



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FLORESANS KALİKS[4]AREN
KİNALDİNYUM TÜREVİNİN SENTEZİ VE
İYON SENSÖR ÖZELLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

Funda OKUTAN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Funda OKUTAN tarafından hazırlanan “Floresans Kaliks[4]aren Kinaldinyum Türevinin Sentezi ve İyon Sensör Özelliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 21/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

.....

Danışman

Doç. Dr. Arzu UYANIK

.....

Üye

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

.....

Üye

Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 22201018 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Funda OKUTAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLORESANS KALİKS[4]AREN KİNALDİNYUM TÜREVİNİN SENTEZİ VE İYON SENSÖR ÖZELLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Funda OKUTAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Arzu UYANIK

2023, 91 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Arzu UYANIK
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Kaliksarenler, hem fenolik-oksijenlerden hem de aromatik halkanın *p*- konumundan kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirler. Bununla birlikte yapıya uygun fonksiyonel grupların bağlanması ile kaliksarenlerin seçimli olarak iyon/molekül bağlama kapasitelerinin artması bu yapıları supramoleküler kimyada oldukça önemli bir konuma getirmiştir. Bu açıdan fonksiyonlandırılmış kaliksarenler; katalizör, model yapı ve biyomimetik çalışmalarda floresans/analitik sensör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada 1-etilkinaldinyum iyodür grupları taşıyan yeni bir floresans kaliks[4]aren türevi sentezlenmiş ve bileşiğin yapısı spektroskopik metotlarla (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) aydınlatılmıştır. Elde edilen fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bileşiğinin bazı metal katyonları (Cu⁺², Co⁺², Pb⁺², Na⁺, Mg⁺², Ca⁺², Ba⁺², Fe⁺³, Ni⁺², Zn⁺², Mn⁺², Sr⁺², Cd⁺², Rb⁺, Cs⁺, Li⁺, K⁺) ve bazı anyonlar (HSO₄⁻, CH₃COO⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻) karşısındaki floresans sensör özellikleri araştırılmıştır.

Sentezlenen floresans kaliks[4]aren bileşiğinin Ca⁺², Ba⁺², Sr⁺² iyonları ile floresans şiddetinin sönümlendiği, Fe⁺³ iyonuna karşı ise floresans şiddetini artırarak seçimli floresans özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiğin HSO₄⁻ ve NO₃⁻ anyonlarına karşı da seçimli floresans özelliği sergilediği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Floresans, kaliks[4]aren, Knoevenagel reaksiyonu, Kinaldinyum iyodür, Floresans iyon sensörü

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF FLUORESCENT CALIX[4]AREN QUINALDINIUM DERIVATIVE AND INVESTIGATION OF ION SENSOR PROPERTIES

Funda OKUTAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Arzu UYANIK

2023, 91 Pages

Jury

Doç. Dr. Arzu UYANIK
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Calixarenes, can be readily functionalized at their lower and upper rims. Furthermore, the selective ion/molecule binding capacity of calixarenes with the binding of functional groups suitable for the structure has brought these structures to a very important position in supramolecular chemistry. In this respect, functionalized calixarenes are widely used as catalysts, model structures and fluorescent/analytical sensors in biomimetic studies.

In this work, a new calix[4]arene compound bearing 1-ethylquinaldinium-iodide groups at its upper rim was synthesized and the structure of the compound was characterized by spectroscopic techniques (FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR). The synthesized calix[4]arene compound were evaluated in fluorescent sensor studies for sensing some metal cations (Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Sr^{+2} , Cd^{+2} , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , K^+) and anions (HSO_4^- , CH_3COO^- , I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , H_2PO_4^-).

It was observed that the fluorescence intensity of the synthesized calix[4]arene compound was quenched with Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} ions, and it showed selective fluorescence by increasing the fluorescence intensity against Fe^{+3} ion. In addition, it was determined that the synthesized compound exhibited selective fluorescence against HSO_4^- and NO_3^- anions.

Keywords: Fluorescent calix[4]arene, Knoevenagel reaction, Quinaldinium iodide, Fluorescent ion sensor

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda, öncelikli olarak bana her konuda yardımcı olan, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, anlayışına, sabrına, ilgisine hayran kaldığım, hakkını ödeyemeyeceğim kıymetli canım hocam danışmanım Sayın Doç. Dr. Arzu UYANIK’a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Her zaman yanımda olduğunu bildiğim, değerli vaktini ayırıp çalışmalarım konusunda yol gösteren, yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ’a çok teşekkür ediyorum. Ayrıca Doç. Dr. Mehmet OĞUZ’a ve Kimya bölümünde bulunan emeği geçen diğer tüm hocalarıma da teşekkür ediyorum ve tez çalışmamın başlangıcından bitişine kadar olan süreçte sonsuz desteklerinden dolayı Teknoloji Fakültesinde bulunan Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim UYANIK’a çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam boyunca desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’ne (BAP) teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarına başladığım günden itibaren her daim yanımda olan, her anımı birlikte geçirdiğim, yüksek lisans hayatımda kazandığım çok değerli dostum yüksek lisans öğrencisi Beyza SOLMAZ’a, anlayışından ve samimiyetinden dolayı doktora öğrencisi Ayşe YILDIRIM’a, doktora öğrencisi Alev OĞUZ’a ve diğer benimsediğim tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak ise, üzerimde emekleri çok büyük olan, maddi ve manevi her koşulda yanımda olan canım annem Fatma OKUTAN’a, canım babam Nihat OKUTAN’a ve her zorlukta bana pes etmemem gerektiğini hatırlatan canım ablam Fulya DÜLGERLER’e sabırlarından ve bana olan güvenlerinden dolayı çok teşekkür ediyorum.

Funda OKUTAN
KONYA- 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaliksarenler	1
1.1.1. Kaliksaren Tarihçesi	1
1.1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi.....	2
1.1.3. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenlerin Tek Basamaklı Sentezi	3
1.1.4. Kaliksarenlerin Konformasyonu	5
1.1.5. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[n]arenlerin Türevlendirilmesi	8
1.1.5.1. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[n]arenin <i>para</i> Pozisyonundan Türevlendirilmesi	9
1.1.5.2. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[n]arenin Fenolik-OH Pozisyonundan Türevlendirilmesi.....	12
1.1.6. Kaliksarenlerin Farklı Kullanım Alanları	13
1.1.6.1. <i>p-ter</i> - Bütikaliks[n]arenlerin Enzim- Mimik Katalizör olarak kullanımı	13
1.1.6.2. <i>p-ter</i> - Bütikaliks[n]arenlerin Organokatalizör Olarak Kullanımı	14
1.1.6.3. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[n]arenlerin Membran Olarak Kullanımı	16
1.1.6.4. <i>p-ter</i> - Bütikaliks[n]arenlerin Molekül - İyon Taşıyıcı (Reseptör) Olarak Kullanımı	17
1.1.6.5. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[n]arenlerin Kolon Dolgu Maddesi Olarak Kromatografide kullanımı.....	18
1.1.6.6. <i>p-ter</i> - Bütikaliks[n]arenlerin Sensör Olarak Kullanımı	20
1.2. Floresans	22
1.2.1. Lüminesans	23
1.2.2. Lüminesans Spektrumu.....	27
1.2.3. Floresansı Etkileyen Değişkenler	28
1.2.3.1. Moleküler Yapı	28
1.2.3.2. Yapısal Rijitlik	29
1.2.3.3. Viskozite	30
1.2.3.4. pH ve Sıcaklık.....	30
1.2.3.5. Çözücü Etkisi.....	30
1.2.3.6. Derişim.....	30
1.2.3.7. Gelen Işığın Şiddeti ve Dalga Boyu	31
1.2.3.8. Çözülmüş Oksijen Etkisi.....	31
1.2.3.9. Çözeltide Bulunan Diğer Türler	31

1.2.4. Moleküler sensör.....	31
1.2.5. Floresans Algılama için Kullanılan Farklı Tasarımlar	33
1.2.5.1. Işına Bağlı Elektron Transferi (Photo- induced electron transfer, PET) 33	
1.2.5.2. Işına Bağlı Yük Transferi (Photo-induced Charge Transfer, PCT)	34
1.2.5.4. Ekzimer Oluşumu	36
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	38
2.1. Kaliksaren Temelli Sensörler.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
3.1. Enstrümental Teknikler.....	48
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon	48
3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (Gutsche ve Iqbal, 2003)	49
3.2.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi 26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (Arnaud- Neu ve ark., 1989).....	50
3.2.3. 5,17-Di-ter-bütil-11,23-diformil-26,28-dimetoksikarbonilmetoksi-25,27-dihidroksi-kaliks[4]aren (Chawla ve ark., 2006)	51
3.2.4. 4 nolu bileşiğin sentezi	52
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	53
4.1. <i>p-ter</i> - Bütilkaliks[4]aren Moleküllerinin Sentezi	53
4.2. Spektroskopik Ölçümler	60
4.2.1. Katyon ve Anyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	60
4.2.2. Ligant Çözeltilisinin Hazırlanması	60
4.2.3. Spektroflorimetrik Ölçümler.....	61
4.2.4. Absorpsiyon Ölçümleri.....	69
4.2.5. Kompleks Bileşiminin Tayini	73
5. SONUÇLAR.....	76
KAYNAKLAR	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

M	Molarite
N	Normalite
M _A	Molekül Ağırlığı
mLs	Mililitre
μL	Mikrolitre
μM	Mikromolar
-p-	Para
Ter-	Tersiyer
Equiv	Eşdeğer Gram Sayısı
Mmol	Milimol
°C	Santigrat Derece

Kısaltmalar

¹ H- NMR	Proton- Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
¹³ C- NMR	Karbon- Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
DMSO	Dimetil Sülfoksit
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
E.N	Erime noktası
K.N	Kaynama noktası

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte insan ve çevre sağlığı üzerinde zararlı olduğu bilinen toksik maddelerin uzaklaştırılmasında yeni teknikler ve prosedürler kullanılarak önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Supramoleküler kimyada bu sorunların giderilmesinde çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran birinci ve ikinci nesil bileşikler olan taç eterler, doğal siklodekstrinler, siklofanlar, kriptantlar gibi makromoleküller sentezlenmiştir. *Kaliksarenler* çeşitli nötr, katyon ve anyon bileşiklerle kolaylıkla fonksiyonlandırılarak kompleks yapabilen, tek basamakta sentezlenebilen fenol-formaldehit oligomer yapılı halkalı bileşiklerdir.

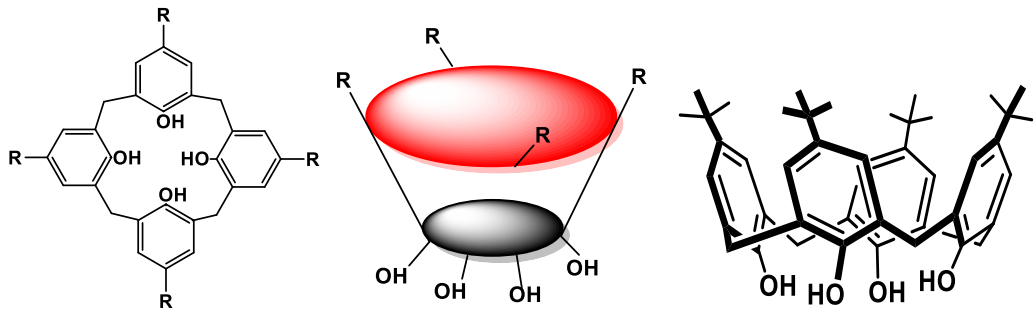
Kaliksarenler molekül- iyon taşınması, enzim modelleri, çeşitli kompleksler oluşturma, enantiyomerlerin ayrılması ve farklı uygulamalar için sensörlerin yapımı gibi geniş alanda kullanılmakta ve supramoleküler kimyada makrosiklik bileşikler arasında popülerliğini korumaktadır.

1.1. Kaliksarenler

1.1.1. Kaliksaren Tarihçesi

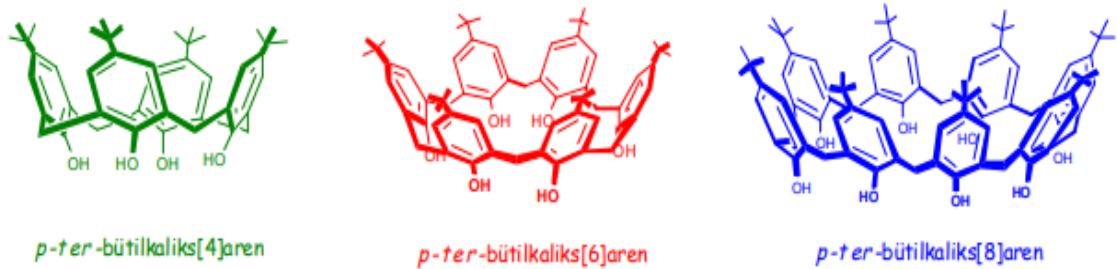
Kaliksarenler, *p*-sübstitue fenol ile formaldehitin bazık ortam koşullarında etkileşimiyle oluşturulan halkalı ve esnek yapıda bulunan makrosiklik bileşiklerdir. 19. Yüzyılın sonlarında ilk kez Adolph Von Baeyer tarafından yapılan çalışmada sulu yapıda olan formaldehit ile *p*-sübstitue fenolün ısıtılmasıyla yapısı oldukça sert, reçinemsiz, kristallenme gerçekleşmeyen bir ürün elde etmiş fakat teknik açıdan gerekli malzemeler ve şartlar kısıtlı olduğundan ürünün yapısı aydınlatılamamıştır. Leo Hendrick Baekeland 20. Yüzyılda fenol-formaldehit reaksiyonundan elastiki katı bir reçinenin hazırlanması için sentetik bir metod geliştirerek “bakalit” adındaki reçinelerin patentini almıştır (Baekeland, 1909). Bu başarı araştırmacıların ilgisini oldukça artırmıştır. 1940’da Zinke ve arkadaşları “bakalit” reçinesiyle ilgili çalışmalara odaklanarak *p*-sübstitue fenolle formaldehitin etkileşimini daha iyi analiz edebilmek için *para*-tersiyer-bütil fenolü, sulu formaldehit ve sodyum hidroksitle 50-55 °C de, sonrasında 110-120 °C de iki saat boyunca etkileştirdikten sonra bezir yağının içinde 200 °C de ısıtılmasıyla erime noktası yaklaşık olarak 340 °C de bir madde elde ettiler (Gutsche, 1990). Zinke ve arkadaşları sentezlenen bu maddenin siklik tetramerik yapıda saf bir bileşik olduğunu savunmalarına rağmen, Gutsche ve arkadaşları

sentezlenen bileşiğin tetramer yapıda olmadığını ve bir oligomer karışımı olduğunu gösterdiler (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenlerin çeşitli gösterimleri

Daha sonra Gutsche ve arkadaşları *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondenzasyonu sonucu oluşan halkalı tetramer, hekzamer ve oktameri, reaksiyon şartlarını optimize ederek ayrı ayrı saf olarak ve yüksek verimde elde etmeyi başarmıştır (Gutsche et al., 1990). Şekil 1.2.'de kaliksarenlerin 4, 6 ve 8 halkalı yapıları gösterilmektedir.

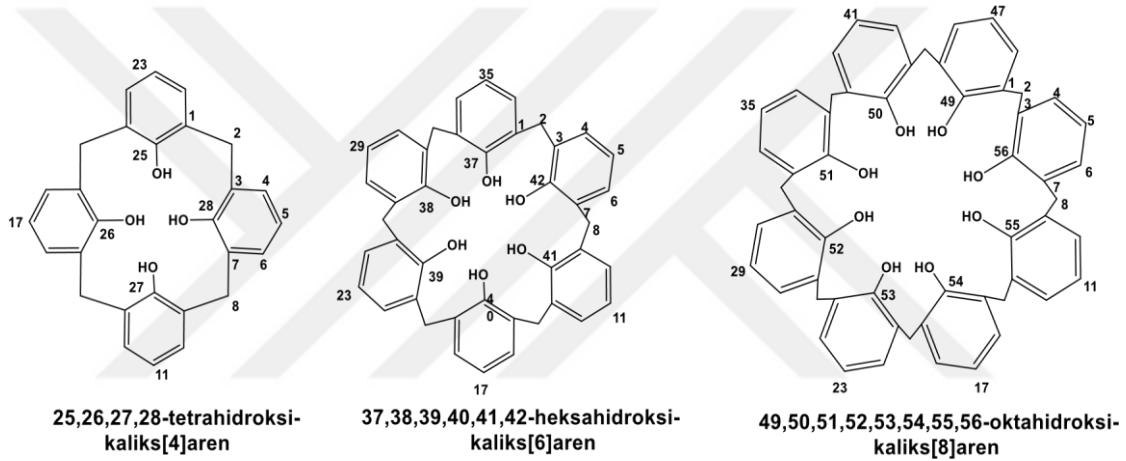


Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin yapıları

1.1.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenlerle ilgili çalışmalar yapan birçok araştırmacı farklı şekillerde isimlendirmeler yapmıştır. Örneğin Zinke ve arkadaşları (1942), *p-ter*-bütilfenol ve sulu formaldehitten bazik ortamda sentezledikleri siklik tetramer yapıyı “cyclischen benzylene” olarak adlandırmışlardır (Vocanson, 1994). Ancak bu isimler IUPAC’a göre oldukça karmaşık ve zor olduğundan daha anlaşılabilir, kolay bir isim gerekmiştir.

Gutsche, bunun üzerine elde edilen bu bileşiklere “Calix Creator” şeklinde tanımlanan Yunan vazolarına benzetmesinden dolayı “Calix[n]arenes” olarak isimlendirmiştir. Yunanca’da “kaliks” kelimesi taç ya da vazoya karşılık bulurken, “aren” kelimesi aromatik halkaları, “[n]” ifadesi ise aromatik halkaların sayısını anlatmaktadır. Farklı sübstitüe ve fenolik gruplardan oluşan Kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesi belirli bir sistematiğe yapılmaktadır, aromatik halkaya bağlı çeşitli yapılarda sübstitüe grupları varsa, kaliksaren kelimesinden önce yazılır. Örneğin, altı adet aromatik yapıya sahip olan kaliksaren *p-ter*-bütilkaliks[6]aren şeklinde, sistematiğe göre 5,11,17,23,29,35-hekza-ter-bütil-36,37,38,39,40,41,42-hekzahidroksikaliks[6]aren olarak isimlendirilmektedir (Şekil 1.3.).



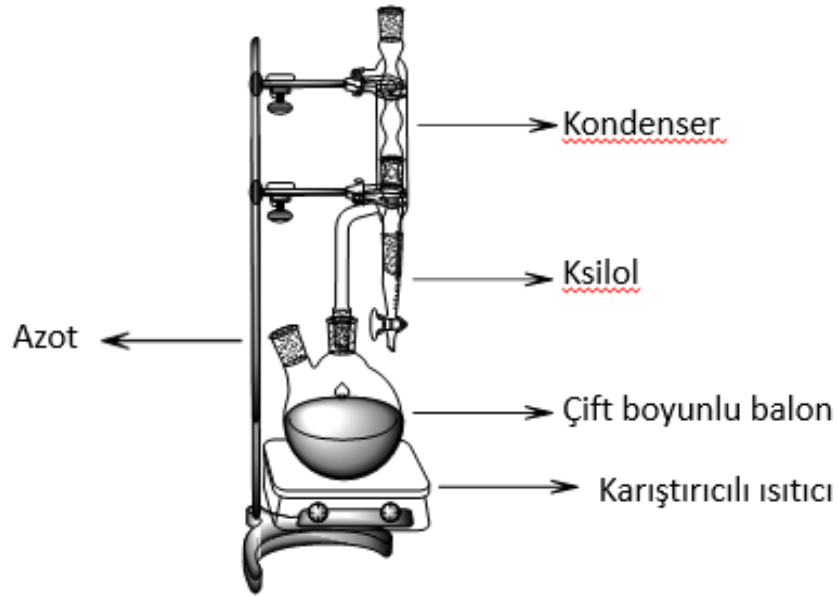
Şekil 1.3. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenin isimlendirilmesi

1.1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenlerin Tek Basamaklı Sentezi

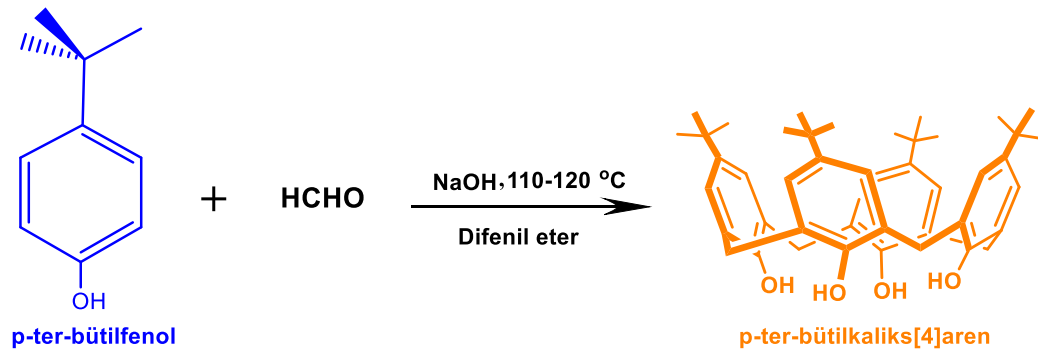
Kaliks[n]arenler, *p*-süstituent fenol grupları ve formaldehitin kondenzasyonu ile bazik ortam koşulları sağlanarak tek basamakta sentezlenen moleküllerdir. Baz ve çözücü seçimleri bu aşamada oldukça önemlidir ve değişkenlik gösterebilir. Örneğin, kaliks[4]aren için baz NaOH iken, kaliks[6]aren için ise KOH kullanılmaktadır.

p-ter-bütilkaliks[n]arenlerin Gutsche’nin metoduna göre sentezine bakıldığında, *p-ter*-bütilfenol, NaOH ve %37’lik formaldehitin 110-120 °C de 2 saat boyunca ısıtıldıktan sonra içerisine difenil eter eklenerek 2 saat daha ısıtılmaya devam edilir. Sonrasında soğuması için bekletilen karışım, vakumla birlikte süzülür, üzerine etil asetat eklenerek çökmesi ve tolüenle kristallenmesi sağlanır (Şekil 1.4.). Saf suyla

birçok kez yıkanarak kurumaya bırakılır. Elde edilen ürün, kuruduktan sonra beyaz renkte ve parlak bir görünümüne sahipti. Oluşan ürünün erime noktası ise 342-344 °C olmaktadır. Böylelikle *p-ter*-bütilkaliks[n]arenlerin tek basamakta sentezlenmesi (Şekil 1.5.) çok sayıda yeni kaliksaren türevlerinin sentezlenmesine de katkı sağlamıştır.



Şekil 1.4. *p-ter*- Bütilkaliks[4]arenin sentezlendiği deney düzeneği



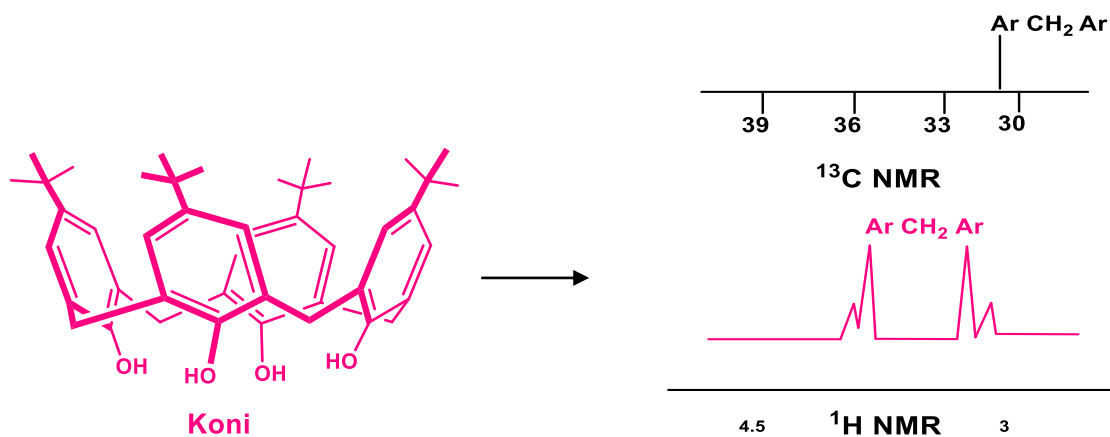
Şekil 1.5. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin tek basamaklı sentezi

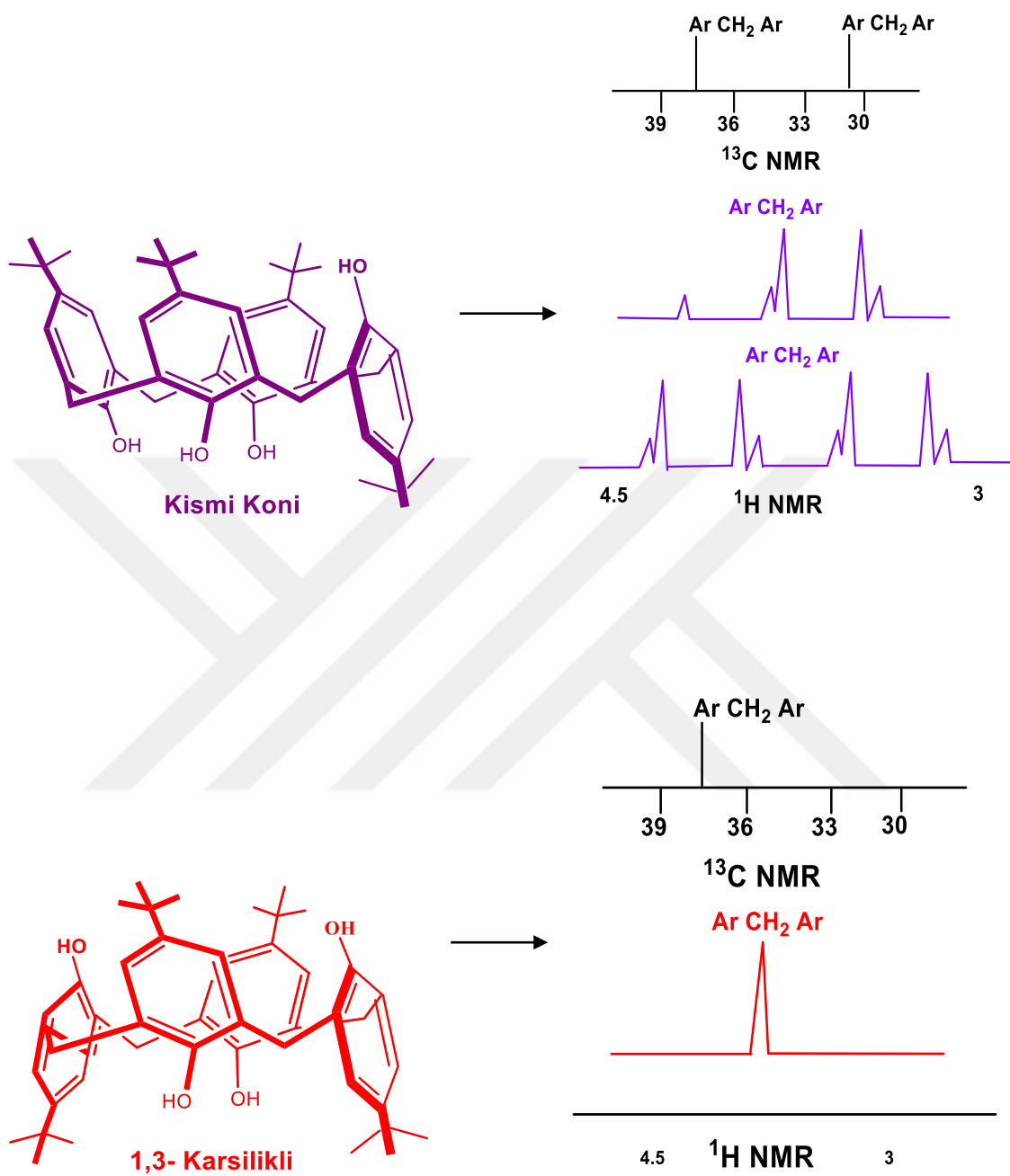
1.1.4. Kaliksarenlerin Konformasyonu

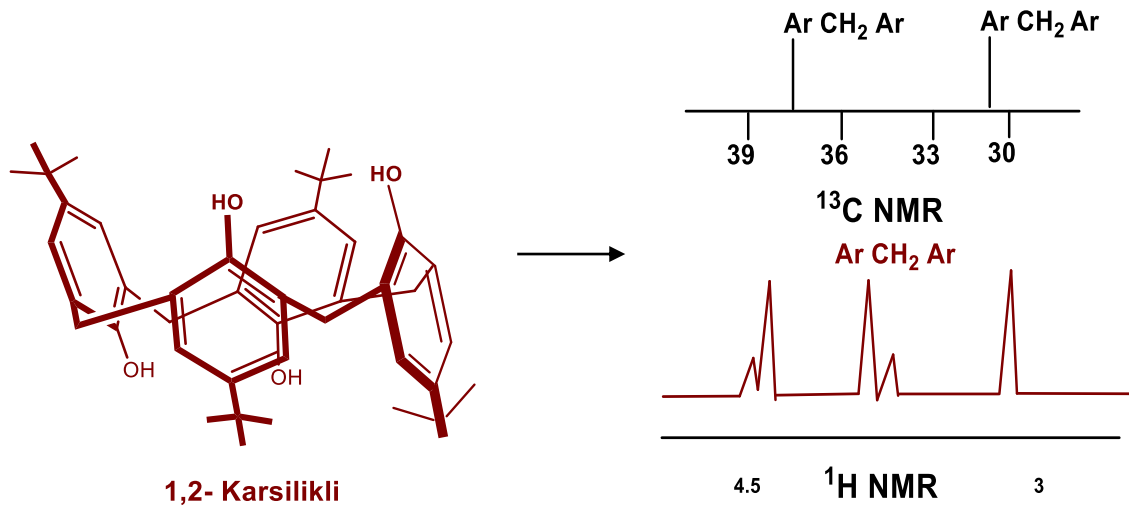
p-ter-Bütikaliks[4]arenlerin konformasyonel yönelimlerine ilişkin çalışmalardan başlarda Zinke tarafından bahsedilmiş, ardından Confort ve arkadaşları (1975) çalışmalardan çıkan sonuçları doğrulamıştır. Gutsche ve arkadaşları (1989) ise, *p-ter*-bütikaliks[4]arenlerin yapılarında mevcut olan aril halkalarının yönelenmeleriyle dört farklı konformasyonel izomer içerdiğini açıklamıştır (Arora, 2006). Bu dört konformasyon ise, “koni”, “kısmi koni”, “1,2-karşılıklı” ve “1,3-karşılıklı” olarak isimlendirilmektedir (T.1.1) *p-ter*-bütikaliks[4]arenlerin hangi konformasyon yapısında olduğu da ^1H -NMR spektrumlarında Ar-CH₂-Ar protonlarına bakılarak tespiti (Şekil 1.6.) sağlanabilir.

Konformasyon	Ar-CH ₂ -Ar protonları
Koni	Çift dublet
Kısmi Koni	İki çift dublet ya da tek çift dublet ve tek singlet
1,2- Karşılıklı	Singlet ve iki dublet
1,3- Karşılıklı	Singlet

Tablo 1.1. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin konformasyon yapıları







Şekil 1.6. *p-ter*- Bütikaliks[4]arenin konformasyon şekilleri ve ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

Konformasyonların dönüşüm hızlarına etki eden çözücülere göre sübstituent grupların çok daha az etkisi bulunmaktadır. Örneğin çözücülerden toluen, kloroform, bromobenzen ve karbondisülfür gibi polar çözücüler, konformasyon dönüşüm enerjilerini yükselterek, kaliksarenlerle kompleks oluşturmaktadır ve bu dönüşüm T.1.2 de verilmektedir. Bunun yanı sıra polar çözücülerden aseton, asetonitrilin de etkisi olduğunu özellikle piridinin molekül içerisindeki hidrojen bağlarını kırarak önemli ölçüde konformasyon değişimine neden olduğu bilinmektedir.

Konformasyon değişiminde atom çapları büyük olan (Cs^+ ve benzeri) moleküller seyreltik ortam koşullarında etkisi fazlayken, atom çapları küçük olan (Li^+ ve benzeri) moleküllerde ise derişik ortam koşullarında daha etkili olduğu gözlenmiştir. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenlerin boşluğuna fenolik-Oksijen yapısından giren katyonlar etkin ve sıkı bir şekilde bağlanır. Bu durumda koni konformasyonundaki kararlılık için önemli bir etkidir.

