline ait titreşim bandı, 1612 ve 1484 cm⁻¹' de ki triazol halkasına ait titreşim bantları reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. **5e** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ise Şekil A.12'de verilmiştir. Spektrumda, 5,26 ppm'de click' e ait (-CH₂-O-) protonlarının singlet piki ve 7,03 ppm'de triazol halkasına ait protonun singlet piki ve pik alanları arasındaki oranlar yapıda "click" reaksiyonu yöntemi ile bağlanmış iki tane kumarin grubunun varlığını kanıtlamaktadır.



5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**4**) bileşiğinin 4-(triflorometil) kumarin-7- propargil eter (**f**) bileşiği ile reaksiyonundan **5f** bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğin yapısı IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 1741 cm⁻¹'deki kumarin karboniline ait titreşim bandı, 1611 ve 1484 cm⁻¹' de ki triazol halkasına ait titreşim bantları reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. **5f** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu ise Şekil A.13'de verilmiştir. Spektrumda, 5,28 ppm'de click' e ait (-CH₂-O-) protonlarının singlet piki ve 7,00 ppm'de triazol halkasına ait protonun singlet piki ve pik alanları arasındaki oranlar yapıda "click" reaksiyonu yöntemi ile bağlanmış iki tane kumarin grubunun varlığını kanıtlamaktadır.



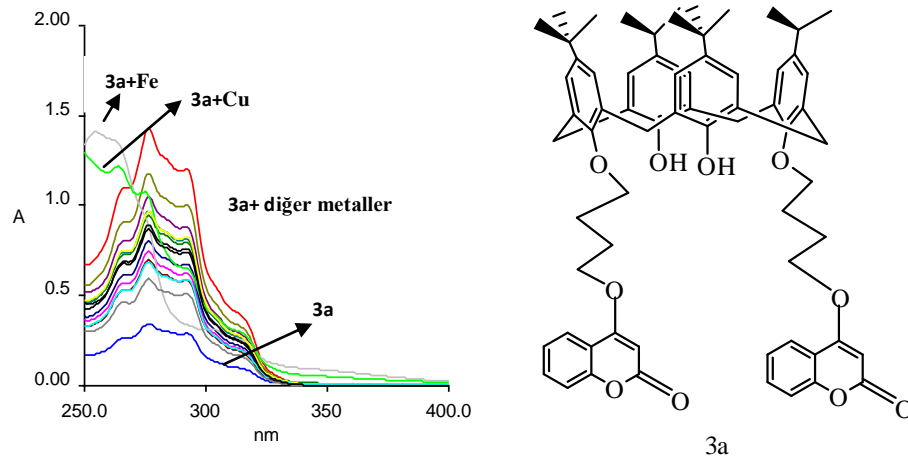
4.2 Spektroskopik Çalışmalar

Sentezlenen 6 yeni (**3a**, **3b**, **3c**, **5d**, **5e**, **5f**) bileşiğin iyon bağlama özelliklerini belirlemek amacıyla metallerin (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}) perklorat çözeltileri ile karıştırılarak UV-Vis spektrofotometre ve floresans spektrofotometre ile ölçümleri yapıldı.

4.2.1 Absorpsiyon Çalışmaları

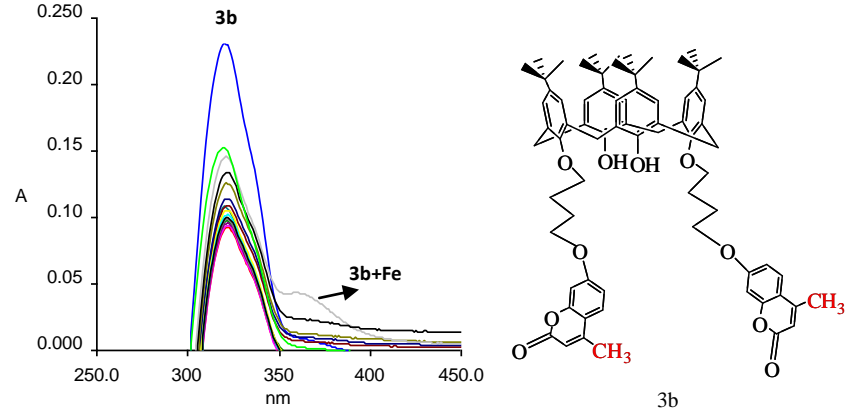
Absorpsiyon çalışmaları için 1.10^{-5} M ligand çözeltileri ve 1.10^{-4} M metallerin perklorat çözeltileri $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (v/v=9:1) karışımında hazırlandı. 2 mL 1.10^{-5} M ligand çözeltilisine 2 mL 1.10^{-4} M metal perklorat çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 3-4 dakika çalkalandı ve oluşan çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı.

Kumarin yapısında herhangi bir grup içermeyen **3a** bileşiğinin absorpsiyon spektrumu alındığında 270 nm' de absorpsiyon yaptığı gözlenmektedir (Şekil 7.1). Metal perklorat içeren çözeltilerinin UV-vis. spektrumunda ise Fe^{2+} ve Cu^{2+} metallerinin varlığında daha kısa dalga boyunda ki (262 nm) kayma dışında bir değişme gözlenmemiştir.



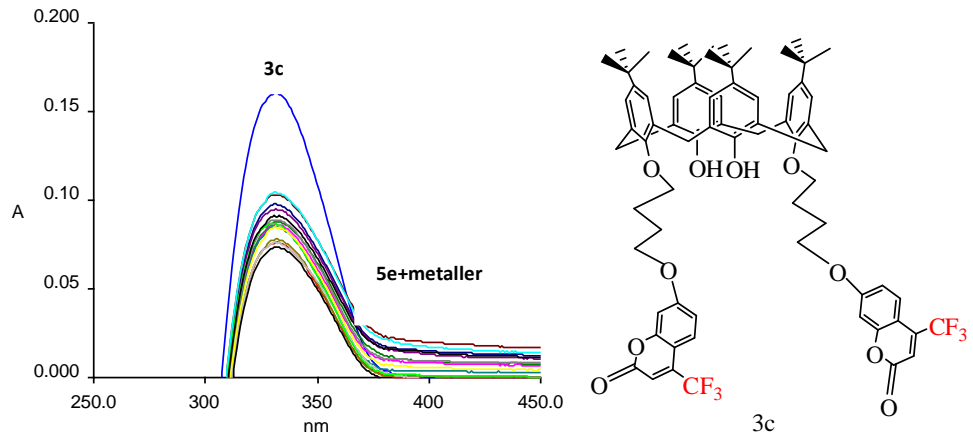
Şekil 4.1: **3a** bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. Spektrumu

Kumarin yapısında metil grubu içeren **3b** bileşiğinin ve metal perkloratlar ile hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları alındığında **3b** bileşiğinin 320 nm’ de absorpsiyon yaptığı gözlenmektedir (Şekil 7.2). Metal perklorat içeren çözeltilerin UV-vis. spektrumunda ise Fe²⁺ metalinin varlığında daha uzun dalga boyunda (362 nm) ki omuzlanması dışında bir değişme gözlenmemiştir.



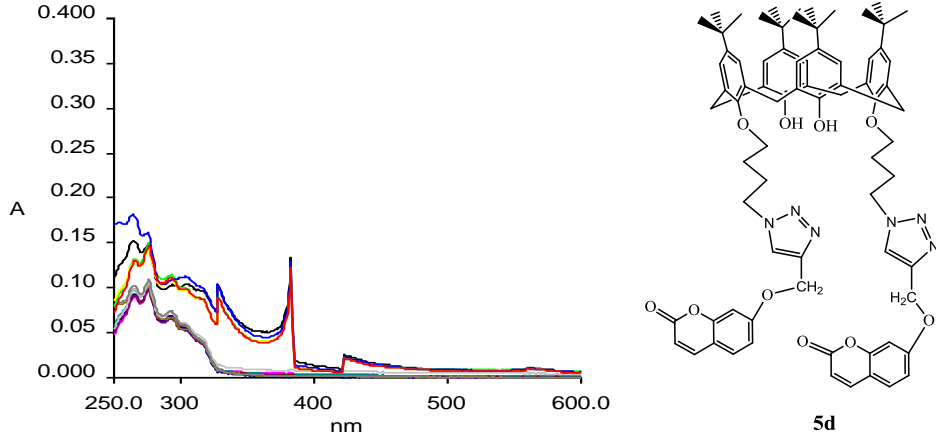
Şekil 4.2: **3b** bileşiğinin ($1 \cdot 10^{-5}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar ($1 \cdot 10^{-4}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. Spektrumu

Kumarin yapısında triflorometil grubu içeren **3c** bileşiğinin ve metal perkloratlar ile hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarında ise bir farklılık gözlenmeden hepsinin 320 nm’ de absorpsiyon yaptığı görülmüştür. (Şekil 7.3).



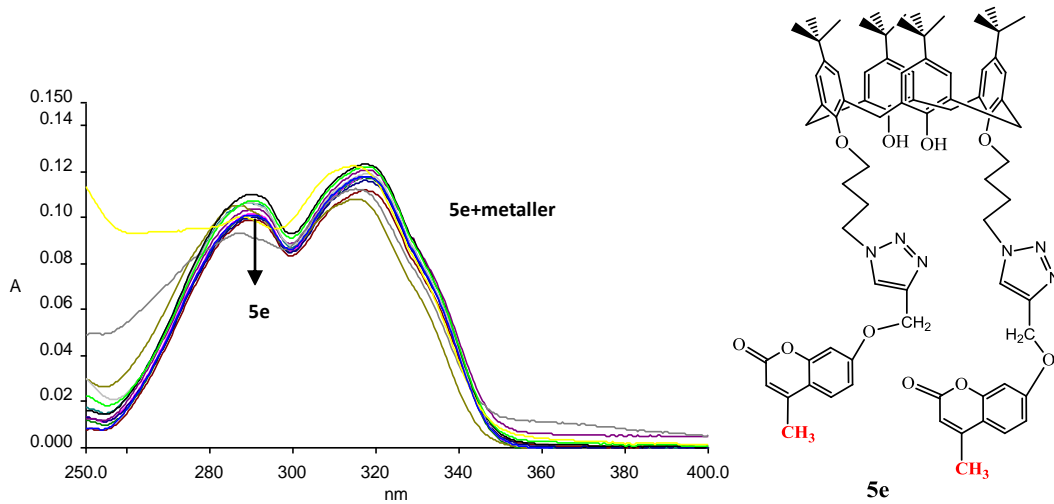
Şekil 4.3: **3c** bileşiğinin ($1 \cdot 10^{-5}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar ($1 \cdot 10^{-4}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. Spektrumu

Triazol halkası ve kumarin grubu içeren **5d** bileşiğinin ve metal perkloratlar ile hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları da alındı. **5d** bileşiğinin 270 nm’ de absorpsiyon yaptığı gözlenirken, Fe²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ metallerin varlığında 370 nm’ de yeni absorpsiyon bandı meydana geldiği görülmektedir (Şekil 7.4).



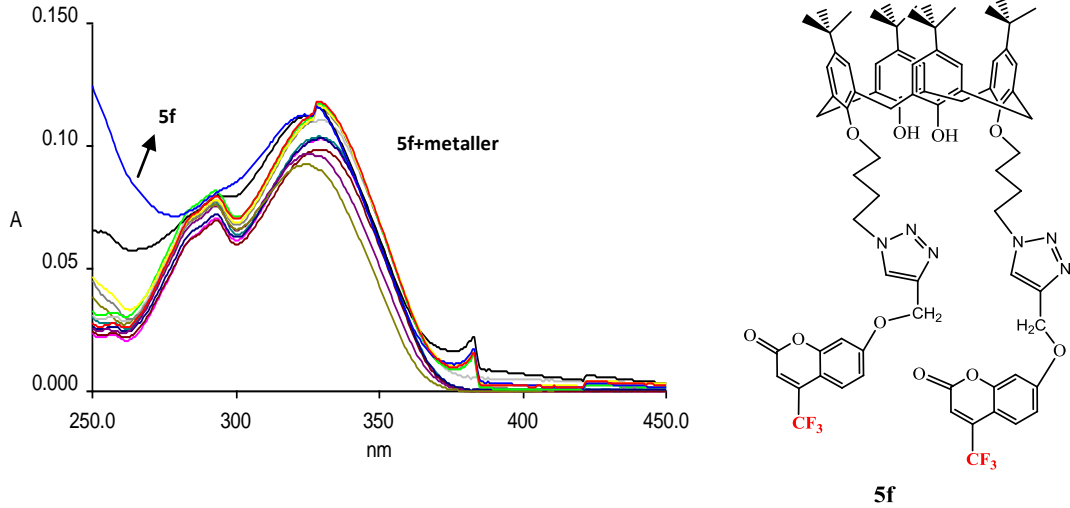
Şekil 4.4: **5d** bileşiğinin ($1 \cdot 10^{-5}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar ($1 \cdot 10^{-4}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1)varlığındaki UV-vis. spektrumu

Triazol halkası ve kumarin yapısında metil grubu içeren **5e** bileşiğinin ve metal çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında ligand ve metal çözeltilerinin 317 nm’ de absorpsiyon yaptığı gözlenmektedir (Şekil 7.5).



Şekil 4.5: **5e** bileşiğinin ($1 \cdot 10^{-5}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) metal perkloratlar ($1 \cdot 10^{-4}$ M, CH₃CN/CH₃Cl: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. spektrumu

Triazol halkası ve kumarin yapısında triflorometil grubu içeren **5f** bileşiğinin ve metal çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında ligand ve metal çözeltilerinin 332 nm’ de absorpsiyon yaptığı gözlenmektedir (Şekil 7.6).

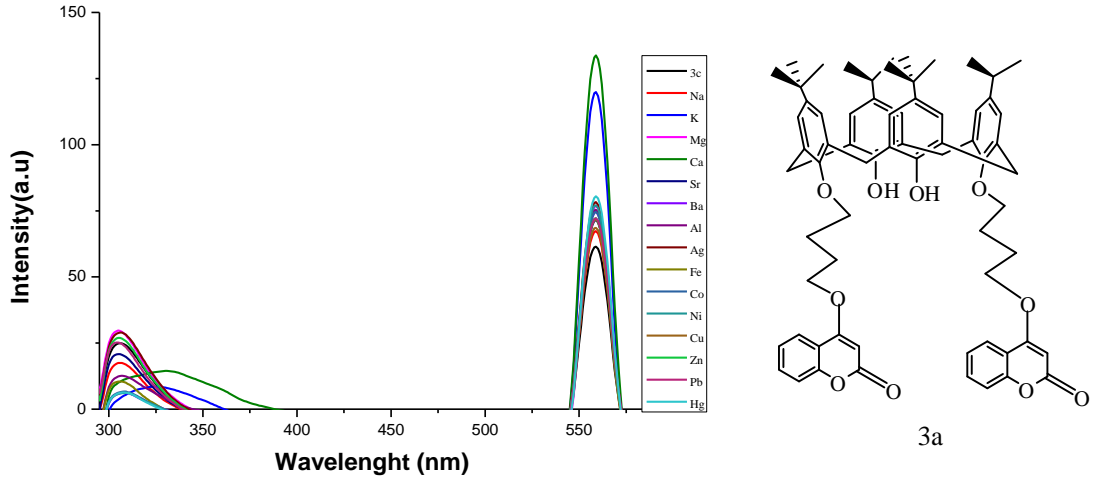


Şekil 4.6: **5f** bileşiğinin ($1 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar ($1 \cdot 10^{-4}$ M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki UV-vis. Spektrumu

4.2.2 Floresans Çalışmaları

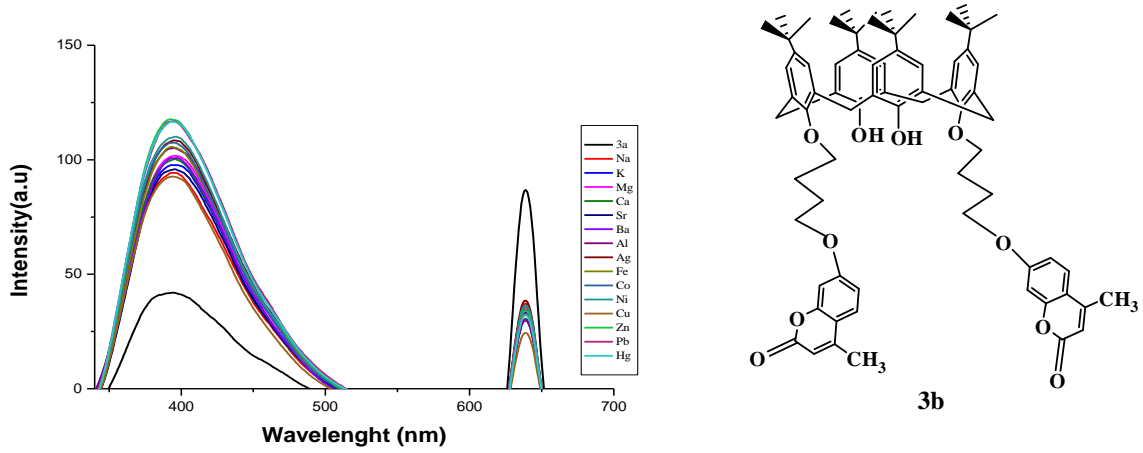
Sentezlenen kumarin türevli kaliks[4]arenlerin (**3a**, **3b**, **3c**, **5d**, **5e**, **5f**) absorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal perkloratlar ile elde edilen çözeltilerin floresans ölçümleri de yapıldı. Bunun için ligandların uyarma (excitation) dalga boyu taraması yapılarak emisyon spektrumları kaydedildi. Böylece sentezlenen kaliks[4]aren türevlerine, farklı metallerin eklenmesiyle meydana gelen emisyon değişimleri incelendi.

3a bileşiği ve metal çözeltileri $\lambda_{\text{eks}}=280$ nm’ de uyarılarak emisyon spektrumları kaydedildi. **K** ve **Ca** metali dışındaki metal çözeltilerinin ve **3a** bileşiğinin 306 nm’ de monomer emisyonu gözlenirken **K⁺** ve **Ca²⁺** katyonları varlığında emisyon batokromik kayma sonucu 326 nm’ de gözlenmektedir. **3a** bileşiği ve bütün metal çözeltilerinde eksimer emisyonu 558 nm’ de gözlenirken, emisyon şiddeti bütün metal çözeltilerinde liganda göre artmaktadır (Şekil 7.7).



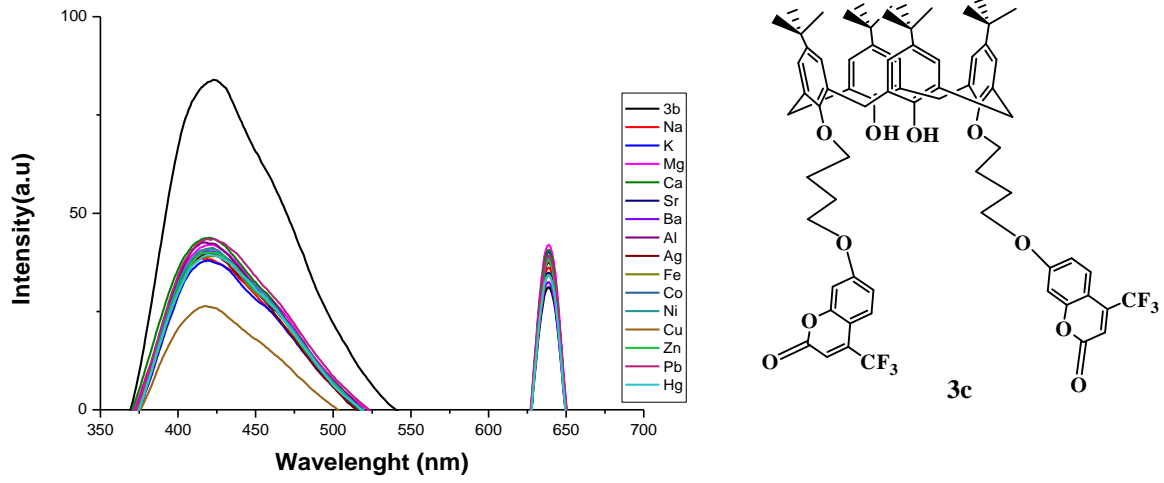
Şekil 4.7: **3a** bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1)varlığındaki floresans spektrumu($\lambda_{\text{eks}}=280$ nm)

İki metil gruplu kumarin içeren **3b** bileşiğinin ve metaller ile olan çözeltilerinin $\lambda_{\text{eks}}=320$ nm' de uyarıldığında 390-400 nm' de monomer emisyonu, 638 nm' de eksimer emisyonu oluşmaktadır. Metaller varlığında monomer etkin bir şekilde artarken eksimer emisyonu tam tersine azalmaktadır (Şekil 7.8).



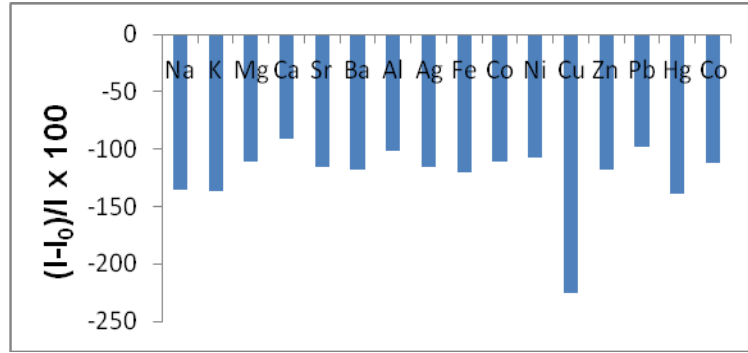
Şekil 4.8: **3b** bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu($\lambda_{\text{eks}}=320$ nm)

İki triflorometil gruplu kumarin içeren **3c** bileşiği ve metal çözeltileride UV-vis spektrumundaki maksimum absorpsiyon değeri olan dalga boyunda $\lambda_{\text{eks}}=320$ nm' de uyarılarak 410-425 nm aralığında monomer emisyonu, 638-640 nm aralığında ise eksimer emisyonu kaydedildi (Şekil 4.9).



Şekil 4.9: **3c** bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) varlığındaki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{eks}}=320$ nm)

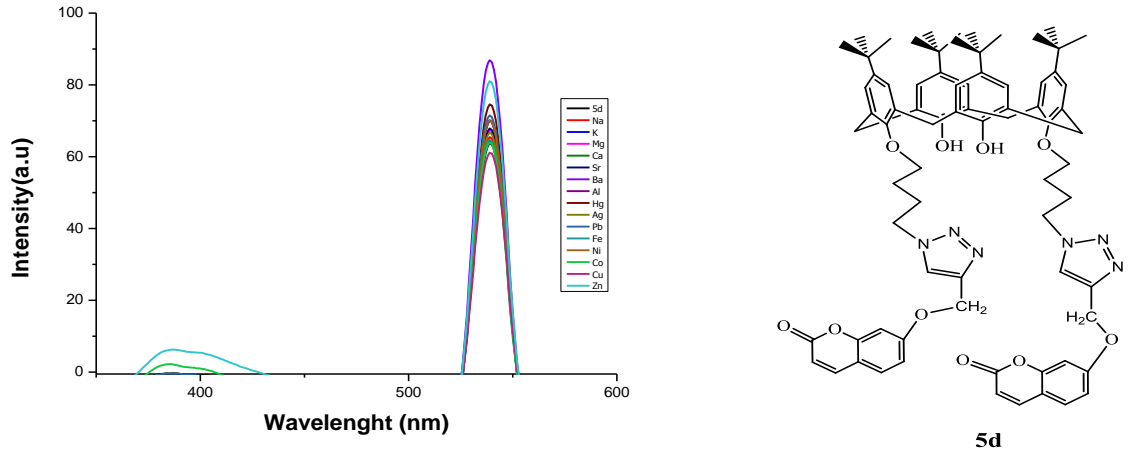
3c' nin Cu metali varlığında monomer emisyon şiddetindeki azalma diğer metallere oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Eksimer emisyonunda ise çok net bir değişme gözlenmemektedir (Şekil 4. 10).



Şekil 4.10: Metallerin **3c** bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{\text{em}}=425$ nm)

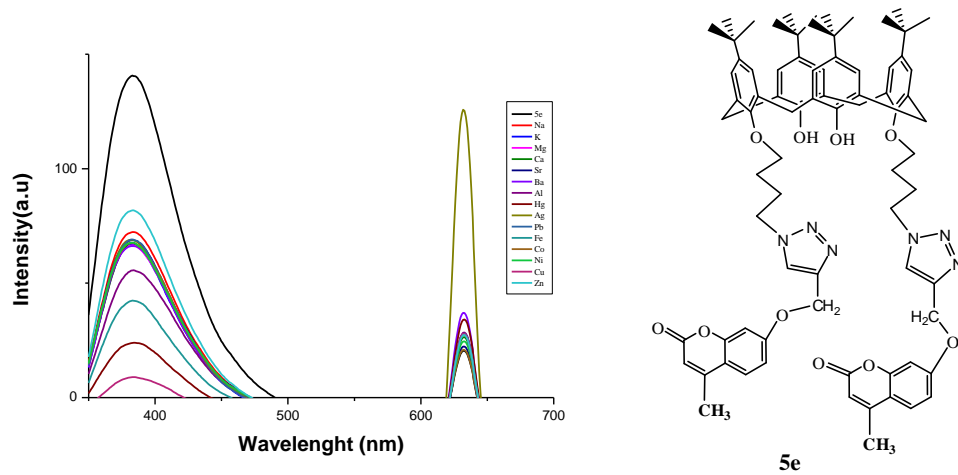
İki tane triazol halkası ve iki tane kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiğinin (**5d**) floresans spektrumu $\lambda_{\text{eks}}=270$ nm de uyarılarak kaydedildi. **5d** bileşiğinin 538 nm' de emisyonu gözlenirken, metal çözeltileri ilave edildiğinde de aynı dalga boyunda emisyon oluşturduğu görülmektedir. Ba^{2+} ve Zn^{2+} katyonları varlığında emisyon şiddeti artarken diğer metaller varlığında çok fazla değişme

gözlenmemektedir. Zn^{2+} ve Co^{2+} metalleri varlığında ise 384 nm' de de ayrıca monomer emisyon bandının oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.11).