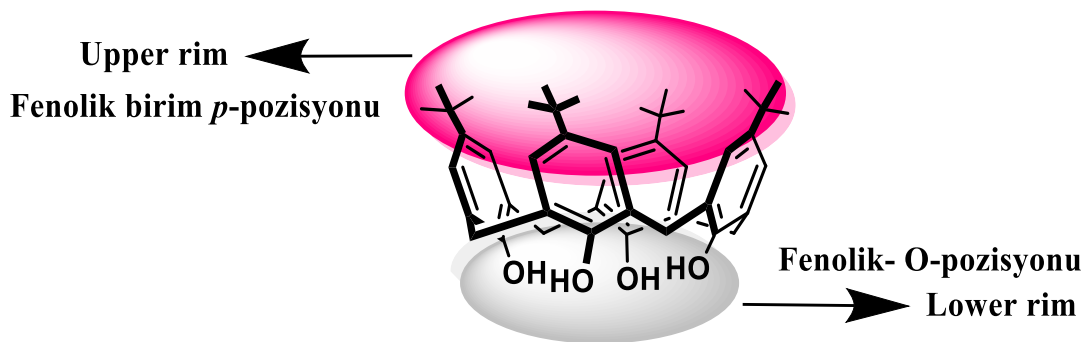
Baz Tercihi	Çözücü Seçimi	Sıcaklık Ayarı ($^{\circ}\text{C}$)	Zaman (saat)Ayarı	Verim (%)	Konformasyon (% si)	
					Koni	Kısmi Koni
NaH	Tetrahidrofuran	67	1	96	100	0
Li_2CO_3	Dimetilformamid	70	45	22	100	0
Na_2CO_3	Dimetilformamid	70	6	100	88	12
K_2CO_3	Dimetilformamid	70	8	100	84	16

Cs_2CO_3	Dimetilformamid	70	3	100	27	73
Li_2CO_3	Aseton	56	45	0	0	0
Na_2CO_3	Aseton	56	2	59	100	0
K_2CO_3	Aseton	56	22	99	96	3
Cs_2CO_3	Aseton	56	1	100	0	100

Tablo 1.2. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin sentez aşamasında zamanın, bazın ve sıcaklığın etkisi

1.1.5. *p-ter*-Bütikaliks[n]arenlerin Türevlendirilmesi

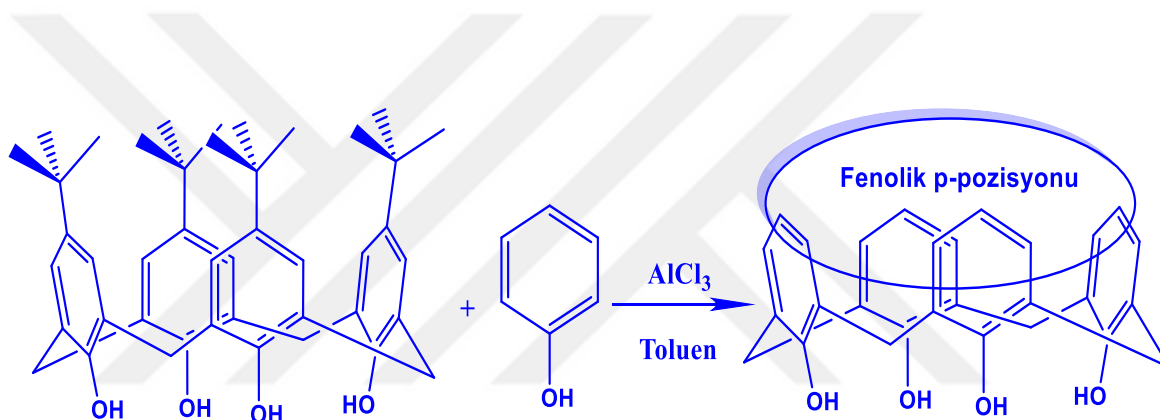
p-ter-Bütikaliks[4]arenler, yapılarında bulunan boşluklardan metil köprüleriyle bağlanarak fenolik grupların tekrarıyla oluşan yapılardır. Kaliksarenler, crown eter ve siklodekstrinlere oranla daha çok tercih edilirler. Sentezlerindeki verimin oldukça yüksek olması, yüksek saflığı, kolayca değişime uğratılabilmeleri ve çeşitli grupların bağlanmasıyla fonksiyonel gruplara dönüştürülmesi kaliksarenleri avantajlı hale getirmektedir. Kaliksarenlerin türevlendirilebildiği iki farklı bölge bulunmaktadır. Bu bölgelerden biri fenolik hidroksi grubunun yer aldığı “lower rim” ve diğeri ise *p-ter*-bütıl grubunun yer aldığı “upper rim” olarak adlandırılır (Xie, 1998);(Çançın, 2021). Şekil 1.7. de bahsedilen 2 farklı bölgeler gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Kaliks[4]arenin türevlendirilen “upper rim” ve “lower rim” kısımları

1.1.5.1. *p-ter*-Bütikaliks[n]arenin *para* Pozisyonundan Türevlendirilmesi

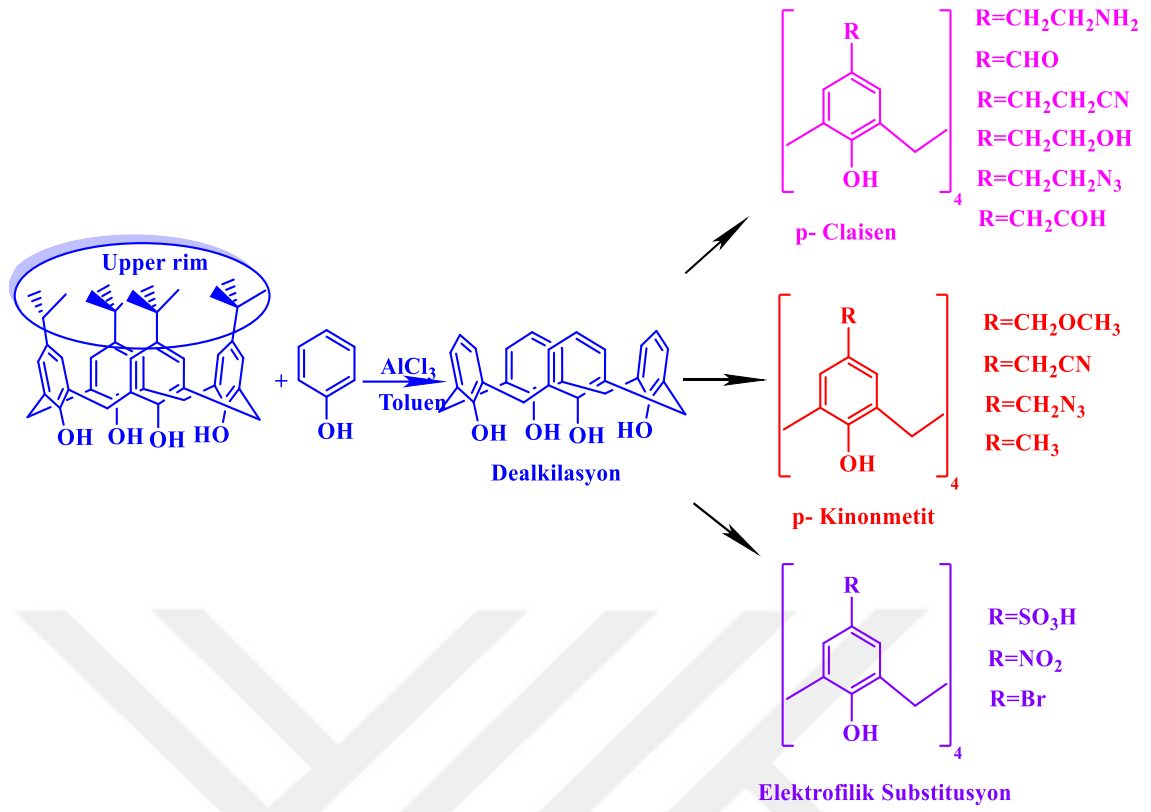
p-ter-Bütikaliks[n]arenlerin “upper rim” kısmındaki *para*-pozisyonunda bulunan boşluklar haricinde, farklı süstitüent gruplar kullanılarak kompleks oluşturulacağında sentezin süresi uzamakta ve iyi bir verim alınamamaktadır ancak *tersiyer*-bütıl grupları ile etkileştiğinde grupların uzaklaştırılması kolay bir şekilde gerçekleşeceğinden sentez süreci kısalmaktadır. Yüksek saflıkta ve verimde ürün elde edilerek fonksiyonlandırılmaktadır. *Tersiyer*-bütıl grupları, su bulunmayan AlCl_3 -Toluenli ortam koşullarında dealkilasyon işlemi gerçekleştirilerek ortamdaki uzaklaştırılmasıyla fenolik *para*-pozisyonu farklı gruplarla seçimli bir şekilde türevlendirilmektedir (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin dealkilasyon reaksiyonu

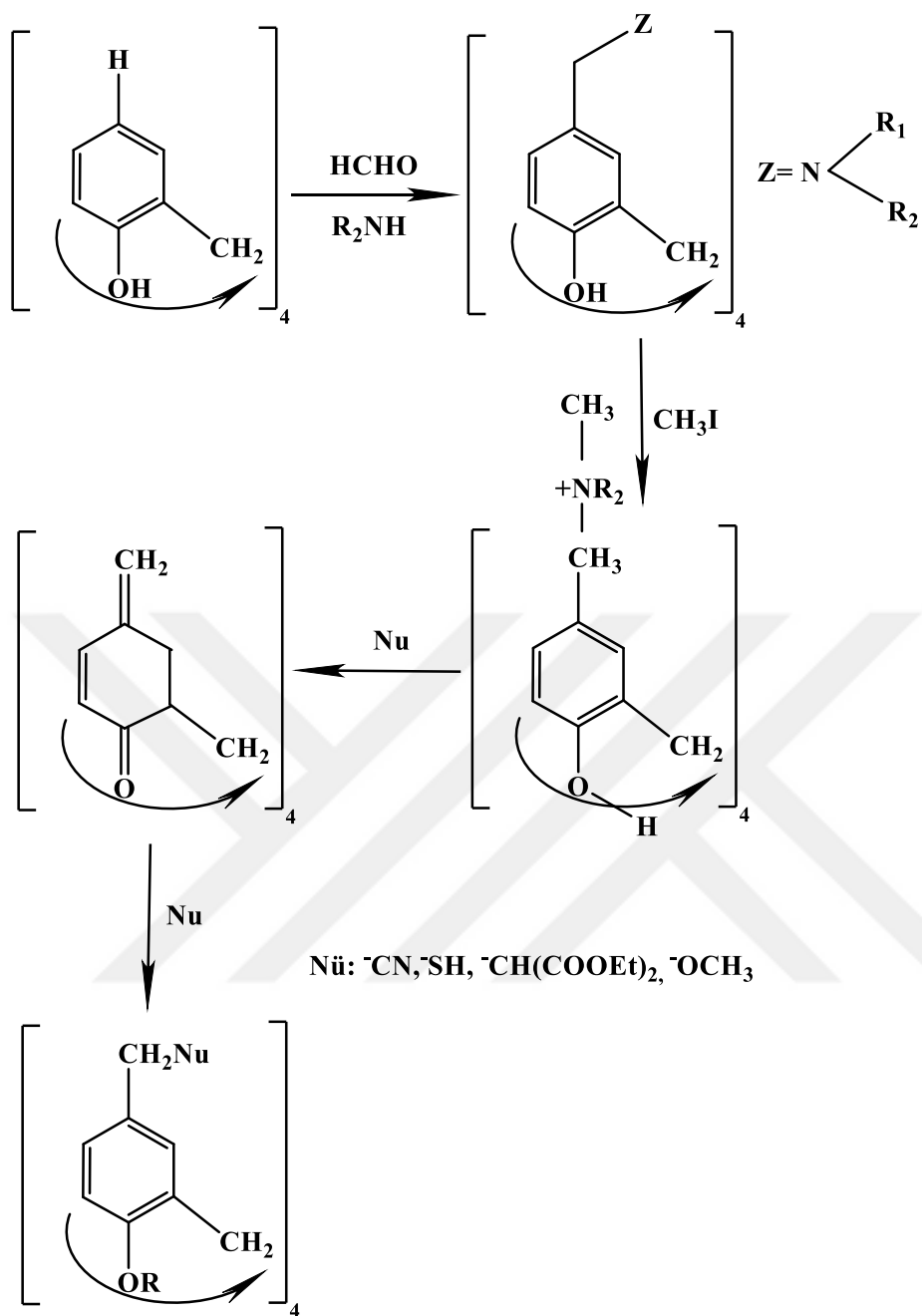
Kaliksarenlerin “upper rim” bölgesindeki *para*- pozisyonlarında birden fazla fonksiyonel grupların bulunması durumunda farklı kompleksler meydana gelmektedir. Bu komplekslere baktığımızda ise; bromlama (Hamada, 1990), iyotlama (Arduini, 1990), nitrolama (Verboom, 1992), sülfolama (Gutsche ve Bauer, 1985), klorsülfolama (Morzherin, 1993), klormetilleme (Almi, 1989), açılme (Gutsche ve Lin, 1986), diazolama (Shinkai, 1989) ve formilleme (Arduini, 1991) gibi Şekil 1.9. da verilen türevlendirme yöntemleri gösterilmektedir.

Bir diğer yöntem olan *p*-Claisen yönteminde ise, *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin yapısında bulunan allil eterlerin, fenolik- O bölgesinden *para*-pozisyonuna transferin gerçekleştirilmektedir.



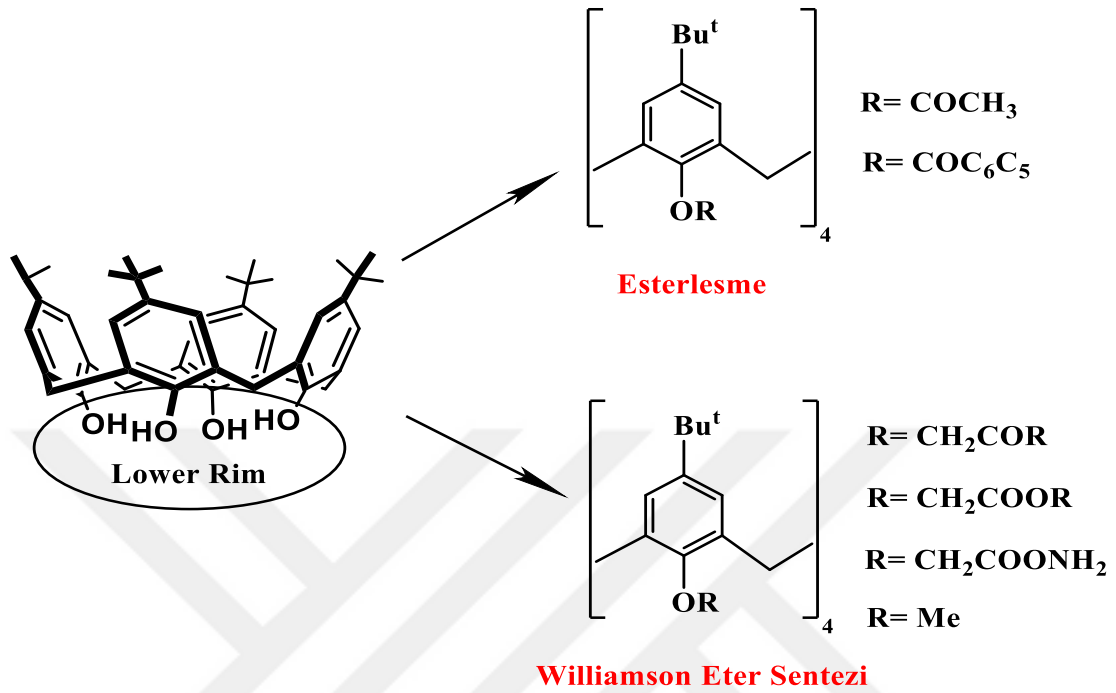
Şekil 1.9. *p*-ter-BütilKaliks[4]arenin “upper rim” kısmından türevlendirilmesi

Gutsche ve arkadaşları (2008) tarafından bahsedilen *p*-kinonmetit yönteminde ise, *p*-ter-bütilkaliks[n]arenin ikincil aminle birlikte aminometilasyon, kuaternizasyon ve başlangıç için belirlenen nükleofil ile siyanometil kaliksarenin fonksiyonlandırılmış reaksiyonudur (Şekil 1.10.).



Şekil 1.10. Kaliks[4]arenlerin *p*-konumundan *p*-kinonmetit metoduyla türevlendirilmesi

1.1.5.2. *p-ter*-Bütikaliks[n]arenin Fenolik-OH Pozisyonundan Türevlendirilmesi



Şekil 1.11. Kaliks[4]arenlerin “lower rim” kısmından türevlendirilmesi

p-ter-Bütikaliks[n]arenlerin hidroksil grupları (-OH) üzerinden türevlendirilmesi fenolik-*para* pozisyonlarına göre daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir. Kaliksarenlerin “lower rim” kısmındaki -OH gruplarından çeşitli bazlar örneğin Na_2CO_3 , NaH , Cs_2CO_3 gibi kullanılarak ve bazların yardımıyla protonlar kopartılarak nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu, eter oluşumu ve asit klorür kullanımında da esterleşme reaksiyonları (Şekil 1.11.) vermektedir. Uygun reaksiyon koşulları sağlandığında eter ve ester fonksiyonlu ürünlerde mono, tri ve tetra, 1,2 ve 1,3 di gibi ürünlerin eldesi, verimi yüksek bir şekilde elde edilmektedir. Fenolik-O pozisyonu ile fonksiyonlandırma; keton, fosfin, imin, oksim ve nitril gruplarının bağlanmasıyla da yapılmaktadır (McKervey, 1996); (Gutsche ve Dietrich, 2000); (Yılmaz, 2007).

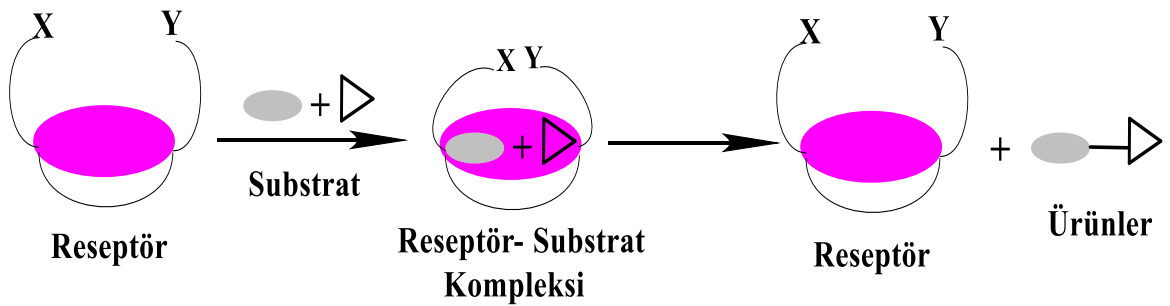
1.1.6. Kaliksarenlerin Farklı Kullanım Alanları

p-ter- Bütikaliks[n]arenlerin kolayca fonksiyonlandırılarak moleküler kompleks yapabilen ve konformasyonlarının takip edilebilir olmasının avantajlarından yararlanılmaktadır. Bu durum çeşitli alanlarda kullanımlarına imkan tanımaktadır. Örneğin;

- + Enzim-mimik katalizör olarak kullanımı
- + Organokatalizör olarak kullanımı
- + Membran olarak kullanımı
- + Molekül-İyon taşıyıcı olarak kullanımı
- + Kolon dolgu maddesi olarak kromatografide kullanımı
- + **Sensör olarak kullanımı**

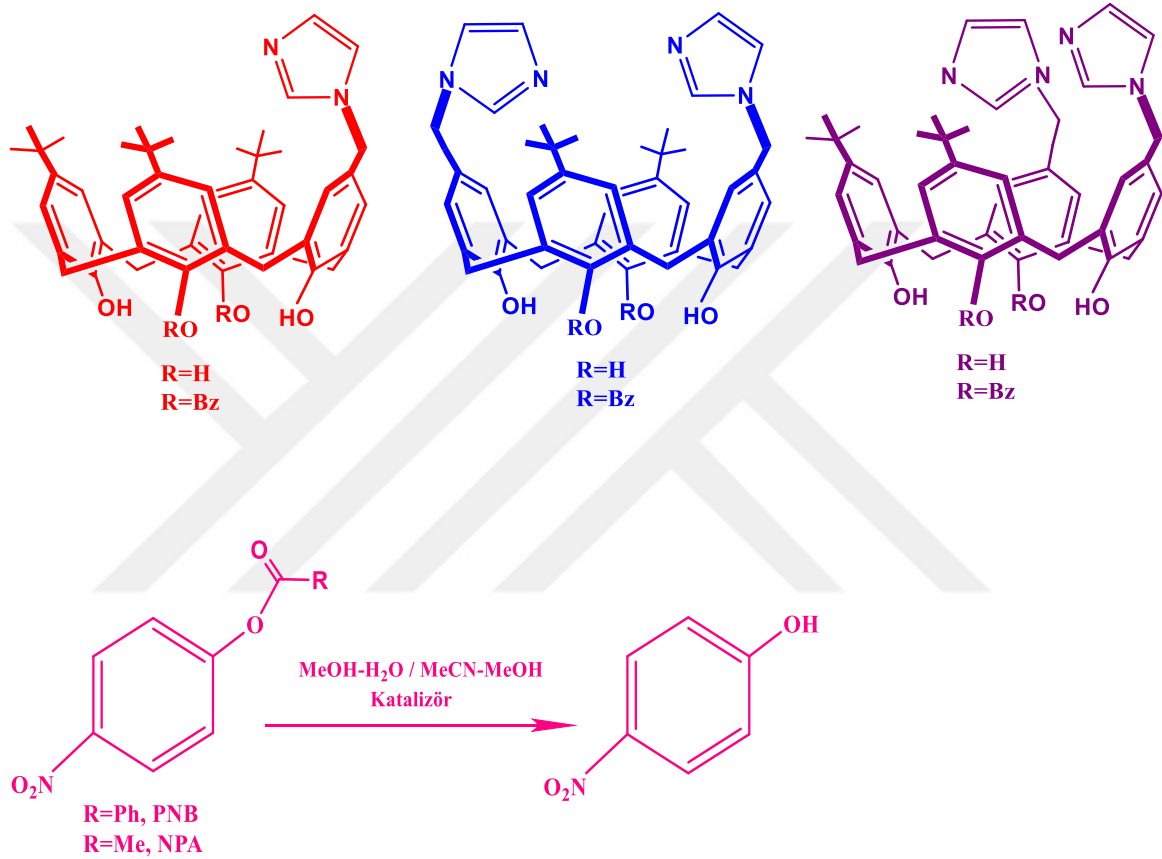
1.1.6.1. *p-ter-* Bütikaliks[n]arenlerin Enzim- Mimik Katalizör olarak kullanımı

Enzimin etkin bölgesini kaliksaren bazlı bir sentetik model yapma fikriyle öne çıkan Gutsche 1970’li yıllarda çalışmasına hız kesmeden devam etmiştir. Kaliksarenlere çeşitli fonksiyonel grupların bağlanmasıyla, enzimin etkin bölgesi taklit edilerek, kaliksarenler potansiyel enzim mimik özelliği kazanmaktadır ve bu koşullarda substratların ürüne dönüşümü gerçekleşmektedir (Gutsche, 1983) (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Kaliksaren ve substratın kompleks oluşumu

Dospil ve arkadaşları (2001), *p-ter*- Bütikaliks[4]arenin fenolik *p*-pozisyonundaki fonksiyonel gruplarını imidazol ile türevlendirilmiş hale getirerek *p*-nitrofenil esterden *p*-nitrofenolün ortaya çıkmasıyla (Şekil 1.13.) bu bileşikleri enzim-mimik olarak çözeltiler içerisinde kullandığından bahsedilmiştir (Dospil, 2001).

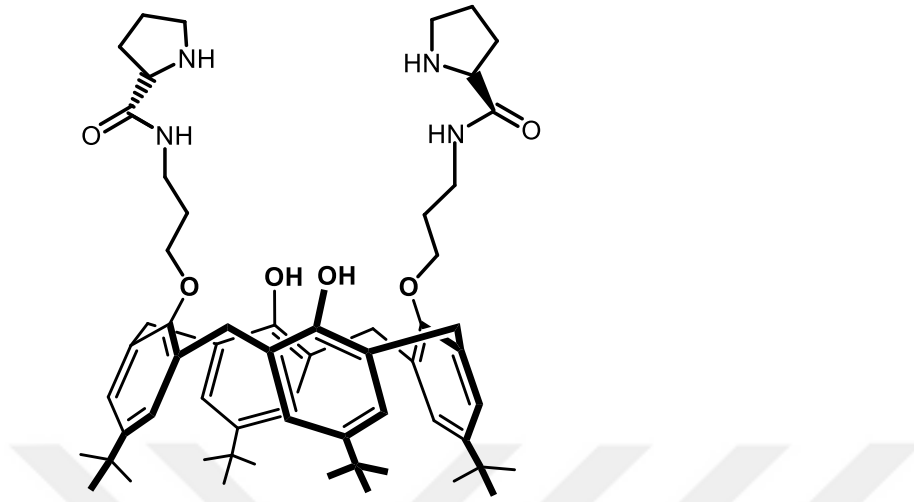


Şekil 1.13. İmidazol grubu içeren kaliksaren türevlerinin *p*-nitrofenil esterlerinin hidrolizinde kullanılması

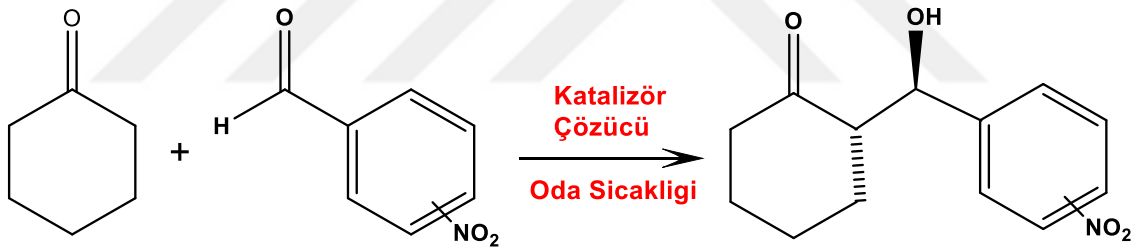
1.1.6.2. *p-ter*- Bütikaliks[n]arenlerin Organokatalizör Olarak Kullanımı

L-prolin grubuyla fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bazlı kiralite özelliği olan organokatalizör sentezi yapan (Şekil 1.14.) Eymur ve arkadaşları (2014), *p*-nitrobenzaldehit ile sikloheksanonun arasındaki katalitik etkileri, bileşikleri aldol reaksiyonuna sokarak araştırmışlardır (Şekil 1.15.). Uygun koşullar sağlandığında

sonuçlar, verimi yaklaşık %95'e, enantio ve diastereo seçiciliğini yaklaşık %90 ve %65:35'e çıkartmışlardır (Eymur, 2014).

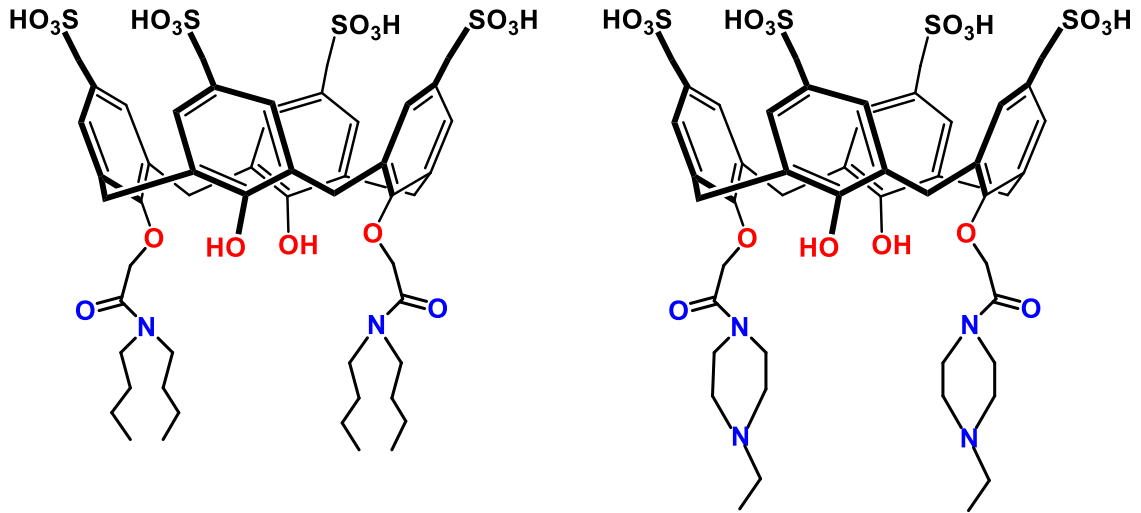


Şekil 1.14. L-pirolinamid grubunu taşıyan kiral kaliks[4]aren türevi



Şekil 1.15. Sikloheksanon ve çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan benzaldehit türevleri arasında aldol reaksiyonu

Akceylan ve Yılmaz (2016), suda çözünebilirlik özelliğine sahip yeni *p-ter*-bütikaliks[4]aren bazlı bir faz-transfer katalizörü sentezlemişler ve bu katalizörü çeşitli fonksiyonel gruplar arasındaki Mannich reaksiyonunu incelemek amacıyla da kullanmışlardır (Akceylan, 2016) (Şekil 1.16.).



Şekil 1.16. Suda çözünen *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşikleri

1.1.6.3. *p-ter*-Bütilkaliks[*n*]arenlerin Membran Olarak Kullanımı

p-ter-Bütilkaliks[*n*]arenler ve fonksiyonlandırılmış modelleri çoğu membran denemelerinde kullanılmıştır. Kaliksarenlerin yapılarındaki fenolik-OH pozisyonu ve fenolik-para pozisyonlarının hidrofilik bölgeleri kolayca sulu tabaka oluşturma özelliğine sahiptir. Bu şekilde tepkimeler daha etkin ve kararlı hale getirilerek, uygun taşıyıcılara çevrilmesiyle membranların eldesi sağlanmaktadır.

Kandwal ve arkadaşlarının (2011) yaptığı çalışmada, *p-ter*-bütilkaliks[*n*]aren bazlı bir elyaf sıvı membran modeliyle Seziyum (Cs^+) metal iyonunun taşınımına dair veriler elde edildi. Eser miktardaki Seziyum iyonunun 6 saatin sonundaki derişiminde %100'e yakınının taşındığı gözlenmiştir (Kandwal, 2011).

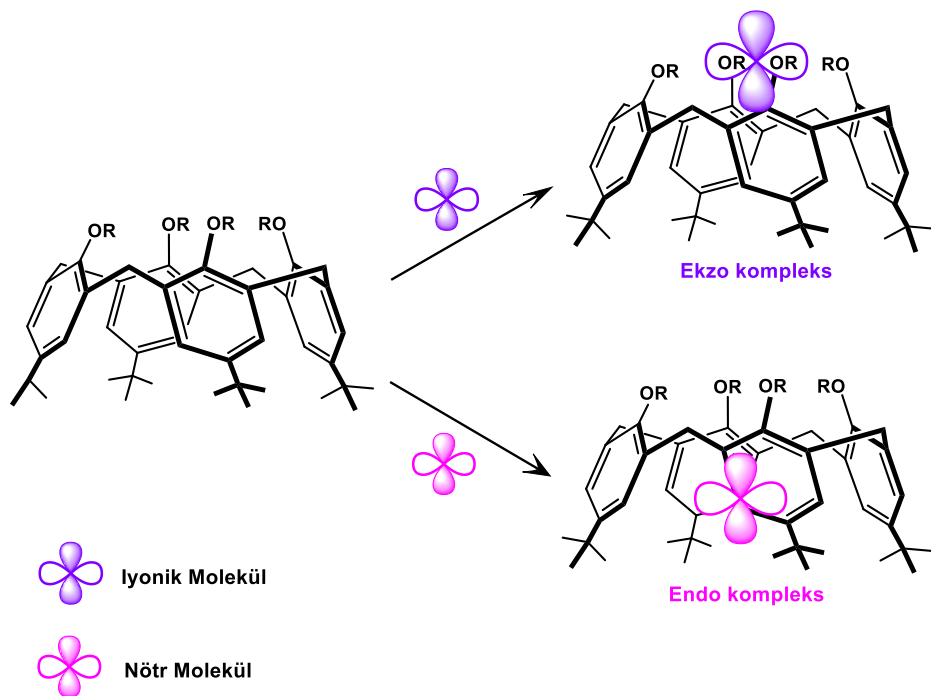
Liu ve arkadaşlarının (2001) yaptığı bir diğer çalışmada, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bazlı diamit türevli fonksiyonel grupları bulunduran Pb^{+2} metaline seçimli olan PVC elektrotlarını elde etmişlerdir (Şekil 1.17.). Elektrotların diğer metal iyonlarına oranla en iyi kurşun (Pb^{+2}) metaline karşı seçimlilik gösterdiği bilinmektedir (Liu, 2001).



1.1.6.4. *p-ter*- Bütikaliks[n]arenlerin Molekül - İyon Taşıyıcı (Reseptör) Olarak Kullanımı

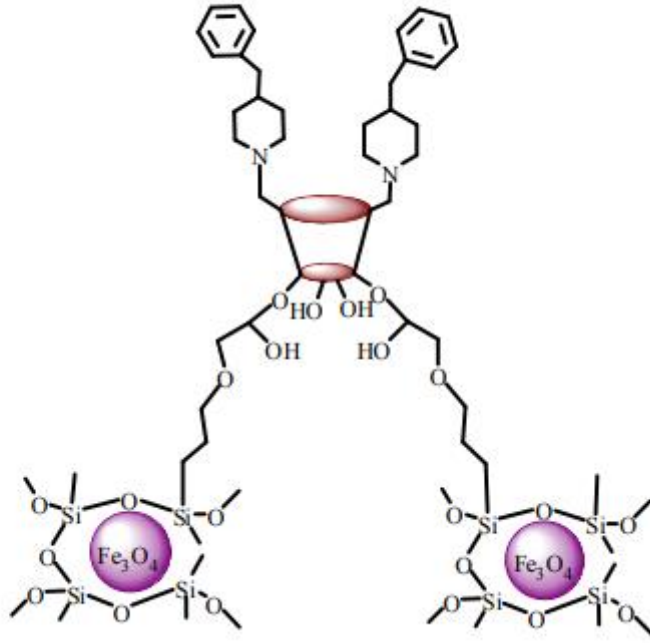
p-ter-Bütikaliks[n]arenlerin “upper rim” ve “lower rim” kısımlarındaki halkalı yapılarında bulunan boşluklar sayesinde çeşitli nötralize moleküller ve iyonlarla kompleks yapma özelliğine sahiptir. Bu durumda yaptığı kompleksler endo ve ekzo kompleksler (Şekil 1.18.) olarak bilinmektedir.

p-ter-Bütilkaliks[n]arenlerin “upper rim” ve “lower rim” kısımlarındaki halkalı yapılarında bulunan boşluklar sayesinde çeşitli nötralize moleküller ve iyonlarla kompleks yapma özelliğine sahiptir. Bu durumda yaptığı kompleksler endo ve ekzo kompleksler (Şekil 1.18.) olarak bilinmektedir.