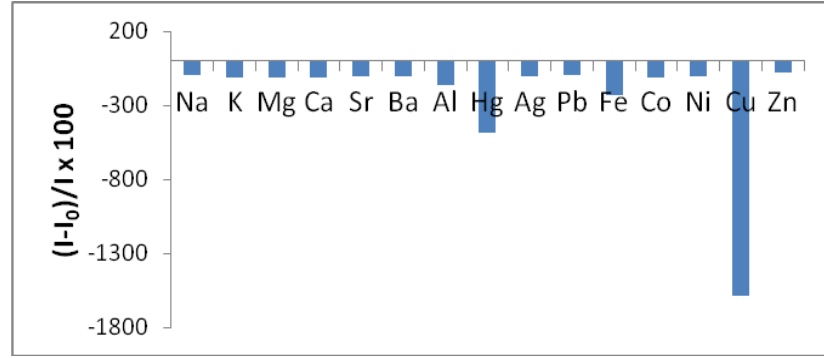
Şekil 4.11: **5d** bileşiğinin (1.10^{-5} M, CH_3CN/CH_3Cl : (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, CH_3CN/CH_3Cl : (v/v, 9:1)varlığındaki floresans spektrumu ($\lambda_{eks}=270$ nm)

İki tane triazol halkası ve iki tane metil bağlı kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiğinin (**5e**) floresans spektrumu $\lambda_{eks}=317$ nm de uyarıldığı zaman 384 nm de monomer ve 637 nm de eksimer emisyon bandı verdiği gözlenmiştir. **5e** bileşiğine metal çözeltileri ilave edildiğinde monomer emisyon bandının şiddeti azalırken eksimer emisyon bandının şiddetinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.12). Cu^{2+} iyonu varlığında monomer emisyonu oldukça azalırken (Şekil 4.13), Ag^+ iyonu varlığında eksimer emisyon bandı oldukça şiddetlenmektedir (Şekil 4.14).



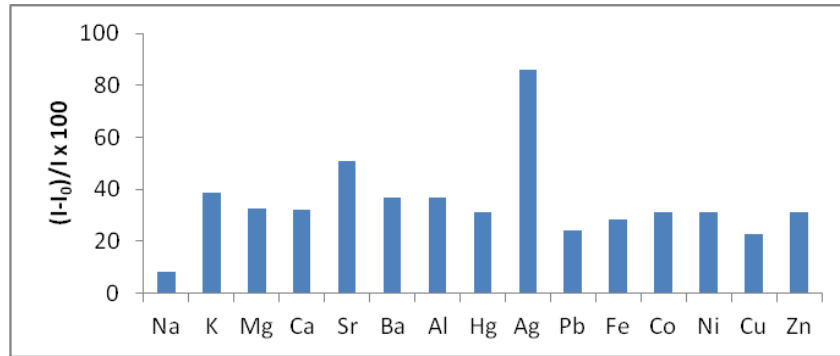
Şekil 4.12: **5e** bileşiğinin (1.10^{-5} M, CH_3CN/CH_3Cl : (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, CH_3CN/CH_3Cl : (v/v, 9:1)varlığındaki floresans spektrumu ($\lambda_{eks}=317$ nm)

Bileşik **5e**'nin Cu^{2+} ve Hg^{2+} katyonları varlığında monomer emisyonunun azalması reverse PET mekanizması ile açıklanabilir. Triazol halkasının Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına karşı olan ilgisi literatür çalışmalarından da bilinmektedir (Wang ve diğ. 2011). Burada da triazol halkasının ilgili katyonlar ile etkileşmesi sonucu elektron yoğunluğunun azalması, kumarin grubundan elektron çekilmesine ve floresans şiddetinin azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.13: Metallerin **5e** bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{em}=384$)

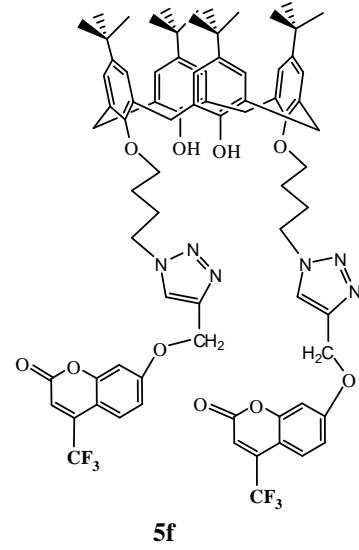
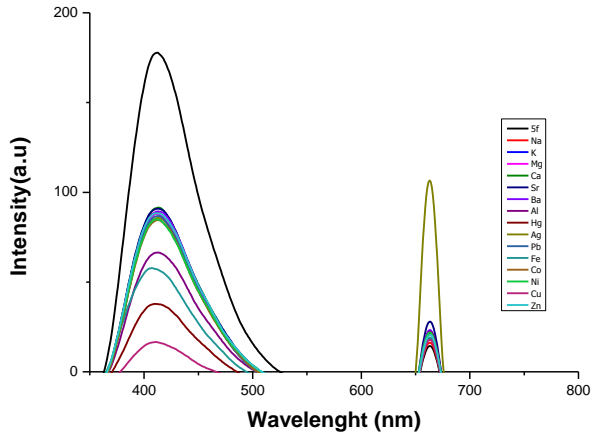
Bileşik **5e**'nin Ag^+ katyonu varlığında eksimer emisyonunun artması (Şekil 7.14) triazol halkası ile etkileşen Ag^+ katyonunun kumarin gruplarını yaklaştırarak aromatik halkalar arası π - π etkileşimini dolayısıyla da floresans şiddetini artırdığı düşünülmektedir (Wang ve diğ. 2012).



Şekil 4.14: Metallerin **5e** bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{em}=637$)

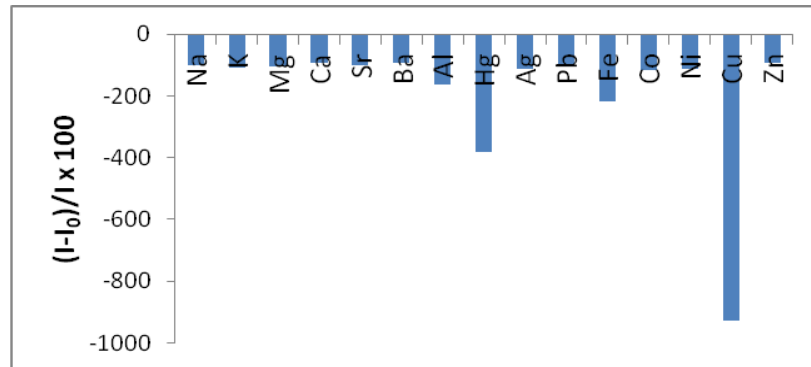
İki tane triazol halkası ve iki tane triflorometil bağlı kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiğinin (**5f**) floresans spektrumu $\lambda_{eks}=332$ nm de uyarıldığı zaman 409 nm de monomer ve 665 nm de eksimer emisyon bandı oluşturduğu gözlenmiştir. 5f bileşiğine metal çözeltileri ilave edildiğinde monomer emisyon bandının şiddeti

azalırken eksimer emisyon bandının şiddetinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 7.15). Cu^{2+} iyonu varlığında monomer emiyonu oldukça azalırken, Ag^+ iyonu varlığında eksimer emisyon bandı oldukça şiddetlenmektedir. Bu sonuçlar **5e** bileşiği ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.15: **5f** bileşiğinin (1.10^{-5} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1) metal perkloratlar (1.10^{-4} M, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{Cl}$: (v/v, 9:1)varlığındaki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{eks}}=332$ nm)

Cu^{2+} ve Hg^{2+} katyonları **5f** bileşiğinin floresans şiddetini **5e** bileşiğinde olduğu gibi reverse PET mekanizması ile maksimum söndürmektedir (Şekil 7.16).



Şekil 4.16: Metallerin **5f** bileşiğinin floresans şiddetine etkisi ($\lambda_{\text{em}}=409$)

ÖNERİLER:

- Bu çalışmada *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği fenolik-O den değişik fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılarak kumarin grubu taşıyan ve floresans özellik gösteren yeni bileşikler sentezlendi.
- *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği fenolik-O den fonksiyonlandırılarak düz alkil zincirli ve 1,2,3-triazol halkası içeren türevleri elde edildi.
- Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları FT-IR ve ¹H- NMR ile aydınlatıldı.
- **3a**, **3b**, **3c**, **5d**, **5e** ve **5f** numaralı bileşiklerin Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Ag⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ ve Hg²⁺ iyonları varlığında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- Kumarin yapısında herhangi bir grup içermeyen **3a** bileşiğinin Fe²⁺ ve Cu²⁺ varlığında daha düşük dalga boyunda, kumarin yapısında metil grubu içeren **3b** bileşiğinin Fe²⁺ varlığında daha yüksek dalga boyunda yeni bir absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. Kumarin yapısında triflorometil grubu içeren **3c** bileşiğinin ise metallerin varlığında absorpsiyon spektrumlarında bir farklılık gözlenmemiştir.
- Triazol halkası ve kumarin grubu içeren **5d** bileşiğinin Fe²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ varlığında daha yüksek dalga boyunda yeni bir absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. Triazo halkası ve kumarin yapısında metil grubu içeren **5e** bileşiğinin ve triazol halkası ve kumarin yapısında triflorometil grubu içeren **5f** bileşiğinin ise metallerin varlığında absorpsiyon spektrumunda bir farklılık olmadığı gözlenmiştir.
- **3a** bileşiğinin 306 nm' deki monomer emisyonu K⁺ ve Ca²⁺ varlığında batokromik kayma sonucu 326 nm' de gözlenmektedir. Eksimer emisyonu ise metallerin varlığında liganda göre arttığı gözlenmiştir. İki tane metil gruplu

kumarin içeren **3b** bileşiğinin monomer ve eksimer emisyon şiddetlerinin metallerin varlığında liganda göre arttığı gözlenmiştir. İki tane triflorometil gruplu kumarin içeren **3c** bileşiğinde ise Cu^{2+} varlığında monomer emisyonunun diğer metallere göre daha fazla azaldığı gözlenmiştir. Eksimer emisyonunda ise net bir değişme olmadığı gözlenmiştir.

- İki tane triazol halkası ve iki tane kumarin grubu taşıyan **5d** bileşiğinin Zn^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarının varlığında yeni bir monomer emisyon bandının oluştuğu, Ba^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının varlığında ise eksimer emisyon şiddetinin arttığı gözlenmektedir. İki tane triazol halkası ve iki tane metil bağlı kumarin grubu taşıyan **5e** bileşiğinin metal iyonlarının varlığında monomer emisyon şiddeti azalırken, eksimer emisyon şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca eksimer emisyonu Ag^+ iyonunun varlığında oldukça fazla arttığı gözlenmiştir. İki tane triazol halkası ve iki tane triflorometil bağlı kumarin grubu taşıyan **5f** bileşiğinin metal iyonlarının varlığında monomer emisyon şiddeti azalırken, eksimer emisyon şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca Cu^{2+} iyonu varlığında monomer emisyon şiddetinin oldukça fazla azaldığı, Ag^+ iyonu varlığında da eksimer emisyon şiddetinin oldukça fazla arttığı gözlenmiştir.
- Sonuç olarak bu çalışmada kumarin grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşikleri sentezlendi ve bu bileşiklerin değişik metal katyonlara karşı spektrofotometrik ve spektroflorimetrik özellikleri incelendi. Elde edilen bu sonuçlara göre sentezlenen iki tane triazol halkası ve iki tane kumarin grubu taşıyan **5d**' nin Ba^{2+} ve Zn^{2+} , **5e**' nin Ag^+ , **5f**' nin ise Cu^{2+} ve Ag^+ metal iyonları ile diğer metal katyonlarına göre bağlanmalarının floresans spektrumlarında farklılık göstermesi bu bileşiklerin sensör bileşik olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Deligöz, H., “Liquid Membran Transport of Hg(II) by an Azocalix[4]arene Derivatives’, *Separation and Technology*, 41,1115-1167, (2006).

Andreotti, G.D., Ungaro, R. and 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).

Arduini, A., Poichini, A., Reverberi, S. and Ungaro, R., “*p*-ter-Butyl Calix[4]arene Tetracarboxylic Acid. A Water Soluble Calixarene in a Cone Structure”, *J. Shem.Soc., Chem. Commum.*, 981-982, (1984).

Arduini, A., Pochini A., Sicuri A.R., Secchi A. and Ungaro R., “A Novel Synthesis of *p*-phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivative”, *Tetrahedron Lett.*, 31, 4653-56, (1990).

Beer, P.D., Dickson C.A.P., Fletcher N., Goulden A.J., Grieve A., Hodacova J. and 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, et al., “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).

Benounis, 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, 364-368, (2006).

Bock, V.D., Hiemstra, H., Maarseveen, J.H., “Cu-I-catalyzed Alkyne-azide "Click" Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective”, *European Journal of Organic Chemistry*, 51-68, (2005).

Boğa, M., “Kumarin Türevi Yeni 14:4 Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Doktora Tezi, Kimya, *Marmara Üniversitesi*, İstanbul, (2005).

Bozkurt, S., Karaküçük, A., Sirit, A., Yılmaz, M., “Synthesis of two calix[4]arene diamide derivatives for extraction of chromium(VI)”, *Tetrahedron*, 61, 10443–10448, (2005).

Bozkurt, S., “Yeni kiral β -hidroksi amin ve kaliks[4]aren türevlerinin sentezi, enantiyomerlerin tanınmasında kullanılması”, Doktora tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2011).

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

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

Chang, K.C., Su, I.H., Senthilvelan, A. and Chung, W.S., “Triazole-Modified Calix[4]crown as a Novel Fluorescent On-Off Switchable Chemosensor”, *Org. Lett.*, 3363-3366, (2007).

Chawla, H.M., Singh, S.P., Sahu, S.N. ve Upreti, S., “Shaping the Cavity of Calixarene Architecture for Molecular Recognition: Synthesis and Conformational Properties of New Azocalix[4]arenes”, *Tetrahedron*, 62, 7854–7865, (2006).

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, 141-149, (2009).

Chawla, H.M., Shukla, R., Pondey, S., “Novel Fluorescein Appended Calix[4]arenes for Preferential Recognition of Cu^{+2} ions”, *Tetrahedron Letters*, 54, 2063-2066, (2013).

Chawla, H.M., Shukla, R., Goel, P., “Calix[4]arene based molecular probe for sensing copper ions”, *Tetrahedron Letters*, 55, 2173-2176, (2014).

Chen, Y-J., Chung, W-S., “Tetrazoles and para-Substituted Phenylazo-Coupled Calix[4]arenes as Highly Sensitive Chromogenic Sensors for Ca^{2+} ”, *Eur. J. Org. Chem.*, 4770-4776, (2009).

Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., and 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, 3137-3142, (1991).

Consoli, G. M. L., Granata, G., Galante E., Di Silvestro I., Salafia, L., Geraci, C., “Synthesis of water-soluble nucleotide-calixarene conjugates and

preliminary investigation of their in vitro DNA replication inhibitory activity'', *Tetrahedron*, 63, 10758–10763, (2007).

Cornforth, J.W., Morgan, E.D., Potts, K.T. ve Rees, R.J.W., "Preparation of Antituberculos Polyoxyethylene Ethers of Homogeneous Structure'', *Tetrahedron*, 29, 1659-1667, (1973).

Cornils, B. ve Hermann, W.A., "Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications'', *Wiley-VCH-Verlag, Weinheim*, 4, 163-180, (1998).

Deligöz, H.; Yilmaz, M., "Selective Extracation of Fe³⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters'', *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 32, 2961-2964, (1994).

Deligöz, 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).

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

Deligöz, H., Özen, Ö., "Selective Extraction of Fe³⁺ by Mono- and Di-Azocalix[4]arene Derivatives'', *Analytical Letters*, 43(5), 768-775, (2010).

Dhawan, B., Chen, S.-I. and Gutsche, C. D., "Calixarenes.19. Studies of The Formation Of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols And Formaldehyde'', *Macromol. Chem.*, 188, 921-950, (1987).

Dospil, G. ve Schatz, J., "Synthesis and Characterization of Imidazole-substituted Calix[4] arenes as Simple Enzyme-mimics with Acyltransferase Activity'', *Tetrahedron Letters*, 42, 7837–7840, (2001).

Easton, C. J., and Lincoln, S. F., "Modified Cyclodextrins: Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry'', *Imperial College Press*, (1999).

Elçin, S., and Deligöz, H., "Di-Substituted Azocalix[4]arenes Containing Chromogenic Groups: Synthesis, Characterization, Extraction and Thermal Behaviour'', *Tetrahedron*, 69, 6862-6838, (2013).

Elçin, S., "Yeni floresan esaslı azokaliks[4]aren bileşiklerinin sentezi ve metal sensör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2013).

Erdemir, S., Yilmaz, M., "Preparation of a New 1,3-alternate- Calix[4]arene Bonded HPLC Stationary Phase for The Separation of Phenols, Aromatic Amines and Drugs", *Talanta*, 82, 1240–1246, (2010).

Faldt, A., "Synthesis and Structure of Functional Organic Molecules: Calix[4]arenes, Trioxatriangulenes and Helicenes", Doctorate Thesis, *Risø National Laboratory and Department of Chemistry*, University of Southern, Denmark, (2000).

Feng, Y.Q., Wang, H.W., Xue, J.Q., Xiao, C., "Synthesis and Properties of Novel Calix[4]arene Derivatives Bearing Fluorogenic Coumarin Units", *Chinese Chemical Letters*, 19, 901-903, (2008).

Franc, G., Kakkar, A.K., "Diels-Alder "Click" Chemistry in Designing Dendritic Macromolecules", *Chemistry-a European Journal*, 15, 5630-5639, (2009).

Groenen, L.C., Ruël, B.H., Casnati, A., Timmerman, P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R., and Reinhoudt, D.N., "syn-1,2-Dialkylated Calix[4]arenes: General Intermediates in the NaH/DMF Tetraalkylation of Calix[4]arenes", *Tetrahedron Letters*, 32, 2675-2678, (1991).

Gündüz, T., "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, (2005).

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, 4763-4766, (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., Dhawan, B., No, K. H.; Muthukrishnan, R., "Calixarenes.4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from *p*-tert-Butylphenol", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3782-92, (1981), *Idem, ibid.*, 106, 1891, (1984).

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, 6059-6063, (1985).

Gutsche C.D. and Lin L.-G., "Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes", *Tetrahedron*, 42, 1633-40, (1986a).

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., 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, 4783-4791, (1991).

Haddleton, D.M.,Ladmiral, V., Mantovani, G., Clarkson, G.J., Cauet,S., Irwin, J.L.,“Synthesis of Neoglycopolymers by a Combination of "Click Chemistry" and Living Radical Polymerization”, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 4823-4830, (2006).

Healy, L. O., McEnery, M. M., McCarthy, D. G, Harris, S. J., and Glennon, J. D., “Silica-bonded Calixarenes in Chromatography: Enantioseparations on Molecular Basket Phases for Rapid Chiral LC”, *Analytical Lett.*, 31, 1543-1551, (1998).

Hizal, G., Tunca, U., Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T.,“One-pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers Via in Situ Click 3+2 and Diels-Alder 4+2 Reactions, *Macromolecules*, 40, 191-198, (2007).

Hoyle, C.E., Bowman, C.N., “Thiol-Ene Click Chemistry”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1540-1573, (2010).

Işkın, B.,“Kenetleme tepkimeleri ile makromoleküler yapıların sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2013).

Jensen, M. P., Dzielawa, J. A., Rickert, P., and Dietz, M., “Exafs investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room temperature ionic liquid”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 36, 10664-10668, (2002).

Jin, G., Du, S., Hu, X., “The Potentiometric Determination of Peroxide Hydrogen and Glucose on the Glassy Electrode Modified by the Calix[4]arene”, *Talanta*, 858-863, (2009).

Jones, G., Jackson, W. R., Choi, C.-y., Bergmark, W. R., “Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes; Requirements for a Rotatory Decay Mechanism”, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 294-300, (1985).

Kang, T., Amir, R.J., Khan, A., Ohshimizu, K., Hunt, J.N., Sivanandan, K., Montanez, M.I., Malkoch, M., Ueda, M., ve Hawker, C.J., ”Facile Access to Internally Functionalized Dendrimers Through Efficient and Orthogonal Click Reactions”, *Chemical Communications*, 46, 1556-1558, (2010).

Karakuş, Ö.Ö., “Telomer yapılı azokaliks[4]aren bileşiklerinin sentezi ve iyon bağlama özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Karakuş, Ö.Ö., Deligöz, H., “Azocalixarenes.7: Synthesis and Study of The Absorption Properties of Novel Mono-Substituted Chromogenic Azocalix[4]arenes”, *Turkish Journal of Chemistry*, 35, 87 – 98, 2011.

Karacı, F., Ertan, N., “Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra”, *Dyes and Pigments*, 64, 243-249, (2005).

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

Kim, J.S., Quang, D.T., Jung, H.S., Yonn, J.H., Lee, S.Y., ”Coumarin Appended Calix[4]arene as a Selective Fluorometric Sensor for Cu⁺² Ion in Aqueous Solution”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 28, 140-144, (2007).

Kim, H.J., ve diğ., “Fluorescence turn-on sensors for HSO₄⁻, *Royal Society of Chemistry*, 7128-7130, (2009).

Knop, A. and Pilato, L.A., “Phenolic Resins”, *Springer Verlag, Berlin*, (1985).

Krzstof, J., Juliusz, S., and Luboch, E., “Kinetics of photochromic reactions in a 10-membered dibenzoazo crown ether”, *Chemical Physics*, 285, 47-54, (2002).

Lee, Y.K., Ryu, Y.K., ve diğ., “Reversed-phase Liquid Chromatography of Some Positional Isomers on Calix[6]arene-p-sulfonate-bonded Silica”, *Chromatographia*, 46, 507-510, (1997).

Lee, J. Y., Kim S. K., Jung, J. H., and Kim, J. S., “Bifunctional Fluorescent Calix[4]arene Chemosensor for Both a Cation and an Anion”, *J. Org. Chem.*, 70, 1463-1466, (2005).

Lee, S.H., Kim, H.J., Lee, Y.O., Vicens, J., Kim, J.S., ”Fluoride Sensing with a PCT-based Calix[4]arene, *Tetrahedron Letters*, 47, 4373-4376, (2006).

Li, H. P., Wang, P. F., and Wu, S. K., “A new flavonecrown ether and its complexation with alkaline and alkaline earth metal cations”, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 19, 9, 1431-1435, (1998).

Lo’hr, H.-G., Vo’gtle, F., *Acc. Chem. Res.*, 18, 65-71, (1985).

Lu, X. R., Zhang, L., and X. C., “Polysioxane with pendant benzo crown ether via a spacer of undecyloxymethyl stationary of capillary chromatography”, *Chemical Research in Chinese Universities*, 10, 2, 163-166, (1994).

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).

Mc.Mahon G., Wall, R., Nolan, K. And 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).

Meldal, M., Tornøe, C.W., “Cu-catalyzed Azide-alkyne Cycloaddition”, *Chemical Reviews*, 108, 2952-3015, (2008).

Memon, S., Uysal, G., and Yilmaz, M., “Synthesis and Complexation Studies of *p-tert*-butylcalix[4]crown Telomers”, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, 38, 173–184, (2001).

Memon, S., Solangi, I.B., Veesar, I.A., “Immobilization of α -amylase onto a calyx[4]arene derivative: Evaluation of its enzymatic activity, *Bioorganic Chemistry*, 60, 38-63, (2015).

Moerner, W. E. and Silence, S. M., “Polymeric photorefractive materials”, *Chemical Reviews*, 94(1), 127-155, (1994).

Molenveld, Peter and Engbersen, Johan F.J. and Reinhoudt, David N., “Specific RNA Dinucleotide Cleavage by a Synthetic Calix[4]arene-Based

Trinuclear Metallo(II)-Phosphodiesterase”, *Angewandte Chemie*, 38, 21, 3189-3192, (1999).

Mora, A., Paya, M., Rios, J. L., Alcaraz, M. J., “Structure-activity relationships of polymethoxyflavones and other flavonoids as inhibitors of nonenzymic lipid peroxidation”, *Biochemical Pharmacology*, 40(4), 793-797, (1990).

Mugnier, J., Pouget, J., Bourson, J. and Valeur, B., “Efficiency of intramolecular electronic energy transfer in coumarin bichromophoric molecules. *Journal of Luminescence*”, 33(3), 273-300, (1985).

Nam, K.C., Ko, S.W., ve Kim J.M., “Synthesis and Conformational Properties of Monoesters of Calix[4]arene”, *Bull. Korean Chem.Soc.*, 19, 3, 345-348, (1998).

O’Kennedy, R., Thornes, R. D., “Coumarins biology”, *Applications and Made of Action, England*, John Wiley & Sons Ltd., (1997).

Othmer, K., “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, *New York, John Wiley & Sons, Inc.*, (2001) .

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

Paul, P., Patra, S., Lo, R., Chakrabarty, A., Gunupuru, R., Maity, D., Ganguly, R.,”Calix[4] arene Based Fluorescent Chemsensor Bearing Coumarin as Fluorogenic Unit: Synthesis, Characterization, Ion- binding Property and Molecular Modeling”, *Polyhedron*, 50, 592-601, (2013).

Peroni, E., Caminati, G., Baglioni, P., Nuti, F., Chelli, M., Papini, A. M., “A New lipophilic fluorescent probe for interaction studies of bioactive lipopeptides with membrane mode”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12, 1731-1734, (2002).

Phatanasri, S., Pancharoen, U., Mohdee, V., Wannachod, T., Chaturabul, S., “ An investigation of calix[4]arene nitrile for mercury(II) treatment in HFSLM application”, *Chemical Engineering and Processing*, 89, 35-49, (2015).

Proto A., Giugliano F., Capacchione C., “Ethylene Polymerization Promoted by Dinuclear Titanium *p-tert*-butylthiacalix[4]arene Complexes”, *Europen Polymer Journals*, 45, 2138-2141, (2009).

Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., Sharpless, K.B., "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes", *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2596, (2002).

Sahin, Ö., Akceylan, E., "A phenanthrene Based Calix[4]arene as a Fluorescent Sensor for Cu^{+2} and F^{-} ", *Tetrahedron*, 70, 6944-6950, (2014).

Seela, F., Sirivolu, V.R., Chittepu, P., "Modification of DNA with Octadiynyl Side Chains: Synthesis, Base Pairing, and Formation of Fluorescent Coumarin Dye Conjugates of Four Nucleobases by The Alkyne-azide "Click" Reaction", *Bioconjugate Chemistry*, 19, 211-224, (2008).