Şekil 1.18. *p*-ter-Bütilkaliks[n]arenlerin kompleks oluşum modeli

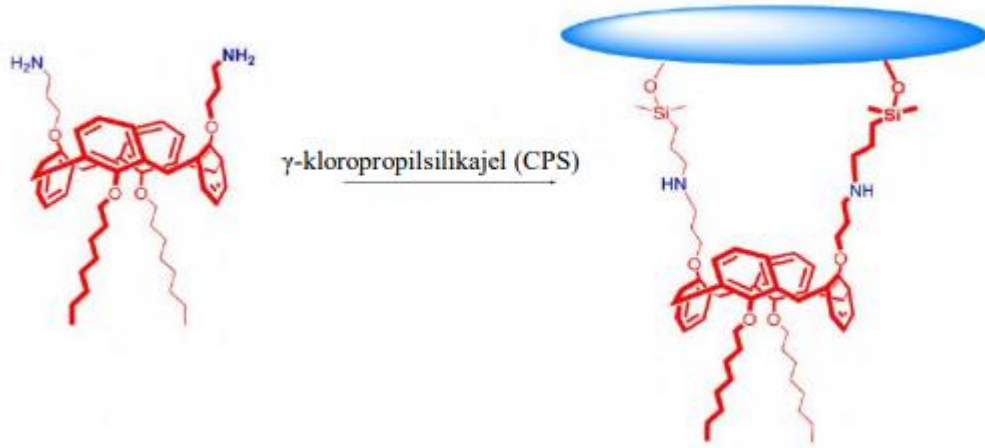
Sayin ve ark. (2010), kaliks[4]aren ve 4-benzil piperdini mannich reaksiyonu ile etkileştirmişler ve elde ettikleri kaliks[4]aren türevini Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarına immobilize etmişlerdir. Oluşan kaliks[4]aren türevli bu manyetik nanoparçacıkları arsenat ve dikromat anyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır (Sayin, 2010) (Şekil 1.19.).



Şekil 1.19. Mannich tepkimesiyle oluşturulan kaliks[4]arenin manyetik parçacığa immobilizasyonu

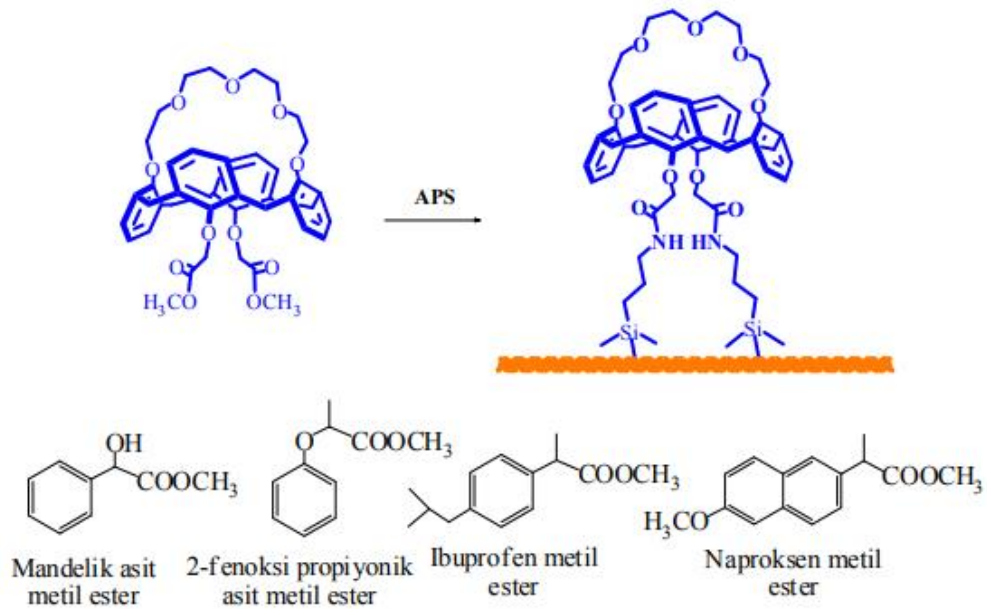
1.1.6.5. *p-ter*-Bütikaliks[n]arenlerin Kolon Dolgu Maddesi Olarak Kromatografide kullanımı

Erdemir ve Yılmaz (2010), 1,3-karşılıklı konformasyonda diamin dioktil türevli kaliks[4]aren sentezlemişler ve daha sonra γ -kloropropilsilikajel üzerine immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri silikajel türevli maddeyi yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) sabit faz olarak kullanıp bazı aromatik aminleri, aromatik hidrokarbonları, fenolik bileşikler ve ilaç etken maddelerini ayırma özelliklerini incelemişlerdir (Erdemir, 2010) (Şekil.1.20.).



Şekil 1.20. Kloropropilsilikajele immobilize edilmiş kaliks[4]aren türevinin kolon dolgu maddesi olarak kullanılması

Erdemir ve Yılmaz (2011), kaliks[4]crown-5 makrosiklik bileşiği bağlı silika sabit fazını hazırlamışlardır. Daha sonra aromatik aminler, fenoller ve ilaçların ayrımı için kromatografik bir yöntem geliştirmede kullanmışlardır. Bunun sonucunda bazı aromatik aminler, fenoller ve ilaçların hazırlanan kaliksaren bazlı sabit faz ile başarılı bir şekilde ayrıldığını tespit etmişlerdir (Erdemir, 2011) (Şekil 1.21.).

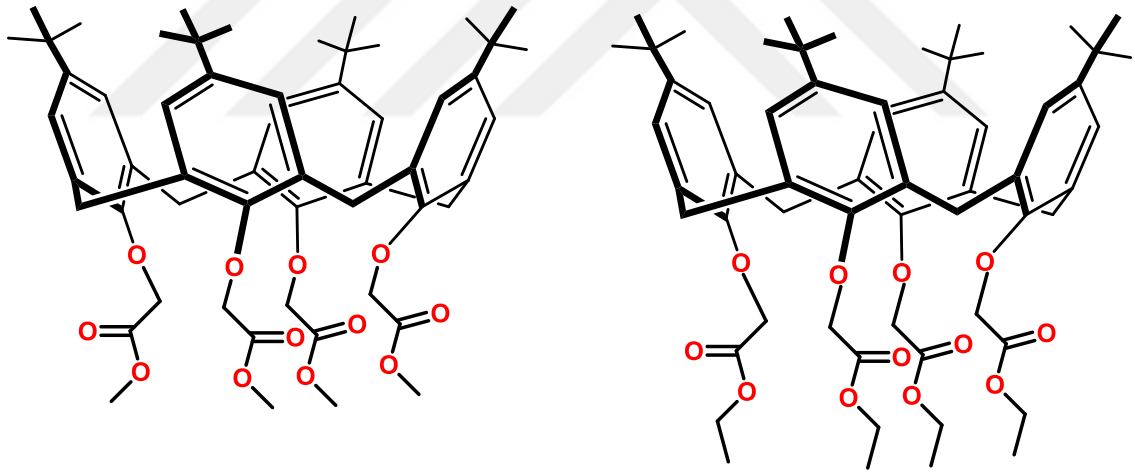


Şekil 1.21. İlaçları ayırmada kullanılan kaliks[4]crown-5 bileşiği bağlanmış silika sabit fazı

1.1.6.6. *p-ter*- Bütikaliks[n]arenlerin Sensör Olarak Kullanımı

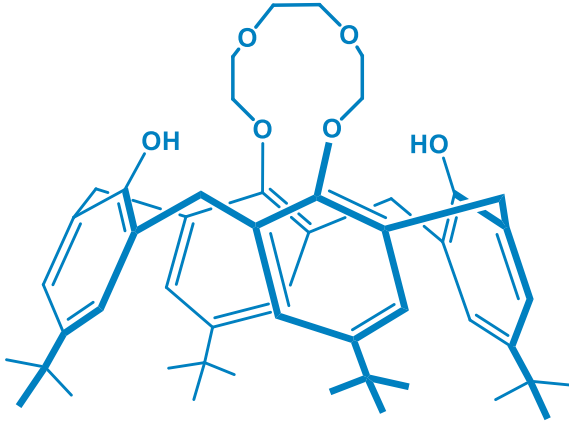
p-ter-Bütikaliks[n]arenlerin fenolik-*p*- ve -OH bölgelerinden, hidrofilik sübstitüent grupları bulunduran fonksiyonlandırılmış şekilleri sulu fazda tabaka oluşturma eğilimine sahip olduğundan molekülleri çok daha kararlı şekile getirerek uygun koşullarda reseptörlere dönüştürmektedir bu da kaliks[n]arenleri kolay bir şekilde moleküler kompleks oluşturmayı, sensör çalışmalarında kullanmayı avantajlı hale getirmektedir. Çoğunlukla Crown eterler bunun için kullanılarak modifiye hale getirilmektedir ve güçlü n-n etkileşimleri sayesinde bu yapıdaki uyarılmış dimerler, floresans aracılığıyla sensör özelliğine sahip olup olmadığı anlaşılmaktadır.

1989’lu yıllarda Cadogan ve ark. ilk defa *p-ter*-bütikaliks[4]aren bazlı, kandaki Na^+ derişimini bulmaya yönelik bir sensör tasarlamışlar ve Na^+ için iyi bir elektrot olduğu sonucuna varmışlardır (Cadogan, 1989) (Şekil 1.22.).



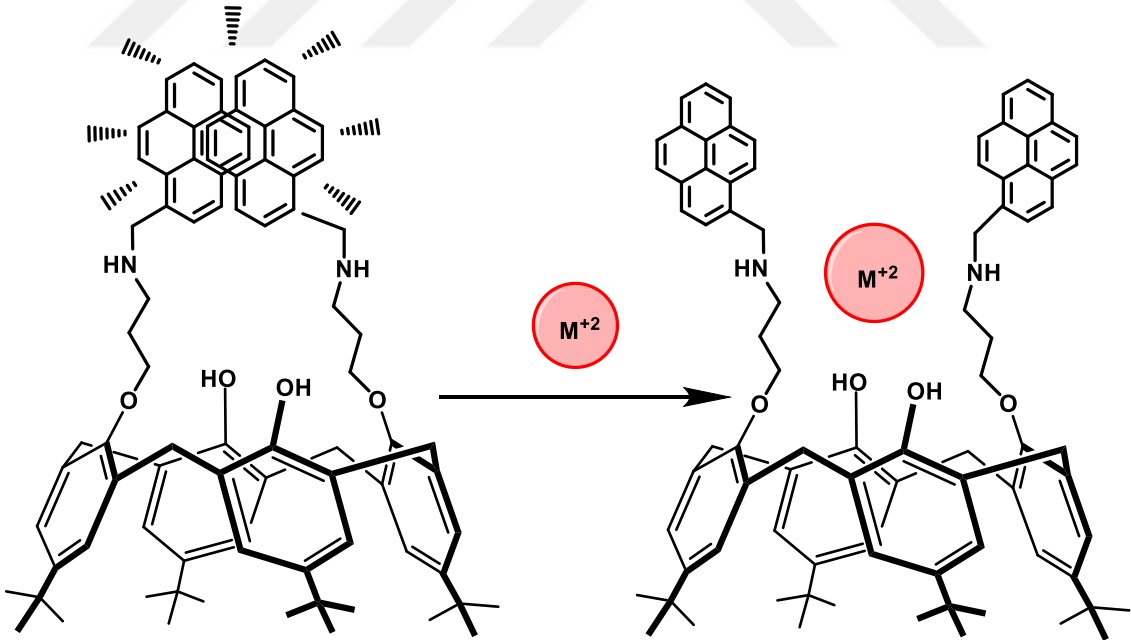
Şekil 1.22. Na^+ metal iyonu için tasarlanan sensörler

Isildak ve arkadaşları (2004) çalışmalarında, azacrown-4 fonksiyonel grubunu içeren kaliks[4]aren bileşimini kullanarak, hidrojen (H^+) metal iyonu ile seçimli PVC elektrotu yaparak (Şekil 1.23.) çalışmalarını tamamlamışlardır (Isildak, 2004).



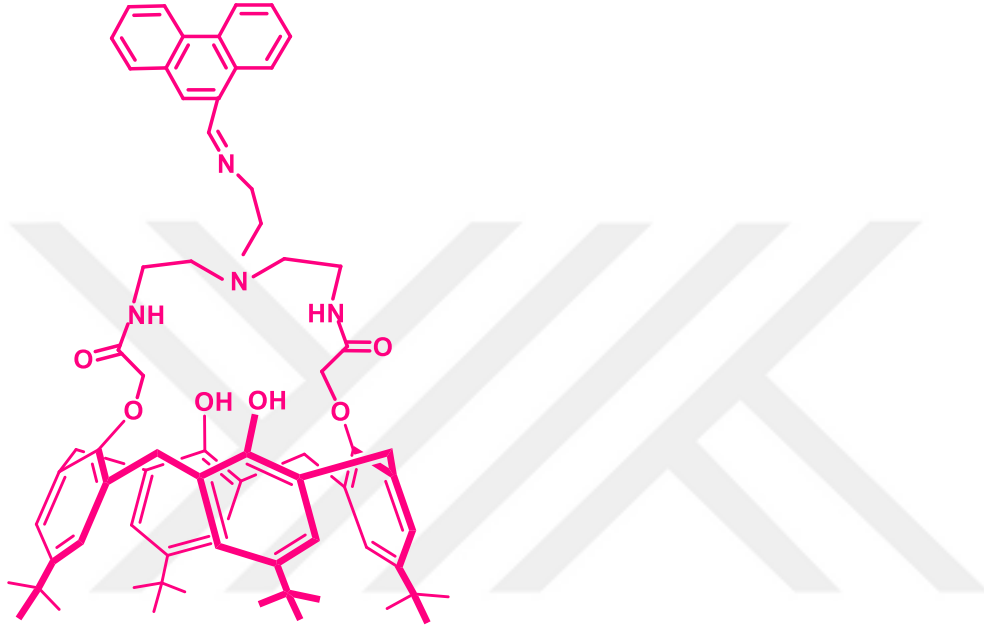
Şekil 1.23. Fonksiyonlandırılmış azacrown-4 grubunu içeren kaliks[4]aren bileşiği

Şahin ve Yılmaz grubunun yaptığı bir diğer çalışmada (2011), koni konformasyonundaki (1,3) kaliks[4]arenin “upper rim” kısmından fenolik- OH konumu üzerinden piren aminle fonksiyonlandırılmış bir molekül sentezlemiştir (Şekil 1.24.) ve en iyi seçicilik gösteren metal iyonlarının da Pb^{+2} ile Cu^{+2} olduğu sonucuna varmışlardır (Sahin, 2011).



Şekil 1.24. Cu^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonları için seçimli fonksiyonlandırılmış *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği

Şahin ve Akceylan (2014) yaptıkları çalışmada, kaliks[4]arenin fenolik-O üzerinden fenantren grubunu bağlayarak fonksiyonlandırmışlardır (Şekil 1.25.). Daha önceki çalışmalarından yola çıkarak benzer substitüent gruplar bağlandığında Cu^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarına yüksek seçimli olduğunu gözlemlediklerinden bu sentezledikleri kaliks[4]aren bileşiğini de çeşitli metal iyonlarıyla ve anyonlarla deneyerek Cu^{+2} ve F^- sensör özelliğine sahip olduğu sonucuna varmışlardır (Sahin, 2014).



Şekil 1.25. Fonksiyonlandırılmış fenantren grubunu içeren kaliks[4]aren bileşiği

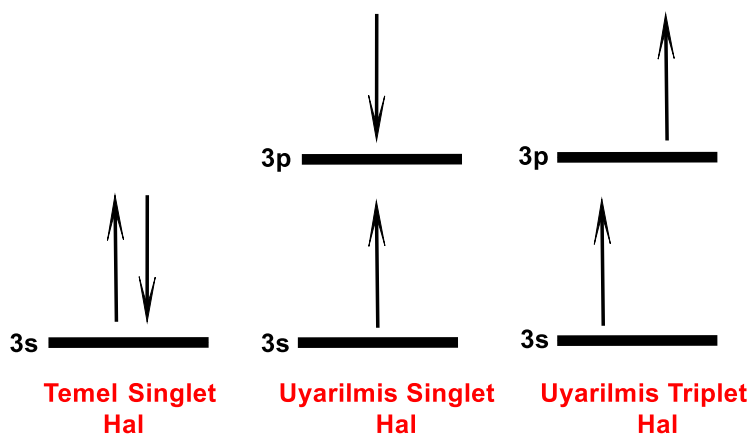
1.2. Floresans

Floresans, son zamanlarda oldukça yaygın olarak kullanılan florimetrik analiz yöntemlerinden biridir ve birçok alanda örneğin günümüzde biyoteknolojik alanlarda, tıpta ve biyolojide, çevre ve ilaç kimyası gibi belirli kimyasal süreçlerde vb. kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma spektrometrisi ve kolorimetri gibi kimyasal cihazlarla analitlerin tespit ve tayini metal iyonlarını kullanarak mümkündür ancak bu cihazların hassasiyeti, analizi ve algılama kapasiteleri floresans spektrometrisine oranla daha az ve yüksek maliyet içerdiğinden tercih edilen yöntem florimetri cihazı olmaktadır.

1.2.1. Lüminesans

Lüminesans, latince “Lumen” kelimesinden ortaya çıkan ve manası “ışık” anlamında olan uygun türlerin elektronik bir şekilde uyarımıyla infrared, UV (ultraviyole) veya görünür ışınların emisyonuna denir. 1888 yılında bilim ve fizik tarihçisi olan Eilhardt Wiedemann “luminescenz” kelimesini ilk kez kullanarak lüminesansı, ısıyla artışın söz konusu olmadığı, bütün ışık olaylarını kapsayan şekilde tanımlamasını yapmıştır. Lüminesans moleküller; organometalik (Lantanitle rutenyum metal iyonlarının oluşturduğu bileşikler), inorganik (Çeşitli metallerle oluşturulmuş cam ve kristaller) ve organik (Aminoasitler, aromatikler vb.) gibi şekillerde bulunmaktadır.

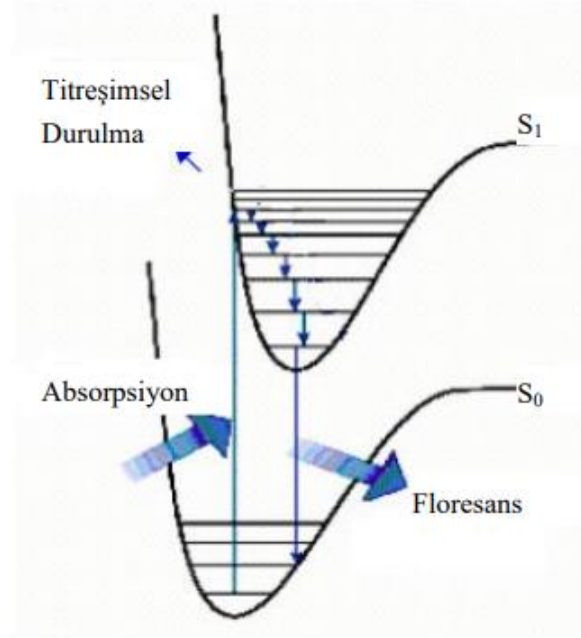
Lüminesans, maddeler tarafından absorplanan ışın enerjisini kısa süreli olacak şekilde, ışınların uzun dalga boyu halinde yayılmasına denir. Bu durumda iki şekilde uyarım söz konusudur. Uzun bir sürede yayılımın gerçekleşmesi “fosforesans” kısa sürede gerçekleşmesi ise “floresans” olarak tanımlanmaktadır. Uyarılmış bir singlet halinden, temel haldeki singlet haline geçiş ya da uyarılmış bir triplet halinden, temel haldeki singlet haline geçiş sırasında yayılan ışımaya şeklinde gözlenmektedir (Şekil 1.26.).



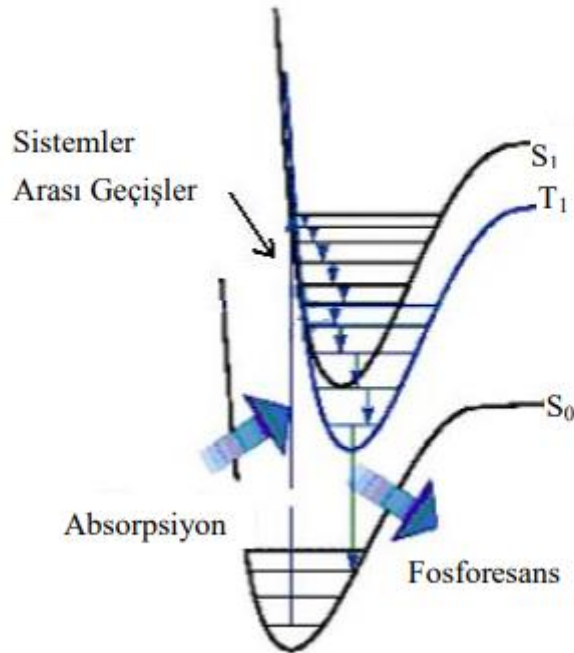
Şekil 1.26. Temel ve uyarılmış molekül halleri

Bileşiğin en düşük enerji seviyesi, uyarılmamış “temel hal” olarak geçer. Uyarılmış haller ise, singlet (tekli) ve triplet (üçlü) olarak adlandırılır. Temel hallerden singlet (tekli) hale geçmesi için, bileşiğin geçerli dalga boylarında fotonların absorplanmasıyla doğrudan geçişi mümkündür. Fakat triplet hale geçmesi için,

öncelikle singlet hale geçişinin sağlanmalıdır. Türler uyarılmış hale geçtikten sonra, floresans emisyonları daha hızlı bir şekilde yaklaşık 10^{-9} - 10^{-6} saniyede gerçekleşmektedir ve bu aşamaları Şekil 1.27. de gösterilmektedir. Fosforesans emisyonu ise çok daha yavaş şekilde $<10^{-4}$ saniyede (Şekil 1.28.) gerçekleşmektedir.

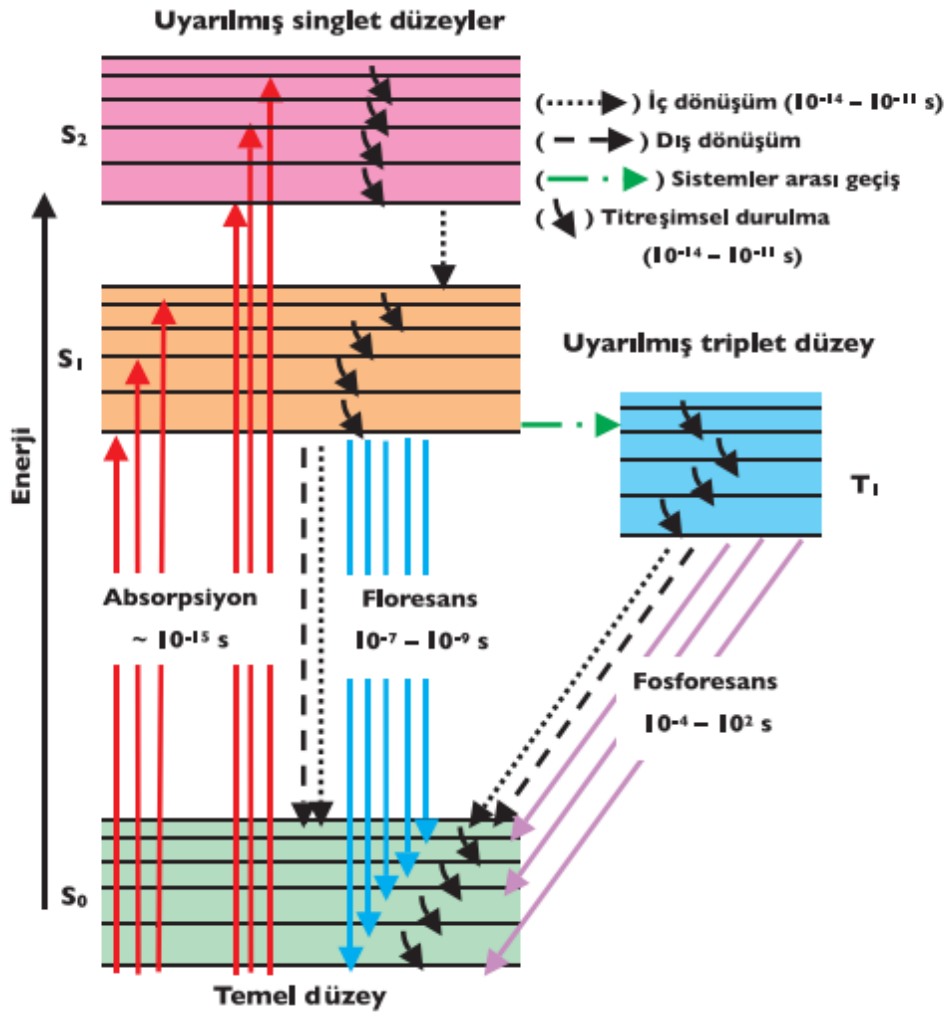


Şekil 1.27. Floresansın gerçekleşme aşaması (Atkins, 2010)



Şekil 1.28. Fosforesansın gerçekleşme aşaması (Atkins, 2010)

Işınların dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyeleriyle ilgili bilgi vererek lüminesansın aydınlatılmasına yönelik tasarlanan Moleküler enerji diyagramı (Şekil 1.29.) de verilmiştir. Diğer bir adıyla da bilinen ‘Jablonski diyagramı’ adını florimetriyle ilgili birçok çalışmalar yaparak başarılarla imza atan Alexander Jablonski’den almıştır.



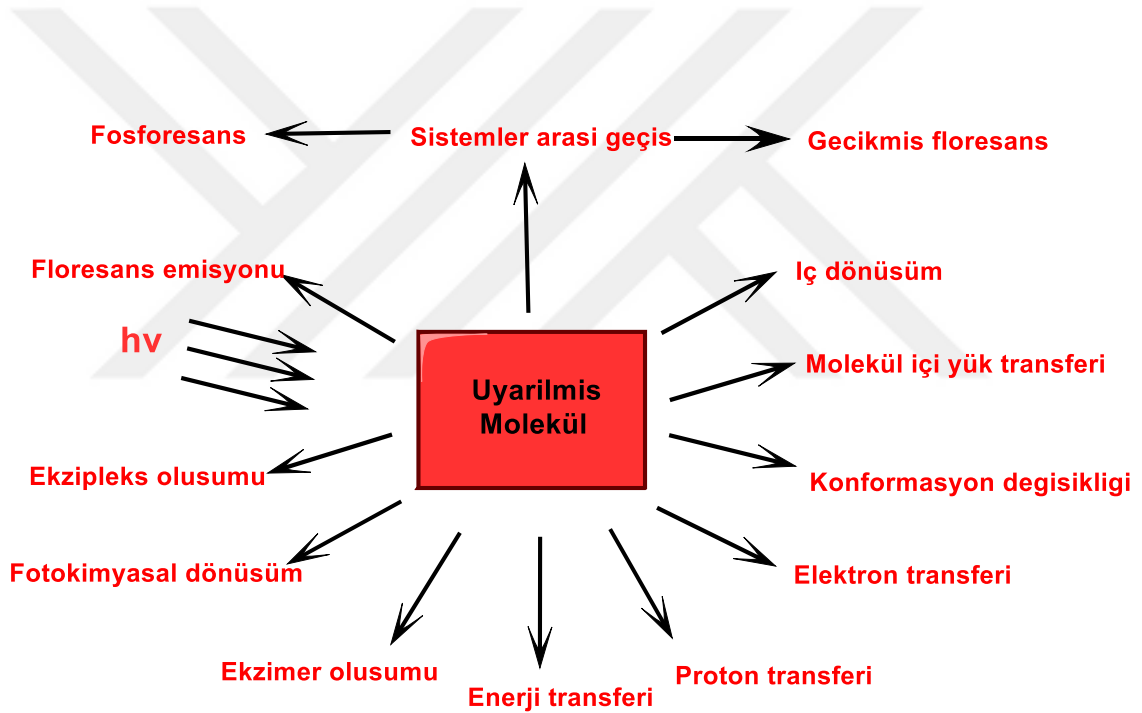
Şekil 1.29. Moleküler Enerji Diyagramı (Jablonski Diyagramı)

Jablonski diyagramında (Şekil 1.29.) verilen S_0 , temel hal ve T_0 üzerindeki titreşim seviyelerini S_1 , singlet uyarılmış hal ve T_1 titreşim seviyelerini S_2 , ikincil uyarılmış hal ve T_2 titreşim seviyelerini göstermektedir.

Uyarılan kararsız bir bileşiğin, kararlı şekilde temel haline dönüşünün gerçekleşmesinde de oluşabilecek başka yöntemlerde vardır (Şekil 1.30.). Bunlar:

- ✚ İç dönüşümler
- ✚ Sistemler arası geçiş
- ✚ Konformasyonel değişiklikleri
- ✚ Molekül içi yük transferleri gibi.

Diğer bileşiklerle etkileşerek, uyarılmış hallerinden temel hallere dönüşümlerinde ise, ekzimer ve ekzipleks oluşumu, elektron transferleri, proton transferleri, enerji transferleri gibi metodlar kullanılmaktadır (Valeur, 2001).



Şekil 1.30. Uyarılmış molekülün temel seviyedeki haline geçişinde gözlenebilecek olaylar

Temel haldeki bir elektron uygun dalga boyundaki ışımayı absorplayarak daha yüksek enerjili boş enerji seviyelerine sahip olan S_1 veya S_2 'den herhangi birine geçiş sağlamaktadır. Geçiş esnasında, aynı türden olan bileşikler S_1 veya S_2 enerji seviyelerinin çeşitli titreşim enerji seviyelerini uyarmaktadır. Bu koşullarda bileşikler

çoğu enerjilerinin belirli bir kısmını titreşimsel durulma şeklinde yok ederek S_1 veya S_2 enerji seviyelerinin çok düşük enerjili hale gelmektedir (Şekil 1.29.).

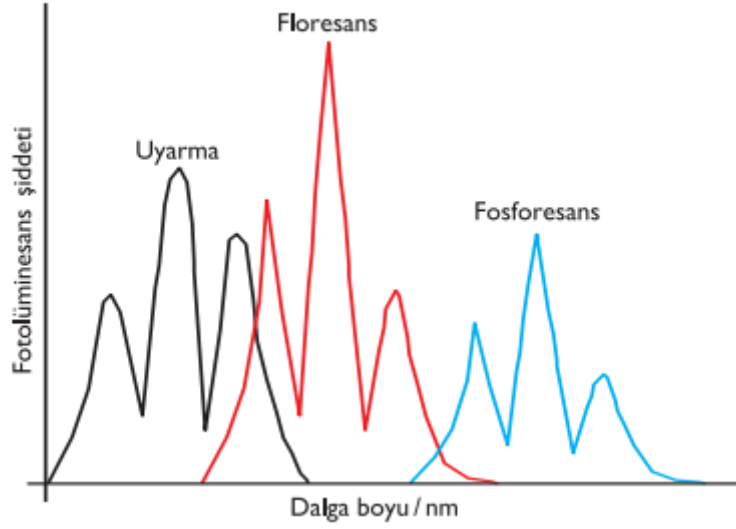
Elektron S_2 seviyesi çok düşük enerjili hale geldiğinde iç dönüşüm aracılığıyla S_1 seviyesinin uygun titreşimsel enerji seviyesine geçmektedir. Sonrasında titreşimsel durulmayla birlikte S_1 seviyesinin çok düşük enerjili haline tekrar gelmektedir ve bu şekilde bileşikler fazlasıyla enerjilerini iç dönüşüm, dış dönüşüm, floresans ışımaları ya da sistemler arasında geçiş aşamalarından herhangi biriyle birlikte kaybedilmektedir.

Sistemler arasında geçişin gerçekleştiği bir bileşikte, uyarılmış elektron S_1 enerji seviyesinden çok düşük enerjili T_1 seviyesine geçişi esnasında spini yön değiştirmektedir. T_1 seviyesindeki bileşiklerde çoğu enerjilerinden iç dönüşüm, dış dönüşüm veya fosforesans ışımasıyla gerçekleştirebilmektedir (Şekil 1.29.).

Işın absorpsiyonu neticesinde elektronik şekilde uyarımı gerçekleşen bir bileşiğin çoğu enerjisinden ayrışması için, floresans veya fosforesans dışında çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yüzden bileşiğin floresans veya fosforesans özellik göstermesi için, floresans veya fosforesans aracılığıyla durulma hızının diğer yöntemlerle olan durulma hızıyla karşılaştırılabilir olması gerekmektedir.

1.2.2. Lüminesans Spektrumu

Spektroskopik ölçümler esnasında, bileşikler için 3 farklı şekilde spektrum elde edilir. Bunlar: Uyarma, Floresans ve Fosforesans. Verilen 3 farklı spektrum için de bileşikler tarafından yayılan ışıma ölçülür. Tek bir bileşik için floresans ve fosforesans çeşitli spektrumlar elde edilse de, uyarma spektrumu tektir. Bileşiğe ait olan uyarma spektrumu, absorpsiyon spektrumundan farklı olmalıdır. Şekil 1.31. de görüldüğü üzere, floresans spektrumu uyarma spektrumuna kıyasla daha yüksek dalga boyunda gerçekleşmektedir.