Sethna, S. M., Shah, N. M., "The Chemistry of Coumarins", 36, 1-62, (1944).

Sharpless, K.B., Kolb, H.C., Finn, M.G., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions", *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2004, (2001).

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

Shinkai, S., Araki K., Shibata J., Tsugawa D., Manabe O., "Diazo-Coupling Reactions with Calix[4]arene- pKa Determination with Chromophoric Azocalix[4]arenes", *Chem. Lett.*, 6, 931-934, (1989).

Shinkai, S., Araki, K., Grootenhius, P. D. J., Reinhoudt, D. N., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1883, (1991).

Shu, C.M., Chung, W.S., Wu, S.H., ve diğ., "Synthesis of Calix[4]arenes with Four Different "lower rim" Substituents", *J. Org. Chem.*, 64, 8, 2673-2679, (1999).

Shultz, A. R., Trenor, S. R., Love, B. J., Long, T. E., "Coumarins in polymers: From light harvesting to photo-cross-linkable Tissue Scaffolds", *Chemical Reviews*, 104, 3059-3077, (2004).

Soine, T. O., "Naturally occurring coumarins and related physiological activities", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 53(3), 231-264, (1964).

Sokolieb, T., Menyés, 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).

Solomons, T.W.G., “Organik Kimya”, Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye, (2002).

Specht, D. P., Martic, P. A., Farid, S., “A new class of triplet sensitizers”, *Tetrahedron*, 38, 1203-1211, (1982).

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

Stryer, L. and Haugland, R. P., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 58, 719-725, (1967).

Tabakçı M., Erdemir, S., Yılmaz M., “Preparation, Characterization of Cellulose-Grafted with Calix[4]arene Polymers for the Adsorption of Heavy Metals and Dichromate Anions”, *J. of Hazardous Materials*, 148, 428-435, (2007).

Takeshita, M., and Shinkai, S., “Recent Topics on Functionalization and Recognition Ability of Calixarenes-The 3rd Host Molecule”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1088-1097, (1995).

Tasdelen, M.A., “Diels-Alder "Click" Reactions: Recent Applications in Polymer and Material Science”, *Polymer Chemistry*, 2, 2133-2145, (2011).

Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L. C., van Loon, J-D., and Reinhoudt, D. N., “Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1432-1433, (1990).

Tornøe, C.W., Christensen, C., Meldal, M., “Peptidotriazoles on Solid Phase: 1,2,3-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar 88 Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides”, *Journal of Organic Chemistry*, 67, 3057-3064, (2002).

Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J., Long, T. E., “Coumarins in polymers: From light harvesting to photo-cross-linkable Tissue Scaffolds”, *Chemical Reviews*, 104, 3059-3077, (2004).

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, 1313-1316, (1992).

Voncina, <<http://optlab.ijs.si/slonano2/abstracts/boncina.doc>>, 23.06.2013, (2000).

Wang, Y. C. and Morawetz, H., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3611-3619, (1976).

Wang, J. ve diğ., “Sorption of heavy metal ions by silica gel-immobilized, proton-ionizable calix[4]arenes”, *Talanta*, 78, 477–483, (2009).

Wang, N-J., Sun, C-M. and Chung, W-S., *Tetrahedron*, 67, 8131-8139, (2011).

Wang, N-J., Sun, C-M. and Chung, W-S., *Sensors and Actuators B*, 171–172, 984–993, (2012).

Wasielewski, M., and Fenton, J., *Photosyn. Res.* 12, 181-189, (1987).

Wheelock, C., “The Fluorescence of some coumarins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1348-1352, (1959).

Yagci, Y., Yilmaz, G., Toiserkani, H., Demirkol, D. O., Sakarya, S., Timur, S. ve Torun, L., “Modification of Polysulfones by Click Chemistry: Amphiphilic Graft Copolymers and Their Protein Adsorption and Cell Adhesion Properties”, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49, 110-117, (2011).

Yilmaz M., Deligöz, H., “Selective Ionophores for Fe³⁺ Ion Derived From Calixarenes”, *Macromolecular Reports A*, 31(1-2), 137-144, (1994).

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

Yilmaz M., Bozkurt, S., Karaküçük A., Sirit A., “Synthesis of Two Calix[4]arene Diamide Derivatives for Extraction of Chromium (VI)”, *Tetrahedron*, 61, 10443-10448, (2005).

Yilmaz, M., Erdemir, S., “Preparation of a new 1,3-alternate calix[4]arene bonded HPLC stationary phase for the separation of phenols, aromatic amines and drugs”, *Talanta* 82, 1240–1246, (2010).

Yilmaz, M., Okur, S., Kuşm., Özel, F., “Humidity adsorption kinetics of water soluble calix[4]arene derivatives measured using QCM technique”, *Sensors and Actuators B*, 145, 93–97, (2010).

Yilmaz, M., Sayin, S., “Bronsted acidic magnetic nano-Fe₃O₄-adorned calix[n]arene sulfonic acids: Synthesis and application in the nucleophilic substitution of alcohols”, *Tetrahedron*, 70, 6669-6676, (2014).

Yuezhou, W., Zi, C., Yan, W., “Cesium Removal from High Level Liquid Waste Utilizing a Macroporous Silica-based Calix[4]arene- R-14 Adsorbent Modified with Surfactants”, *Energy Procedia*, 39, 319-327, (2013).

Ziegler, E., Kappe, T., “New indigo synthesis”, *Angewandte Chemie*, 76(22), 921, (1964).

Zinke, A., Ziegler, E., “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).

6. EKLER

Şekil A.1: *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin (1) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

Şekil A.2: 7-hidroksi-4-metilkumarin (b) IR Spektrumu

Şekil A.3: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(bütoksibromür)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (2) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

Şekil A.4: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-[4-(4-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3a) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

Şekil A.5: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-[4-(4-metil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3b) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

Şekil A.6: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-[4-(4-triflorometil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3c) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

Şekil A.7: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütil)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin (4) IR Spektrumu

Şekil A.8: Kumarin-4-propargil eterin (d) IR Spektrumu

Şekil A.9: 4-metilkumarin-7-propargil eterin (e) IR Spektrumu

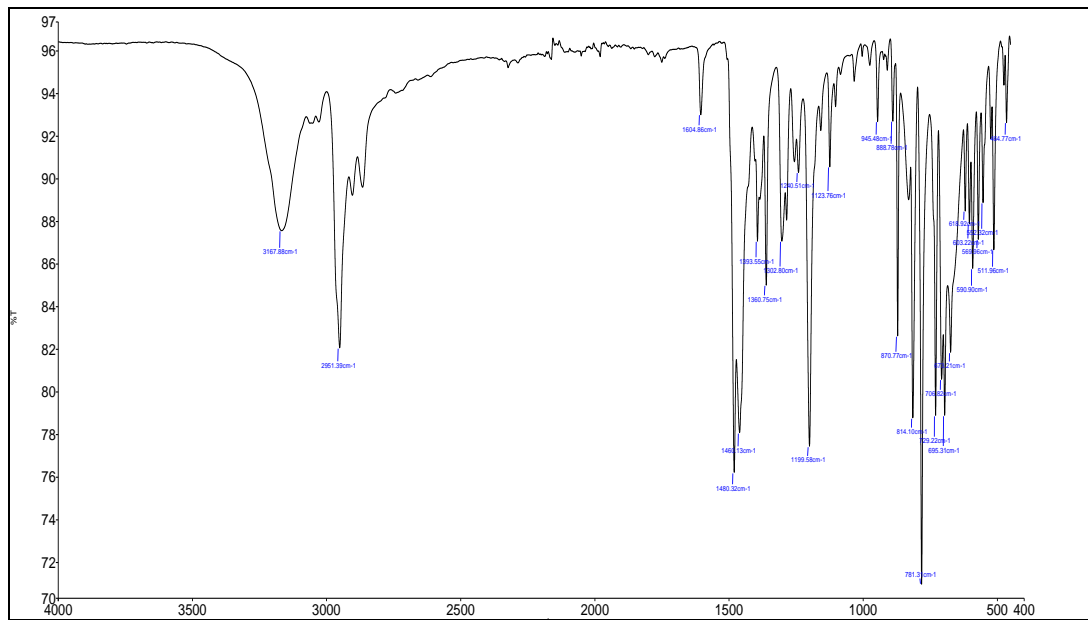
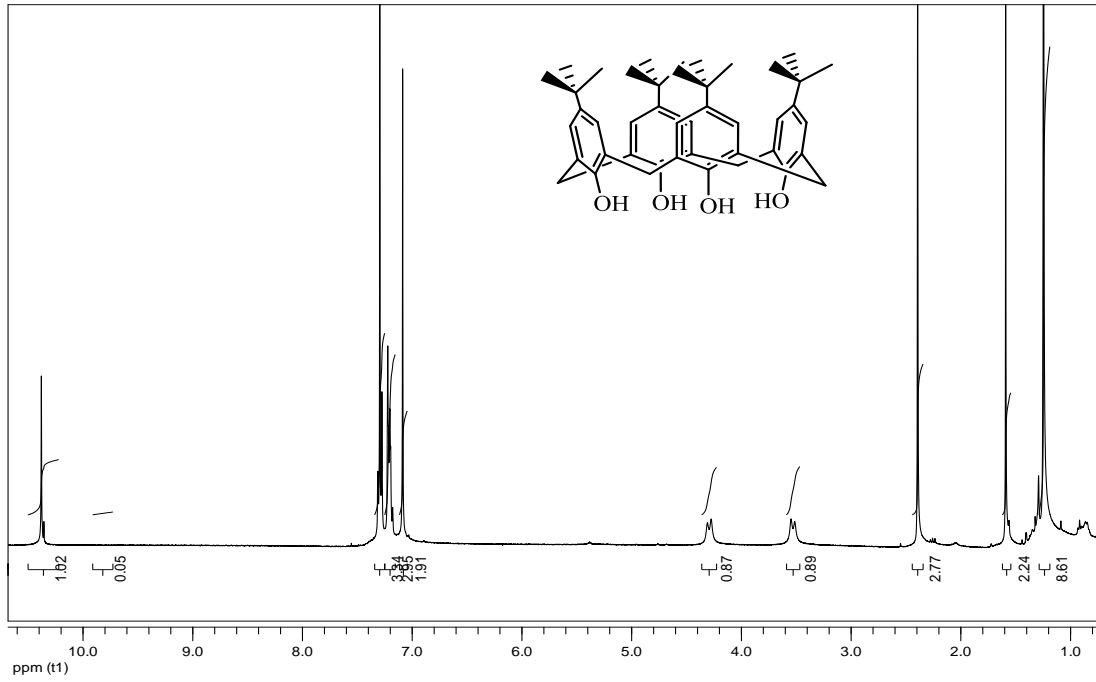
Şekil A.10: 4-(triflorometil)kumarin-7-propargil eterin (f) IR Spektrumu

Şekil A.11: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5d) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

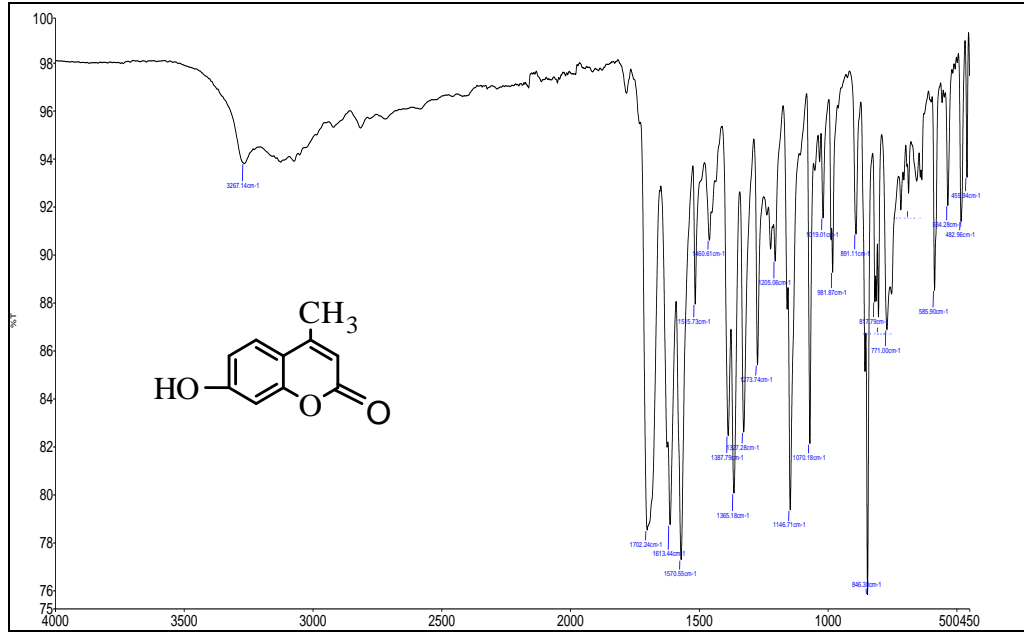
Şekil A.12: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-metil kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5e) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

Şekil A.13: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis[(O-bütil)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-(triflorometil)kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (5f) ¹H-NMR ve IR Spektrumu