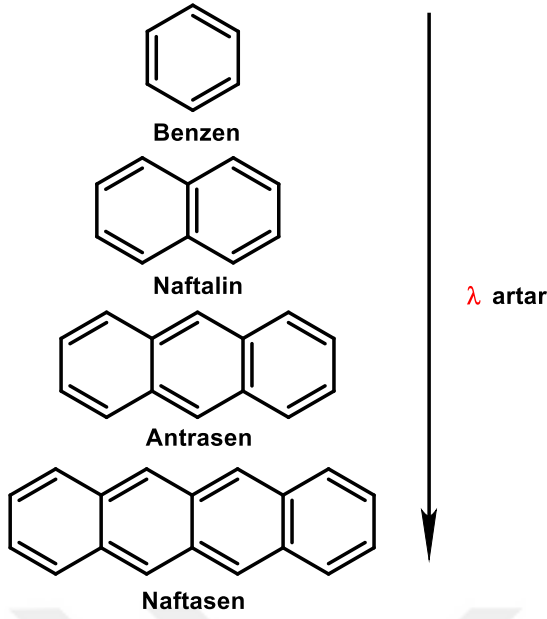
Şekil 1.31. Uyarma, floresans ve fosforesans dalga boyları

1.2.3. Floresansı Etkileyen Değişkenler

- ✚ Moleküler Yapı
- ✚ Yapısal Rijitlik
- ✚ Viskozite
- ✚ pH ve Sıcaklık
- ✚ Çözücü Etkisi
- ✚ Derişim
- ✚ Gelen Işığın Şiddeti ve Dalga Boyu
- ✚ Çözünmüş Oksijen
- ✚ Çözeltide Bulunan Diğer Türler

1.2.3.1. Moleküler Yapı

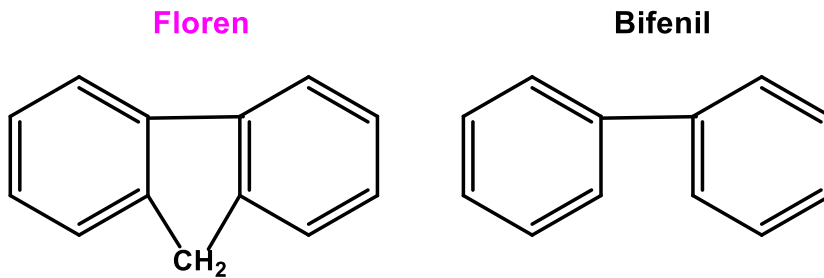
Aromatik bileşikler çift bağ konjugasyonu ile π elektronları delokalize olurken, alifatik bileşiklerin π elektronları lokalize durumda olmaktadır. Aromatikler düşük enerjiyle de uyarılabilir ancak alifatik bileşikler maddenin yapısını bozmadan uyarılacak kadar gevşek bağlı değildir. Halka sayısı arttıkça delokalizasyon artarak, floresans şiddetini de artırır (Wardle, 2009). Örneğin naftalin bileşiği yüksek enerjili UV bölgedeyken, naftasen bileşiği floresans görünür bölgede gözlenmektedir (Şekil 1.32.).



Şekil 1.32. Çeşitli moleküllerin halka sayılarının artması

1.2.3.2. Yapısal Rijitlik

Rijit, bir bileşiğin esnek olmama durumudur. Rijit bir bileşiğin üzerindeki foton enerjisi, titreşim enerjisine dönüştürülmeden geriye yansıtılır. Rijit olmayan bileşiklerde ise iç dönüşme daha çabuk gerçekleşeceğinden, enerji kaybı daha fazla olmaktadır, bu şekilde floresans şiddetini ve verimi azaltabilir. Örneğin Şekil 1.33. de gösterilen floren molekülünün floresans şiddeti bifenile göre daha şiddetlidir. Çünkü floren floresans özelliğe sahip bir boya olduğundan yüzeyde adsorbe edildikçe emisyon şiddeti artmakta ve yüzeyde bulunan rijitliğin artmasından kaynaklıdır.



Şekil 1.33. Floren ve bifenil molekül yapıları

1.2.3.3. Viskozite

Viskozitesi yüksek olan çözeltilerde, moleküller arası etkileşimler daha az olduğundan enerji kaybı da çok az gerçekleşmektedir. Bu durumda floresans şiddetini ve verimini artırmaktadır.

1.2.3.4. pH ve Sıcaklık

Asit ve baz grubu içeren moleküllerin floresans şiddetleri ve dalga boyları birbirinden tamamen farklıdır bu nedenle ortam pH'sında farklılıklar moleküllerin uyarılmış ve temel hallerini etkileyerek floresansda da değişikliğe neden olmaktadır.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte moleküller arası çarpışmalar gerçekleşerek iç dönüşüm artar bu durumda enerji kaybı da fazla olacağından floresans şiddeti ve verimi azalmaktadır.

1.2.3.5. Çözücü Etkisi

Uyarılmış bileşiğin, enerji seviyesi çözücünün polarlığının artmasıyla birlikte orbitaller daha kararlı hale gelmektedir bu sayede enerji seviyeleri azalarak floresans şiddetini artırmaktadır.

1.2.3.6. Derişim

Maddenin konsantrasyonu, floresans şiddeti doğru orantılıdır. Konsantrasyon arttıkça floresans şiddeti artmakta, azaldıkça floresans şiddeti azalmaktadır. Ancak belirli bir doygunluk seviyesine ulaştığında floresans şiddeti artışı belli bir noktada sabitlenmektedir. Bu duruma “öz sönümlenme” denmektedir. Moleküller arasındaki çarpışmadan kaynaklı fazla gelen enerjiyi ısıya yapmayıp sabit kalarak gerçekleştirmektedir. Lambert- Beer Kanununa göre (Denklem 1.1):

$$P=P_0 e^{-\epsilon C}$$

(1.1)

Denklemden verilen P_0 , floresans özelliğe sahip olan çözelti üzerindeki ışığın yoğunluğudur. P ise, belirli süre sonunda çözeltinin sahip olduğu yoğunluğu, C de çözeltinin derişimini, son olarak ϵ , çözeltinin molar absorpsiyonunu göstermektedir.

1.2.3.7. Gelen Işığın Şiddeti ve Dalga Boyu

Floresansın verimi, sadece iç dönüşüm, enerji transferi gibi fiziki olaylarla değil, aynı zamanda fotokimyasal tepkime (ürün oluşumu), uyarılmış moleküllerde bağ kopmasının gerçekleşmesi gibi olaylardan da azalmaktadır. Gelen ışığın şiddeti ise, floresans şiddeti ile doğru orantılıdır.

1.2.3.8. Çözünmüş Oksijen Etkisi

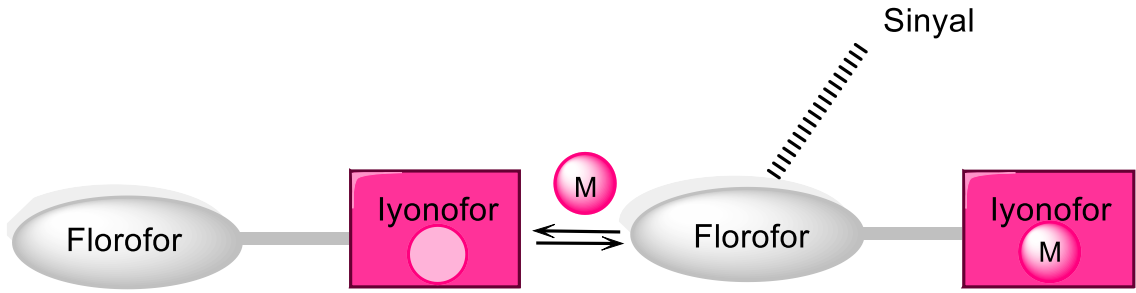
Çözünmüş oksijen, paramagnetik özelliğe sahip olmasından kaynaklı singlet haldeki molekülün triplet hale gelmesini kolaylaştıracağından floresans şiddetini azaltmaktadır. Fosforesansta ise çözünmüş oksijenin ortamdan yok edilmesi gerekmektedir.

1.2.3.9. Çözeltide Bulunan Diğer Türler

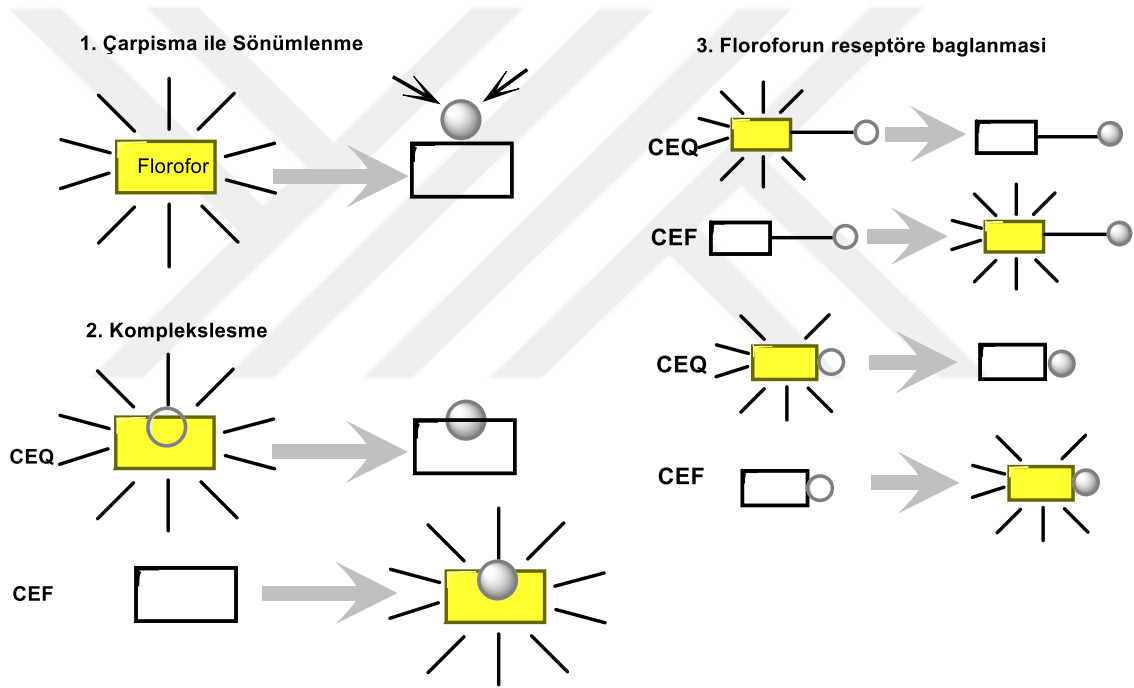
Bu değişkende ise, çözünmüş oksijen gibi paramagnetik özelliğe sahip olan çeşitli moleküllerin temel ve uyarılmış hallerinin değişimiyle, floresansın verimini ve şiddetini düşürerek etki etmektedir.

1.2.4. Moleküler sensör

Bağlama (iyonofor) ve sinyal (florofor) bölgeleri arasında gerçekleşen etkileşimi sağlamak için tasarlanan moleküller “floresans sensörler” olarak tanımlanır (Şekil 1.34.). Ayrıca floresensörler, floresans kemosensörler, lüminesans moleküler sensörler, floresant sensörler olarak çeşitli şekillerde adlandırılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda, floresans sensörü bir cihaz olarak kullanılmaktadır ancak analitlerin fonksiyonel grupları için floresans sensör terimi karışıklığa neden olmaktadır. Bunun için cihaz tanımında “moleküler floresans sensör” kullanılmalıdır. Sonraki yıllarda birçok moleküler sensörün gelişmesine neden olan ilk çalışma F. Goppelsroder tarafından Al^{+3} metal iyonunun belirlenmesi için kullandığı floresans özelliğe sahip olan morin şelatlamasıdır (Çarnik, 1993).



Şekil 1.34. Moleküler floresans sensörün çalışma mekanizması



Şekil 1.35. Moleküler floresans sensörlerin grupları

Floresans sensörler, 3 ayrı farklı grupta incelenmektedir. Şekil 1.35 da gösterilen 1. gruptaki çarpışmalı sönümlemenin çalışma prensibi, floroforun herhangi bir analitle O_2 veya Cl_2 gibi etkileşerek moleküller arasında çarpışma oluşur ve bu şekilde sönümlenme gerçekleşerek sensör işlevini yerine getirmektedir. 2. gruptaki kompleksleşmede ise, kullanılan analit türü bir protonsa “pH belirteci”, metal iyonuysa “floresans şelatlama” tanımı kullanılmaktadır. Floroforla analit etkileştiğinde CEQ türü

öne çıkarak ışıma sönümlenmekte ve kompleksleşme azalmaktadır. CEF türündeysen ışıma kompleksleşmeyle birlikte artmaktadır.

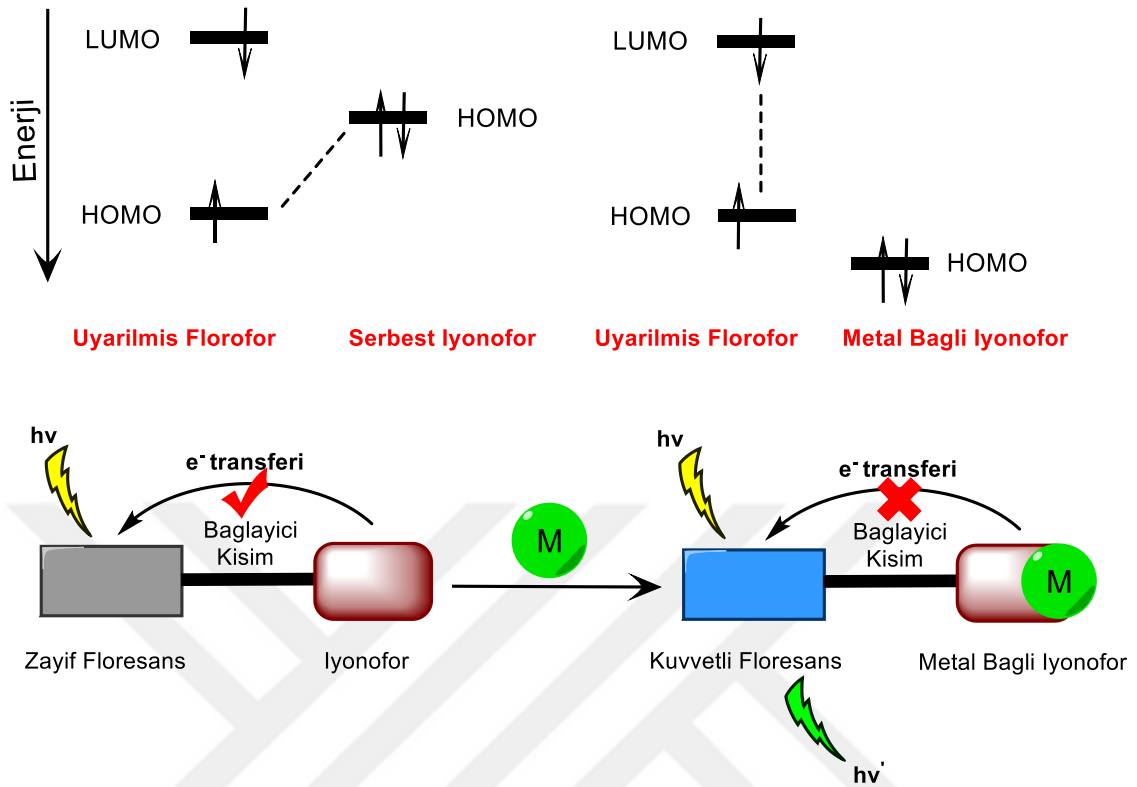
3. grupta belirtilen sensörde ise, iki farklı yaklaşım sağlanmaktadır. Reseptörle florofor arasında boşluk varlığında veya reseptörün floroforma doğrudan bağlantı kurarak etkileşmektedir. Metal iyonu sensörü yapıldığında, bulunan reseptöre “iyonofor”, moleküler sensörü yapıldığında ise, reseptör “floroiyonofor” olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1.35.).

1.2.5. Floresans Algılama için Kullanılan Farklı Tasarımlar

1.2.5.1. Işıma Bağlı Elektron Transferi (Photo- induced electron transfer, PET)

PET’ in çalışma prensibi, fotonun verdiği emisyonla, çeşitli eşleşmemiş elektron çiftlerini yani donör atomları HOMO seviyesinden LUMO seviyesine kadar uyarılmasıdır. Emisyonun etkili olduğu durumlarda bileşikler “florofor” olarak adlandırılmaktadır. Akseptör (a- PET) ve donör (d- PET) şeklinde iki farklı aşaması bulunmaktadır.

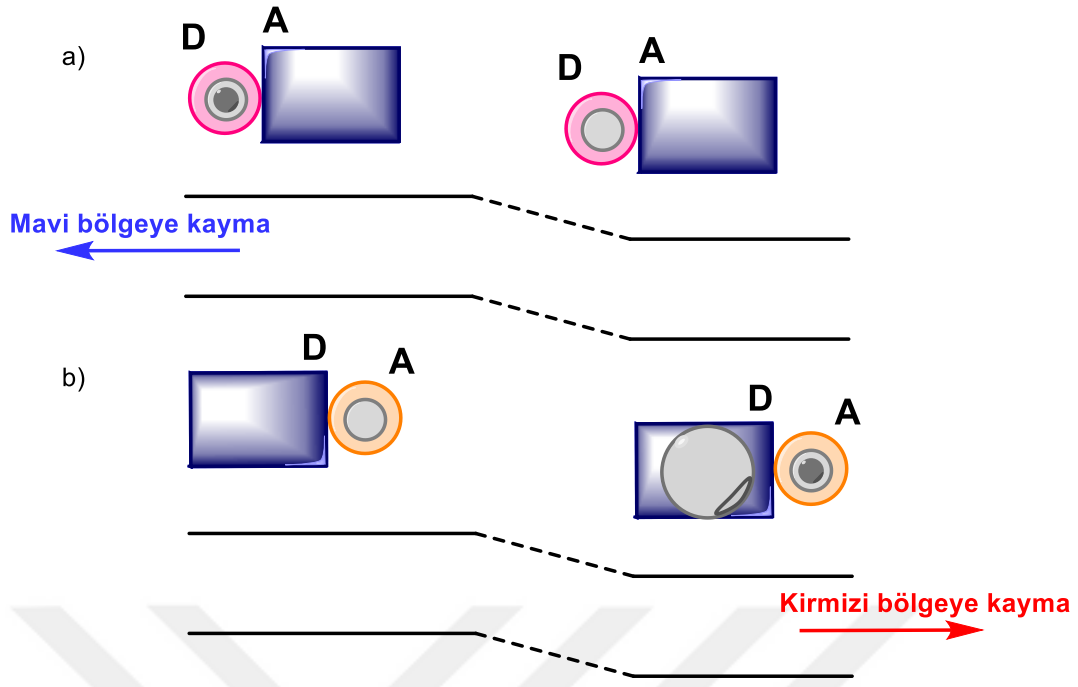
Işığı absorplayan molekülün HOMO düzeyinde bulunan elektronu titreşimsel deaktivasyon sonunda ışıma yaparak LUMO düzeyine geçmektedir. Elektronları alma ya da verme esnekliğe sahip olan reseptör, floroforma konjugasyonsuz bir şekilde bağlanmış anlamına gelmektedir. Reseptörlerin orbitalleri sadece bir elektron çifti bulunduruyorsa bu orbitale “ayrılmış orbital” denilmektedir. Florofordaki HOMO ve LUMO arasında enerji varsa, elektron çiftleri HOMO düzeyine geçiş sağladığında uyarılmış şekildedir. Bu gerçekleşen aşama ise “ışıma bağlı elektron transferi” olarak bilinmektedir (Şekil 1.36.) (Jiang ve ark., 2007; De Silva ve ark., 2009). Emisyon yoğunluğunun düşmesi, ışıma olmadan ya da sönümlenmeyle uyarılmış haldeki elektronlar PET haline geçiş yapabilir. Floresansın geri dönüşümü ise metal iyonunun bağlanması veya protonlanmayla mümkündür.



Şekil 1.36. Metal iyonunun etkileşimiyle gerçekleşen Işına Bağlı Elektron Transferi (PET)

1.2.5.2. Işına Bağlı Yük Transferi (Photo-induced Charge Transfer, PCT)

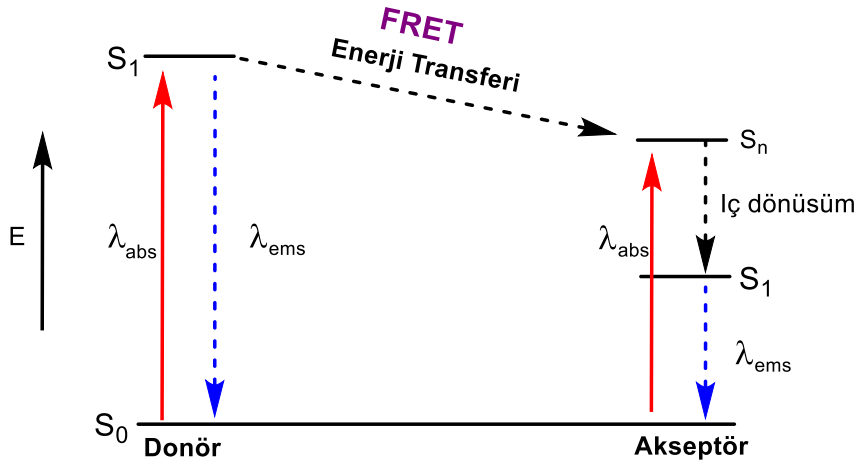
Elektron geçişi, moleküller arasında elektron verici gruptan (donör) elektron çekici gruba (akseptör) molekül içi yük transferi (ICT) aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu sensörler bütünleşik bir şekilde sadece konjuge kısmi yük transferini sağlarlar. Bu durum florofor etrafında “Stokes Kaymasına” gerçekleşir çünkü moleküllerde elektron alan ve veren gruplar kation ile etkileştikleri zaman, floroforun bazı fiziksel özelliklerinin değişimine neden olmaktadır. Donör gruplar, kasyonlarla etkileşim sağladıklarında elektron verici özelliği azalır ve spektrumda mavi renge kayma gerçekleşir. Bu durumun aksine, kırmızı kayma gözlenen spektrumda ise, donör grupların absorpsiyon katsayıları ve elektron verici özelliği artar (Şekil 1.37.). Gözlenen değişimler floresans kuantum verimini de etkilemektedir.



Şekil 1.37. Molekül İçi Yük Transferi (ICT) a) Elektron verici grupla etkileşme, b) Elektron çekici grupla etkileşme

1.2.5.3. Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET)

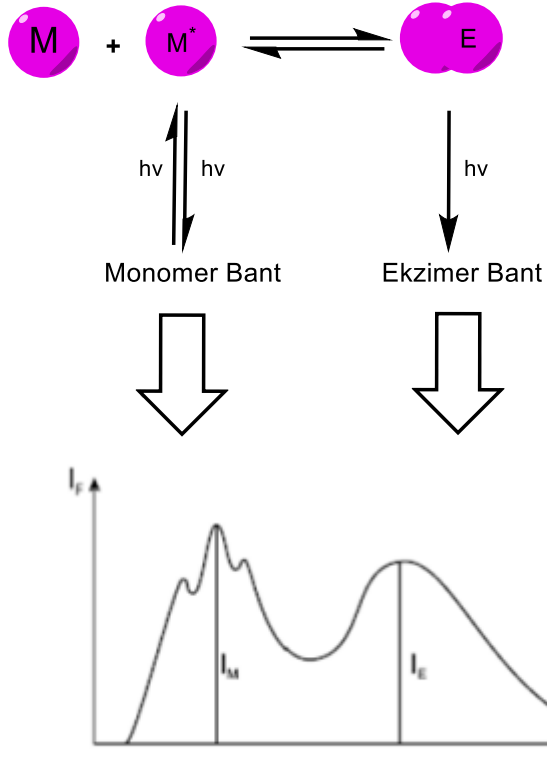
Floresans rezonans enerji transferi, floroforda bulunan uyarılmış durumdaki donör (elektron verici) grup enerjisinin, floroforun temel seviyedeki elektron çekici (akseptör) grubuna enerji transferiyle gerçekleşmektedir (Şekil 1.38.). Enerji transferinin seviyesindeki artış, elektron verici grubun emisyon spektrumu ile elektron çekici grubun absorpsiyon spektrumlarının üst üste gelerek çakışmalarıyla mümkün olmakta ve belirtilen gruplar arasındaki mesafe 20-60° Å olmalıdır (Miyawaki, 2011); (Lakowicz, 2006); (Dehmelt ve Bastiaens, 2010).



Şekil 1.38. Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET) mekanizmasının gösterimi

1.2.5.4. Ekzimer Oluşumu

Temel durumdaki floroforla, uyarılmış durumdaki floroforun etkileşiminden ortaya çıkan komplekslere “ekzimer” veya “uyarılmış dimerler” olarak tanımlanmaktadır. Halkalı yapılarda meydana gelen Van der Waals bağları sonucunda, bulunan diğer komşu halkalar arasındaki etkileşim artarak uyarılmasına neden olmakta ve farklı iki floresans bandı oluşmaktadır (Şekil 1.39.). Bunlar: Monomer ve Ekzimer Bandı. Monomer bandı ile karşılaştırıldığında, floresans bandının dalga boyu genişler. Moleküller arasındaki etkileşimlerden kaynaklı olarak, floresans şiddetinde değişiklikler gözlenmektedir (Kim ve Quang, 2007).

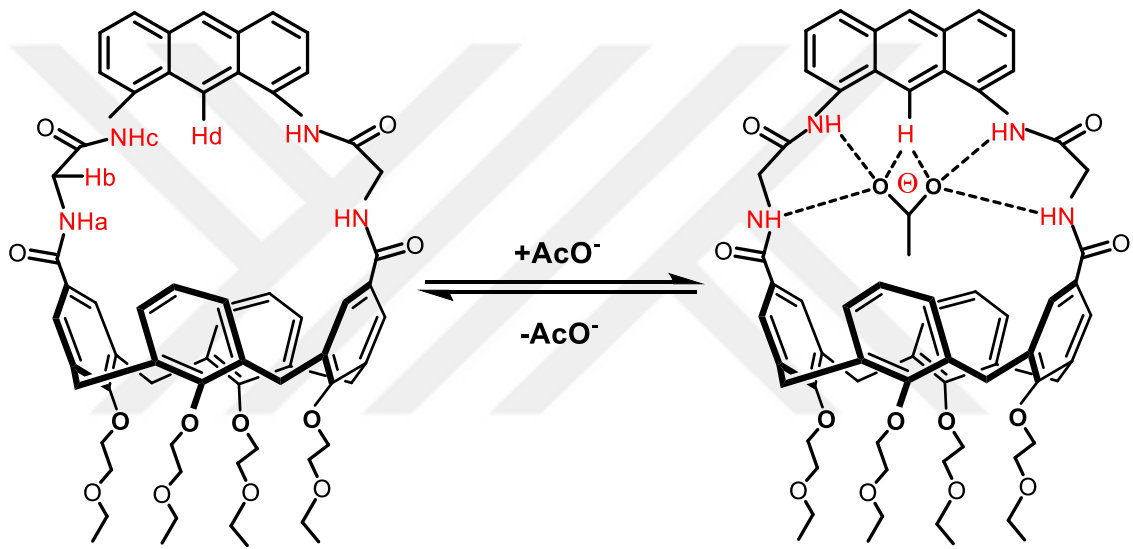


Şekil 1.39. Ekzimer ve monomer bandın mekanizması

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

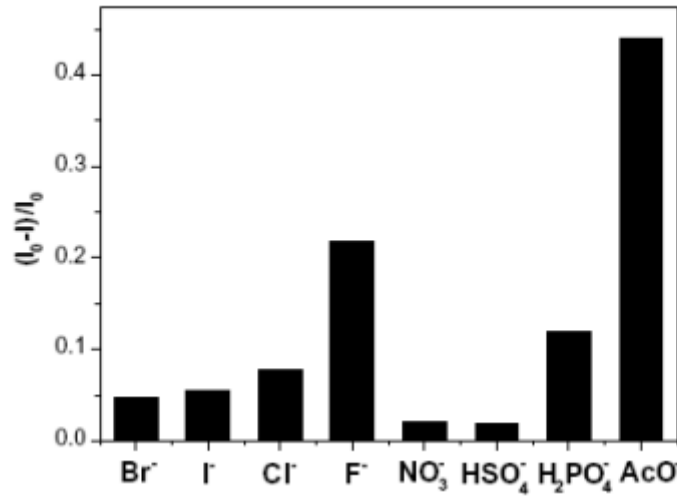
2.1. Kaliksaren Temelli Sensörler

Priyanga ve arkadaşları (2022), kaliks[4]arenin 1,3- karşılıklı *p*- konumu üzerinden glisin ve 1,8 diamino antrasen bileşikleri ile türevlendirerek, yeni bir kaliks[4]aren bileşiği elde etmişlerdir (Şekil 2.1.). Bu bileşiği anyon floresans reseptörü olarak kullanmışlardır. Diğer anyonlara karşı en iyi seçimlilik gösteren anyonun AcO^- olduğunu gözlemlemişlerdir (Priyanga, 2022).



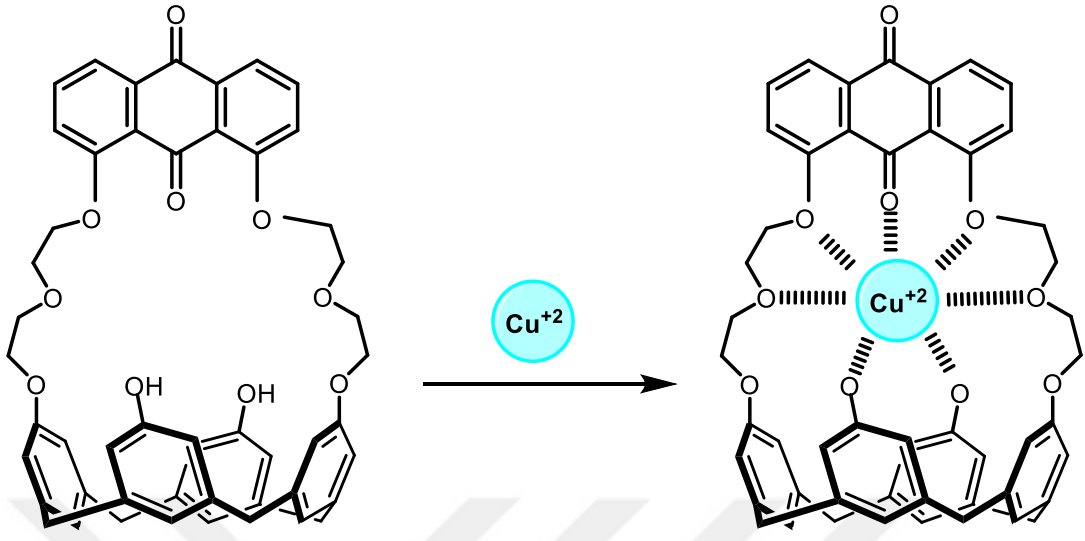
Şekil 2.1. Antrasen ile türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşiğinin Asetat anyonu (AcO^-) ile etkileşim mekanizması

Türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşiğiyle birlikte çeşitli metal anyonlarla çalışılmış özellikle H_2PO_4^- , F^- ve AcO^- etkileşimleri sonucunda floresans yoğunluklarının azaldığını gözlemlemişlerdir (Şekil 2.2.).

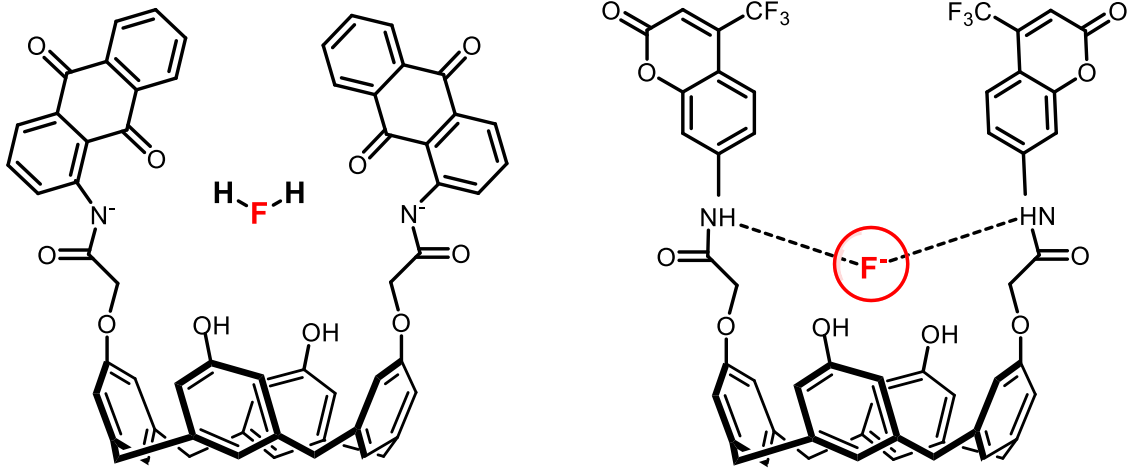


Şekil 2.2. Türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşiğinin çeşitli anyonlarla kompleksleşerek oluşturulan floresans yoğunluğunun sönmüş oranları

Joseph R., ve arkadaşları (2011), 9,10- antrokinonla türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşiği sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşikle, birçok metal katyonlar arasında etkileşim sağlanarak en iyi seçicilik gösteren metal iyonunun Cu^{+2} olduğu sonucuna varmışlardır (Şekil 2.3). Bu çalışmayla kalmayıp farklı prosesler uygulamaya devam ederek, kaliks[4]arene fenolik- O üzerinden 1- amidoantrokinon bileşiğini bağlayarak türevlendirmiş ve anyonlarla etkileşimini gerçekleştirerek diğer örneğin Br^- , Cl^- , I^- gibi anyonlara kıyasla F^- anyonunun daha seçici olduğu floresans sensör sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşik belirli çözücü içerisinde proton aktarımına engel olarak F^- iyonuna karşı hassaslaşır ve bileşikler arasında hidrojen bağı oluşturur (Joseph, 2011) (Şekil 2.4.).

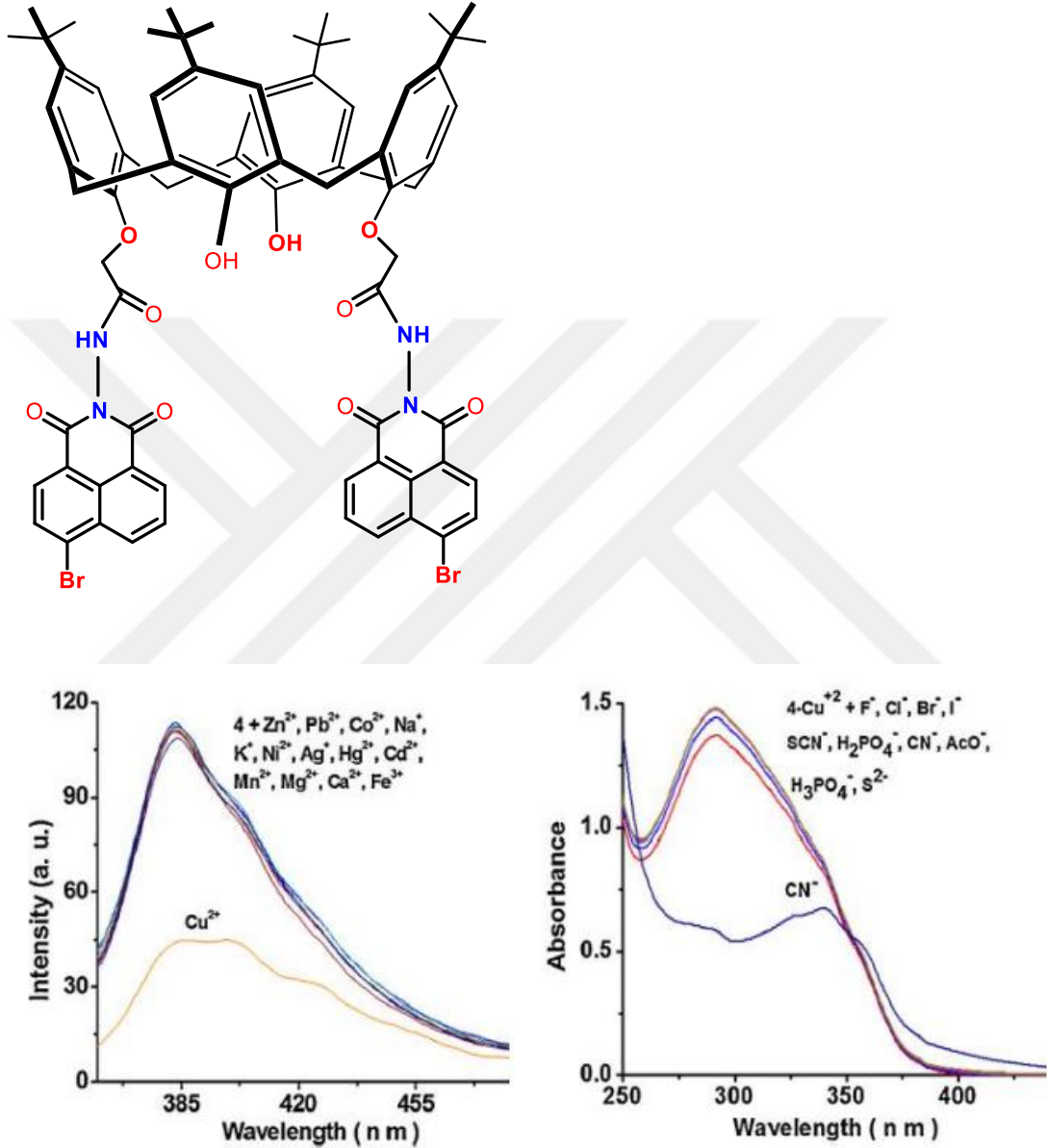


Şekil 2.3. Türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşiğinin Cu^{+2} ile etkileşimi



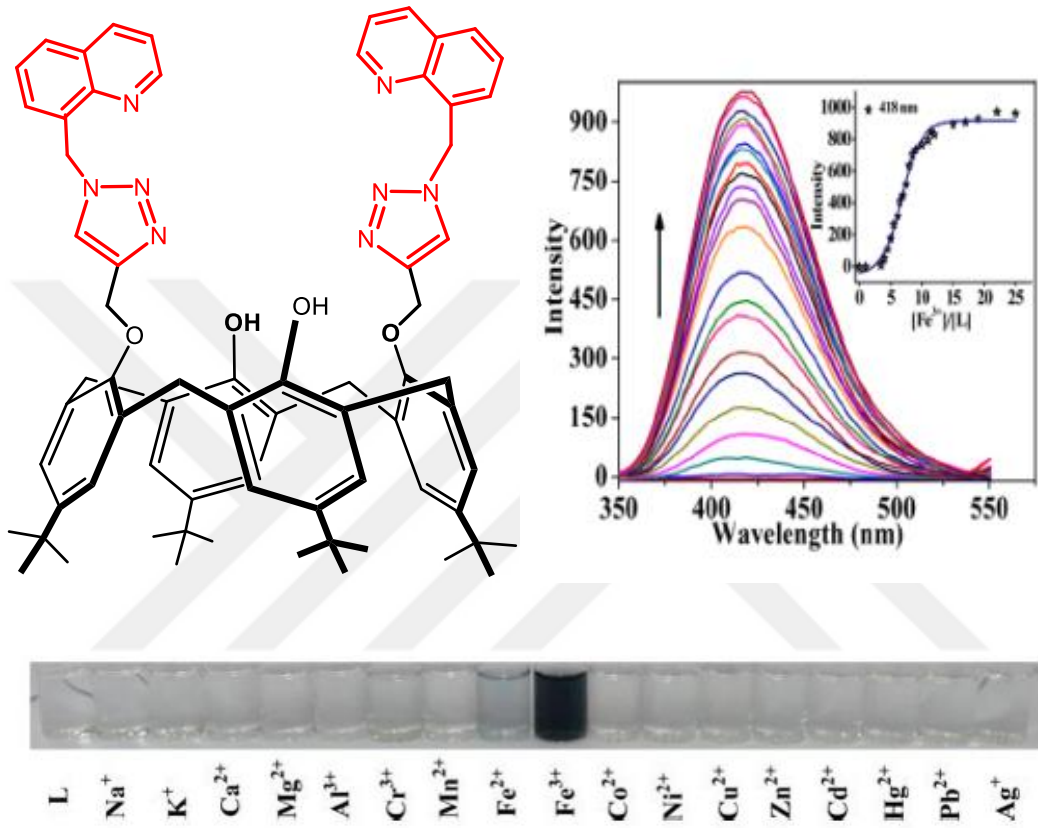
Şekil 2.4. Türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşiğinin F^- anyonu ile etkileşimi

Shadid ve arkadaşları (2016), floresans algılaması için Cu^{+2} ve CN^- iyonlarını kullanarak kaliks[4]aren bazlı naftalimid molekülünü elde etmişlerdir. Elde edilen bileşiğin Cu^{+2} ve CN^- etkileşime girdiğinde floresans yoğunluğunu azalttığını gözlemlemişlerdir (Shahid, 2016) (Şekil 2.5.).



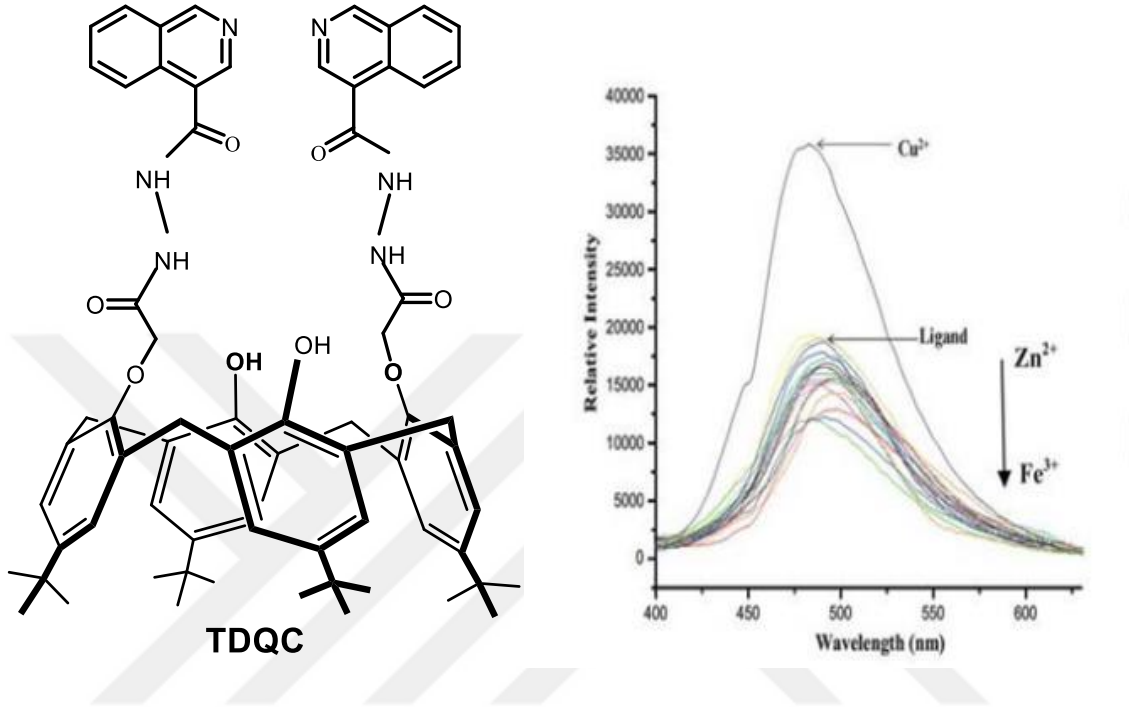
Şekil 2.5. Türevlendirilmiş kaliks[4]aren bazlı naftalimid sensörü ve Cu^{+2} ve CN^- iyonlarıyla yaptığı kompleksin UV-Vis ve Floresans spektrumları

Pathak ve arkadaşları (2013), kaliks[4]aren bazlı triazol ve kinolin gruplarının bağlı olduğu bir bileşik sentezlemişler ve Fe^{+3} metal iyonu için floresans özelliklerini analiz etmişlerdir. Fe^{+3} katyonu ile kompleks yapan kaliks[4]aren bileşiği, floresans yoğunluğu ve renk değişimleri Şekil 2.6. de belirtilmiştir (Pathak, 2013).



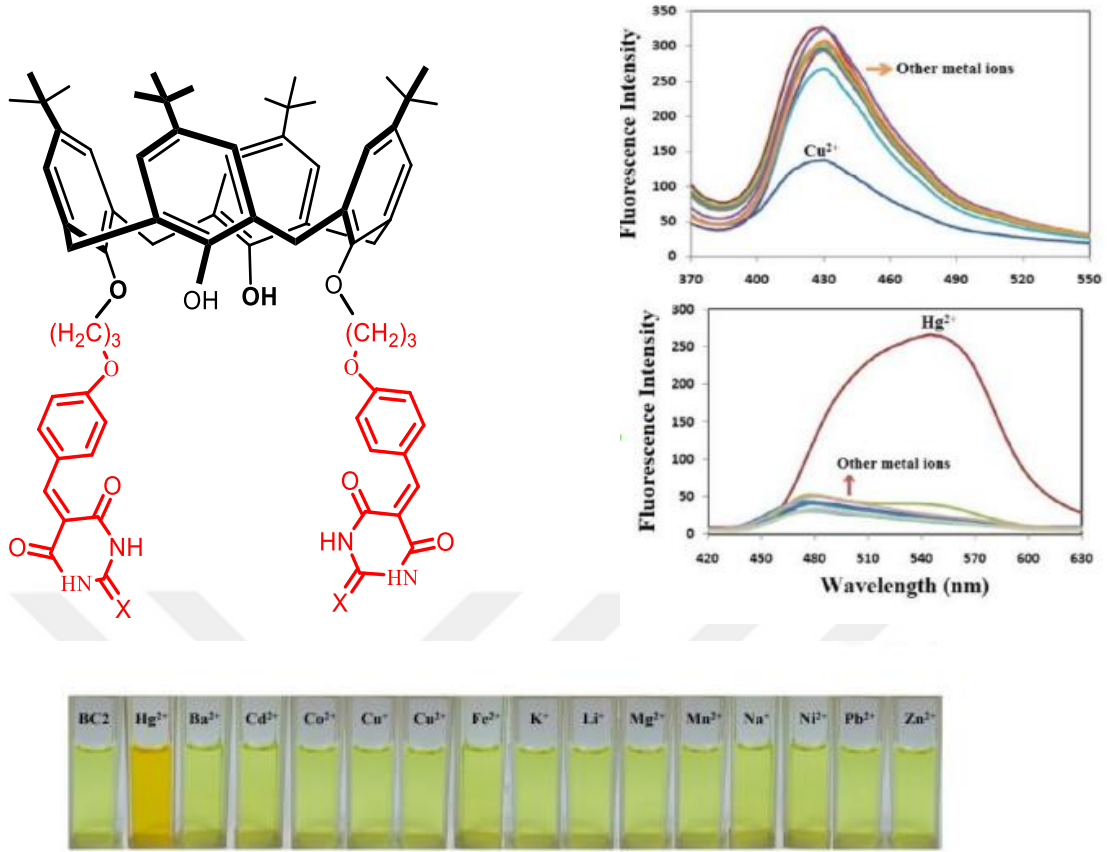
Şekil 2.6. Sentezlenen kaliks[4]aren bazlı sensör, Fe^{+3} metal iyonuna seçimli floresans spektrumları ve renk değişimleri

Sutariya ve arkadaşları (2013), kaliks[4]aren bazlı kinolin gruplarıyla fonksiyonlandırılmış bileşik (TDQC) sentezlemişlerdir. Bu bileşiği Cu^{+2} katyonuyla kompleks oluşturarak floresans özelliğini incelemişlerdir. Cu^{+2} metal katyonunun floresans şiddetini artırdığını tespit etmişlerdir (Şekil 2.7.) (Sutariya, 2013).



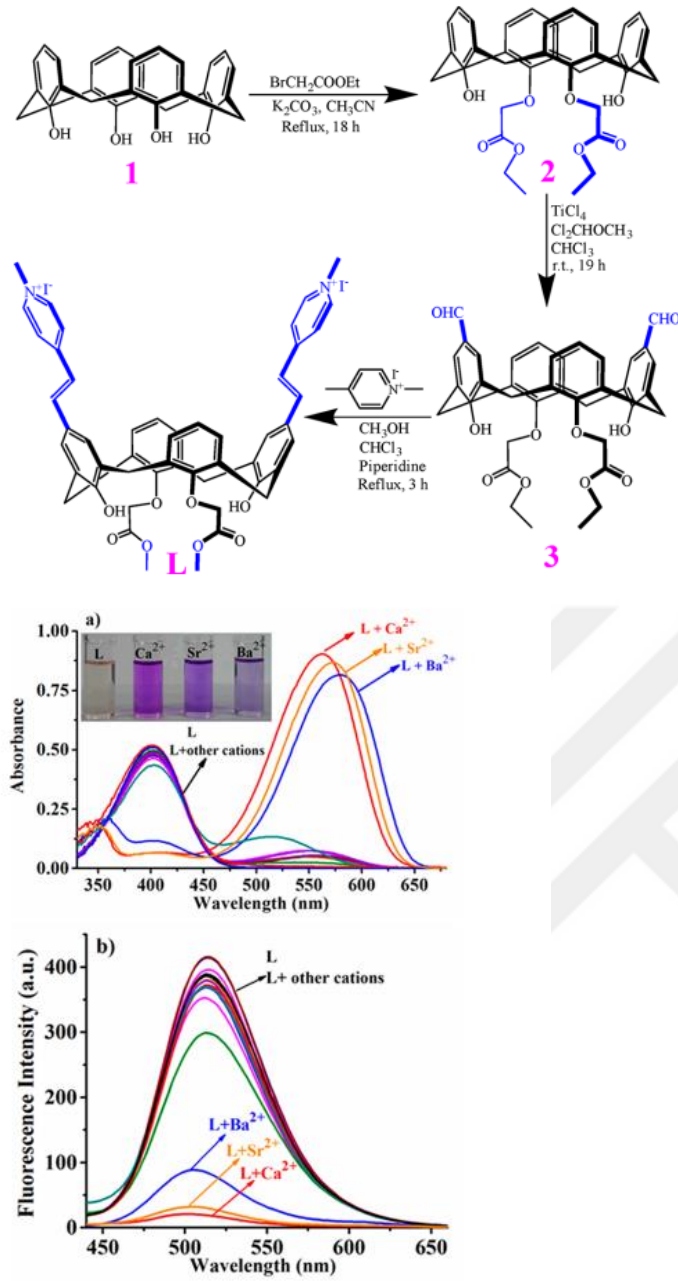
Şekil 2.7. Kinolin bağlı kaliks[4]aren bileşiği ve çeşitli metal iyonlarıyla, seçimli Cu^{+2} katyonunun floresans spektrumları

Hosseinzadeh ve arkadaşları (2016), barbitürik asit moleküllerini içeren bir gruba ile bağlayarak fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bazlı bileşik elde etmişlerdir (Şekil 2.9.). Çeşitli metal iyonları (Li^+ , Ni^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2}) ve anyonlarını (HSO_4^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^-) kullanarak seçimli olan metali, floresans özelliklerini incelemişlerdir. Cu^{+2} ile etkileşimde floresans yoğunluğunda artışa neden olduğu ve Hg^{+2} metaliyle etkileşimde ise çıplak gözle görülebilen bir şekilde renk değişimi olduğunu gözlemlemişlerdir (Hosseinzadeh, 2016).



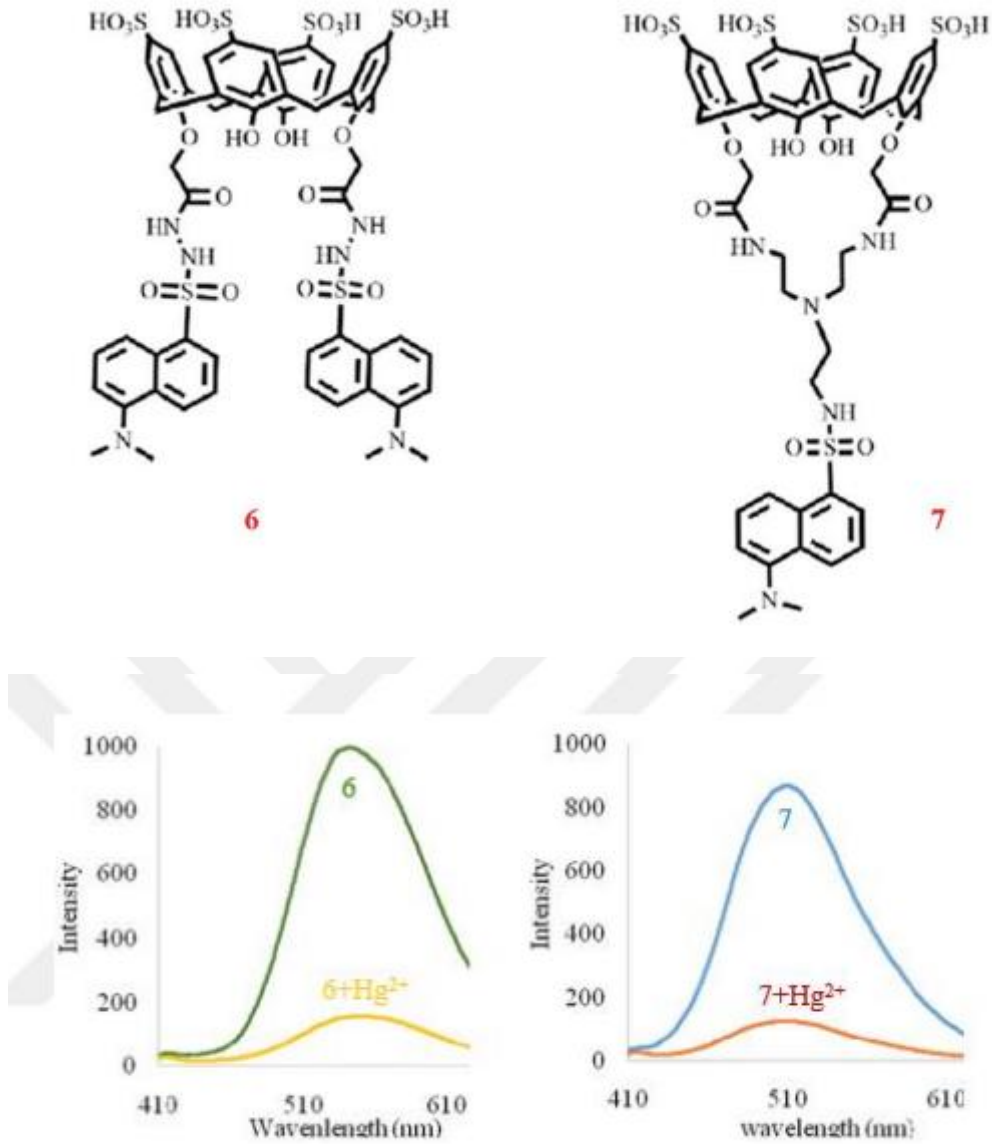
Şekil 2.9. Fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bazlı sensör ve Cu^{+2} ve Hg^{+2} metalleriyle kompleksleşen bileşiğin floresans spektrumları ve renk değişimleri

Fang ve arkadaşları (2019), kaliks[4]arenin fenolik-O bölgesi üzerinden 1,4-dimethylpyridinium iodide ile türevlendirilerek bir L kemosensörü sentezlendi, bu bileşiği floresans spektroskopisiyle inceledikleri zaman Ca^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2} metal iyonlarına yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdikleri ve UV-Vis spektroskopideyse belirlenen metal iyonlarıyla etkileşimlerinde absorpsiyon bantlarında kaymaya neden olduklarını belirlemişler, ayrıca bu sensörü canlı hücrelerde ve zebra balığında algılama ve hücre görüntüleme çalışmalarında kullanmışlardır (Fang, 2019) (Şekil 2.10.).



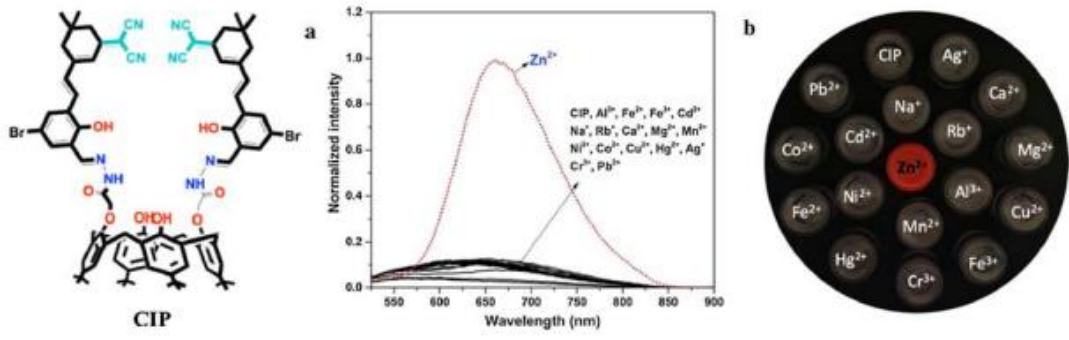
Şekil 2.10. Fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren bazlı L sensörü ve çeşitli metal iyonlarıyla etkileşimi sonucunda Uv-Vis ve Floresans spektrumları

Oğuz ve ark., dansil grubu taşıyan suda çözünebilen *p*-sülfokaliks[4]aren türevlerini sentezlemiş ve sentezlenen her iki türevin de Hg^{2+} için iyi bir bağlanma affinitesi gösterdiğini tespit etmişlerdir. Daha sonra canlı hücrelerde toksik olmayan, suda çözünebilen bu *p*-sülfokaliks[4]aren türevlerinin floresans görüntüleme uygulamaları yapmışlardır (Oguz ve ark., 2017) (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Dansil grubu taşıyan suda çözünen *p*-sülfokaliks[4]aren türevleri ve Hg²⁺ ile floresans spektrumu

Diğer bir çalışmada ise yeni bir kaliks[4]aren türevi sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşik farklı metal iyonları üzerinde denemiş ve Zn²⁺ için yüksek seçicilik göstermiş ve çok düşük emisyonu sahip olduğu ancak yakın kızılötesi bölgede Zn²⁺ ya karşı belirgin "turn-on" tepkisini gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak bileşiğin Zn²⁺ iyonunun seçiciliği tespiti için hızlı ve kullanışlı bir TLC şerit sensörü olabileceği sonucuna varmışlardır (Şekil 2.12.) (Erdemir ve Malkondu, 2019).



Şekil 2.12. Kaliks[4]aren türevinin floresans spektrumu

Bu tez çalışmasında, yukarıda yer alan literatürler doğrultusunda kaliks[4]aren bileşiği floresans özellik sağlayabilecek kinallidyum grubu ile türevlendirilerek floresans özelliğe sahip yeni bir bileşik sentezi ve bu bileşiğin spektrofotometrik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

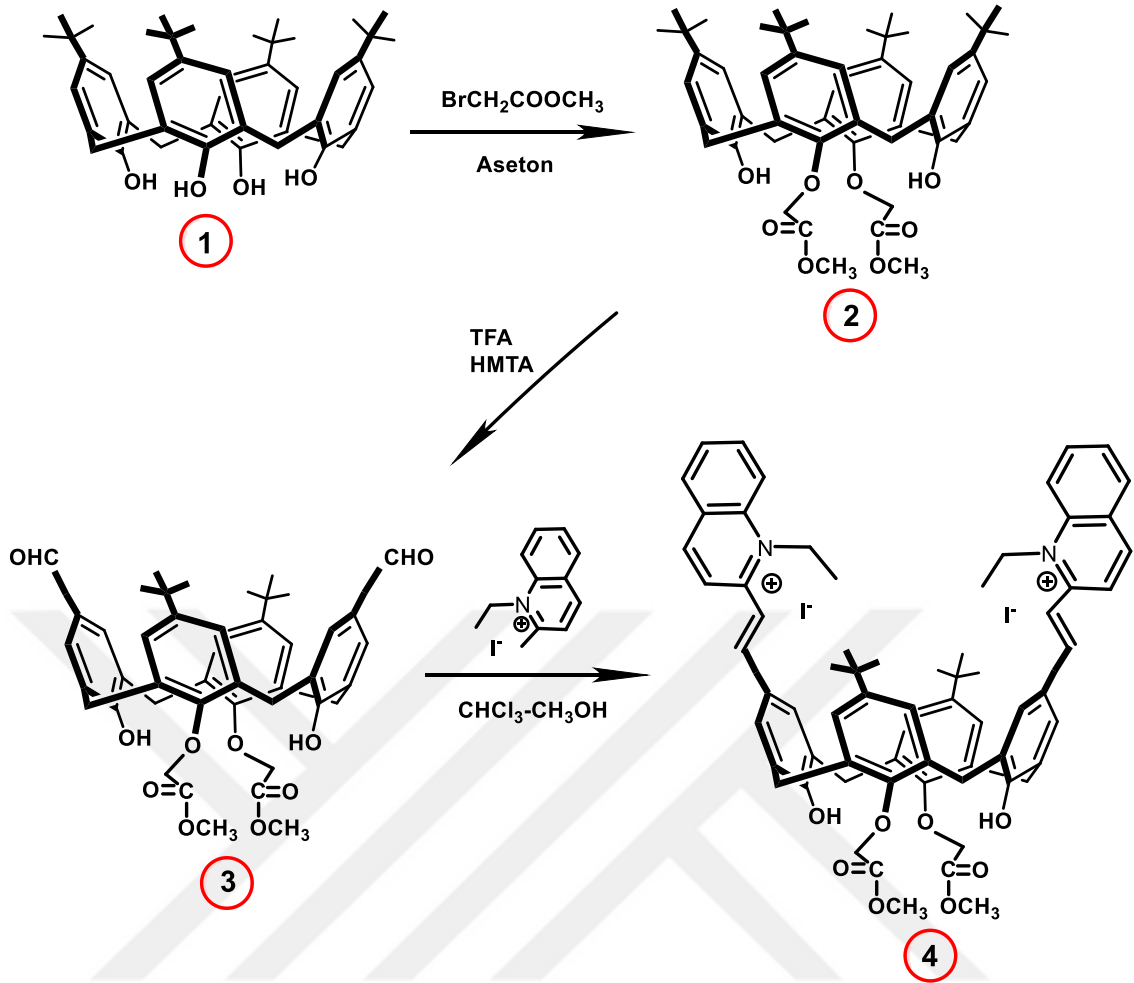
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Enstrümental Teknikler

¹H- NMR spektrumları, DMSO ve CDCl₃ çözücüleri içerisinde Varian 400 MHz spektrometresiyle analiz edilerek kaydedildi. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektrumlarının kimyasal kayma verileri (δ) ppm türünden açıklandı. İnce tabaka kromatografisi (TLC) silika cinsinden kaplanmış alüminyumlu tabakalar kullanılarak analiz edildi. Floresans dalga boylarının belirtilmesinde; Perkin Elmer LS55 spektrometresi UV- Vis dalga boylarının belirtilmesindeyse; Perkin Elmer UV-visible spektrometresi kullanıldı. Çalışmada kullanılan çözücü ve diğer kimyasal maddeler yeterli yüksek saflıktadır. Kimyasal malzemelerin eldesi, Sigma- Aldrich, Merck markalarından sağlandı. Kullanılan saf su Millipore Milli-Q Plus saflaştırma sistemi ile elde edildi.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Çalışmada belirtilen 4 bileşikten bazıları literatürde bulunan yöntemler kullanılarak, bazıları ise uyarlanmış yöntemlere göre sentezlenmiştir. Şekil 3.1.'de kullanılan bileşiklerin sentez aşamaları gösterilmiştir.

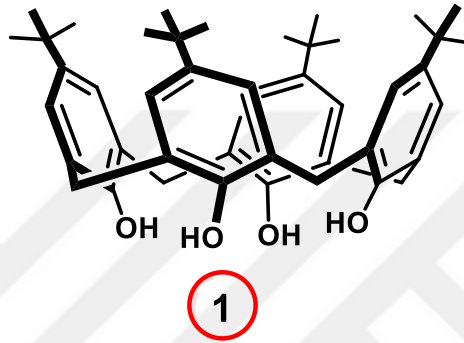


Şekil 3.1. 4 nolu kaliks[4]aren bileşiğinin sentez aşaması

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (Gutsche ve Iqbal, 2003)

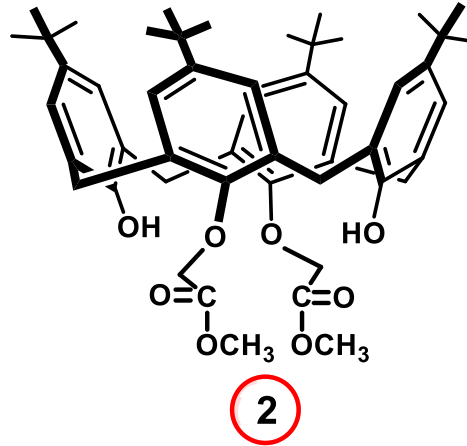
1L'lik bir balona, 100 g (0.665 mmol) *p-ter*-bütilfenol, 62.3 mL (0.83 mmol) %37'lik formaldehit ve 1.2 g (0.03 mol) NaOH konularak reaksiyon karışımı banyonun ısısı 110-120 °C da ayarlanarak ksilol cihazı takılı olan geri soğutucu altında azot gazı verilerek 1.5-2 saat boyunca kaynatıldı. Bu arada reaksiyon karışımı viskoz halinden önce turuncu renge daha sonra katı sarı renkte bir yapıya dönüşmesi sağlandı. Bu aşamada karışım, oda sıcaklığına kadar soğutulması beklendi ve 800-1000 mL difenil eter ilave edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ksilol cihazı takılı olarak azot gazı verilmeye devam edildi ve balon ısıtılarak suyun ortamdan iyice yok edilmesiyle birlikte karışımın berraklaşması sağlandı. Su çıkışı tam anlamıyla sona erdiğinde ise

karışıma geri soğutucu tekrar takılarak 1.5-2 saat ısıtıldı. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. 1 L etil asetat eklenerek 1 saat boyunca karıştırıldı ve çökmenin tamamlanması sağlandı. Oluşan beyazımsı çökelek süzülerek iki defa 100 mL etil asetatla, bir defa 200 mL asetik asitle ve son olarak da saf su ile yıkandı. Kuruyan 66.6 g (% 62) ham ürün toluenden tekrardan kristallendirilerek 61.6 g parlak, beyaz kristal yapıda ürün elde edildi. E.n.: 342-344 °C (lit., 344-346 °C) (Gutsche et al., 1990). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.45 (d, 4H, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 4.25 (d, 4H, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s, 4H, $-\text{OH}$).