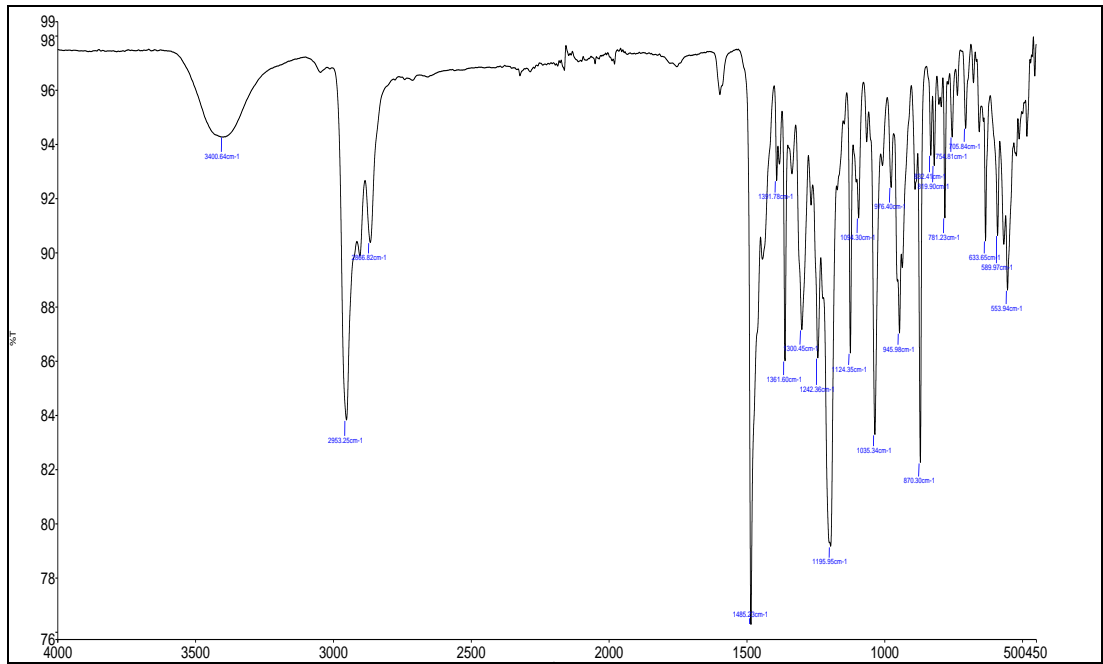
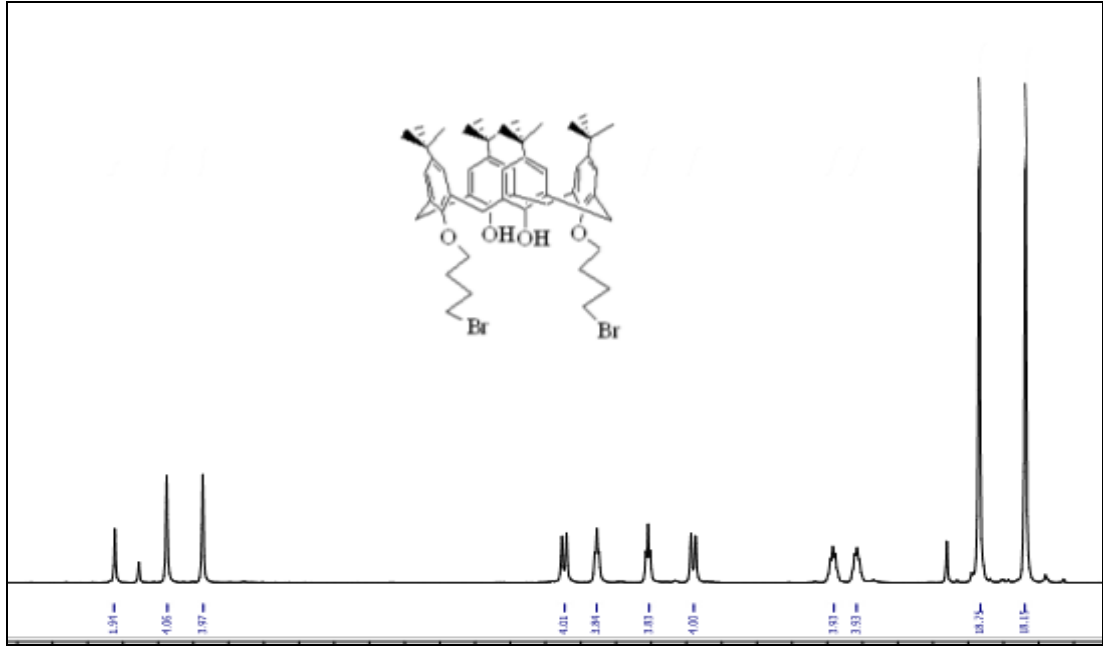
EK A Spektrumlar



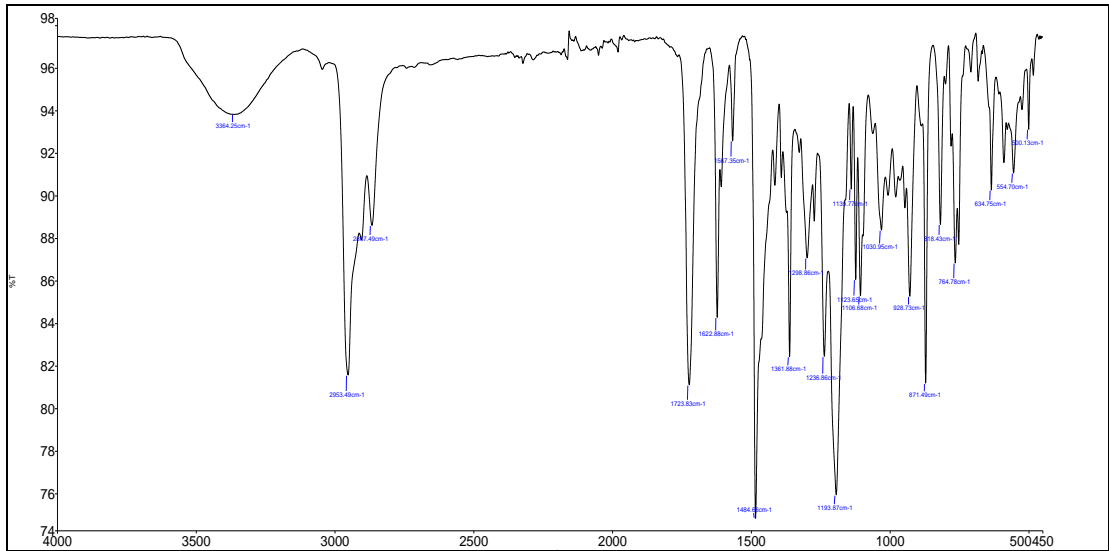
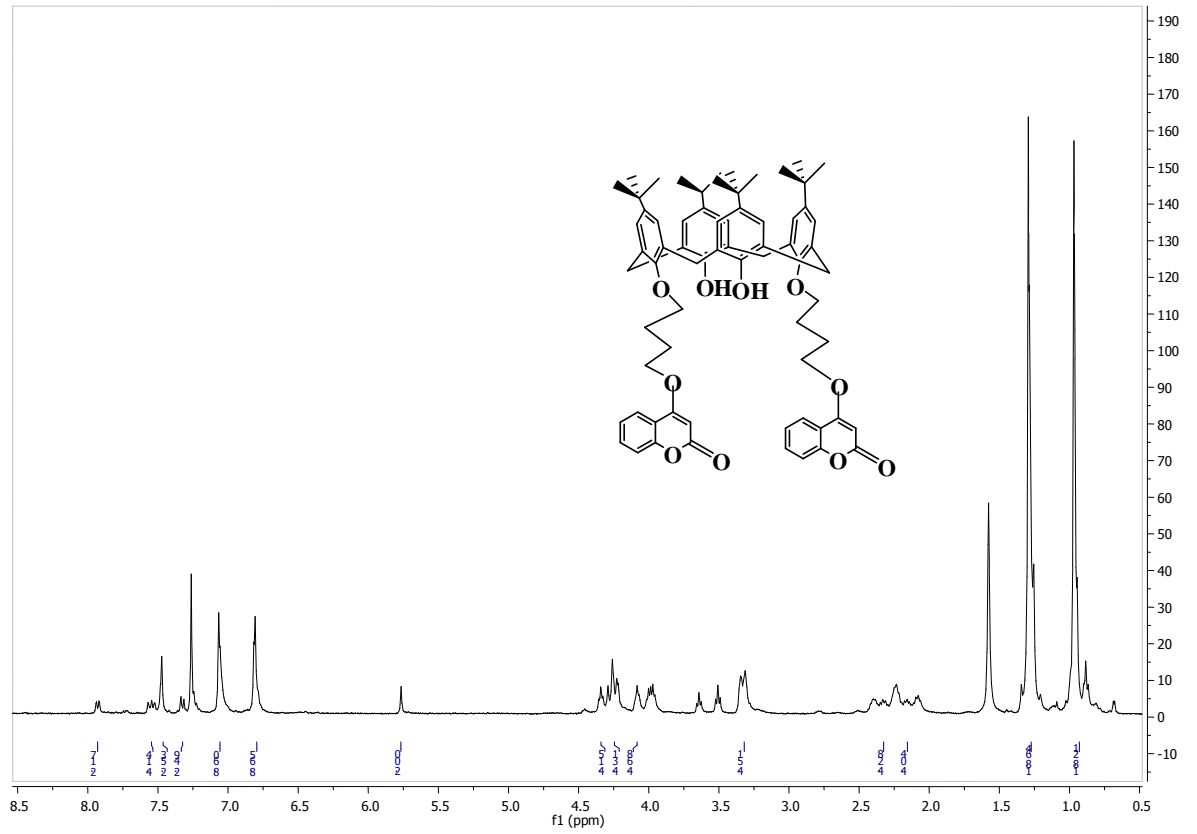
Şekil A.1: *p-ter*-Bütülikaliks[4]arenin (1) ¹H-NMR ve IR Spektrumu



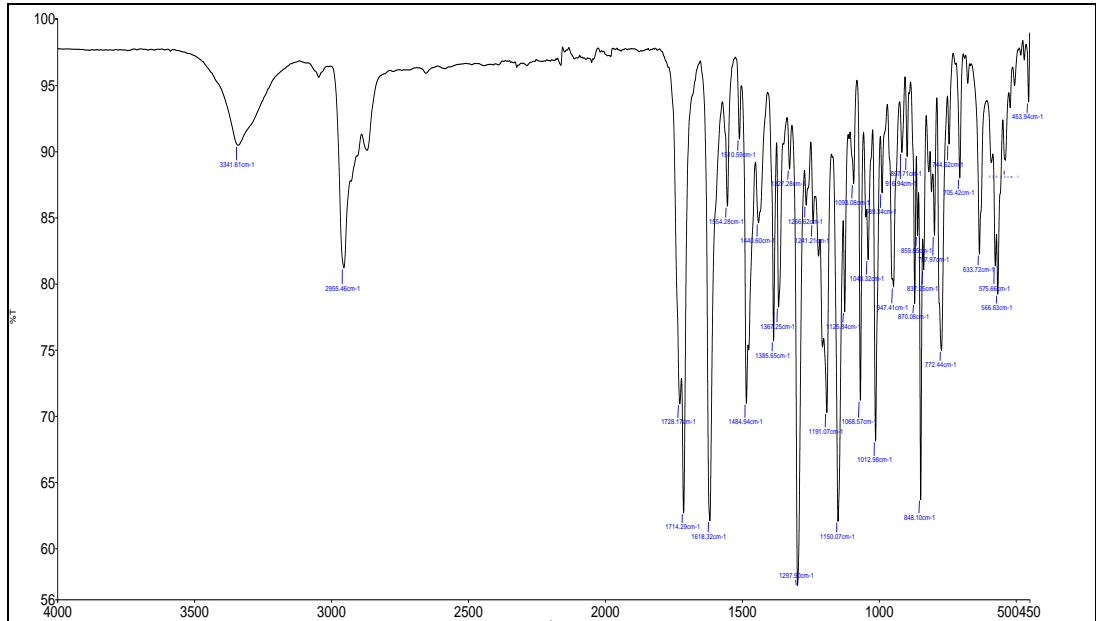
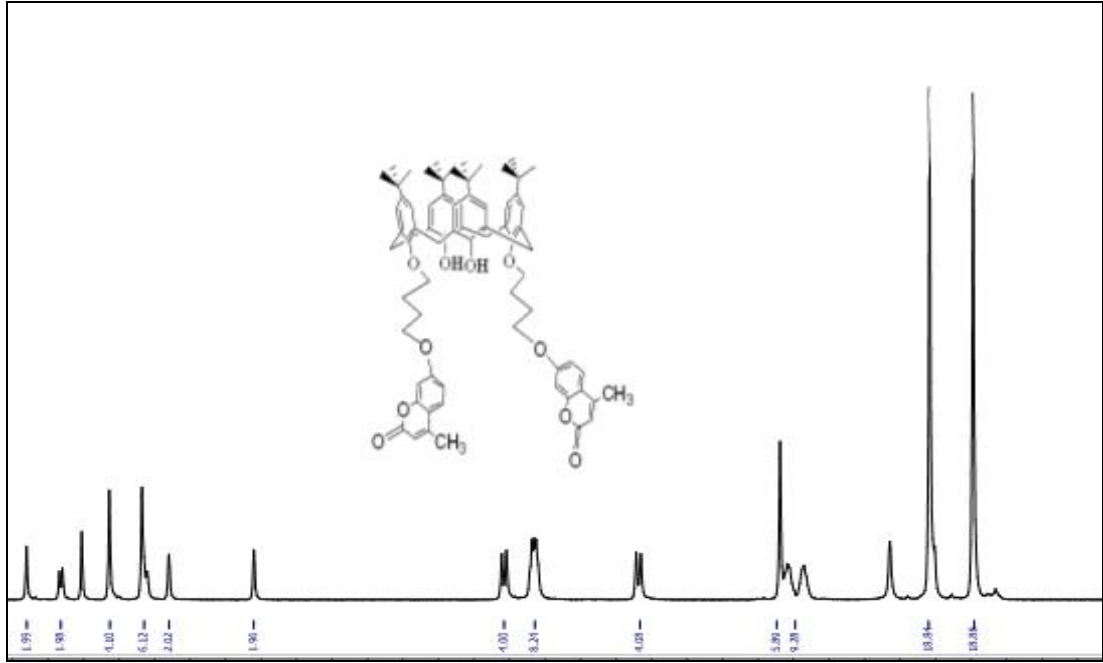
Şekil A.2: 7-hidroksi-4-metilkumarin (b) IR Spektrumu