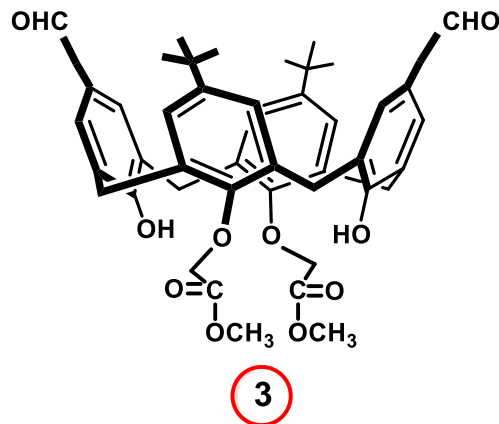
3.2.2. 5,11,17,23-Tetra-ter-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi 26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (Arnaud- Neu ve ark., 1989)

5 g (7.71 mmol) *p*-ter-bütikaliks[4]aren ve 1.29 g (9.4 mmol) potasyum karbonat 250 mL aseton içerisinde 2 saat boyunca geri soğutucu kullanılarak ısıtıldı ardından 1.48 mL (16.19 mmol) metilbromasetat belli miktarda çözücünün içine eklendi ve 24 saat ısıtılarak karışması sağlandı. Soğuyan karışım önce süzüldü ardından süzüntü distillendi. Sentezlenen katı madde etanol içinde kristallendirildi. Verim: %65, E.n: 202-207°C. FT-IR: ν_{max} (ATR): 1756 cm^{-1} (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.00 (s, 18H, Bu^t), 1.29 (s, 18H, Bu^t), 3.35 (d, 4H, $J = 12.6\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 4.45 (d, 4H, $J = 12.6\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.76 (s, 4H, OCH_2), 6.85 (s, 4H, ArH), 7.05 (s, 4H, ArH), 7.68 (s, 2H, OH).



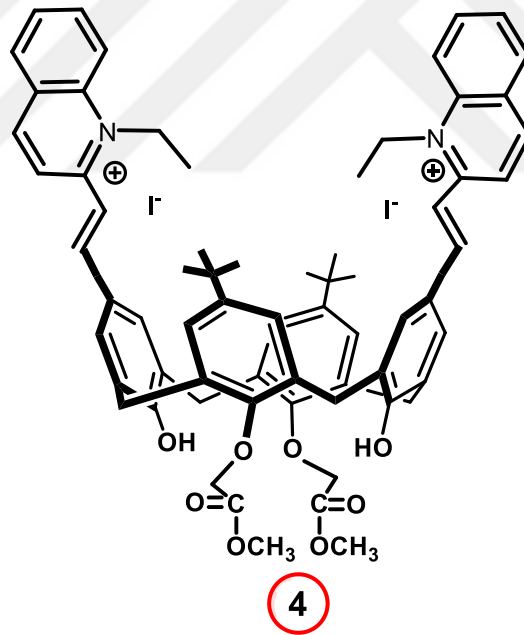
3.2.3. 5,17-Di-ter-bütil-11,23-diformil-26,28-dimetoksikarbonilmetoksi-25,27-dihidroksi-kaliks[4]aren (Chawla ve ark., 2006)

1 g (1,26 mmol) 2'nolu bileşik, 7.08 g (50.5 mmol) HMTA eklenerek 60 mL TFA içinde 56 saat boyunca geri soğutucuyla birlikte reflüks edildi. Asitli suda çökmesi sağlanarak, kloroform ile ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Organik faz $MgSO_4$ ile birlikte öncelikle kurutuldu, ardından süzüldü ve çözücüsü evaporatörde tamamen uçuruldu. Elde edilen katı madde hekzan ile yıkanarak, vakum yardımıyla iyice kurutuldu. Ürün: 0,7 g (%77). E.n; 222-234 °C. IR (KBr): 1754 (C=O) cm^{-1} , 1682 (CHO) cm^{-1} , 1H - NMR ($CDCl_3$): δ 1.20 (s, 18H, Bu^t) δ 3.45 (d, 4H, J = 13,3 Hz, ArCH₂Ar), δ 4.45 (d, 4H, J = 13,3 Hz, ArCH₂Ar) 3.80 (s, 6H, OCH₃), 4.80 (s, 4H, OCH₂), 6.9 (s, 4H, ArH), 7.60 (s, 4H, ArH), 8.42 (s, 2H, OH), 9.8 (s, 2H, CHO).



3.2.4. 4 nolu bileşiğin sentezi

0.3 g (0,407 mmol) 3'nolu bileşik, 10 mL kloroform- 40 mL metanol ve 0.22 g (0,753 mmol) kinaldinyum ilave edilerek karışmaya bırakıldı, 10 dk sonrasında 80 μ L piperidin eklenerek geri soğutucu altında 48 saat boyunca reflüks edildi. Karışması tamamlanan çözeltinin çözücüsü evaporatörde tamamen uçuruldu. Metanol- dietileter ile çöktürüldü. Oluşan katı madde vakum altında kurutuldu. IR (KBr): 1746 (C=O) cm^{-1} . ^1H - NMR (DMSO): δ (ppm) 1.25 (s, 18H, Bu^t) δ 1.5 (t, 6H, CH_3 -), δ 3.6 (d, 4H, J = 13,5 Hz, ArCH_2Ar), δ 4.4 (d, 4H, J = 13,5 Hz, ArCH_2Ar) δ 3.80 (s, 6H, OCH_3), δ 5.0 (s, 4H, OCH_2 -), δ 5.1 (q, 4H, $-\text{NCH}_2-$), 6.9 (s, 4H, ArH), 8.0 (s, 4H, ArH), δ 7.6 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), δ 8.25 (s, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), δ 8.1 (s, 4H, KdH), δ 8.5 (s, 4H, KdH), δ 9.0 (s, 4H, KdH). ^{13}C -NMR (100 Mhz, DMSO): δ (ppm) 170.43, 156.71, 155.74, 150.89, 148.28, 144.03, 138.22, 135.23, 130.68, 130.01, 129.04, 128.07, 126.43, 120.92, 115.10, 72.07, 52.61, 44.11, 41.20, 39.86, 34.64, 31.73, 22.93, 21.96, 14.14.



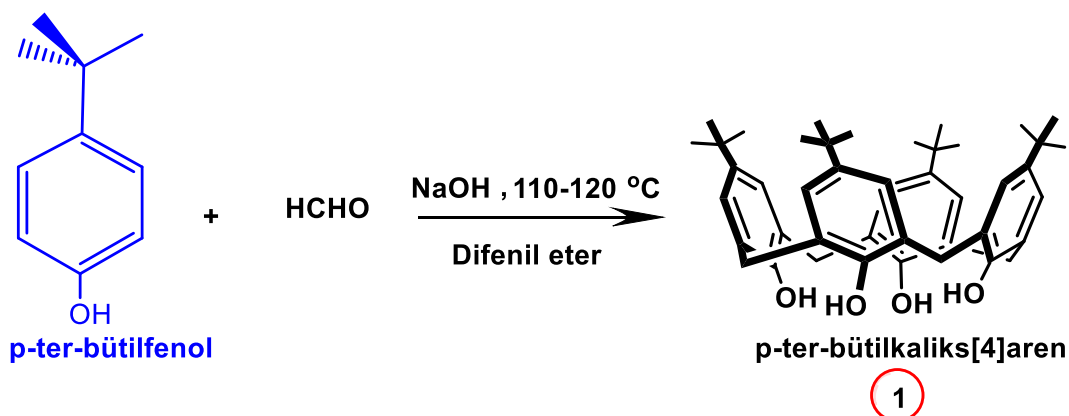
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

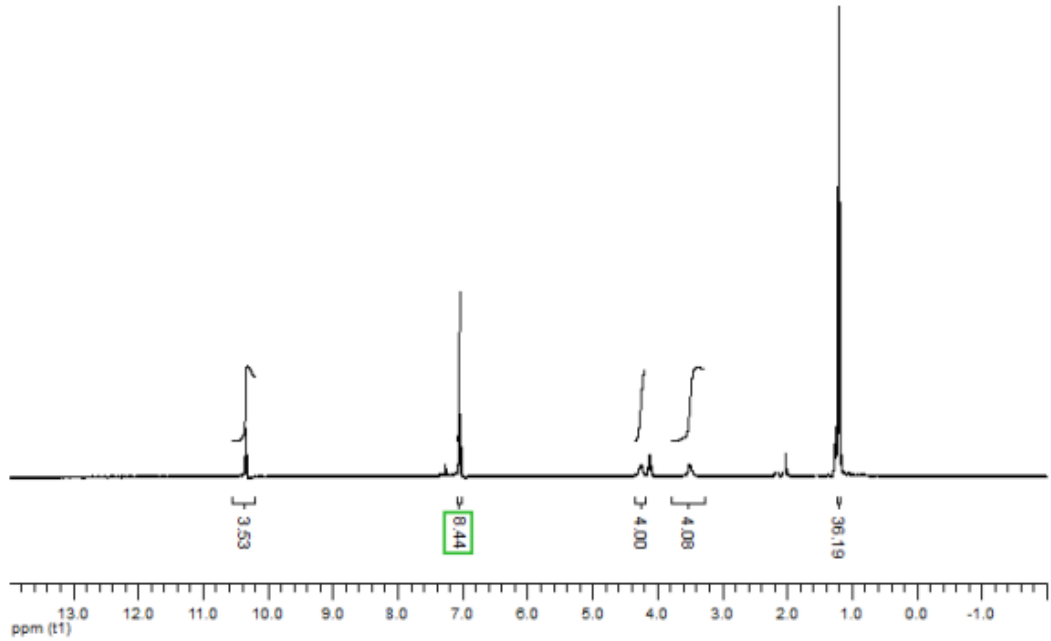
4.1. *p*-ter- Bütikaliks[4]aren Moleküllerinin Sentezi

p-ter-Bütikaliks[4]arenler, baz olarak NaOH varlığında, CH₂O (formaldehit) ve *p*-ter-bütülfenolle reaksiyona girerek oluşan halkalı yapılardır. Uygun reaksiyon ortamı, çözücü ve baz tercihleri yapılarak fenolik- O ve fenolik- *p* konumlarından türevlendirilerek çeşitli kaliksarenlerin sentezi gerçekleştirilmektedir.

Gerçekleştirilen çalışmada, sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları FTIR, NMR gibi spektroskopik yöntemlerle analiz edilmiştir. Floresans ve UV-Vis algılama için, elde edilen türevlendirilmiş kaliks[4]aren molekülüyle, çeşitli metal katyonları (Cu⁺², Co⁺², Pb⁺², Na⁺, Mg⁺², Ca⁺², Ba⁺², Fe⁺³, Ni⁺², Zn⁺², Mn⁺², Sr⁺², Cd⁺², Rb⁺, Cs⁺, Li⁺, K⁺) ve anyonların (HSO₄⁻, CH₃COO⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻) kompleks yapması sağlanmış ve bunların floresans özelliklerine bakılmıştır.

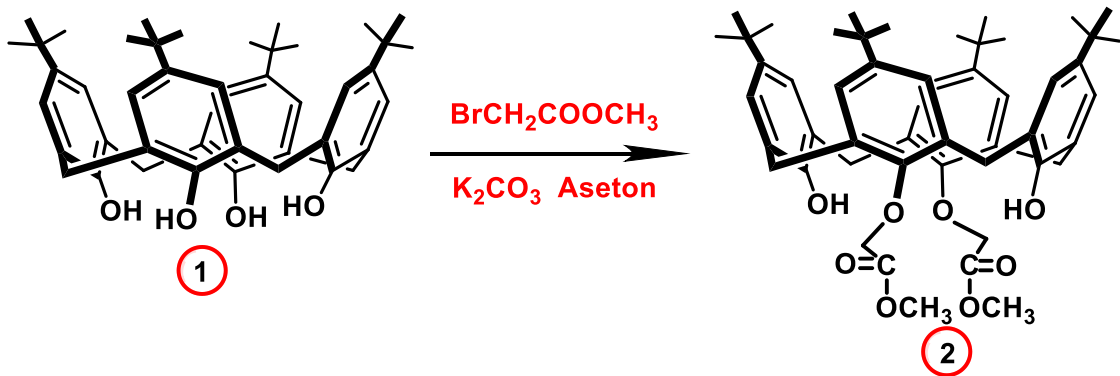
4 nolu bileşiğin sentezi için gerekli olan 1 nolu bileşik literatürdeki yöntemlere göre sentezlenmiştir (Gutsche ve Iqbal, 2003). Sentezlenen 1 nolu bileşiğin kimyasal yapısı, ¹H-NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı ve ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.'de verilmiştir.

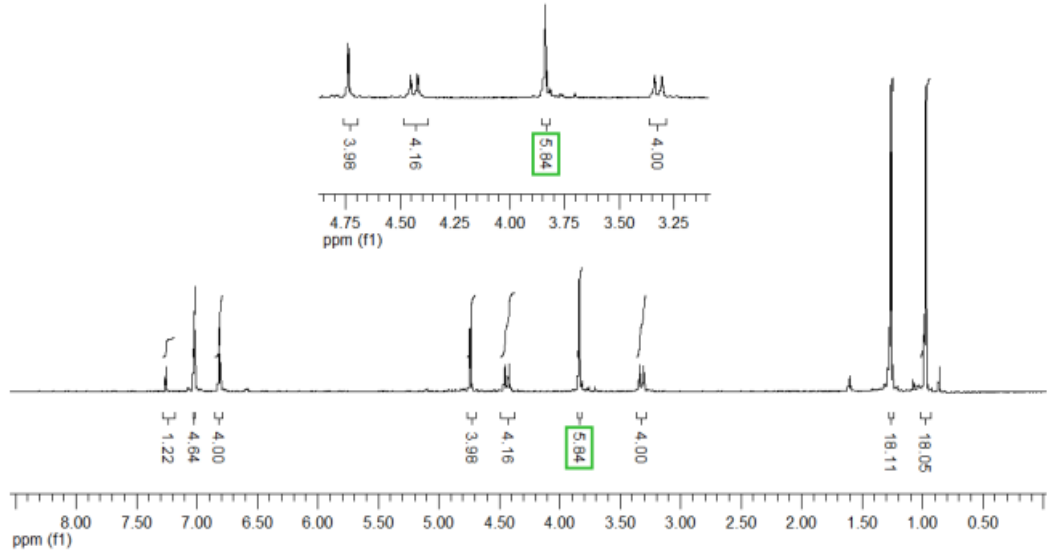


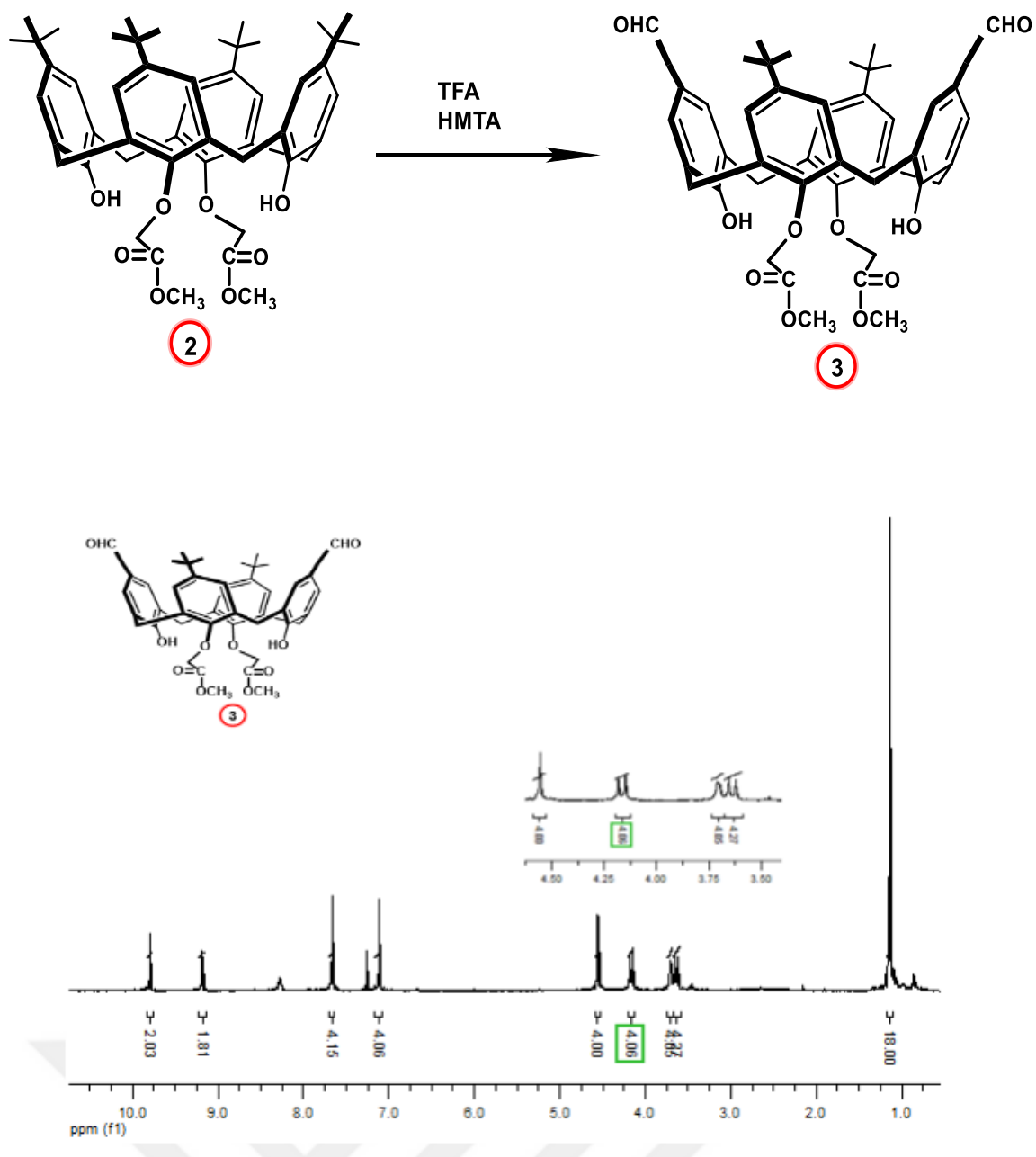


Şekil 4.1. 1 nolu bileşiğin sentez aşaması ve ^1H - NMR spektrumu

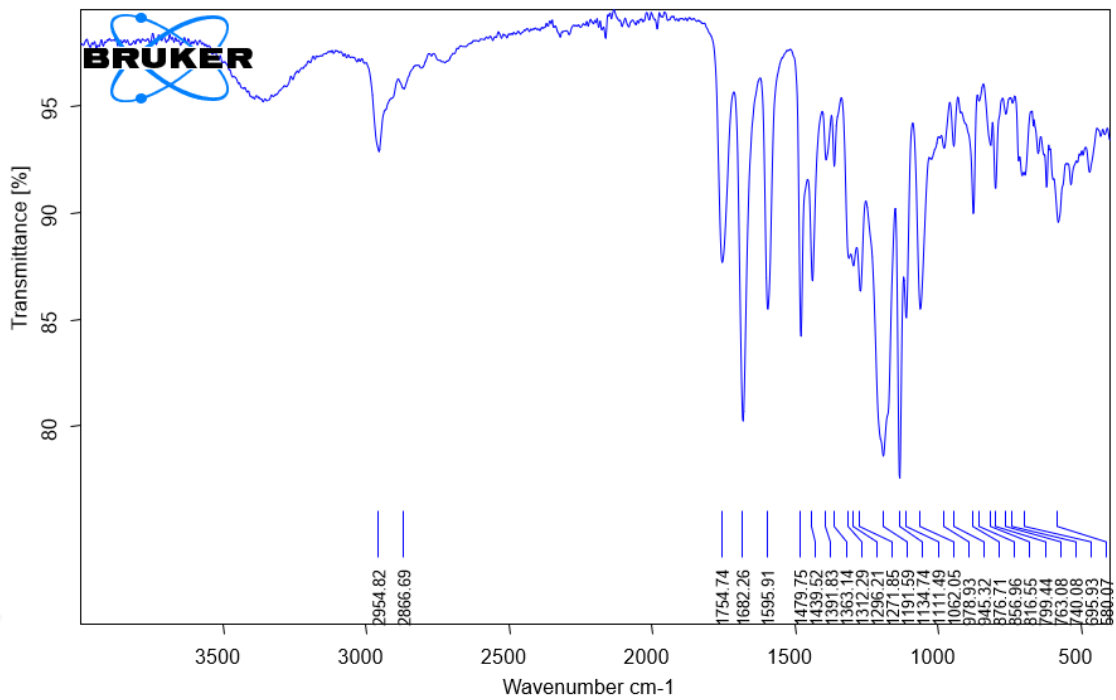
1 nolu bileşik, aseton içinde, metilbromoasetat ve K_2CO_3 kullanılarak reaksiyona sokulmuş ve kaliks[4]aren diester türevi olan 2 nolu bileşik sentezlenmiştir. Şekil 4.2. de gösterilen 2 nolu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde, 3.35- 4.45 ppm de görülen (ArCH_2Ar) protonları iki dublet şeklinde, 4.73 ppm de görülen $4\text{H}'$ e sahip olan OCH_2 spektrumları ve 3.83 ppm de gözlenen 6H (OCH_3) ise ester gruplarının varlığını göstermektedir. FTIR spektrumunda ise 1756 cm^{-1} 'de ester karbonile ait pik görülmektedir (Şekil 4.3.).





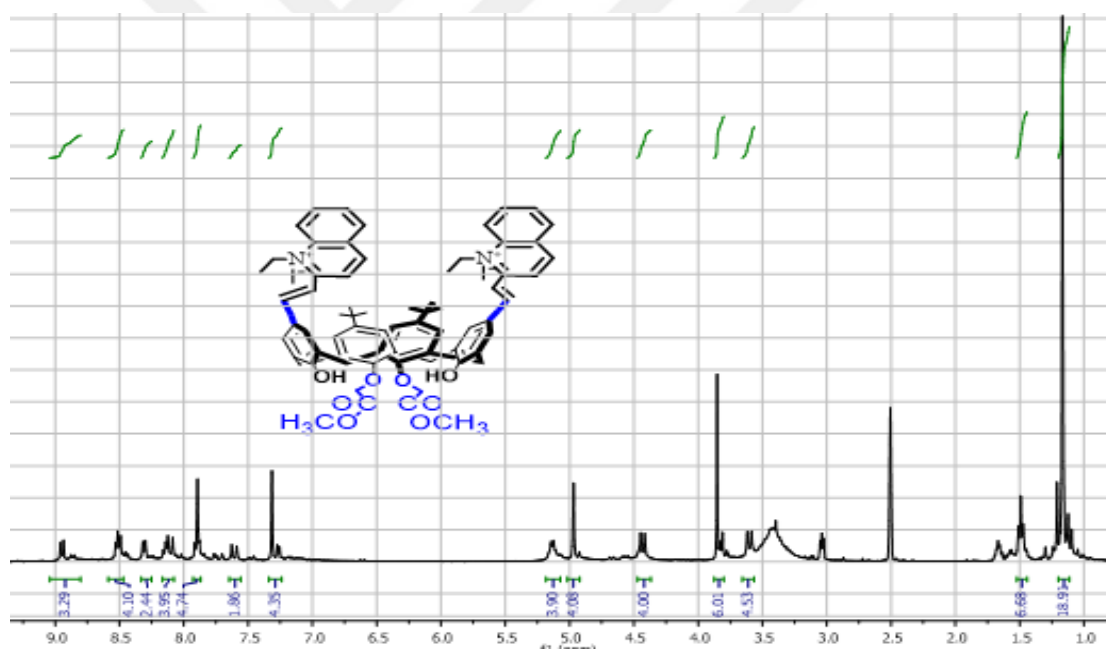
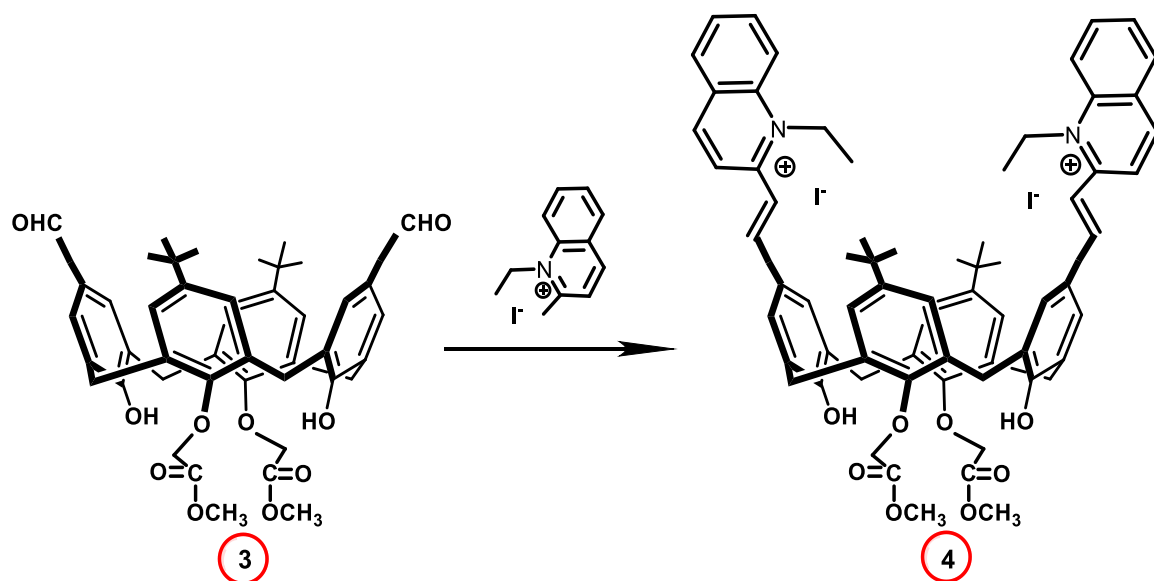


Şekil 4.4. 3 nolu bileşiğin sentez aşaması ve ¹H- NMR spektrumu

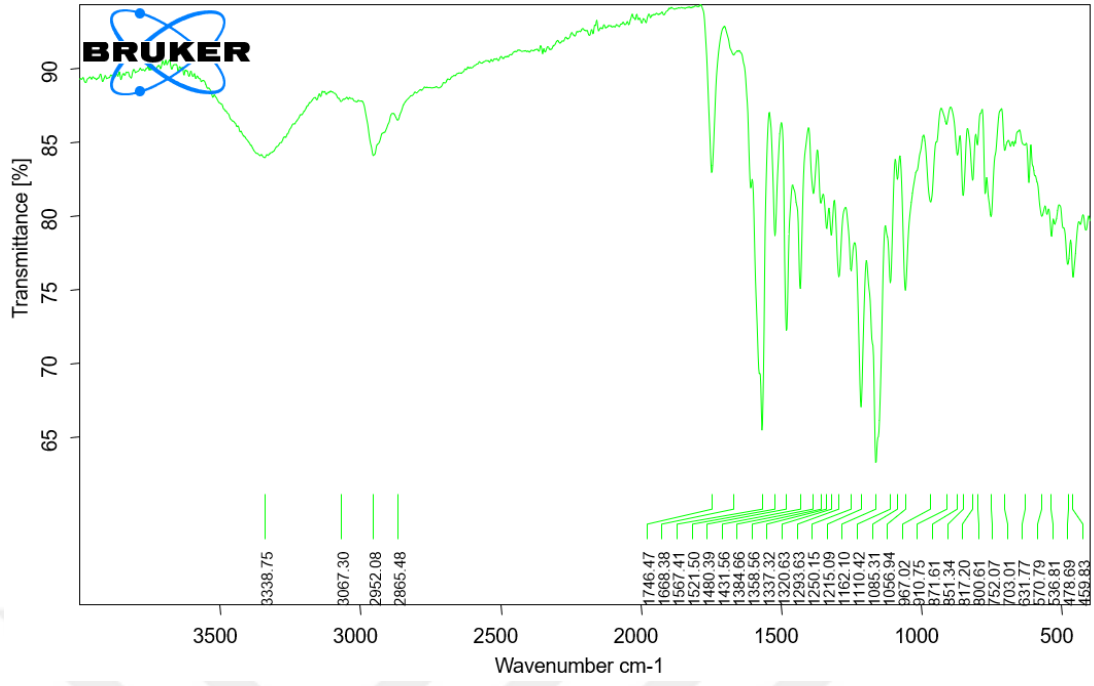


Şekil 4.5. 3 nolu bileşiğe ait FTIR spektrumu

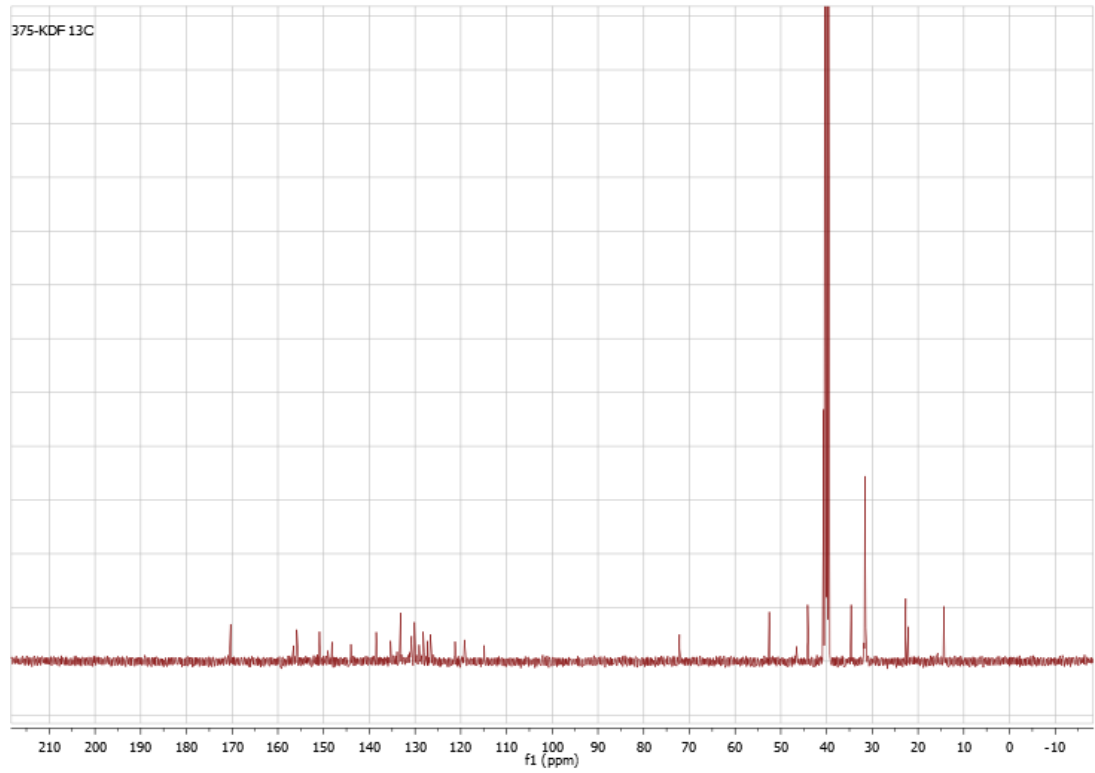
Son basamak olan **4** nolu bileşiğin sentezi için ise, **3** nolu bileşikten yola çıkılarak, kinaldinyum bileşiği, kaliks[4]arenin fenolik- *p* konumu üzerinden her iki kolada bağlanarak Knoevenagel reaksiyonuna göre sentezlenmiştir. Şekil 4.6. da son basamak olan **4** nolu bileşiğin sentezi ve ^1H - NMR spektrumu verilmiştir ve ^1H - NMR spektrumuna göre, aromatik halkaların bağlandığı, 1.5 ppmde görülen 6H azota bağlı metil gruplarını, 5.1 ppmde görülen 4H azota bağlı olan aradaki CH_2 gruplarını, 8.1 ppm de 4H, 8.4 ppm 4H ve 8.9 ppm de gördüğümüz piklerde ise ayrı ayrı 4H ve toplamda 12H protonu kinaldinyum maddesinin bağlandığını doğrulamaktadır. Şekil 4.7. de **4** nolu bileşiğin FTIR spektrumları, Şekil 4.8 de ise ^{13}C - NMR spektrumları gösterilmektedir. Ayrıca ^{13}C -NMR spektrumunda 170 ppm de ester grubuna ait karbonil piki yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. 4 nolu bileşiğin sentezi ve ¹H- NMR spektrumu



Şekil 4.7. 4 nolu bileşiğe ait FTIR spektrumu



Şekil 4.8. 4 nolu bileşiğe ait ¹³C- NMR spektrumu

4.2. Spektroskopik Ölçümler

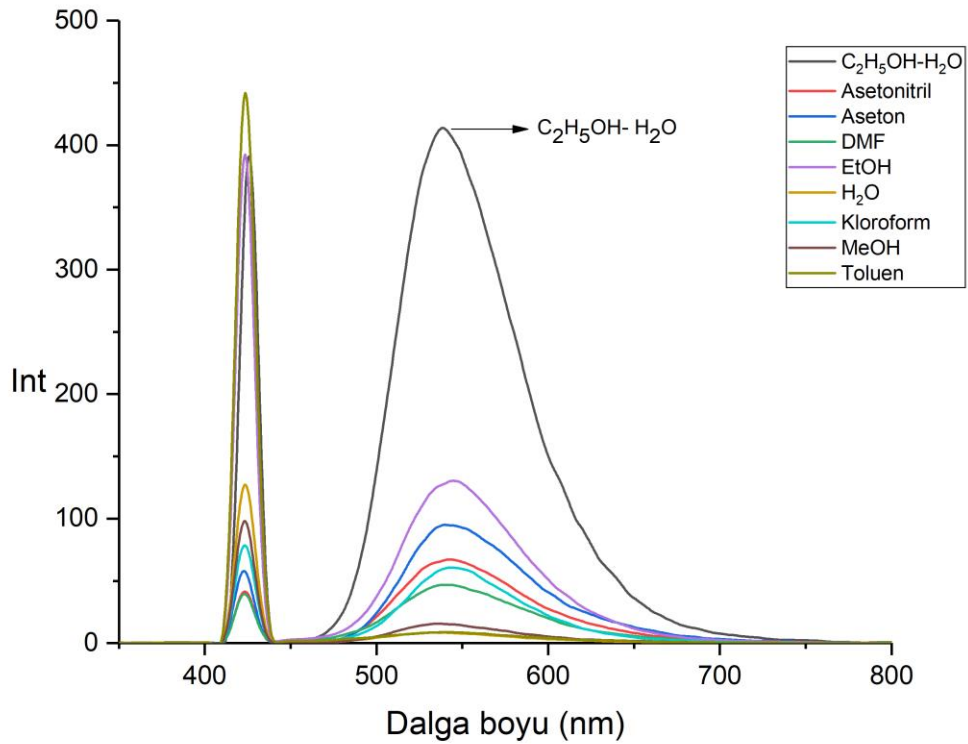
4.2.1. Katyon ve Anyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Sentezlenen bileşiğin spektroskopik analizleri için, floresans ve UV-Vis ölçümleri yapıldı.

Bunun için ilk aşamada, asetonitril içerisinde; 1×10^{-2} M'lık metal perklorat çözeltileri ve anyonların ise 1×10^{-2} M'lık tetrabütülamonyum çözeltileri hazırlandı. Bu ölçümlerden yararlanılarak, kompleks bileşim oranları tayin edildi.

4.2.2. Ligant Çözeltilisinin Hazırlanması

UV-Vis ve floresans ölçümlerinde kullanmak üzere 1×10^{-2} M (DMSO'da) ligant çözeltisi hazırlanmıştır. UV-Vis spektrumları için ise ligant çözeltisi 1×10^{-5} M olacak şekilde seyreltilmiştir. Ayrıca, floresans spektrumlarının eldesinde ligantın (4) DMF, Toluene, Aseton, Asetonitril, EtOH, MeOH, Kloroform, H₂O ve C₂H₅OH-H₂O çözücülerinde bulunan 1×10^{-6} M çözeltileri kullanılmış ve en uygun çözücünün C₂H₅OH-H₂O (95:5) olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.9.).

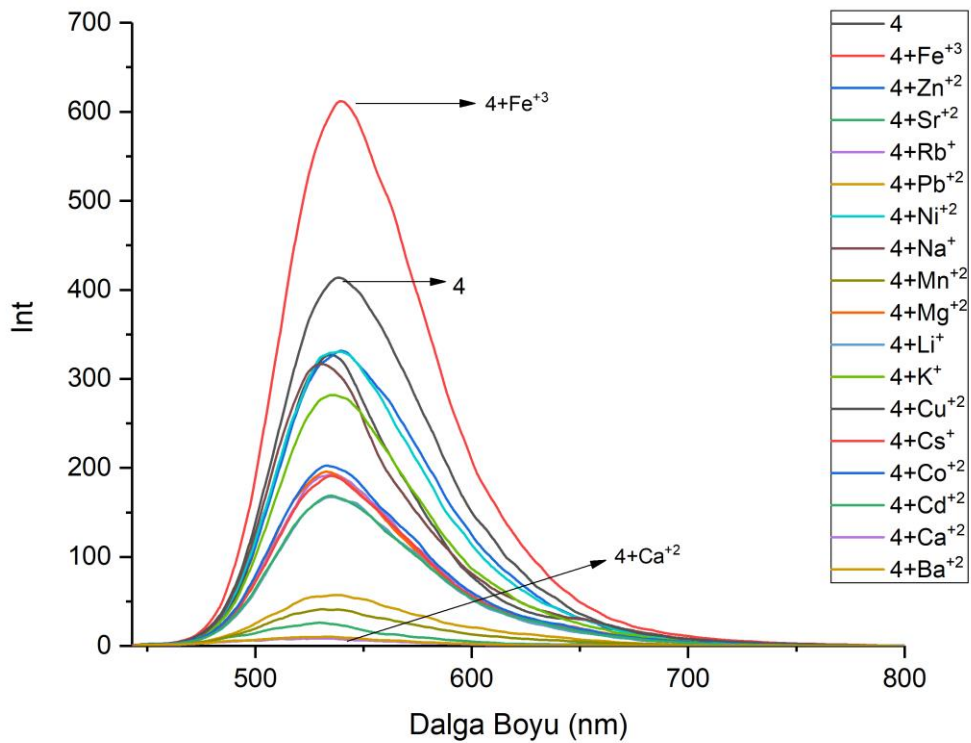


Şekil 4.9. 4 nolu bileşiğin farklı çözücülerdeki (1×10^{-6} M) floresans spektrumları

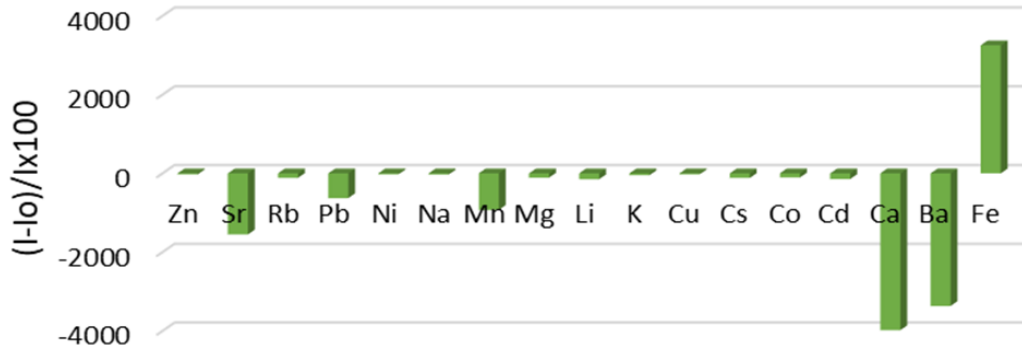
4.2.3. Spektroflorimetrik Ölçümler

3 mL 1.0×10^{-6} M ligant çözeltisine (etanol-su (95:5)), uygun miktarlarda stok metal perklorat (Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Sr^{+2} , Cd^{+2} , Rb^{+} , Cs^{+} , Li^{+} , K^{+}) çözeltileri ya da anyonların tetrabütülamonyum tuzlarının (HSO_4^- , CH_3COO^- , I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , H_2PO_4^-) stok çözeltileri anyon ve kation derişimi 5.0×10^{-5} M olacak şekilde ilave edilerek 2-3 dk karıştırıldı. Kör okumaları için ise 3 mL 1.0×10^{-6} M ligant çözeltisi (etanol-su (95:5)) kullanılmıştır.

Kinaldinyumla türevlendirilmiş kaliks[4]aren bileşğinin (**4**) etanol-su karışımı (95:5) içerisindeki floresans spektrumundan (λ_{eks} : 430 nm) elde edilen sonuca göre, uyarılan yapının 540 nm’de maksimum ışıma yaptığı görülmüştür. Metal iyonlarının kaliks[4]aren (**4**) çözeltisi içerisine eklenmesiyle elde edilen floresans spektrumlarının analizinde; i) Ca^{+2} iyonlarının yalnızca ligant olması durumunda elde ettiğimiz emisyon şiddetini söndürdüğü ii) Ba^{+2} , Sr^{+2} iyonlarının ise yalnızca ligant olması durumunda elde ettiğimiz emisyon şiddetini azalttığı iii) Fe^{+3} iyonlarının ise yalnızca ligant olması durumunda elde ettiğimiz emisyon şiddetini önemli derecede artırdığı gözlenmiştir (Şekil 4.10., Şekil 4.11.).



Şekil 4.10. Çeşitli metal iyonları kullanımında **4** nolu bileşğın (1×10^{-6} M) floresans spektrumları

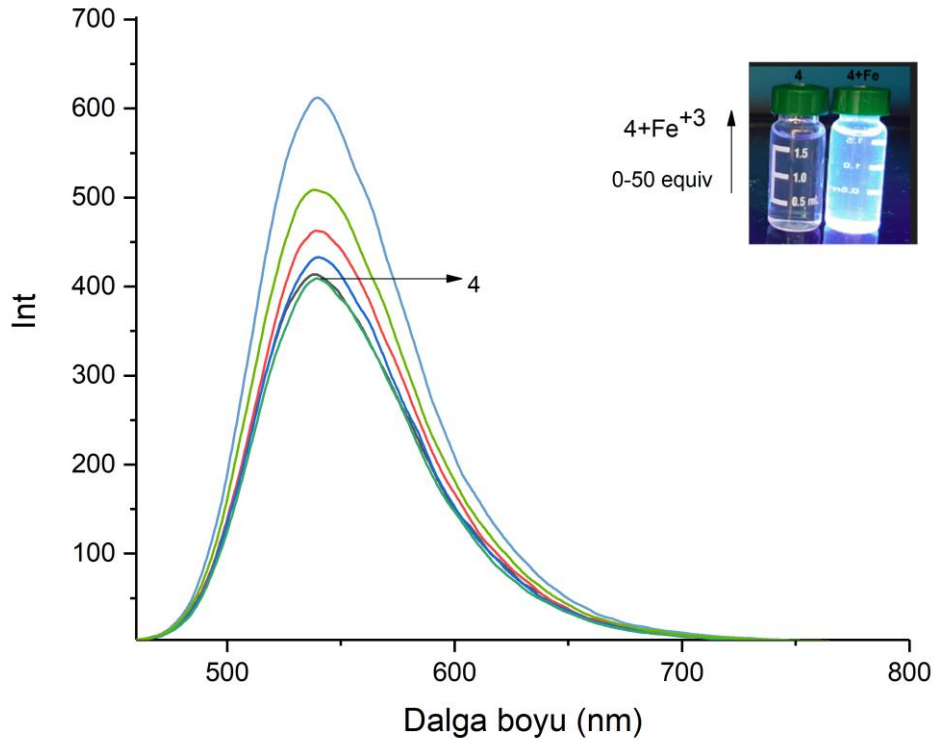


Şekil 4.11. Çeşitli metallerin kullanımıyla 4 nolu bileşiğin floresans şiddetindeki etkisi

Ligantın yapısına bakıldığı zaman 540 nm’de görülen floresans emisyonunun florofor olarak görev yapan kinaldinyum gruplarına kaliksaren yapısından foto-uyarılma ile elektron transferi sağlanması (PET) nedeni ile ortaya çıktığı düşünülmektedir. Uyarılmış halin temel hale ışın yayınlarak dönmesinin engellenmesi elbette floresans emisyonunun şiddetini azaltacaktır. Ligantın demir(III) iyonları ile etkileşimi PET durumunun engellenmesini ve dolayısı ile uyarılmış halden temel hale geçişte emisyon şiddetinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Dolayısı ile ligant çözeltisine demir(III) iyonlarının ilave edilmesi ile emisyon şiddetinin artmasının nedeni bu durum olabilir (Liu ve ark., 2014).

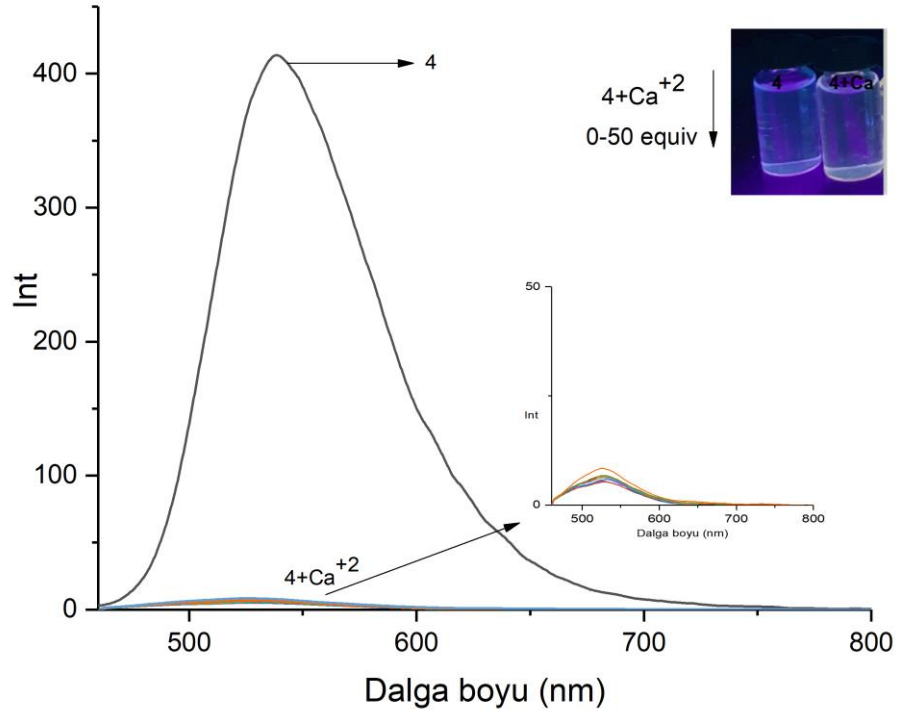
Ligant çözeltisine Ca^{+2} iyonları ilave edilmesi durumunda ise emisyon şiddetinde azalma meydana gelmektedir. Bu durum için ise kalsiyum iyonlarının kaliksaren molekülündeki karbonil oksijen atomları ile güçlü bir etkileşime girmesi ve bu şekilde elektron transferinin foto uyarımlı elektron transferinde donör olarak davranan kinaldinyum gruplarından karbonil gruplarına elektron transferinin gerçekleşmesi olarak söylenebilir.

4 nolu bileşiğin çözeltisi içerisine değişik miktarlarda Fe^{+3} iyonunun perklorat çözeltisi ilave edilerek metal iyonunun değişik konsantrasyonlardaki floresans spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.12.). 4 nolu bileşik için 540 nm’de elde ettiğimiz emisyon şiddeti, demir(III) iyonları konsantrasyonlarının artması ile birlikte orantılı olarak artmıştır.



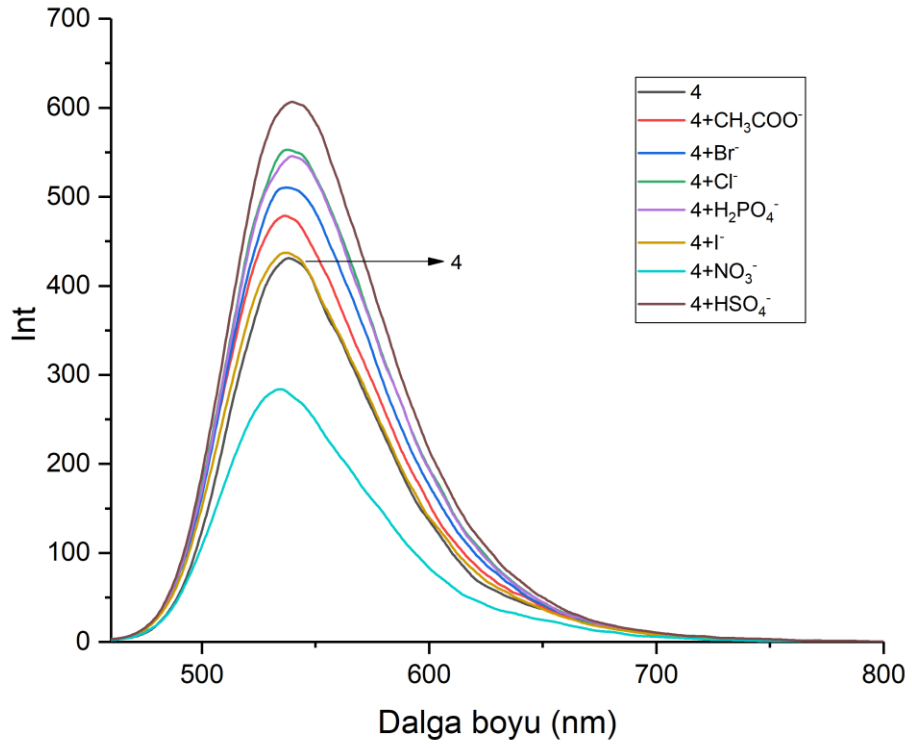
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda Fe^{+3} iyonu varlığında (0-50 equiv) **4** nolu bileşiğin (1×10^{-6} , etanol-su (95:5)) floresans emisyon şiddetindeki ve çözelti rengindeki değişimler (λ_{eks} : 430 nm)

4 nolu bileşiğin çözeltisine değişik konsantrasyonlarda Ca^{+2} iyonu ilave edilerek floresans spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.13.). Metal iyonu konsantrasyonunun artması ile birlikte **4** nolu bileşiğin 540 nm deki emisyon şiddetinde orantılı olarak azalma gözlenmiştir.

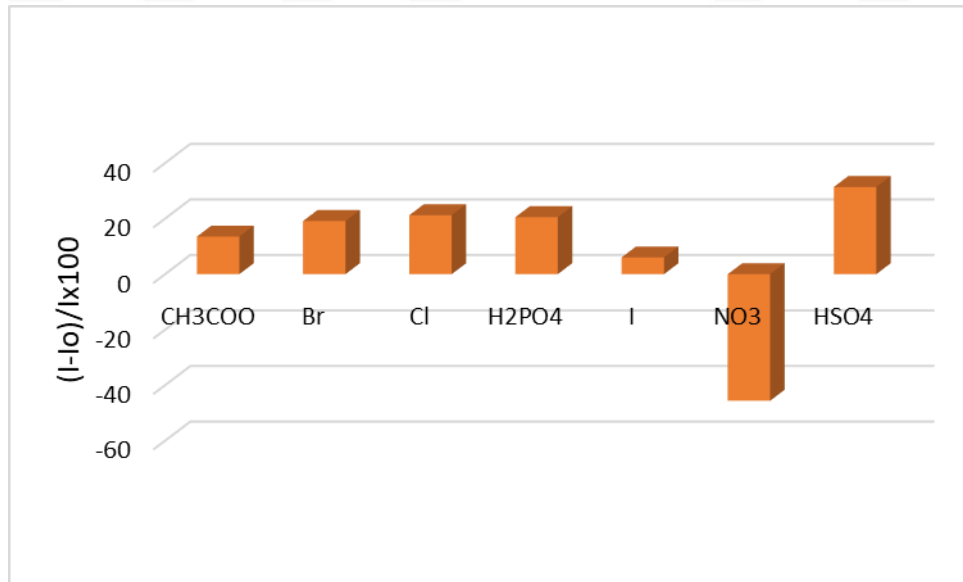


Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda Ca^{+2} iyonu (0-50 equiv) varlığında **4** nolu bileşiğin (1×10^{-6} M, etanol-su (95:5)) floresans emisyon şiddetindeki ve çözelti rengindeki değişimler (λ_{eks} : 430 nm)

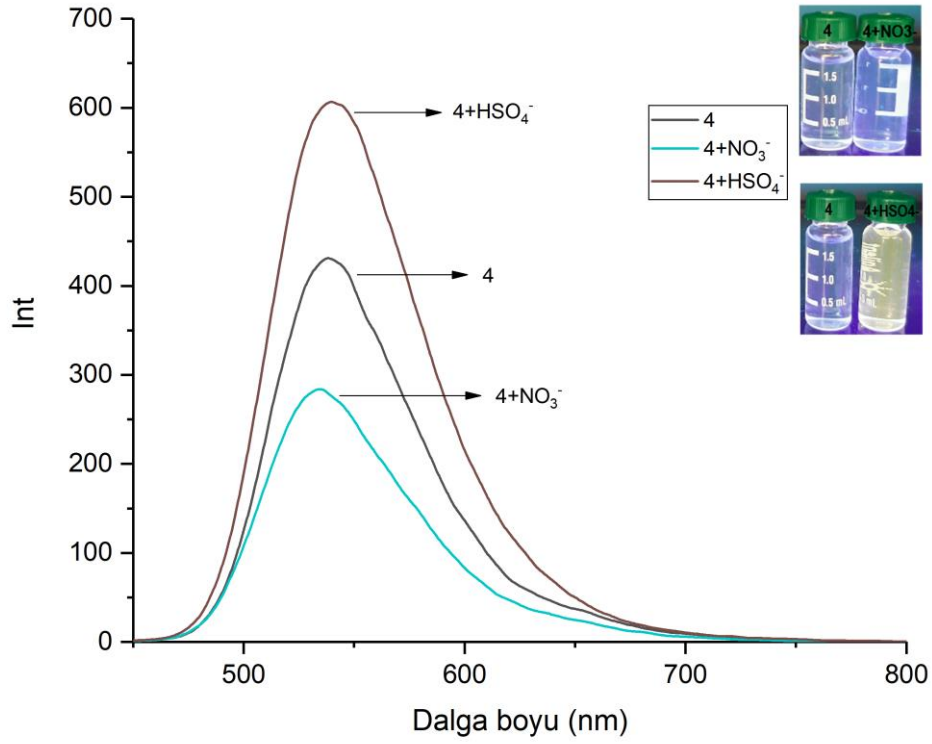
4 nolu bileşik ile çeşitli anyonların (HSO_4^- , CH_3COO^- , I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , H_2PO_4^-) etkileşimi sonucu elde edilen floresans spektrumları incelendiğinde, ligantın floresans emisyon şiddetinin çoğunlukla arttığı (en fazla artış HSO_4^- iyonu ile etkileşim durumunda) ancak ligantın NO_3^- iyonu ile etkileşimi durumunda ise emisyon şiddetinde azalma olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.14., Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.).



Şekil 4.14. Çeşitli anyonların varlığında **4** nolu bileşiğin (1×10^{-6} M) floresans spektrumu.

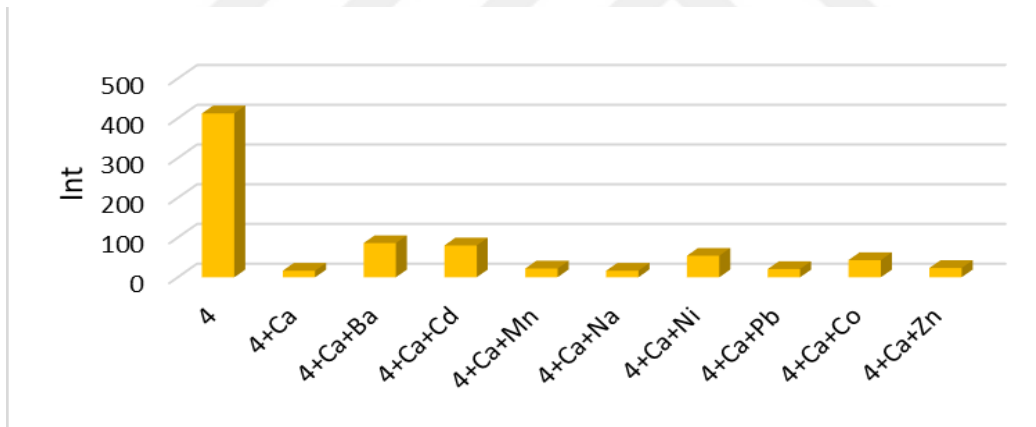
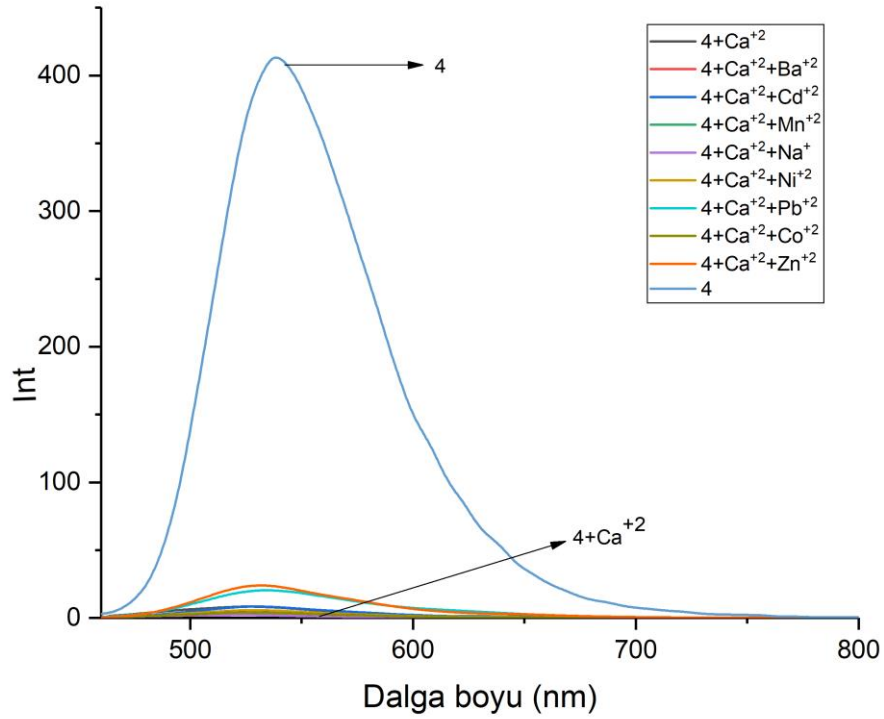


Şekil 4.15. Çeşitli anyonlar varlığında **4** nolu bileşiğin floresans şiddetindeki değişim.



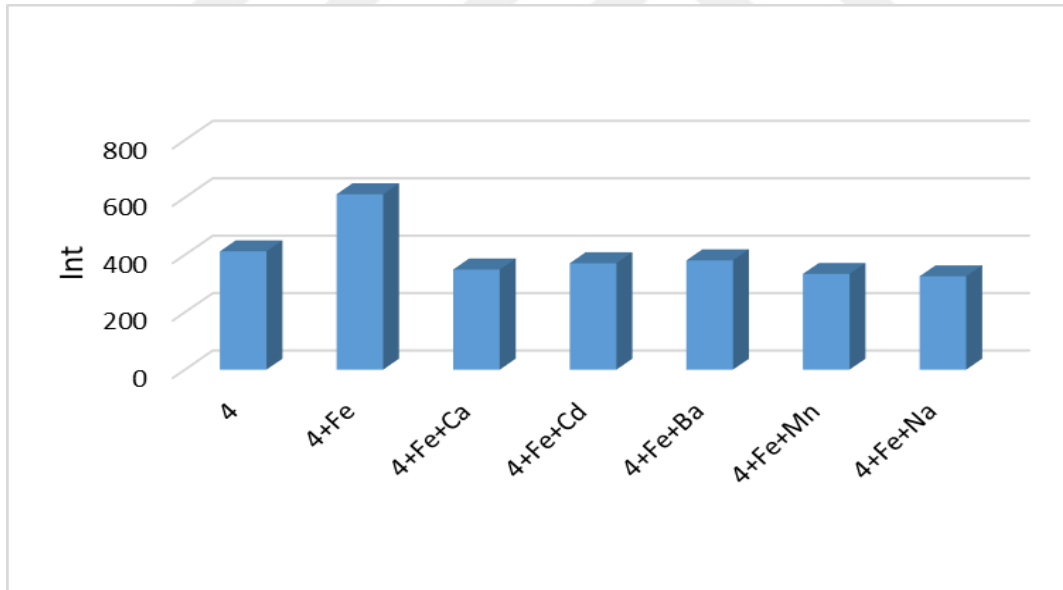
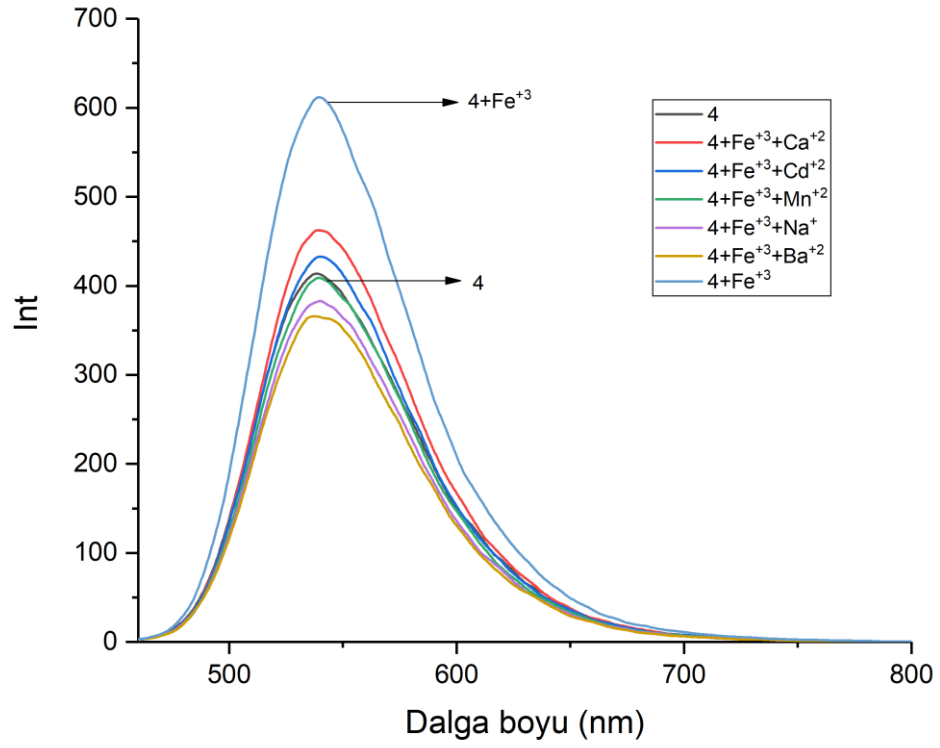
Şekil 4.16. 4 nolu bileşiğin (1×10^{-6} M) HSO₄⁻ ve NO₃⁻ anyonlarına karşı seçiciliği ve çözeltideki renk değişimleri

4 nolu bileşiğin Ca⁺² metal iyonları varlığındaki çözeltisine çeşitli katyonlar (Ba⁺², Cd⁺², Mn⁺², Na⁺, Ni⁺², Pb⁺², Co⁺², Zn⁺²) eklenerek yabancı metal iyonlarının floresans emisyonuna etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.17.'de görüleceği gibi yabancı iyon varlığında emisyon şiddetlerinde önemli derecede bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.17. 4 nolu bileşiğin Ca^{+2} varlığında diğer metallerin etkisinin olmadığını belirten floresans spektrumları ve değişim grafiği: Yabancı iyon etkisi

4 nolu bileşiğin Fe^{+3} iyonları varlığındaki çözeltisine çeşitli katyonlar (Ba^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Na^{+} , Ca^{+2}) eklenerek yabancı metal iyonlarının floresans emisyonuna etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bununla ilgili olarak Şekil 4.18.'de yabancı iyonların etkisi ile ilgili floresans spektrumları ve değişim grafiği gösterilmiştir.

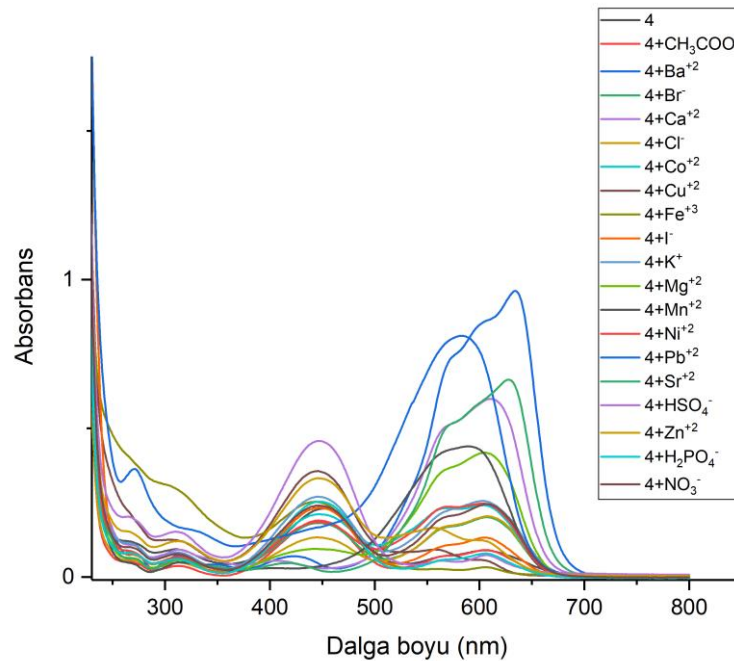


Şekil 4.18. Fe³⁺ iyonları içeren 4 nolu bileşiğin çözeltisine diğer metallerin ilavesi ile elde edilen floresans spektrumları ve değişim grafiği: Yabancı iyon etkisi

4.2.4. Absorpsiyon Ölçümleri

3 mL etanol-su (95:5) karışımı içerisindeki 1.0×10^{-5} M ligant çözeltisine, iyonların (Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , HSO_4^- , NO_3^- , Br^- , I^- , Cl^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^-) stok perklorat/tetrabutilamonyum tuzları çözeltilerinden, son derişimleri 5.0×10^{-4} M olacak şekilde uygun miktarlarda ilave edilerek oda sıcaklığında 2-3 dk karıştırıldı ve çözeltilerin absorbans spektrumları incelendi (Şekil 4.19.). Kör okuma için, 4 nolu bileşiğin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (95:5) karışımı içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır.

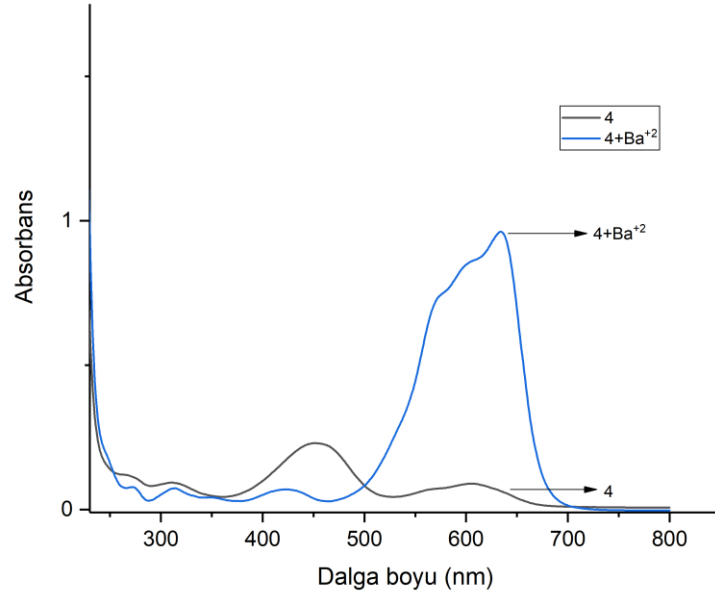
4 nolu bileşiğin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (95:5) karışımı içerisindeki çözeltisine ait UV-Vis spektroskopisi incelendiğinde muhtemel $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait olan 430 nm ve 600 nm deki absorpsiyon bantları görülmektedir (Şekil 4.20 ve sonraki absorpsiyon spektrumları).