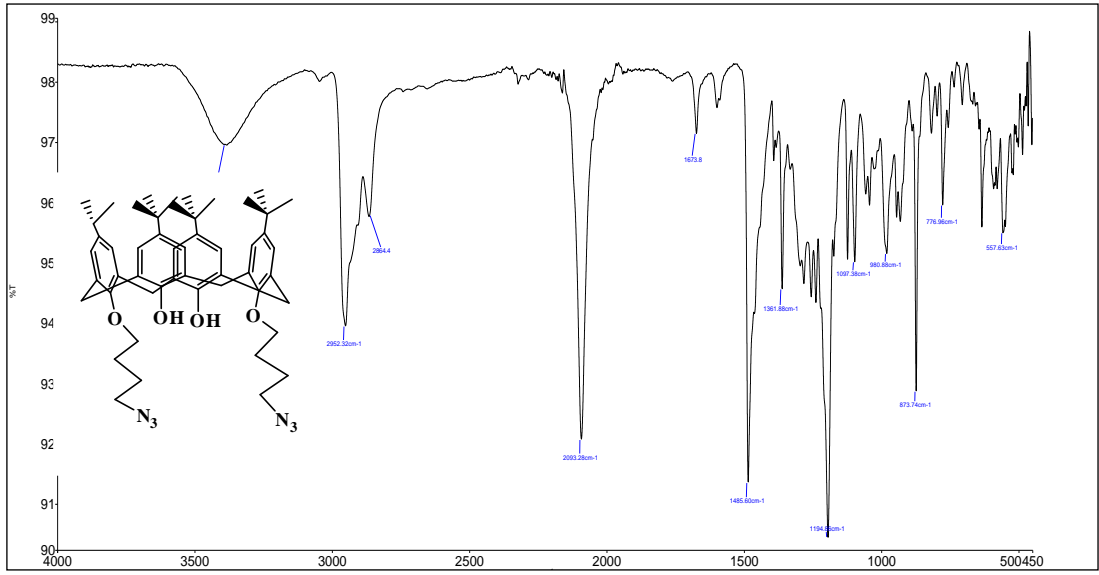
Şekil A.3: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(bütoksibromür)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (2) $^1\text{H-NMR}$ ve IR Spektrumu



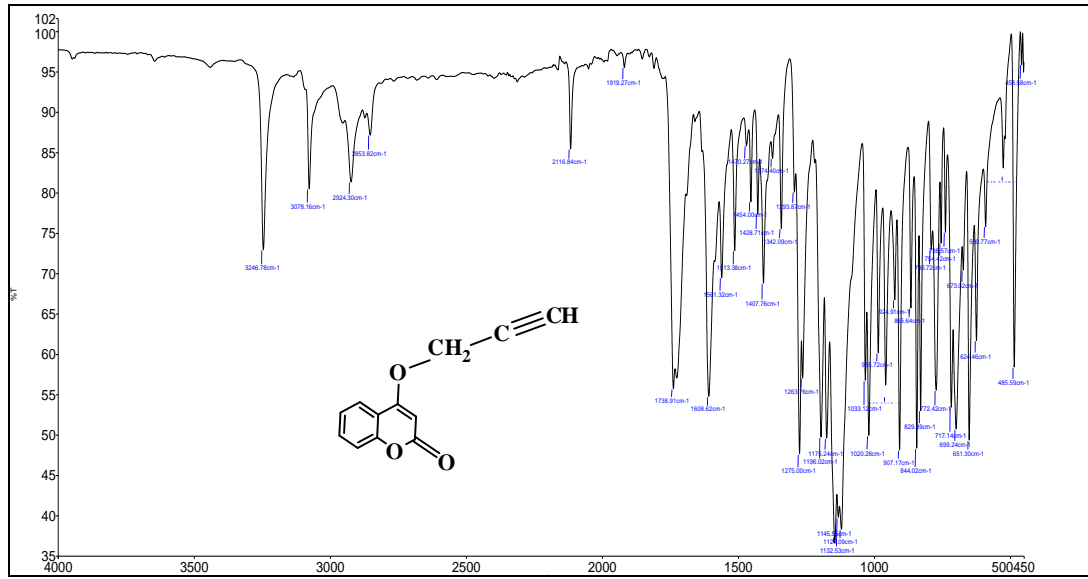
Şekil A.4: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütül-25,27-bis-[4-(4-oksokumarin)butoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**3a**) $^1\text{H-NMR}$ ve IR Spektrumu



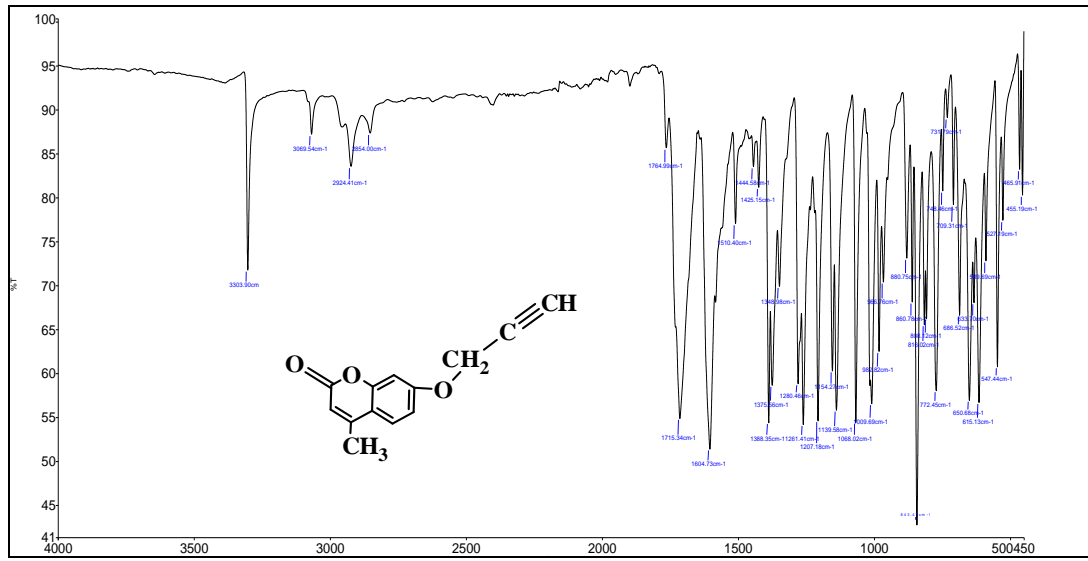
Şekil A.5: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütül-25,27-bis-[4-(4-metil-7-oksokumarin)bütoksi]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**3b**) ¹H-NMR ve IR Spektrumu



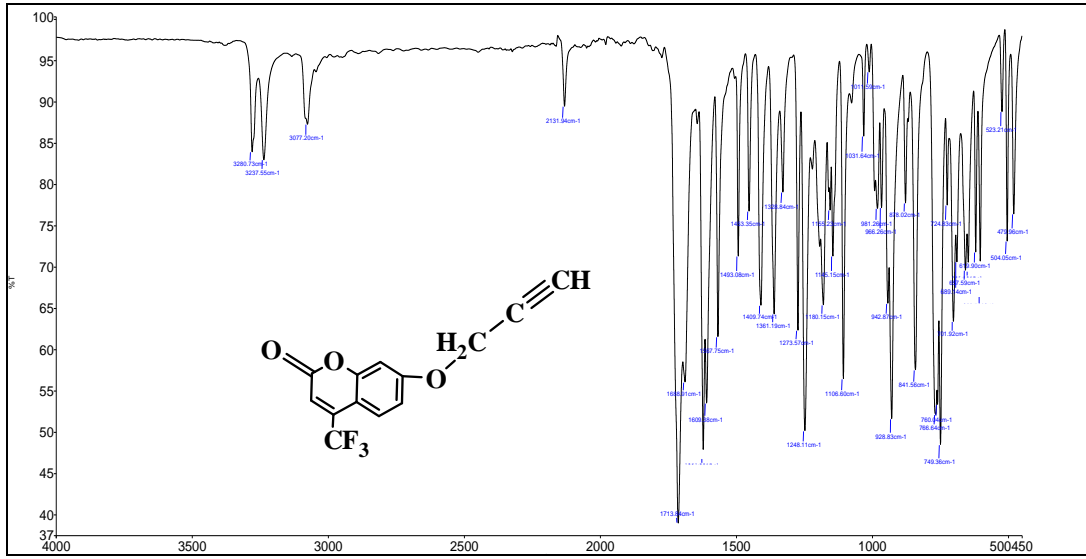
Şekil A.7: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis-(4-azido-bütil)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin (4) IR Spektrumu



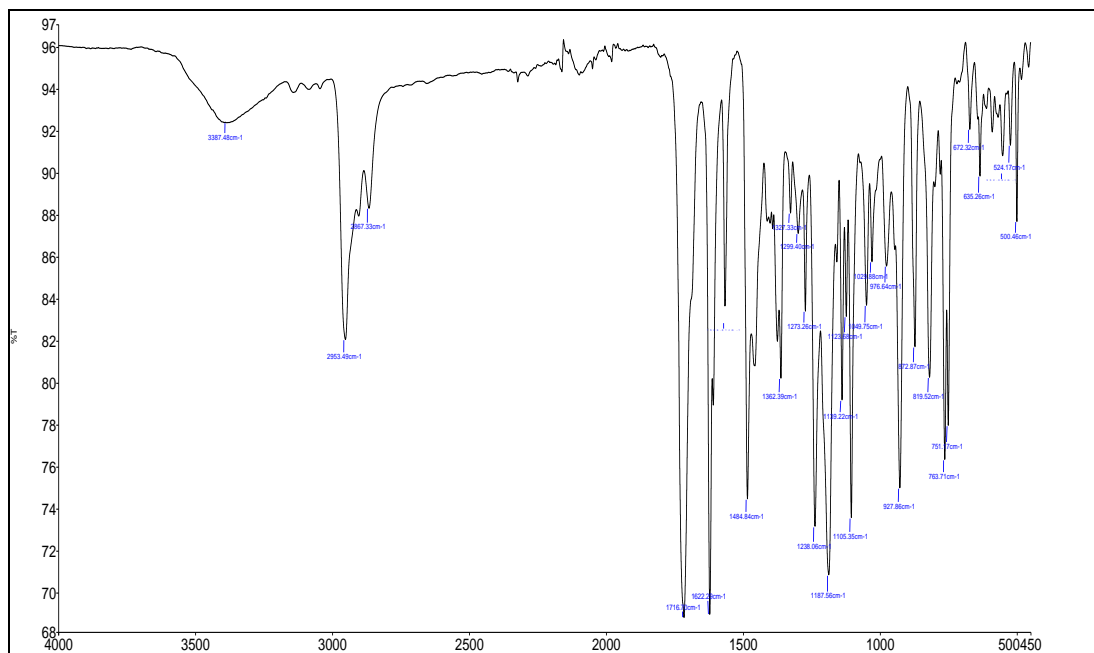
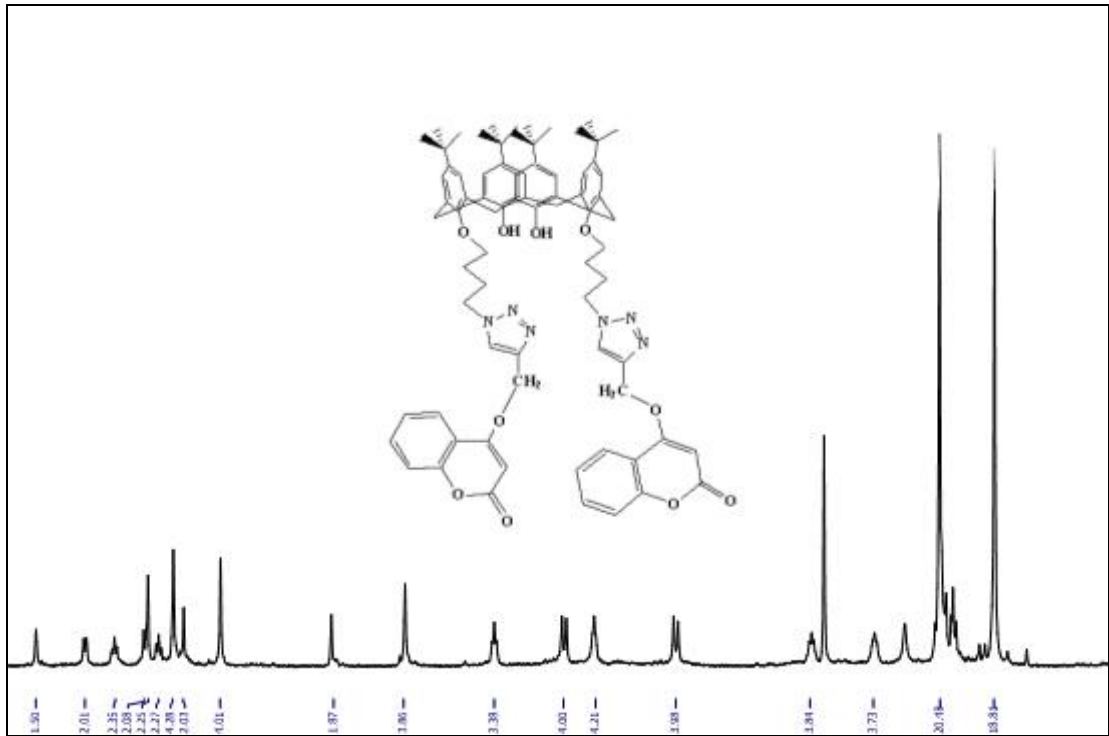
Şekil A.8: Kumarin-4-propargil eterin (d) IR Spektrumu