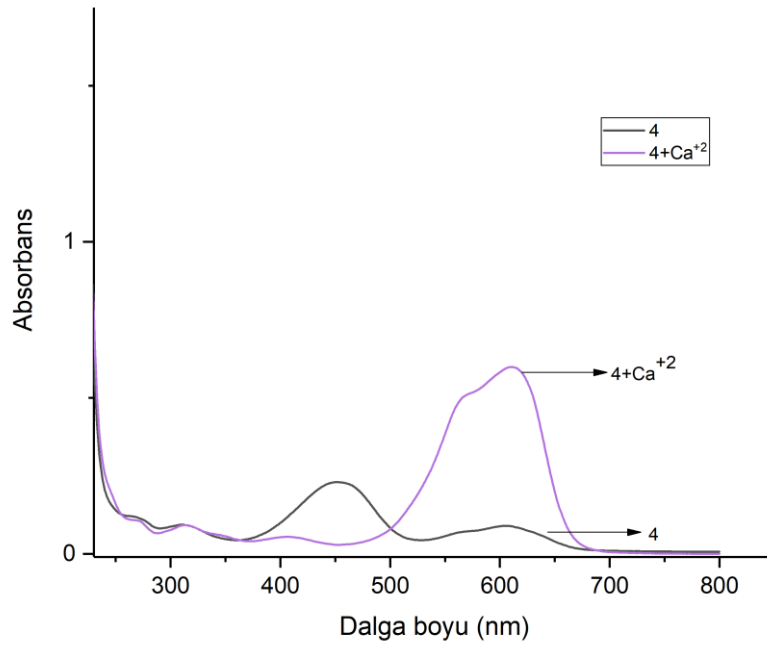
Şekil 4.19. 4 nolu bileşiğin (1.0×10^{-5} M) farklı anyonlar ve katyonlar (5.0×10^{-4} M) varlığındaki UV-Vis spektrumu

4 nolu bileşiğin $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (95:5) karışımı içerisindeki çözeltisine yukarıda belirtilen iyonlar ilave edilip 200-800 nm aralığında UV- Vis ölçümleri gerçekleştirildiğinde ise çoğunlukla 430 nm deki absorpsiyonun azalarak kısa dalga boyuna, 600 nm deki absorpsiyonun ise artarak daha uzun dalga boyuna doğru kaydığı görülmüştür. Bu durumun ise ligant ve iyonlar arasındaki etkileşimler sonucu

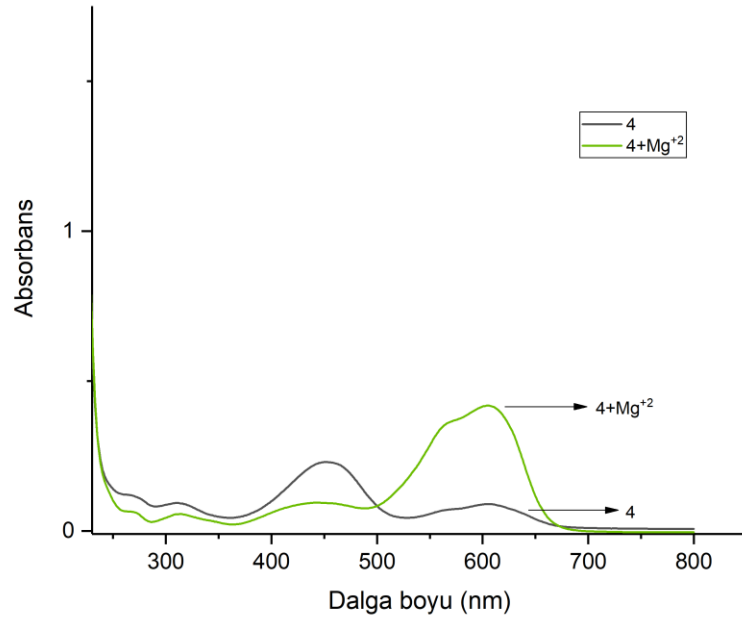
absorpsiyon enerjisinin daha düşük değerlere kayması şeklinde yorumlanabilir. Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2} iyonları ile ligantın etkileşimi ile absorpsiyon bantlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.



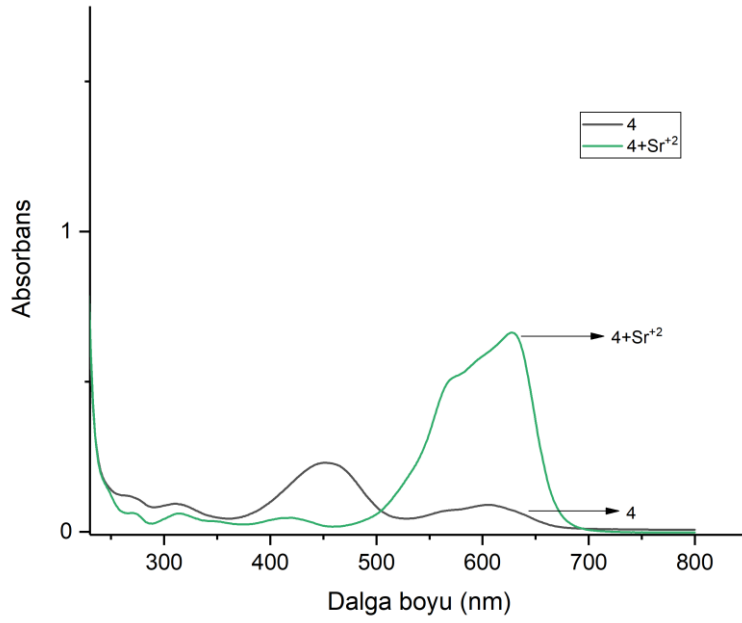
Şekil 4.20. 4 nolu bileşiğin Ba^{+2} varlığındaki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.21. 4 nolu bileşiğin Ca^{+2} metal iyonu varlığındaki UV-Vis spektrumu



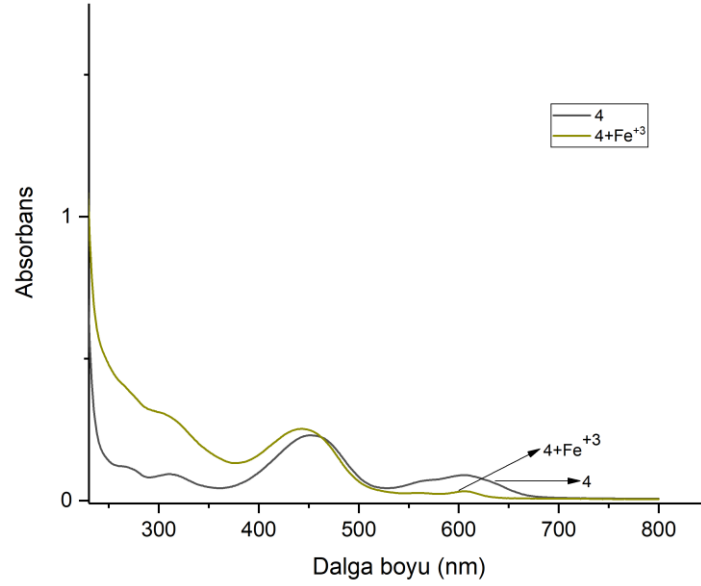
Şekil 4.22. 4 nolu bileşiğin Mg^{+2} katyonu varlığındaki UV-Vis spektrumu



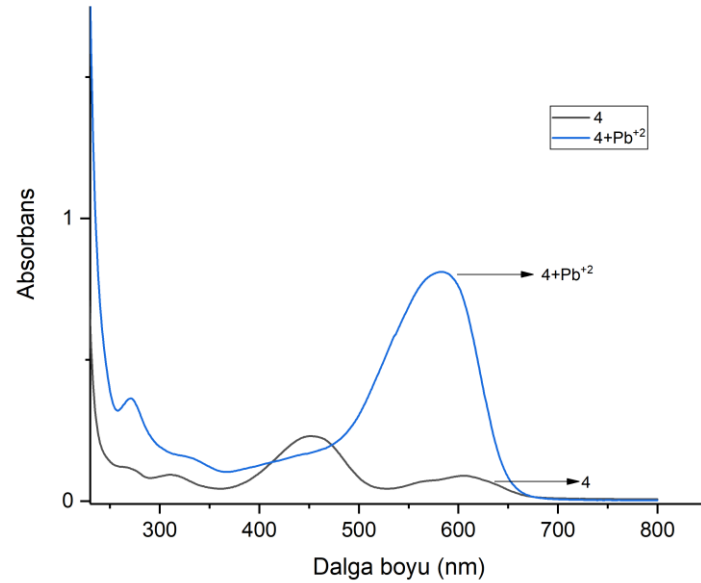
Şekil 4.23. 4 nolu bileşiğin Sr^{+2} metal iyonu varlığındaki UV-Vis spektrumu

Şekil 4.24.'te 4 nolu bileşiğin çözeltisine Fe^{+3} iyonlarının ilave edilmesi ile elde edilen çözeltiye ait absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Demir iyonları varlığında elde edilen spektrumların yukarıdakilerden farklı olarak ligantın 430 nm deki

absorpsiyonunu artırdığı, 600 nm'deki absorpsiyonu ise azalttığı görülmektedir. Bu durumda Fe^{+3} iyonlarının ligant üzerine farklı bir mekanizma ile etkileştiği düşünülebilir. Bu durumun demir iyonlarının ligantın floresans emisyonunda oluşturduğu değişikliklerle uyumlu olabileceği düşünülmektedir.

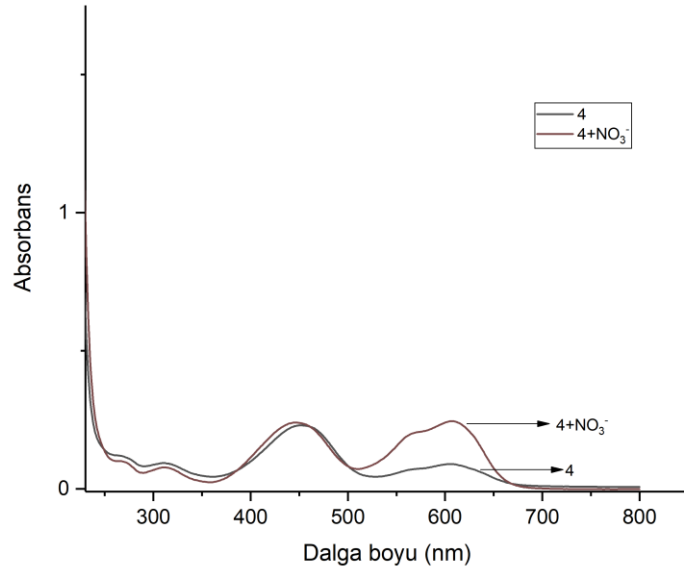


Şekil 4.24. 4 nolu bileşiğin Fe^{+3} metal iyonu varlığındaki UV-Vis spektrumu



Şekil 4.25. 4 nolu bileşiğin Pb^{+2} anyonu varlığındaki UV-Vis spektrumu

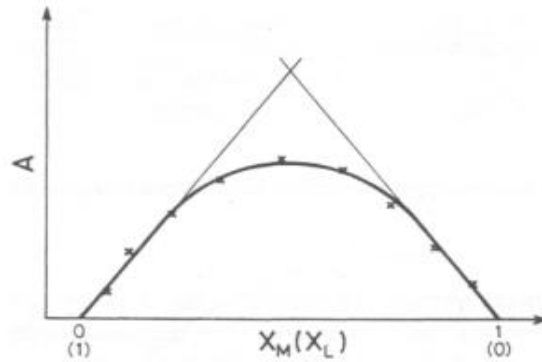
Pb^{+2} ile ligantın (**4** nolu bileşik) etkileşmesi durumunda ise liganta ait olan 430 nm'deki absorpsiyonun neredeyse kaybolduğu ve 600 nm'deki absorpsiyonun ise önemle ölçüde arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.25.). NO_3^- iyonları ile ligantın etkileşmesi durumunda da liganta ait olan 430 nm'deki absorpsiyonun önemli ölçüde değişmediği, 600 nm'deki absorpsiyonun ise arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.26.).



Şekil 4.26. 4 nolu bileşiğin NO_3^- anyonu varlığındaki UV-Vis spektrumu

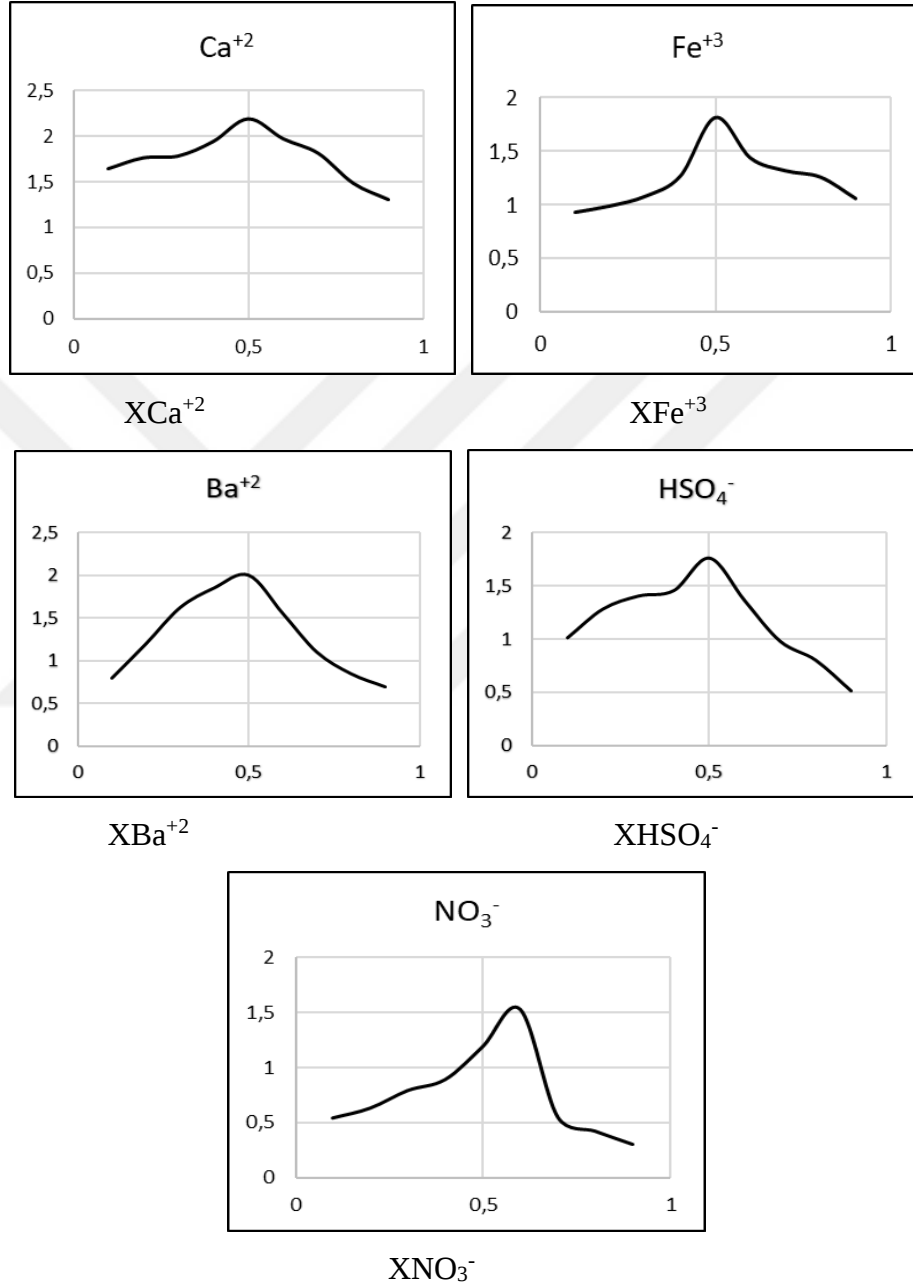
4.2.5. Kompleks Bileşiminin Tayini

Spektroskopik analiz yöntemlerinden biri olan UV-Vis spektrometresi kullanılarak ligant ve ligantla kompleks oluşturan metal iyonlarının oranı, Job Plot yöntemiyle hesaplanmaktadır.



Şekil 4.27. Job metoduyla elde edilen grafik

Bu yöntemde, belli oranlarda metalle ligant etkileşiminin spektrometrede verdiği spektrumun absorbans değerine göre bulunmaktadır. Elde edilen grafikte maksimum absorbansa veya emisyonu karşılık gelen mol kesirlerinin oranı 0,5 ise ML, 0,33 ise ML₂ kompleksi olduğu anlamına gelir (Şekil 4.27.) (Seçilmiş, 2004).



Şekil 4.28. 4 nolu bileşiğin Ba²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, H₂SO₄⁻, NO₃⁻ katyon ve anyonlarının varlığındaki absorbansına oranlı mol kesri grafikleri

Şekil 4.28.'de 4 nolu ligantın Ba^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} , H_2SO_4^- , NO_3^- katyon ve anyonlarının varlığındaki absorbansına oranlı mol kesri grafikleri verilmiştir. Bu grafikler kullanılarak elde edilen metal-ligant oranları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kompleks stokiyometrisi

Ligant	Metal Katyon-Anyon	Metal/Ligant Oranı
4	Ca^{+2}	1:1
4	HSO_4^-	1:1
4	Fe^{+3}	1:1
4	NO_3^-	2:1
4	Ba^{+2}	1:1

5. SONUÇLAR

- ✚ *p-ter*- Bütikaliks[4]aren bileşiği uygun reaktifler kullanılarak Knoevenagel reaksiyonu ile aromatik halkanın *p* pozisyonları üzerinden türevlendirilerek kinaldinyum grupları taşıyan kaliks[4]aren bileşiği (**4**) sentezlendi.
- ✚ Sentezlenen *p-ter*-bütikaliks[4]aren bileşiğinin, ara basamaklarda sentezlenen türevlerinin ve son olarak **4** nolu bileşiğin yapıları spektroskopik yöntemlerle (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) aydınlatıldı.
- ✚ Sentezlenen **4** nolu bileşiğin bazı katyonlar ve anyonlar karşısındaki floresans sensör özelliklerinin araştırılması için floresans ve UV-Vis spektrometrik ölçümleri gerçekleştirildi.
- ✚ **4** nolu bileşiğin ölçümleri için kullanılan katyonlar perklorat tuzları şeklinde Cu⁺², Co⁺², Pb⁺², Na⁺, Mg⁺², Ca⁺², Ba⁺², Fe⁺³, Ni⁺², Zn⁺², Mn⁺², Sr⁺², Cd⁺², Rb⁺, Cs⁺, Li⁺, K⁺, anyonlar ise tetrabütülamonyum tuzları şeklinde HSO₄⁻, CH₃COO⁻, I⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻ iyonlarıdır.
- ✚ **4** nolu bileşiğin florimetrik ölçümlerinde, Ca⁺², Ba⁺² ve Sr⁺² metal katyonlarının emisyon şiddetini önemli ölçüde düşürdüğü, Fe⁺³ katyonunun ise emisyon şiddetini artırdığı ve anyonlarda da emisyon şiddetini en fazla artıran iyonun HSO₄⁻, azaltan iyonun ise NO₃⁻ olduğu gözlemlendi.
- ✚ **4** nolu bileşiğin, Ca⁺², Fe⁺³ metalleriyle farklı konsantrasyonlarda titrasyon çalışmaları yapıldı.
- ✚ **4** nolu bileşiğin, Ca⁺², Ba⁺², Sr⁺², Mg⁺², Pb⁺², Fe⁺³ ve NO₃⁻ iyonları ile kompleksi gerçekleştiğinde ölçülen UV-Vis spektrumlarında hiperkromik, hipokromik, hipsokromik (maviye kayma) ve batokromik (kırmızıya kayma) gibi etkiler gözlemlendi.

✚ 4 nolu bileşiğin, Ca^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+3} , HSO_4^- , NO_3^- ile kompleks bileşimi tayinini yapabilmek için, anyon, katyon ve ligant çözeltisinin konsantrasyonları ayarlanarak UV-Vis ölçümleri yapıldı ve spektrumlarındaki absorbans değerlerinden yararlanarak Job metoduna göre grafikleri çizildi. Job metoduna göre 4 nolu bileşik Ca^{+2} iyonu ile 1:1, Ba^{+2} iyonu ile 1:1, Fe^{+3} iyonu ile 1:1, HSO_4^- iyonu ile 1:1, NO_3^- iyonu ile 1:2 oranlarında kompleks oluşturduğu hesaplanmıştır.

✚ Sentezlenen 4 nolu bileşiğin Ca^{+2} , Fe^{+3} , HSO_4^- , NO_3^- iyonlarına karşı sensör özellikte olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



KAYNAKLAR

- Akceylan, E. ve Yilmaz, M., 2016, Synthesis of water-soluble calixarenes catalyzed one-pot Mannich-Type reaction in aqueous media, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 36 (5), 801-816.
- Almi, M., Arduini, A., Casnati, A., Pochini, A., & Ungaro, R. (1989). Chloromethylation of calixarenes and synthesis of new water soluble macrocyclic hosts. *Tetrahedron*, 45(7), 2177-2182.
- Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A. R., & Ungaro, R. (1991). Selective formylation of calix [4] arenes at the 'upper rim' and synthesis of new cavitands. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(14), 936-937.
- Arduini, A., Pochini, A., Rizzi, A., Sicuri, A., & Ungaro, R. (1990). A novel synthesis of p-phenylcalix [4] arenes via tetraiodo derivatives. *Tetrahedron letters*, 31(32), 4653-4656.
- Arnaud-Neu, F., Collins, E. M., Deasy, M., Ferguson, G., Harris, S. J., Kaitner, B., Lough, A. J., McKervey, M. A. ve Marques, E., 1989, Synthesis, X-ray crystal structures, and cation-binding properties of alkyl calixaryl esters and ketones, a new family of macrocyclic molecular receptors, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (23), 8681-8691.
- Arora, G. (2006). *Alt ve üst kenarlarında proton iyonlaşabilen gruplara sahip kaliks [4] arenleri* (Doktora tezi, Texas Tech Üniversitesi).
- Atkins, P. (2010). *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA.
- Baekeland, L. H. (1909). Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde. In: Google Patents.
- Benesi, H. A. ve Hildebrand, J., 1949, A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, 71 (8), 2703-2707.
- Cadogan, A. M., Diamond, D., Smyth, M. R., Deasy, M., McKervey, M. A., & Harris, S. J. (1989). Sodium-selective polymeric membrane electrodes based on calix [4] arene ionophores. *Analyst*, 114(12), 1551-1554.
- Çançın, S. B. (2021). Kuartz Kristal Mikrobals (Qcm) Sensör Sisteminde Klorlu Uçucu Organik Bileşik (Kuob) Türleri İçin Algılayıcı Olabilecek Kaliks[4]Aren Türevlerinin Araştırılması.
- Çarnik, AW (1993). Supramoleküler kimya, floresans ve algılama.
- Chawla, H., Pant, N., Srivastava, B. ve Upreti, S., 2006, Convenient Direct Synthesis of Bisformylated Calix [4] arenes via I pso Substitution, *Organic letters*, 8 (11), 2237- 2240.
- Dehmelt, L., & Bastiaens, P. I. (2010). Spatial organization of intracellular communication: insights from imaging. *Nature reviews Molecular cell biology*, 11(6), 440-452.
- De Silva, A. P., Moody, T. S. ve Wright, G. D., 2009, Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors as potent analytical tools, *Royal Society of Chemistry*, 134 (12), 2385-2393
- Direct enantioselective aldol reactions catalyzed by calix [4] arene-based L-proline derivatives in the water. *Tetrahedron*, 70(30), 4471-4477.
- Dospil, G., & Schatz, J. (2001). Synthesis and characterization of imidazole-substituted calix [4] arenes as simple enzyme-mimics with acyltransferase activity. *Tetrahedron letters*, 42(44), 7837-7840.

- Eymur, S., Akceylan, E., Sahin, O., Uyanik, A., & Yilmaz, M. (2014).
- Erdemir, S., Yilmaz, M., 2010, 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.
- Erdemir, S., Yilmaz, M., 2011, Preparation and chromatographic performance of calix[4]crown-5 macrocyclebonded silica stationary phase, *J. Sep. Sci.*, 34, 393-401.
- Erdemir, S. ve Malkondu, S., 2019, Calix[4]arene based a NIR-fluorescent sensor with an enhanced Stokes shift for the real-time visualization of Zn(II) in living cells, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127574.
- Fang, JA, Zhao, JL, Liao, X., Zeng, X., Chen, K., Wei, XY, ... & Jin, Z. (2019). Moleküler Cımbız Benzeri Kaliks [4] arene Bazlı Alkali Toprak Metal Katyonu (Ca^{2+} , Sr^{2+} ve Ba^{2+}) Kemosensör ve Canlı Hücrelerde ve Zebrabalıklarında Görüntülenmesi. *İnorganik Kimya* , 58 (21), 14720-14727.
- Gutsche, C. D. (1983). Calixarenes. *Accounts of Chemical Research*, 16(5), 161-170.
- Gutsche, C. D., & Bauer, L. J. (1985). Calixarenes. 14. The conformational properties of the ethers and esters of the calix [6] arenes and the calix [8] arenes. *Journal of the American Chemical Society*, 107(21), 6059-6063.
- Gutsche, C. D., & Dietrich, B. (2000). Calixarenes revisited. *Angewandte Chemie*, 112(1), 275-275.
- Gutsche, C. D., & Lin, L.-G. (1986). Calixarenes 12: the synthesis of functionalized calixarenes. *Tetrahedron*, 42(6), 1633-1640.
- Gutsche, C. ve Iqbal, M., 2003, p-tert-Butylcalix [4] arene, *Organic Syntheses*, 68, 234-234.
- Gutsche, C. D., Rogers, J. S., Stewart, D., & See, K.-A. (1990). Calixarenes: paradoxes and paradigms in molecular baskets. *Pure and applied chemistry*, 62(3), 485-491.
- Gutsche, C. D., 2008, Calixarenes: an introduction, 10, Royal Society of Chemistry, p.
- Hamada, F., Bott, S. G., Orr, G. W., Coleman, A. W., Zhang, H., & Atwood, J. L. (1990). Thioalix [4] arenes. I. Synthesis and structure of ethylthioalix [4] arene methyl ether and the related structure of bromocalix [4] arene methyl ether. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 9, 195-206.
- Hosseinzadeh, R., Nemati, M., Zadmard, R., & Mohadjerani, M. (2016). Amidofloren ekli alt kenar 1, kaliksin 3-dikonjugatı [4] aren: sentez, karakterizasyon ve Cu^{2+} için oldukça seçici sensör. *Beilstein Organik Kimya Dergisi* , 12 (1), 1749-1757.
- Işıldak, İ., Yolcu, M., Işıldak, O., Demirel, N., Topal, G. ve Hoşgören, H. (2004). Diaza-18-crown-6 bileşiklerine dayanan tamamen katı hal PVC membran Ag^{+} -seçici elektrotlar. *Microchimica Acta* , 144 , 177-181.
- Jiang, W., Fu, Q., Fan, H. and Wang, W., 2007, An NBD fluorophore-based sensitive and selective fluorescent probe for zinc ion, Royal Society of Chemistry, *Chemical Communications* (2), 259-261.
- Joseph, R., & Rao, C. P. (2011). Ion and molecular recognition by lower rim 1, 3-di-conjugates of calix [4] arene as receptors. *Chemical reviews*, 111(8), 4658-4702.
- Kandwal, P., Ansari, S. A., & Mohapatra, P. K. (2011). Transport of cesium using hollow fiber supported liquid membrane containing calix [4] arene-bis (2, 3-naphtho) crown-6 as the carrier extractant: Part II. Recovery from simulated high level waste and mass transfer modeling. *Journal of membrane science*, 384(1-2), 37-43.

- Kim, J. S. and Quang, D. T. 2007, Calixarene-derived fluorescent probes, *Chemical Reviews*, 107 (9), 3780-3799.
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer.
- Liu, Y., Zhao, BT, Zhang, HY, Ju, HF, Chen, LX ve He, XW (2001). Kaliksarenin Moleküler Tasarımı, Bölüm 4, Yeni Çift Kollu p-(tert-Butil) kaliksin Sentezi [4] arenden Türetilmiş Amidler ve Bunların Kurşun (II)(Pb²⁺)-Seçici-Elektrot Özellikleri. *Helvetica Chimica Acta* , 84 (7), 1969-1975.
- McKervey, M., Schwing-Weill, M., & Arnaud-Neu, F. (1996). *Comprehensive Supramolecular Chemistry. JW Gokel Ed, 1*, 537-603.
- Miyawaki, A. (2011). Development of probes for cellular functions using fluorescent proteins and fluorescence resonance energy transfer. *Annual review of biochemistry*, 80, 357-373.
- Morzherin, Y., Rudkevich, D. M., Verboom, W., & Reinhoudt, D. N. (1993). Chlorosulfonylated calix [4] arenes: precursors for neutral anion receptors with a selectivity for hydrogen sulfate. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(26), 7602-7605.
- Oguz, M., Bhatti, A. A., Karakurt, S., Aktas, M., Yilmaz, M., B., 2017, New water soluble Hg²⁺ selective fluorescent calix [4] arenes: Synthesis and application in living cells imaging, *Spectrochimica Acta Part:A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 340-345.
- Öztürk, H. (2011). Kaliksaren bileşiklerinin sentezi (Master's thesis, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Pathak, R. K., Dessingou, J., Hinge, V. K., Thawari, A. G., Basu, S. K., & Rao, C. P. (2013). Quinoline driven fluorescence turn on 1, 3-bis-calix [4] arene conjugate-based receptor to discriminate Fe³⁺ from Fe²⁺. *Analytical chemistry*, 85(7), 3707-3714.
- Priyanga, KTA, Kurniawan, YS, Ohto, K. ve Jumina, J. (2022). Çeşitli analitler için kaliksaren floresan kemosensör ajanları üzerine bir inceleme. *Multidisipliner Uygulamalı Doğa Bilimleri Dergisi* , 2 (1), 23-40.
- Sayin, S., Ozcan, F., Yilmaz, M., 2010, Synthesis and evaluation of chromate and arsenate anions extraction ability of a N-methylglucamine derivative of calix[4]arene immobilized onto magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 312-319.
- Shahid, M., Chawla, H. M., & Bhatia, P. (2016). A calix [4] arene based turn off/turn on molecular receptor for Cu²⁺ and CN⁻ ions in aqueous medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 470-478.
- Shinkai, S., Araki, K., Shibata, J., & Manabe, O. (1989). Autoaccelerative diazo coupling with calix [4] arene: unusual co-operativity of the calixarene hydroxy groups. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*(1), 195-196.
- Sutariya, PG, Pandya, A., Lodha, A. ve Menon, SK (2013). Kan serumundan Cu²⁺'nin ve endüstriyel atık sudan F⁻'nin seçici olarak tanınması için kinolin müttefiki kaliks [4] arenden yapılmış flüoresan anahtar açma-kapama-açma reseptörü. *Analist* , 138 (9), 2531-2535.
- Şahin, O. ve Akçeylan, E. (2014). Cu²⁺ ve F⁻ için bir floresan sensör olarak fenantren tabanlı kaliks [4] arene. *Tetrahedron* , 70 (39), 6944-6950.
- Şahin, O. ve Yılmaz, M. (2011). Yeni piren kollu kaliks [4] aren türevlerinin sentezi ve floresans algılama özellikleri. *Tetrahedron* , 67 (19), 3501-3508.
- Seçilmiş, H., 2004, Zirkonyumun 2-(5-Brom-2-Piridilazo-5-Dietilaminofenol) ve florür ile verdiği kompleksin ters-faz sıvı kromatografik davranışının incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.

- Vocanson, F., Lamartine, R. ve Perrin, R. (1994). p-tert-bütilkaliks [6] aren sentezinin öncüllerinin karakterizasyonu. p-tert-bütilkaliks [6] arenin oluşum mekanizması. *Supramoleküler Kimya* , 4 (2), 153-157.
- Valeur, B., 2001, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley- VCH,. Weinheim, Germany.
- Verboom, W., Durie, A., Egberink, R. J., Asfari, Z., & Reinhoudt, D. N. (1992). Ipso nitration of p-tert-butylcalix [4] arenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 57(4), 1313-1316.
- Yilmaz, A., Tabakci, B., Akceylan, E., & Yilmaz, M. (2007). Synthesis and dichromate anion extraction ability of p-tert-butylcalix [4] arene diamide derivatives with different binding sites. *Tetrahedron*, 63(23), 5000-5005.
- Xie, D. ve Gutsche, CD (1998). Kaliks [4] aren Bazlı Bakır Komplekslerinin Sentezi ve Reaktivitesi1. *Organik Kimya Dergisi* , 63 (25), 9270-9278.
- Wardle, B., 2009, Principles and applications of photochemistry, John Wiley & Sons, p.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Funda OKUTAN
Uyruğu : T.C.

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Selçuklu Anadolu Teknik Lisesi, Konya	2014
Üniversite	: Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Karaman	2019
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Konya	2023
Doktora	: -	

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

UYANIK A., UYANIK İ., **OKUTAN F.**, YILMAZ M., OĞUZ A. 2022, Synthesis Of Fluorescent Calix[4]Aren Quinaldinium Derivative And Investigation Of Ion Sensor Properties, 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara (Poster Presentation).