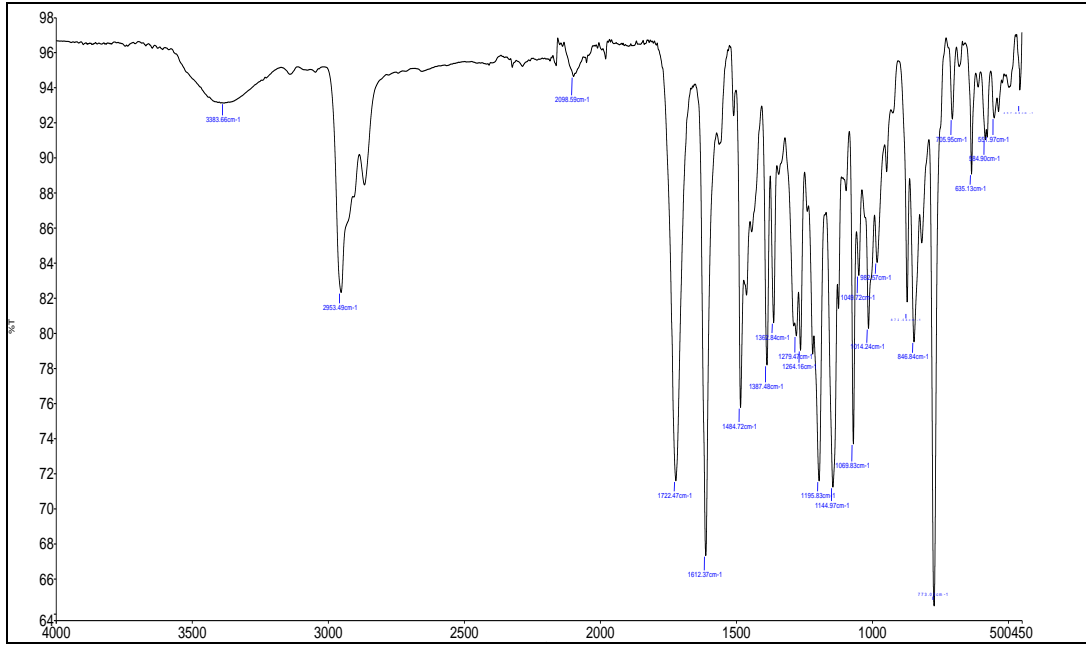
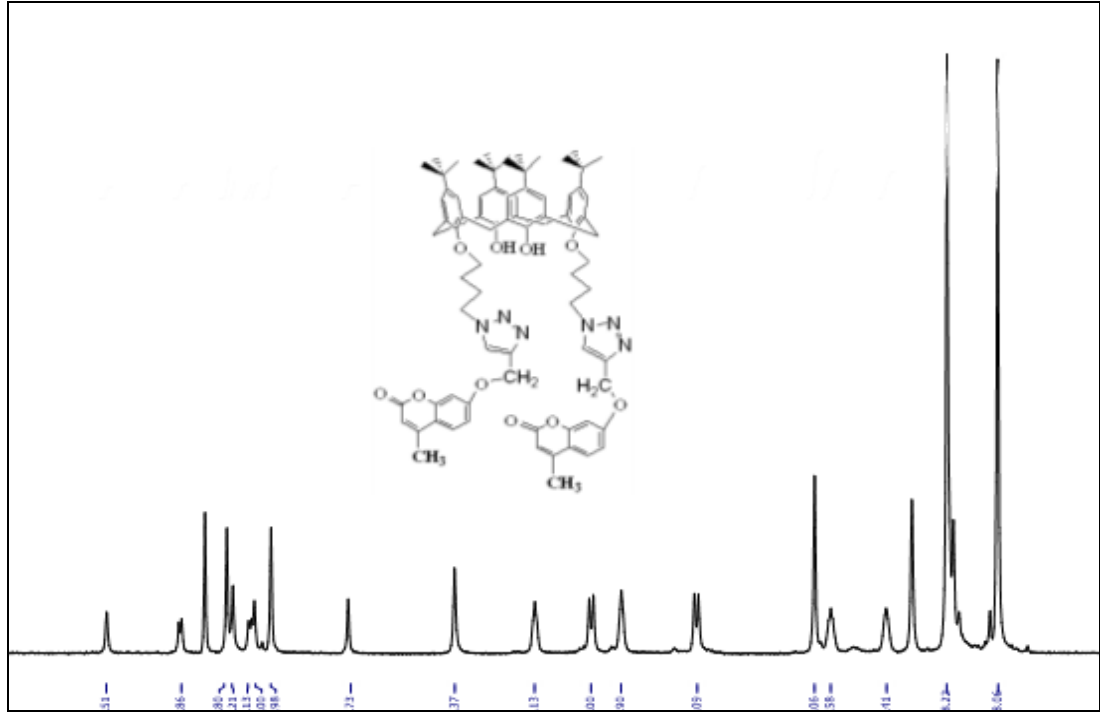
Şekil A.9: 4-metilkumarin-7-propargil eterin (e) IR Spektrumu



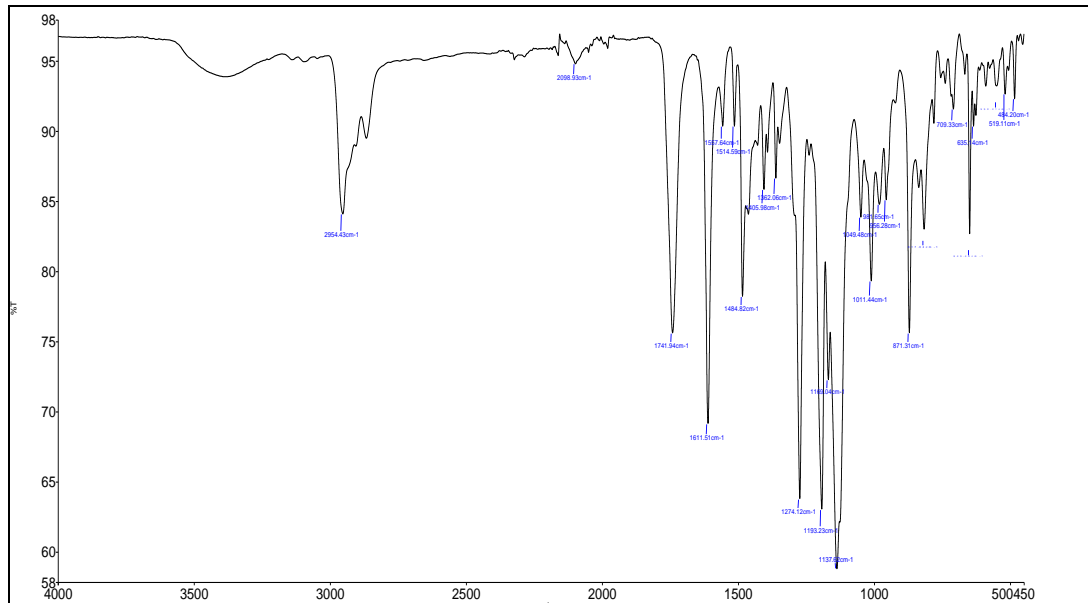
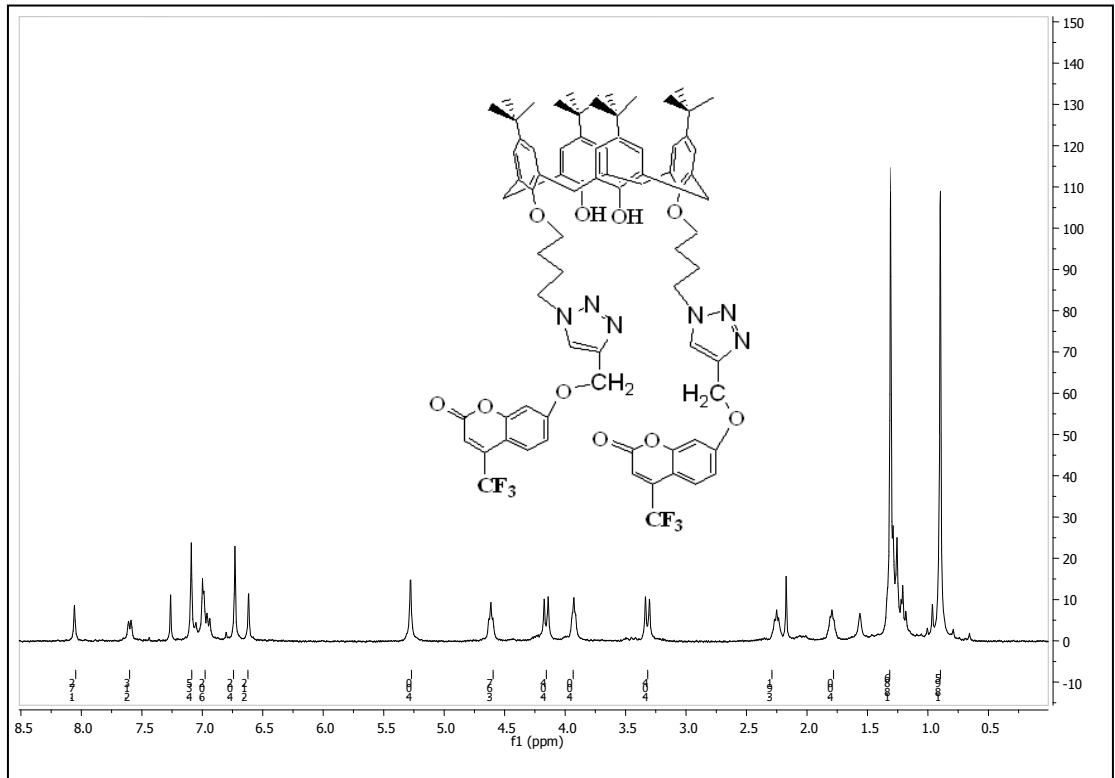
Şekil A.10: 4-(triflorometil)kumarin-7- propargil eterin (f) IR Spektrumu



Şekil A.11: 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütül-25,27-bis[(O-bütül)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**5d**) $^1\text{H-NMR}$ ve IR Spektrumu



Şekil A.12 : 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütül-25,27-bis[(O-bütül)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-metil kumarin]-26,28-dihidroksikaliks[4]ären (**5e**) ¹H-NMR ve IR Spektrumu



Şekil A.13 : ,11,17,23-tetra-*ter*-Bütıl-25,27-bis[(O-bütıl)-2H-1,2,3-triazol-4-metilenoksi-4-(triflorometil)kumarın]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**5f**) $^1\text{H-NMR}$ ve IR Spektrumu

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu GİRGIN

Doğum Yeri ve Tarihi : Milas 23.10.1991

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : burcugirgin91@gmail.com

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü Kimlikli / DENİZLİ

Yayın Listesi :

- Elçin, S., Yola, M.L., Eren, T., Girgin, B., Atar, Necip. “Highly selective and sensitive voltammetric sensor based on ruthenium nanoparticle anchored calix[4]amidocrown-5 functionalized reduced graphene oxide: Simultaneous determination of quercetin, morin and rutin in grape wine”, *Electroanalysis*, 27, 1-10, 2015.

Konferans Listesi :

- Özlem Özen Karakuş, Burcu Girgin, “Kumarin Esaslı Kaliks[4]aren İyonoforlarının Sentezi ve Floresans Özelliklerinin İncelenmesi” 27. Ulusal Kimya Kongresi, 2015 (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi).
- Özlem Özen Karakuş, Burcu Girgin, “ ‘Click’ Reaksiyonuyla Kumarin Türevli Kaliks[4]arenlerin Sentezi ve Floresans Özelliklerinin İncelenmesi” 27. Ulusal Kimya Kongresi, 2015 (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi).