



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİL SÜBSTİTÜE *P-TER*-BÜTİLKALİKS[4]AREN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

BEYHAN TAHTA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ, 2021

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKİL SÜBSTİTÜE *P-TER*-BÜTİLKALİKS[4]AREN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

BEYHAN TAHTA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ, 2021

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

BEYHAN TAHTA



Bu çalışma KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi (BAP Proje No: 2019/2-17 YLS) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bilgilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ALKİL SÜBSTİTÜE *P-TER*-BÜTİLKALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

BEYHAN TAHTA

ÖZET

Bu çalışmada, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğine farklı zincir uzunluklarında alkil sübstitüentler bağlanmış ve karakterize edilmiştir (CX¹-CX⁴). Kaliksarenler, taç eter ve siklodekstrin'den sonra üçüncü kuşak bileşiklerdir, supramoleküler kimyada önemli yapı taşlarına sahiptir. Kaliksarenler, fonksiyonlandırılması kolaydır, kation ve nötral türlerle kompleks yapabilme, farklı büyüklükte molekül boşluğuna sahip olması gibi bir çok avantajı olan ve literatürde çok fazla ilgi duyulan bileşiklerdir. Kaliks[n]arenler birçok alanda sayısız uygulamaları vardır. Bundan dolayı bilim insanlarının dikkatini çekmektedir ve kaliksarenler ile ilgili bir çok çalışmalar yapılmaktadır. Sentezlenen bileşiklerinin (CX¹-CX⁴) yapısal ve konformasyonel karakterizasyonu, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, FT-IR ve element analizi teknikleri ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren; Sıvı kristal; LED, Sentez

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimler Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Ağustos/2021

Danışman: Prof. Dr. Serhan URUŞ

Sayfa Sayısı: 65

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALKYL SUBSTITUTED *P-TERT*-
BUTYLCALYX[4]ARENE DERIVATIVES**

(M.Sc. THESIS)

BEYHAN TAHTA

ABSTRACT

In this study, alkyl substituents having different long chains were bound to *p-tert*-butylcalyx[4]arene and the synthesized compounds were characterized (CX¹-CX⁴). Calixarenes are the third generation in supramolecular chemistry after crown ether and cyclodextrin. Due to a lot of advantages such as, easily functionalization, complexability with anion and neutral derivatives and having different size of molecular cavities, the calixarenes are the great interested compounds. Because of using in numerous applications in many fields, the scientists have focused on the synthesis of calix[n]arene derivatives. The structural and conformational characterization of the synthesized compounds (CX¹-CX⁴) were done by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, FT-IR and elemental analysis techniques.

Keywords: Calixarene; liquid crystal; LED, Synthesis

Kahramanmaraş Sütçü Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, August/2021

Supervisor: Prof. Dr. Serhan URUŞ

Page number: 65

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, tez çalışmamın tüm safhalarında bilimsel desteğinin yanı sıra anlayış ve sabrını esirgemeyen, çalışmanın etkin bir şekilde ilerleyişi için fedakârlıklardan kaçınmayan, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın hocam **Prof. Dr. Serhan URUŞ**

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran **KSÜ Kimya Bölümü hocalarıma** saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Manevi desteğini, bilgi ve tecrübesini çalışmalarım boyunca benimle paylaşan, destek olan **Prof. Dr. Muhammet KÖSE, Prof. Dr. Esin İSPİR, Prof. Dr. Mehmet Sait Bozgeyik** ve **Dr. Öğr. Üyesi Hasan ESKALEN** hocalarıma çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri anlayış, sabır ve yardımlarından dolayı Sayın **Mahmut Çağlar, Feridun KOÇER, Ali Burak SÜNBÜL, Merve AKSU**'ya ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam için maddi destek sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (**BAP**) (Proje No: 2019/2-17 YLS) teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen her koşulda yanımda olan çok değerli **Aileme** ve **Dostlarıma** sonsuz teşekkür ederim.

Beyhan TAHTA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. KALİKSARENLER	2
1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi:	2
1.1.2. Kaliksarenelerin fonksiyonlandırılması	6
1.1.3. Kaliksarenlerin konformasyonları	7
1.1.4. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları	10
1.2. SIVI KRİSTALLER	12
1.2.1. Sıvı Kristaller ve Tarihine Genel Bakış	12
1.2.2. Sıvı Kristaller	14
1.2.3. Termotropik sıvı kristaller	19
1.2.4. Kalimatik Sıvı Kristaller	22
1.2.5. Liyotropik Sıvı Kristaller	23
1.3. Önceki Çalışmalar	25
1.4. Tezin Amacı.....	30
2. MATERYAL VE METOT.....	31
2.1. Materyal.....	31
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	31
2.1.2. Kullanılan cihazlar	31
2.2. Metot.....	32
2.2.1. $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrabutoxy- $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-tert-butyl-1,3,5,7(1,3)- tetrabenzenacyclooctaphane (CX ¹) bileşiğinin sentezi	32
2.2.2. $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-tert-butyl- $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrakis(decyloxy)-1,3,5,7(1,3)- tetrabenzenacyclooctaphane (CX ²) bileşiğinin sentezi	33
2.2.3. $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-tert-butyl- $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrakis(hexyloxy)-1,3,5,7(1,3)- tetrabenzenacyclooctaphane (CX ³) bileşiğinin sentezi	34

2.2.4. $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-tert-butyl- $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrakis(pentyloxy)-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyclooctaphane (CX⁴) bileşiminin sentezi 35

3. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 36

3.1. Sentez ve Karakterizasyon..... 37

3.1.1. CX¹ Bileşiminin Karakterizasyonu 37

3.1.2. CX² bileşiminin karakterizasyonu 43

3.1.3. CX³ *p-ter*-bütilkaliks[4]aren@hekzan bileşiminin karakterizasyonu 48

3.1.4. CX⁴ bileşiminin karakterizasyonu..... 53

4. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 58

KAYNAKLAR..... 59

ÖZGEÇMİŞHATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
°	: Derece
Å	: Angstrom
%	: Yüzde
g	: Gram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
FT-IR	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
POM	: Polarize optik mikroskop
M	: Molar
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
¹H NMR	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis	: Ultraviyole visible spektroskopisi
CDCl₃	: Dötero kloroform
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
EtOH	: Etil Alkol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 fenolik reçine : bakalit [baekaland, 1908)	1
Şekil 1.2 Kalikserenlerin farklı gösterimi.....	3
Şekil 1.3 Farklı halka büyüklüğüne sahip taç eterler	4
Şekil 1.4 Kaliks[n]arenlerin çeşitli gösterimi	6
Şekil 1.5 Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	6
Şekil 1.6 Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması	7
Şekil 1.7 p-ter-Bütikaliks[4]aren ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları ve konformasyonları (Gutsche, 2008)	9
Şekil 1.8 Alfa amilazın sentezinin gösterimi.....	12
Şekil 1.9 Kolesteril benzoat.....	13
Şekil 1.10 Sıvı kristallerin genel gösterimi	15
Şekil 1.11 Katı,sıvı kristal, sıvı ve gaz moleküllerinin gösterimi.....	16
Şekil 1.12 Sıvı kristallerin şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.13 Termotropik Sıvı Kristallerin sıcaklığa bağlı mezofaz geçişleri (Eskalen, 2013)	19
Şekil 1.14 Kolomnarın genel gösterimi ve kolomnar mezofazın gösterimi (Serrano,2008 ; Wöhrle, 2016).....	20
Şekil 2.1 CX ¹ bileşiğinin sentez şeması	32
Şekil 2.2 CX ² bileşiğinin sentez şeması	33
Şekil 2.3 CX ³ bileşiğinin sentez şeması	34
Şekil 2.4 CX ⁴ bileşiğinin sentezi şeması	35
Şekil 3.1 Deney şeması.....	37
Şekil 3.2 CX ¹ bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	38
Şekil 3.3 p-ter-bütikaliks[4]aren ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	39
Şekil 3.4 CX ¹ bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	40

Şekil 3.5 CX ¹ bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	41
Şekil 3.6 CX ¹ bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 3.7 CX ² bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	44
Şekil 3.8 CX ² bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	45
Şekil 3.9 CX ² bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	46
Şekil 3.10 CX ² bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 3.11 CX ³ bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	49
Şekil 3.12 CX ³ bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	50
Şekil 3.13 CX ³ bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.14 CX ³ bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 3.15 CX ⁴ bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi.....	54
Şekil 3.16 CX ⁴ bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.17 CX ⁴ bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	56
Şekil 3.18 CX ⁴ bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Kaliks[4]arenin farklı konformasyonlarına ait ^1H NMR spektrumlarının..... 8

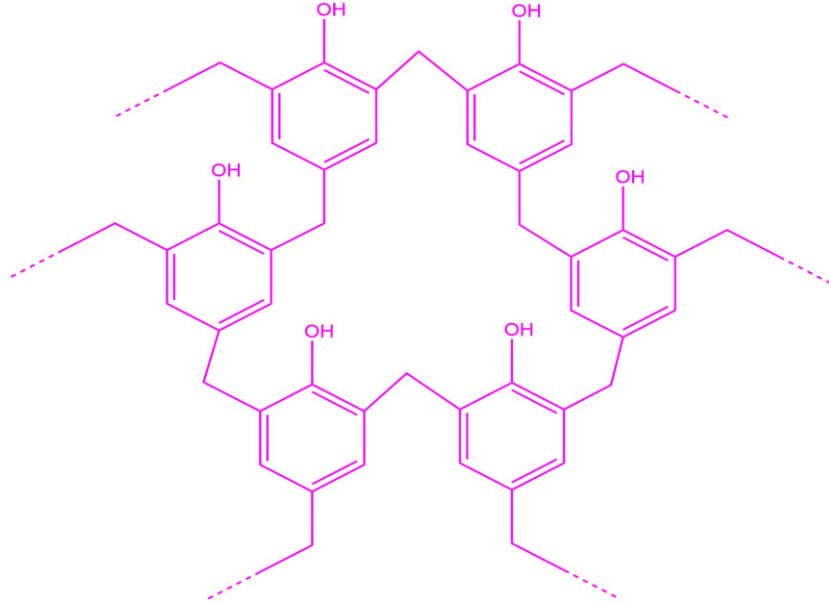
Çizelge 2.1 Kullanılan kimyasal maddeler..... 31



1. GİRİŞ

Kaliks[n]arenler, taç eterler gibi *p-ter*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyon sonucu olarak fenolik birimlerinin hidroksil bağlı grupların yönelimsel olarak orto pozisyonundan ve metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak oluşan metasiklofan grubuna ait makrosiklik bileşikler olarak tanımlanır. Kaliks[4]arenler halkalı bir yapıya sahiptir bu özelliğinden dolayı supramoleküler kimyada glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve taç eterlerden sonra üçüncü kuşak bileşiği olarak bilinmektedir, halkalı yapıya sahip olması kaliksarenlerin anyon, katyon ve nötral bileşikler ile konuk-konak türü kompleks oluşturma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Gutsche, 1989;1987, Deligöz ve Yılmaz 1994).

Daha sonraki yıllarda 20. Yüzyılın başlarında Leo Hendrick Baekeland fenol-formaldehit reaksiyonu üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda fenolün bir türevi olan hiç bir organik çözücüde çözünmeyen katı ve esnek bir reçine elde etmiştir ve bu reçineyi fenoplast diye adlandırmıştır. Fenoplast ticari piyasaya Leo Hendrick Baekeland ismi verilerek “bakalit” adı altında pazarlanmıştır (Baekeland). Şekil 1.1 fenolik reçinenin yapısı gösterilmiştir. Günümüz teknolojisinde önemli bir madde olarak kullanılmaktadır (Baekeland, 1909).



Şekil 1.1 fenolik reçine : bakalit (baekaland, 1908)

Sıvı kristaller belirli organik bileşiklerde büyük çoğunlukla gözlenmektedir. Sıvı kristallerde diğer sıvı maddeler gibi akışkandır fakat sıvı kristalleri diğer sıvılardan ayıran bir takım özelliklere sahiptir. Örneğin çift kırılma özelliği sergilerler, katılar düzlemsel olarak yönelme gösterirken sıvılarda ise düzlemsel yönelim ortadan kalkmaktadır. Sıvı kristaller katı ile sıvı arasında anizotropik moleküllerden oluşmaktadır. Sıvı kristaller mezofaz özellikler göstermektedirler (Vertogen, 2012).

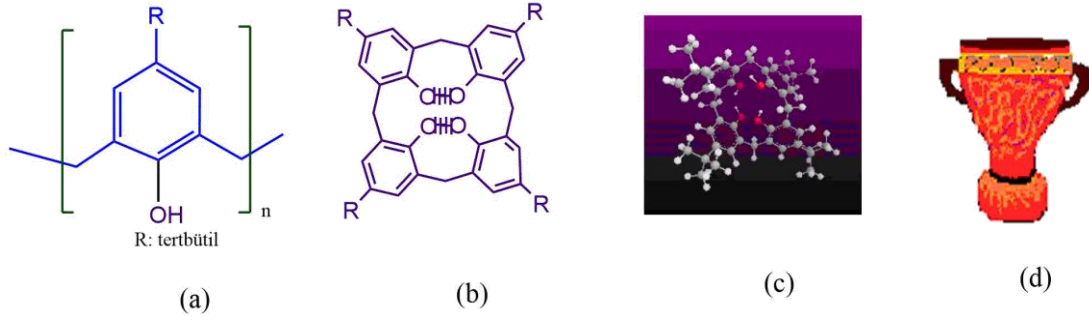
Sıvı kristaller ile ilgili birçok çalışmalar yapılmaktadır. Yang ve arkadaşları 2015 yılında, iki ve dört tarafı ikameli kolesterol birimli kaliks[4]aren-kolesterol sıvı kristallerini elde etmişlerdir ve kaliks[4]aren bileşiğine ne kadar çok kolesterol birimini ikame edildiğinde muazzam mezomorfik özellikler sergilediklerini bildirmişlerdir. (Yang ve ark., 2015). Kaliks[4]aren sert çekirdeğine dayanan sıvı kristal malzemeler ilk olarak 1990 yılında bildirilmiştir (Cometti ve ark., 1990). Yonetake ve ark. *p-ter-butilkaliks[8]aren* bazlı iki sıvı kristali başarılı bir şekilde sentezledi ve nematik mezofaz özelliklerini araştırdılar (Yonetake ve ark., 2001).

Kaliks[4]aren hidroksil grubuna ikame edilmiş dört tarafı ve trans 4-n-alkoksi sinamik asit ile iki tarafı ikameli yeni bir molekül ailesi sentezlemişlerdir ve elde edilen supramoleküler bileşikler, çözeltide mavi lüminesans özellik gösterdiğini bildirdiler. Ayrıca supramoleküler sıvı kristal molekülleri, fotofiziksel özellikleri ve sıvı kristal özelliklerinin umut verici olduğunu bildirdiler (Sharma ve ark., 2019).

1.1. KALİKSARENLER

1.1.1. Kaliksarenlerin tarihçesi:

Kaliksaren ismi, Yunanca ve Latince vazo, taç veya halka anlamına gelen ‘‘Chalice veya kaliks’’ kelimesinin bir araya gelmesiyle ve organik kimyada aromatik (siklik) halka anlamına gelen ‘‘aren’’ kelimesinden kaliks[n]arenler türetilmiştir. Ayrıca kaliks[n]arenleri tanımlarken kullanılan ‘‘n’’ harfi parantez içerisindeki fenolik halkanın sayısını gösterilmektedir. Amerikan kimyacı Gutsche tarafından 1987 yılında kaliksaren ismiyle makrosiklik oligamerleri tanımlamak için kullanılmıştır (Gutsche ve Muthukrishnan, 1978). Şekil 1.2 kaliksarenlerin farklı yapıdaki gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.2 Kaliksarenlerin farklı gösterimi

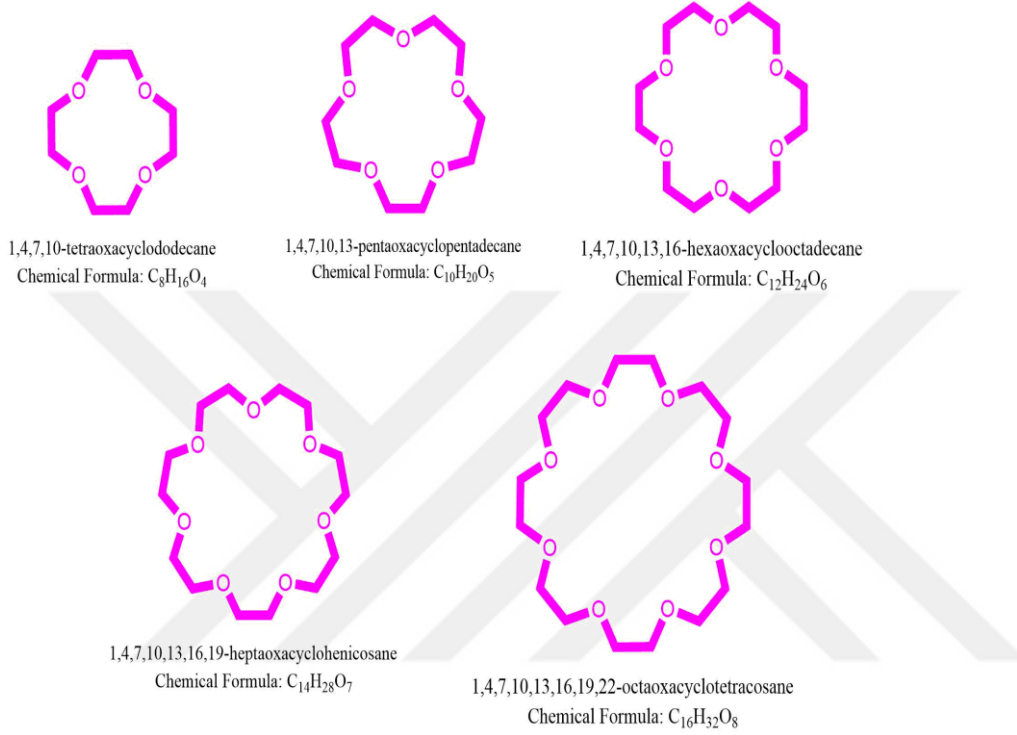
Kaliksarenler; fenol birimlerinin hidroksil grubuna göre orto pozisyonundan metilen köprüleriyle bağlandığı makrosiklik yapılu bileşiklerdir. Kaliksaren bileşiği, *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin bazik ortamadaki kondenzasyonu ile elde edilen halkalı esnek yapıda bileşiktir (Gutsche, 1989).

Zinke ve ark. 1941 yılında *p-t*-butilfenol ve formaldehiti baz olarak NaOH kullanarak çalışmalar yapmışlar, akabinde ise 340°C erime noktasına sahip, yüksek molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü az olan bir ürün elde etmişlerdir. Fakat o dönemin testlerinin yeterli olmaması nedeniyle elde edilen ürünün yapısı tam anlamıyla aydınlatılamamıştır. Zinke, zincir uzamasını sınırlamak için fenol olarak para-süstitüe fenolü seçmiş ve formaldehitte süstitüe fenollerin kondenzasyon ürünlerinin siklik tetramer yapıda olduğunu açıkladılar (Zinke ve ark., 1944).

Moleküler tanımlamayı ifade etmekte kullanılan moleküler bilgi, tamamlayıcı bileşenlerden oluşan supramoleküler türlerin kendiliğinden oluşumunu anlatmak için kullanılmaktadır. Supramoleküler malzemelerden birisi olan sıvı kristal tasarlanmasında önemlidir. Uygun alt birimlerin moleküler kaynaklı birleşmesinden supramoleküler mezofazlar elde edilmektedir ve sıvı kristal "polimerler" üretilmektedir (Lehn,1993). Supramoleküler kimya, zararlı atıklardan oluşan çevreye zarar veren toksik türler için çalışmalardan, yeni farmasötiklerin geliştirilmesine kadar birçok alanda önem arz etmektedir (Beer ve ark., 1999).

Supramoleküler kimyada taç eterler birinci kuşak, siklodekstrinler ise ikinci kuşak bileşikler olarak bilinmektedir. Supramoleküler kimyanın üçüncü kuşak bileşiğinin kaliksarenler olduğu bilinmektedir. Ayrıca geçmişte ve günümüzde kaliksarenlere olan ilginin artmasında metilen köprüleri ile fenolik (halkalı) kısımlarından birbirlerine

bağlanarak hidrofobik boşluk oluşturarak farklı moleküllerle kompleks bileşikler oluşturmaları, kullanım alanlarının çok yaygın olması nedeniyle birçok bilim insanının ilgi odağını oluşturmuştur (Gutsche ve Iqbal, 2003). Şekil 1.3 farklı halka büyüklüğüne sahip taç eterler gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Farklı halka büyüklüğüne sahip taç eterler

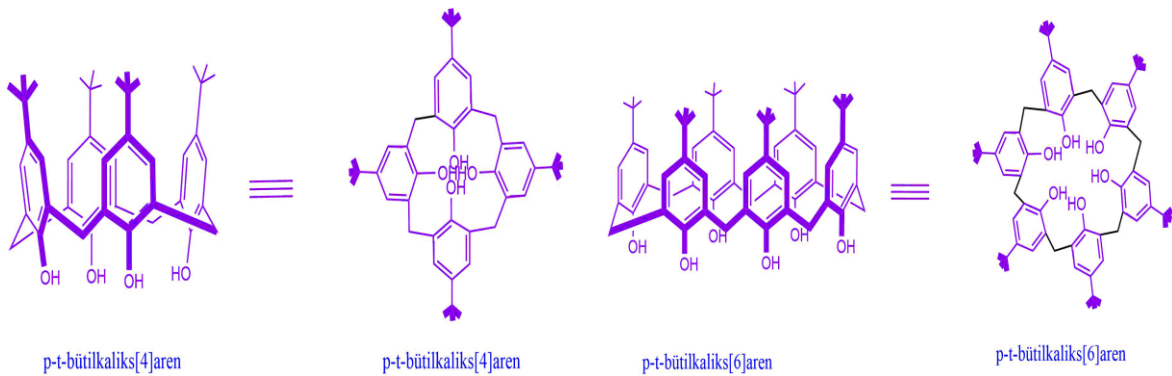
Kaliks[n]arenler ve türevleri, halkalı yapıya sahip makrosiklik oligomerler sınıfına ait, formaldehitin *p*-süstitüe fenol ile bazik ortamdaki kondenzasyonundan elde edilerek sentezlenirler (Gutsche, 2003).

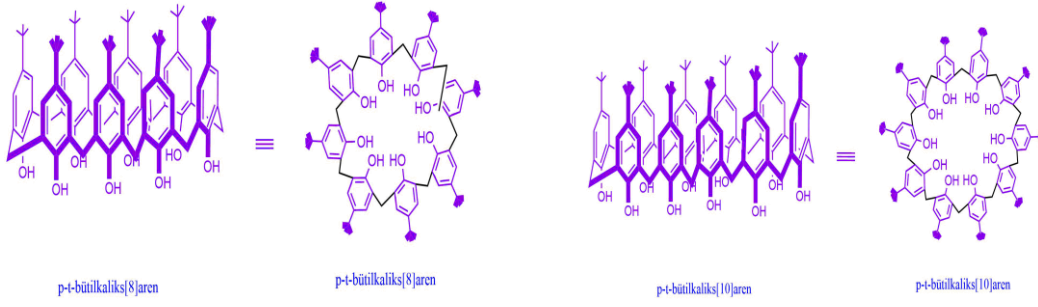
Gutsche ve arkadaşları, Zinke ve Ziegler'in elde ettikleri ürünün sadece tetramer özellikte olmadığını belirterek bu ürünün tetramer, heksamer, oktamer yapıda olmasının yanısıra içerisinde belirli orandada lineer oligomer karışımı olduğunu bildirmişlerdir. Gutsche ve arkadaşları, *p-ter*-bütilfenol ile formaldehiti reaksiyonun gerçekleşebileceği uygun koşullar altında reaksiyona sokarak halkalı tetramer, heksamer ve oktamer sentezlerini elde edebilmek için farklı yöntemler geliştirerek yüksek verim ile elde edilebilen saf bileşikleri sentezlemeyi başarmıştır (Gutsche, 1983; 2003). Gutsche ve

çalışma arkadaşları halkalı pentamer ile heptamer yapılarını da düşük verimle saf olarak elde etmeyi başardılar (Stewart ve Gutsche, 1993).

Cornforth, p-süstitüe fenol ile sulu ortamdaki formaldehitin reaksiyonu sonucunda kimyasal formülleri aynı ($C_{11}H_{14}O$)n olan iki farklı ürünün erime noktaları ayrı olan iki ürün elde etmiştir. Cornforth elde edilen bileşiklerin özdeş bileşik olabileceğini fakat iki ayrı erime noktasına sahip bileşiklerin iki farklı konformasyonda olduklarını bildirmiştir (Gutsche 1989). Kaliksarenler halkalı yapıda buldukları için metal kationlarını taşıma özelliğine sahiptirler (Gutsche ve Stoddart, 1989). Tetrafonksiyonlu kaliksaren türevleri sentezlenirken aseton veya asetonitril ortamında baz olarak NaOH kullanılırsa koni konformasyon, K_2CO_3 veya $CsCO_3$ kullanılırsa kısmi koni ve 1,3-karşılıklı konformasyonda ürünler elde edilir (Shinkai ve ark., 1990)

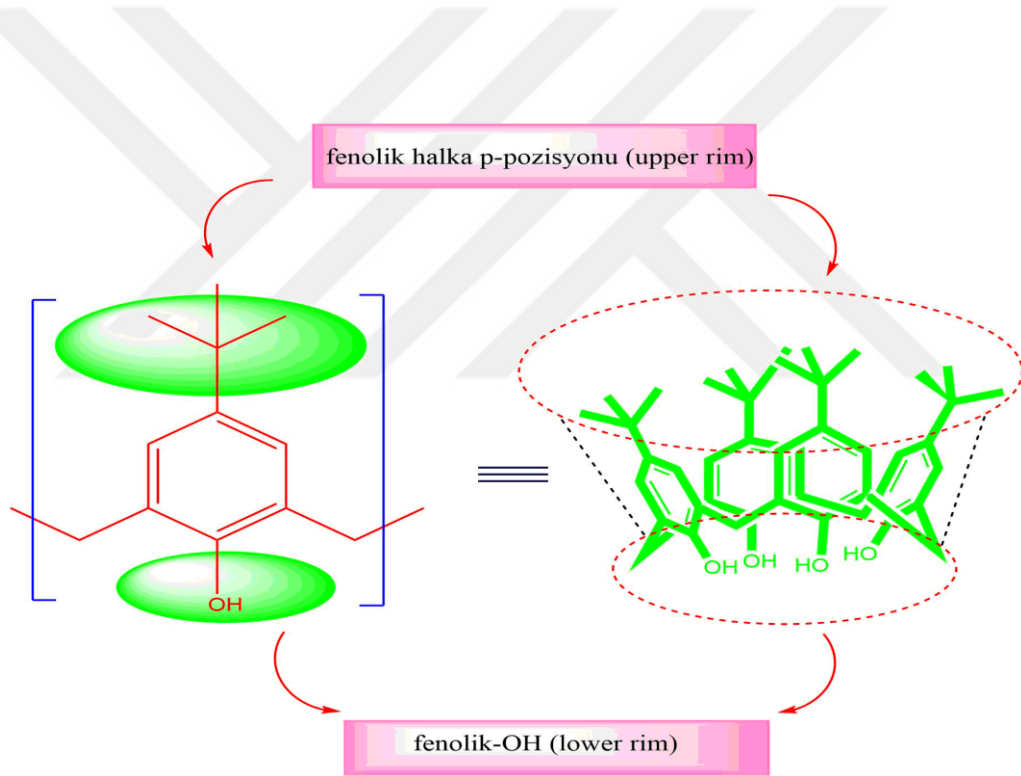
Kaliks[n]arenlerin ailesine tabi bulunan bileşiklerin çoğunluktaki bir kısmı ters faz HPLC teknikleri ile ayrılabilir. Fenolik oksijen bölgesinde fosforil grubu içeren kaliks[n]arenler de ters faz metodu kullanılarak saflaştırılabilir. *p-ter*-kaliks[4]arenler için öncelikli olarak kiral kolonlar tercih etmek gerekmektedir (Gutsche, 2008). Kaliksarenlerin çok farklı özellikler gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca yapılan bir çok çalışmalar göstermiştir ki, moleküller arası etkileşimler ve koordinasyon bağlarından kaynaklanan kendine has bağlanmalar yaparak birleştirme yeteneğine sahip olduklarını göstermiştir (İkeda ve ark., 2000). Halkalı yapıya sahip olan bu bileşiklerin sentezlenerek, basit yöntemlerle türevlendirilebilmesi ve çeşitli büyüklüklerde molekül boşluklarına sahip olması nedeniyle farklı alanlarda çalışan bilim insanlarının dikkatini üzerine çekmektedir (Böhmer, 1995). Şekil 1.4 kaliks[n]arenlerin farklı gösterimi verilmiştir.





Şekil 1.4 Kaliks[n]arenlerin çeşitli gösterimi

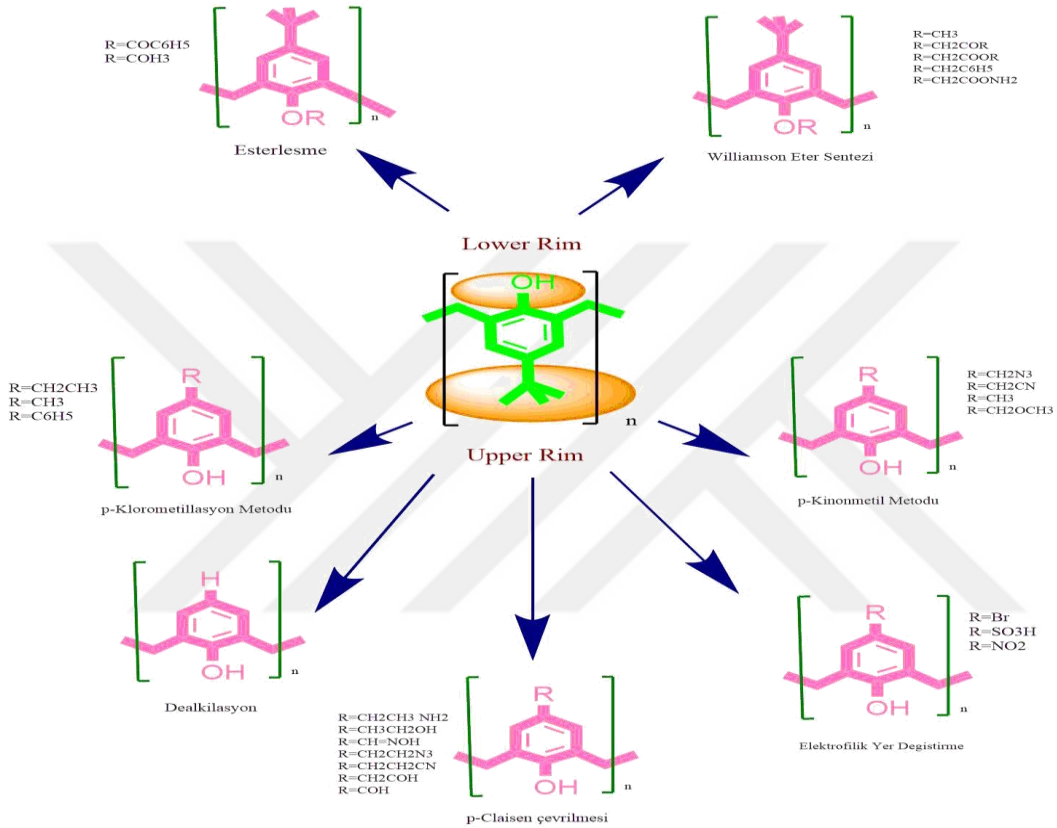
1.1.2. Kaliksarenelerin fonksiyonlandırılması



Şekil 1.5 Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliks[n]arenler, şekil 1.5 te gösterildiği gibi metilen köprüleri sayesinde birbirine bağlanmış fenol bileşiklerinin (aromatik) tertbütil kısmından (upper rim) üst kısımdaki bölgeden ya da hidroksil grubu taşıyan (lower rim) alt kısmından eter, ester veya farklı gruplar bağlanmak suretiyle bir çok kaliks[n]aren bileşikleri sentezlenmektedir. Kaliks[n]arenler, geçmişten günümüze kadar taç eterler veya siklodekstrinlere sınıfına göre organik sentezlerde kolay fonksiyonlandırılmasından dolayı bilim insanları tarafından çok

tercih edilen makrosiklik bir bileşiktir olmaktadır. Şekil 1.6’ da kaliks[n]arenlerin tert-bütül ve (-OH) kısımlarından fonksiyonlandırılması gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması

1.1.3. Kaliksarenlerin konformasyonları

Kaliks[4]aren’ler metilen köprülerden dolayı fenol halkalarının yönelimlerinde değişiklikler olarak konformasyonel izomeri, ilk kez Zinke tarafından açıklanmıştır, Cornforth ve çalışma arkadaşları tarafından da dört farklı konformasyon olma ihtimali ortaya atılmıştır. Gutsche ve çalışma arkadaşları ise bu dört formun 1,3 karşılıklı, koni, 1,2 karşılıklı, kısmi koni olarak dört farklı şekilde olduğunu göstermiştir. Ayrıca farklı boyutlarda ve şekillerde benzersiz boşluklara sahip olmasını sağlamaktadır. Bu bakımdan farklı alanlarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Kaliks[4]aren kristal fazda

incelendiği takdirde koni konformasyonunda olduğu görülmüştür. Ancak süstitüe olmamış kaliks[4]aren'ler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketlidir ve konformasyonel izomerlik göstermektedirler. Kaliks[4]aren'lerin buldukları ortamdaki hareketliliğin azaltılması için iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilki; fonksiyonel grupların türevlendirilmesi için fenolik – OH üzerinden ve para konumuna hacimsel olarak büyük gruplar bağlamak ikincisi ise; her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak gerekir. Konformasyonlardaki izomerlerin dönüşüm hızına çözücülerin etkisi daha fazla iken süstitüent grupların çok daha az etkiledikleri görülmektedir (Shinkai, 1993)

Kloroform, toluen, benzen ve karbondisülfür gibi apolar çözücüler konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bu da çözücünün kaliksarenlerle kompleks oluşturduğunu gösterir. Aseton, asetonitril ve piridin gibi polar çözücüler içerisinde piridin konformasyona etkisinin çok olduğunu molekül içi hidrojen bağlarını bozması gerekçe gösterilerek düşünülmektedir. Konformasyonların oluşumunda sıcaklıkta etkili olmaktadır (Gutsche ve ark., 1985).

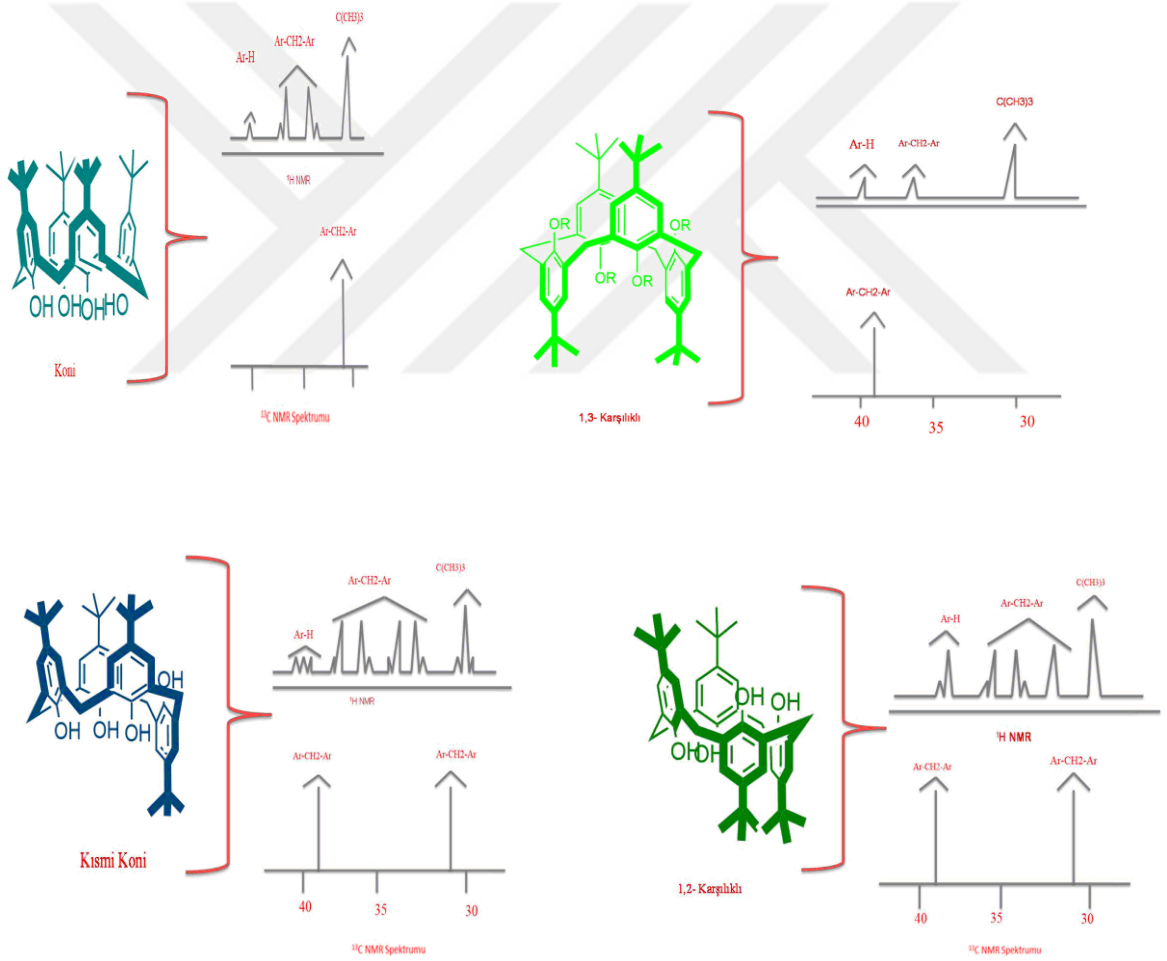
Kaliks[4]aren içinde bulunan dört hidroksil grubu hidrojen ile etkileşir aynı zamanda koni konformasyonunu stabilize eder. Kaliks[n]arenlerin konformasyonlarının gerçekleşme sürecinde kullanılan çözücünün polar veya apolar olmasının kaydadeğer bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Apolar ya da polar çözücülerin molekül içi hidrojen bağını etkileyerek dönüşümlerindeki hızlarında farklılıkların oluşmasında önemli rol oynamıştır. Çizelge 1.1' de kaliksarenlerin farklı konformasyonlarına ait ¹H-NMR spektrumları gösterilmiştir. Ayrıca kaliks[n]arenle çözücülerin etkileşerek kompleks oluşturduğu incelemeler sonucunda anlaşılabilir (Gutsche ve ark., 1981).

Çizelge 1.1 Kaliks[4]arenin farklı konformasyonlarına ait ¹H-NMR spektrumlarının

Konformasyon	Ar-CH ₂ -Ar Proton Sinyalleri
Koni	Bir çift dublet
Kısmi koni	İki çift dublet (1: 1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1: 1)
1,2-Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1: 1)
1,3- Karşılıklı	Bir singlet

Kaliks[4]arenin farklı konformasyonlarına ait ^1H -NMR spektrumlarının (Gutsche, 2008)

Tetrafonksiyonlu kaliksaren türevleri sentezlenirken aseton veya asetonitril ortamında baz olarak NaOH kullanılırsa koni konformasyon, K_2CO_3 veya CsCO_3 kullanılırsa kısmi koni ve 1,3-karşılıklı konformasyonda ürünler elde edilir (Shinkai ve ark., 1990) Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif metotlardan biriside fenolatların p-pozisyonunun nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan p-kinonmetit yoludur (Gutsche ve Nam, 1988). Şekil 1.7’de kaliks[4]arenlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ve konformasyonları gösterilmiştir.



Şekil 1.7 p-ter-Bütikaliks[4]aren ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları ve konformasyonları (Gutsche, 2008)

1.1.4. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

1.1.4.1 Protein İmmobilizasyonu olarak kullanımı

Deng ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada tanıma birimi olarak sülfonatlı kaliks[4]aren (SC4A) ve taşıyıcı olarak TiO₂ ile kaplanmış silika kullanan SiO₂@TiO₂@SC4A'yi sentezlenmişlerdir. Yapılan deneylerle, SiO₂@TiO₂@SC4A'nın lizin ve arginin metilasyon derecesi ne kadar yüksekse, etkileşimlerin o kadar güçlü olduğunu bildirdiler (Deng ve ark. 2020). Mei ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kaliks[4]aren enantiyomerlerinin (R / S-AC4) S- ve R-amino alkol türevini sentezlediler ve enantiyomer materyallerini üretmek ve protein damlacıklarının kiral seçici özelliğini araştırmak için Au yüzeylerinde modifiye ettiler. Çalışmanın sonucunda, proteinin kimyasal açıdan kolay ve kullanışlı, aynı zamanda zayıf kiral etkileşim yoluyla sinyal iletimini gerçekleştirdiğini tespit ettiler (Mei ve ark., 2020).

1.1.4.2 Biyolojik sensor olarak kullanımı:

Erdemir ve arkadaşı yaptıkları çalışmada floresan algılayıcı Zn(II) için bir 4-bromofenol bağlayıcı yoluyla iki izoforon ünitesi eklenmiş yeni bir kaliks[4]aren türevi (CIP) hakkında çalışma yaptılar. Serbest CIP, çok düşük emisyonu sahiptir, Zn(II) için hızlı ve kullanışlı bir TLC şerit sensörü ürettiler ve hücre içi Zn (II) seviyelerindeki değişiklikleri izleyen ve canlı hücelere nüfuz edebilen bir NIR floresan probu olarak kullandılar (Erdemir ve Malkondu, 2020).

1.1.4.3 Krogmotografi çalışmalarında ve kolon dolgu maddesi olarak kullanımı:

Temel ve arkadaşı yaptıkları çalışmada Kaliks[4]aren türevinin, metil ester parçalarını taşıyan mezogözenekli silika üzerine immobilizasyonu ve kaliks[4]aren bazlı organosilika (CBOS)' su başarılı bir şekilde elde ettiler. Önerdikleri CBOS adsorbanının, öncülerine nispeten daha iyi adsorpsiyon performansı gösterdiğini bildirdiler (Temel ve Kutluay, 2020).

Kus ve arkadaşları yaptığı çalışmada gaz fazındaki kimyasalların tespiti için altın nanorod (AuNR) ve gümüş nanoküp (AgNC) molekülleri, kaliks[4]aren içeren tiol (S-

terminal) ile işlevselleştirilerek yüzey akustik dalga (SAW) dönüştürücü cihaz yüzeylerindeki molekülleri tanıma özelliklerini araştırdılar. AuNR ve kaliks[4]aren ile AgNC modifikasyonundan sonra kloroform ve tolüene karşı hassasiyetin altı ile sekiz kat arttığını gözlemlədiler (Kus ve ark., 2020).

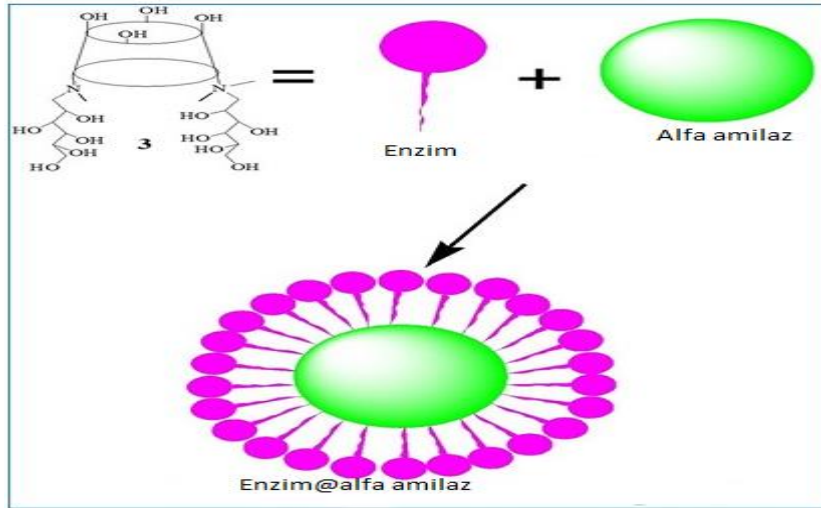
1.1.4.4 Floresans ışımalarında ve faz katalizörü olarak kullanımı

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, Lizozom hücre görüntüleme kızılötesi (NIR) salımsal supramoleküler düzenek üzerinde çalışmalar yaptılar. Ayrıca, LysoTracker Blue ile yapılan bir ortak boyama deneyi ile bu tür nanopartiküller NIR lizozom hedefli hücre görüntülemede kullanılmasını öngördüler (Chen ve ark., 2018). Lotfi Behzad ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir dipodal 1,3 kaliks[4]aren bazlı kemosensör (R) türevi sentezlediler. Ag⁺ iyonuna karşı sensör gösterdiğini tesbit ettiler (Lotfi ve ark., 2017).

1.1.4.5 Enzim-mimik olarak kaliksarenlerin kullanımı

Özyılmaz ve arkadaşları enzimlerle ilgili çalışmalar yaptılar. Metal organik çerçeveler (MOF'ler) tabanlı yapılar, kapsamlı bir şekilde tasarlanmış ve biyo kataliz için enzim stabilize edebilmek için kullandılar (Özyılmaz ve ark., 2021).

Veesar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada suda çözünür 5,17-bis [(N metilglukamin) metil] -25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren, ilk defa α amilazı stabilize etmek için sentezlediler. Yapılan çalışmada yüksek sıcaklıkta oldukça iyi stabilite ortaya koyduğunu ve daha yüksek α -amilaz konsantrasyonunun kompleks tarafından korunduğu için enzim aktivitesinde çok az kayıp ile birden fazla yeniden kullanım imkanı sağladığını belirttiler (Veesar ve ark., 2020) . Şekil 1.12' de Alfa amilazın sentez gösterimine örnek gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Alfa amilazın sentezinin gösterimi

1.1.4.6 İyon sensörü olarak kaliksarenlerin kullanımı

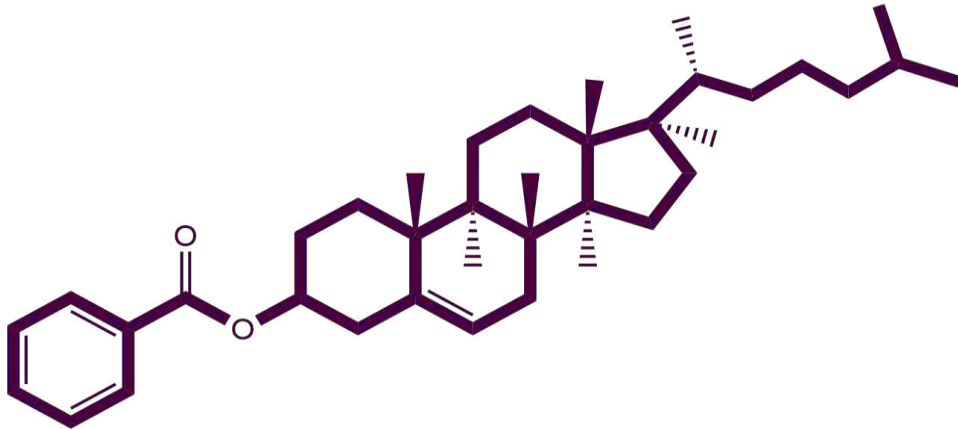
Sayın ve arkadaşları yaptığı çalışmada yeni bir kinolin-işlevselleştirilmiş kaliks[4]aren türevini (Quin Calix), kısmi koni konformasyonunda başarılı bir şekilde sentezlemiştir. Ayrıca kaliks[4]aren türevinin (Quin-Calix) katyon bağlama özelliği Cu^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Fe^{3+} iyonları kullanarak araştırmıştır. Çalışmalarının sonucunda da Quin-Calix'in sadece Cu^{2+} iyonuna karşı afinite ve seçicilik sergilediğini göstermiştir (Sayın ve ark., 2021). Abdel-Haleem ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farmasötik formülasyonlarda IVB'nin potansiyometrik tayini yapabilmek için oldukça hassas bir karbon-macun dersi (CPE'ler) oluşturulmuştur. Ayrıca, pasta elektrodu için katkı maddesi olarak Fe_2O_3 nanopartiküller ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@MWCNTs}$) ile dekore edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin kullanılması, sensörün algılama sınırını önemli ölçüde artırdığını bildirdiler (Abdel-Haleem ve ark., 2020).

1.2. SIVI KRİSTALLER

1.2.1. Sıvı Kristaller ve Tarihine Genel Bakış

Sıvı kristaller, çağdaş dünyada da önemli hale gelmesi sıvı kristallerden yapılan elektronik ekranların gelişimiyle egemen olmuştur. Bu gelişmeler, 1964 yılında

Heilmeyer'in konuk-ev sahibi modunu ve dinamik saçılma modunu (DMS) keşfetmesiyle başlamaktadır. Sıvı kristal ekranların (LCD) gelişimi, hesap makinesi ile başlayıp, günümüzde duvara asabileceğiniz düz panel bir televizyon ekranlarında kullanıma kadar büyük ilerleme kaydetmiştir. Fakat ilk başlarda sıvı kristaller dijital saatler, küçük el cihazları gibi uygulamalarla sınırlı durumdaydı. Çalışmaların devam etmesiyle birlikte bükülmüş nematik (TN) modu, süper TN modu, amorf Si alan etkili transistör ve oda sıcaklığında sıvı kristaller geliştirilmiştir. Fakat dizüstü bilgisayar endüstrisinin gelişmesiyle önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. 1988'de Washizuka ve ark. Sharp Corporation, ince film transistör (TFT) dizisi kullanan aktif matris (AM) tamen renkli ve hareketli 14 inç ekran geliştirildi. Artık mevcut katot ışın tüplerini değiştirmek için LCD'ler kullanılabilir hale gelmiştir. Daha sonraki dönemlerde sıvı kristal alanındaki çalışmalar büyük hız kazanmıştır ve sıvı kristaller çok daha önemli hale gelmiştir (Kawamoto, 2002). Şekil 1.14' de kolesterol benzoatın yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Kolesteril benzoat

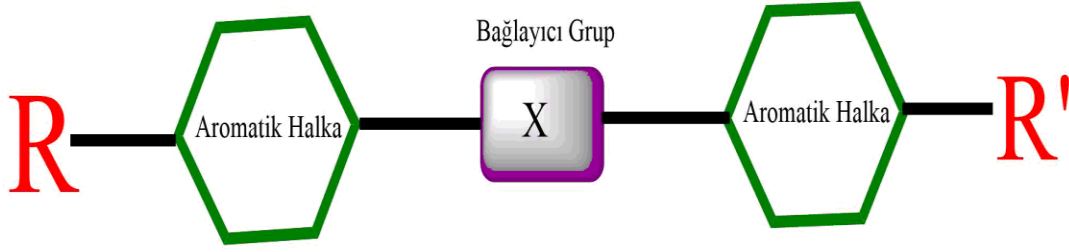
Bir malzemenin sıcaklığı yükseldikçe, genellikle katıdan sıvıya ya da gaz haline geçerek değişiklikler gösterdiğine inanıldığı için 1888 yıllara kadar kristal yapıların farklı fazları üzerinde bilim insanları çalışmalar yapmadığı tahmin edilmektedir. Avusturyalı bir botanik profesörü olan Friedrich Reinitzer'ın 1888'de sıvı kristalleri ilk kez gözlemlediğine inanılmaktadır. Reinitzer, kolesteril benzoatın ilk erime noktasını 145.58°C'de ölçtü ikinci erime noktası ise 178.58°C'de yaptı ve iki sıcaklık arasındaki bulanık bir sıvı olduğunu fark etti, 178.58°C'nin üzerinde ise sıvının tekrar berraklaştığını gözlemlemiştir. Polarize

mikroskop altında, her iki faz geçişinde de farklı mor ve mavi renk değişimlerinin olduğunu gözlemledi. Katı ve sıvı arasında mezofaz özellik gösteren bir madde elde ettiği düşünülmektedir. Keşfettiği malzeme kolesteril benzoat olduğu daha sonraki çalışmalarla aydınlatılmıştır. Friedrich Reinitzer 14 Mart 1889'da Almanya Karlsruhe Teknik Üniversitesi'nde Fizik Profesörü Otto Lehmann'a iki erime noktasına sahip olan bir maddenin varlığını anlatan bir mektup yazmıştır. Lehmann, sıcak aşamalı bir polarizasyon mikroskobuna sahiptiğinden dolayı Reinitzer'den daha hassas bir şekilde maddenin hassas ölçümünü yapabilmıştır.

Lehmann malzemeyi inceledikten sonra mezofazdaki sıvının bir kristale özgü çift kırılma etkisi gösterdiğini keşfetmiştir. Bu maddenin özelliklerini paylaştı hem sıvı hem de kristal tanıma uygun olan "fliessende krystalle" adını vermiştir ve böylece "likit kristal" terimi böylece bilim literatürüne girmiştir. Reinitzer sıvı kristallerin keşfeden ilk bilin insanı olarak bilinirken, Lehmann ise sıvı kristal alanında yapılan çalışmaların kurucusu olarak bilinmektedir (Reinitzer, 1888; Lehmann, 1889; Singh, 2002; Knoll, 1989 ; Geelhaar, 2013).

1.2.2. Sıvı Kristaller

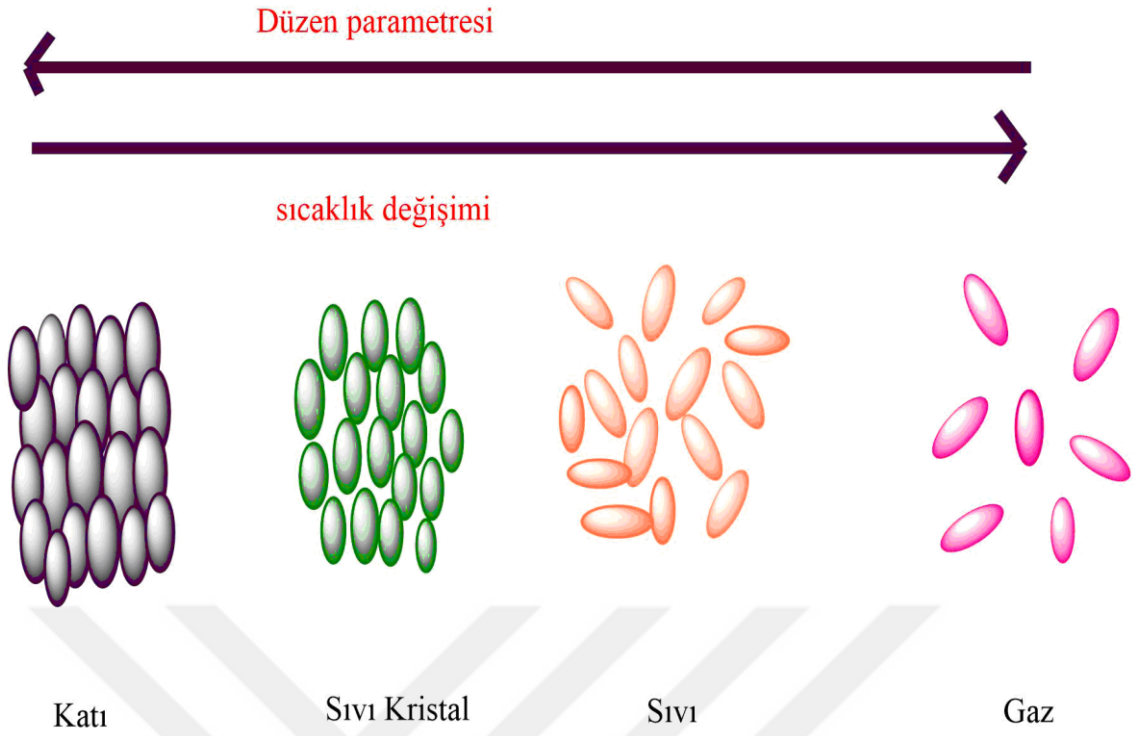
Sıvı kristallerin kullanım alanı çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Günümüz dünyasında hayatımızın hemen hemen her alanında yer almaktadır mesela cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda, dijital kameralar ile elektronik cihazlarda günlük kullanımlarda hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Ayrıca, ilk kez 1907'de Vorländer tarafından tanımlanan çubuk benzeri (kalamit) olarak tanımlanan sıvı kristaller, 1977'de Chandrasekhar ve diğerleri tarafından keşfedilen disk benzeri (diskotik, sütunlu) sıvı kristaller, oryantasyonlarının bir sonucu olarak daha fazla uygulama sunmaktadır. Sütunlu mezofaz özelliği sergilemelerinden dolayı onları lazer yazıcılar, fotokopi makineleri, ışık yayan diyotlar, fotovoltaik hücreler, alan etkili transistörler ve holografik veri depolama gibi farklı optik ve elektronik cihazlarda moleküler tellerde kullanılmasından dolayı yoğun talep görmelerine neden olmaktadır (Laschat ve ark., 20079). Şekil 1.10'de sıvı kristallerin genel yapısı gösterilmiştir. X aromatik halkaları birbirine bağlamaktadır, R ana grubu, R¹ yan grubu temsil etmektedir.



Şekil 1.10 Sıvı kristallerin genel gösterimi

Moleküllerin katı fazda paketlenmesinde, bu kısımlar genellikle π - π zayıf etkileşimi yapmaktadırlar. Bu zayıf etkileşim bileşiğin genel olarak faz geçiş sıcaklığını belirlemektedir. Yine “core” grubuna bağlı alkil uçlar ise “Van der Waals” etkileşimleri göstermesi dolayısı ile faz geçiş sıcaklarını etkileyecektir. Alkil zincir uzunluğu faz geçiş sıcaklığına etkisi ve sıvı kristal olma potansiyeli göstermesinde önemli rol oynamaktadır. (Ha ve ark., 2010)

Katı fazda moleküller birbirlerine çok yakın bir şekilde paketlenir ve dönme serbestliğine sahip değildirler. Bu düzenli yapıda moleküller iyi bir şekilde düzenlenmiş desenler oluşturmaktadır. Kristal katılar bir geometrik desende ve birim hücrenin üç boyutta tekrarlanması ile oluşmaktadır. Sıvı fazda moleküller birbirine yakındır fakat sabit bir pozisyona sahip olmayıp serbest dönme ve hareket etme özelliğine sahiptir. Öte yandan sıvı kristaller katı ve sıvı arasında bir düzenlemeye sahiptir. Sıvı kristaller moleküllerin pozisyonel sıralamalarını kaybettiği kristaller olarak düşünülebilir. Kristal katıda, sıvı kristalde ve sıvı fazda moleküllerin düzenlenmesi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Singh, 2002). Şekil 1.11 Katı,sıvı kristal, sıvı ve gaz moleküllerinin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.121 Kati,sıvı kristal, sıvı ve gaz moleküllerinin gösterimi

1968'te sıvı kristallerin keşfinden sonra bu alandaki çalışmalar oldukça artmıştır. Günümüzde sıvı kristal teknolojisi fiber optik ve nematik ekran teknolojisi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Sıvı kristaller sıcaklık, mekanik stres, elektromanyetik radyasyon, ve kimyasal çevre değişimi gibi etkenlere oldukça duyarlı moleküllerdir. Sıvı kristal teknolojisinin en yaygın kullanım alanı ekran teknolojisidir (Lagerwall ve Scalia, 2012). LCD (liquid crystal display) ekranlar ince ve düz elektronik gösterim sağlayan sıvı kristallerden oluşmaktadır. Sıvı kristaller direk olarak ışığı yayınlamazlar. Bu yönleri ile bilgisayar monitörleri, televizyon ekranı, enstruman panelleri, uçaklarda kokpit göstergeleri gibi bir çok yerde kullanılırlar. Sıvı kristaller termotropiks, liyotropiks ve metalotropiks gibi birkaç gruba ayrılır. Atmosferik basınçta, eğer sıcaklık değişimi sıvı kristal fazını değiştiren bir faktör ise bu tür sıvı kristallere termotropik sıvı kristaller adı verilir (Khoo, 2007).

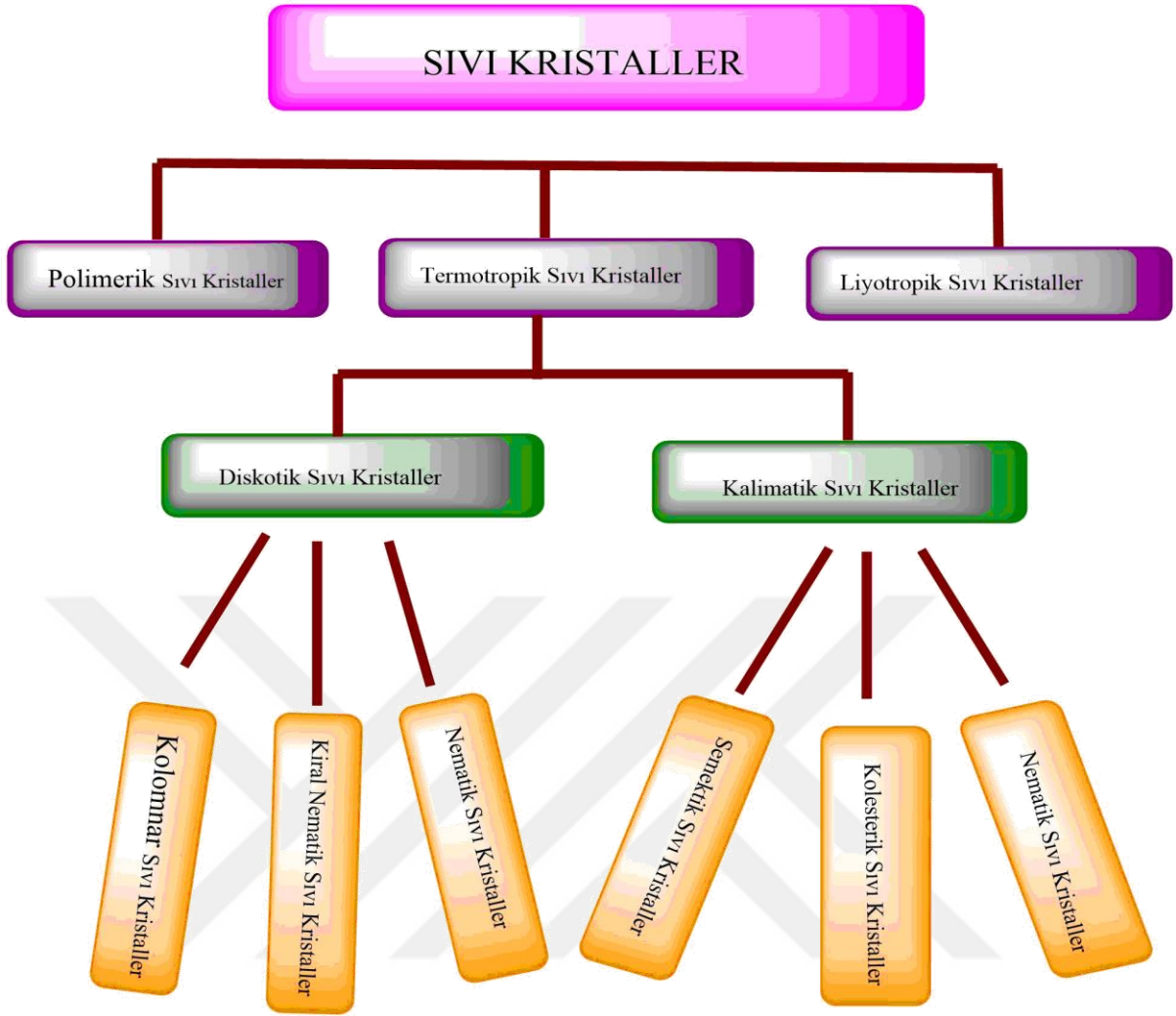
Günümüzde en çok uygulama alanı bulan sıvı kristaller termotropik sıvı kristal moleküllerdir. Molekül ağırlığına bağlı olarak iki tür termotropik sıvı kristal bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlığına sahip sıvı kristaller kalamitik ve diskotik olmak

üzere iki kısma ayrılır. Molekül ağırlığı büyük olan sıvı kristaller polimerik moleküllerden oluşmaktadır (Demus ve ark., 1988).

Geçmişten günümüze kadar sıvı kristal alanında birçok çalışmalar yapılmaktadır. Son dönemlerde sıvı kristallerin kullanılması ile ilgili ilginç çalışmalar gündeme damgasını vurmaktadır. E7 sıvı kristalleri ile yapılan birçok çalışma vardır. Yeşil yapraklardan karbon kuantum noktalarının (CQD'ler) basit yöntemlerle sentezlenmesi dikkatleri üzerine çekmiştir. Şekil 1.13 CQD sentezlenmesi ve E7 sıvı kristali ile karışım şeması gösterilmiştir. Hidrotermal yöntem kullanılarak mandalina suyundan elde edilen suda kolay çözünebilen karbon kuantum noktalarının E7 sıvı kristalleri karıştırılarak termal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir (Eskalen, 2020).

Yapılan başka bir çalışmada ise vanadyum pentoksit (V_2O_5) nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle sentezlenerek nematik sıvı kristal E7 ile karışımında dielektrik ölçümleri yapılmıştır. E7 nematik sıvı kristal karışım altın nanoparçacıklar ile katkılandırılmıştır. Saf, %3 ve %12 altın nanoparçacıklar (ANP) ile katkılandırılan E7 nematik sıvı kristal karışımının elektriksel ve optiksel özellikleri incelemişlerdir (Eskalen ve ark., 2019 ;Eskalen, 2014). MWCNT/SiO₂@ZnO ile nematik sıvı kristal E7 katkısıyla destelenenerek daha sonra metilen mavisinin fotokatalitik aktivitesini incelediler ve çok iyi sonuçlar elde ettiler (Eskalen ve ark., 2021) .

Sıvı kristallerin çok yönlü uygulamalarından dolayı yeni sıvı kristal özelliğine sahip moleküllerin sentez ve dizaynı her geçen gün artmaktadır. Bu moleküller arasında uygulama yönü en fazla olanı termotropik sıvı kristallerdir. Birçok termotropik sıvı kristaller 'kalamitik' molekül sınıfına aittir. Bu moleküller iki veya daha fazla fenil halkasına sahip bir kor ve buna bağlı bir alkil zincirinden oluşmaktadır. Sıvı kristaller eşsiz özelliklere sahip moleküllerdir. Sıvı kristaller özelliğe sahip moleküller kristal ve sıvı fazlar arasındaki ara fazda bulunan moleküllerdir (Collings ve Goodby, 2019). Şekil 1.14 Sıvı kristallerin şematik olarak gösterilmiştir.

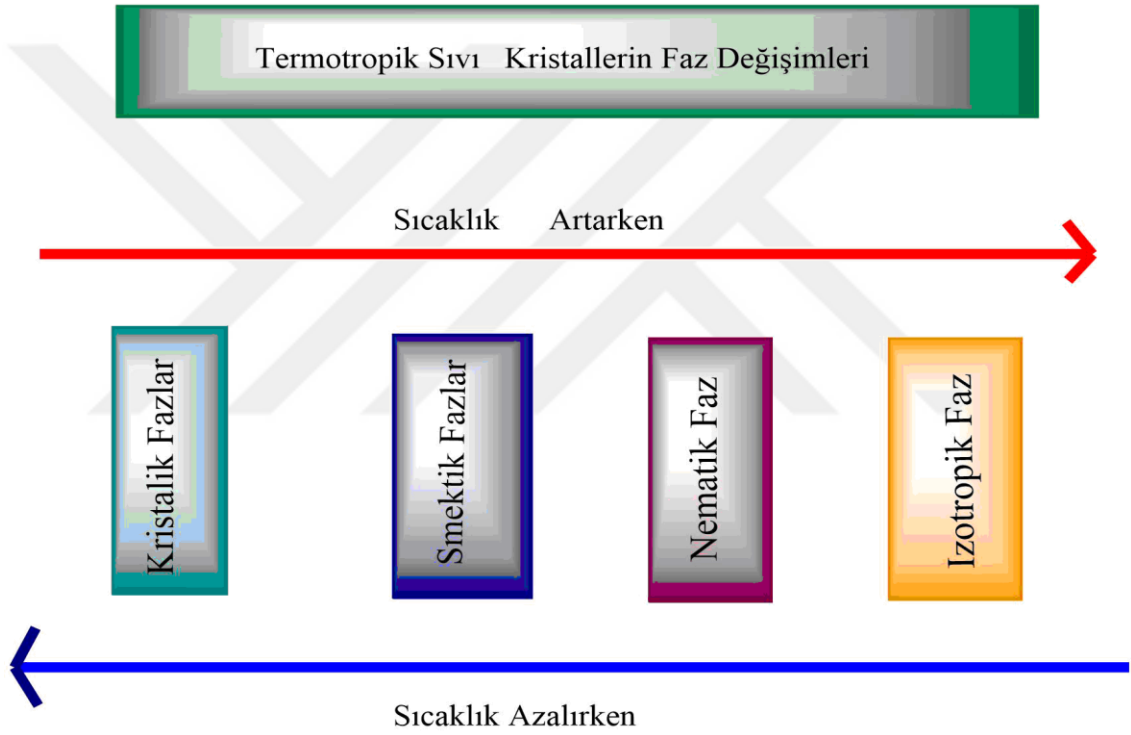


Şekil 1.152 Sıvı kristallerin şematik gösterimi

Bilindiği gibi sıvı kristaller (LC) akışkanlık ve uzun menzilli moleküllerin tekrar zıt olarak geri dönme özelliklerinden dolayı ilgi çeken madde sınıfını oluşturmaktadır. Sıvı kristaller sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstriyel anlamda ilgi çekmektedirler. Bilimsel, teknolojik ve tıbbi uygulama alanlarında sıvı kristal materyallerin daha iyi kullanım özelliklerine sahip olması için araştırmalar her geçen gün hız kazanmıştır. Bilim ve teknolojik alanda kullanmak için yüksek performanslı sıvı kristal elde etmenin iki yolu vardır; biricisi belirli özelliklerde yeni sıvı kristal sentezlenmesi ikincisi ise sıvı kristal kompozitler elde etmektir. Sıvı kristal kompozitlerin elde edilmesi mezogenik olmayan maddelerin katkılandırılması sayesinde oluşmaktadır (Roohnikan ve ark., 2016).

1.2.3. Termotropik sıvı kristaller

Şekilde termotropik sıvı kristallerin ara fazlarının sıcaklığa bağlı olarak nasıl değişim gösterdiği şematize edilerek gösterilmektedir. Artan sıcaklığa bağlı olarak moleküllerin düzenlenmesinde azalma görülmektedir ve bunun tam tersi ise azalan sıcaklıkla birlikte mezofazlar düzenli yapıya geçerek daha kararlı hale dönüştüğü görülmektedir. Şekil 1.13 Termotropik Sıvı Kristallerin sıcaklığa bağlı mezofaz geçişleri gösterilmiştir.



Şekil 1.163 Termotropik Sıvı Kristallerin sıcaklığa bağlı mezofaz geçişleri (Eskalen, 2013)

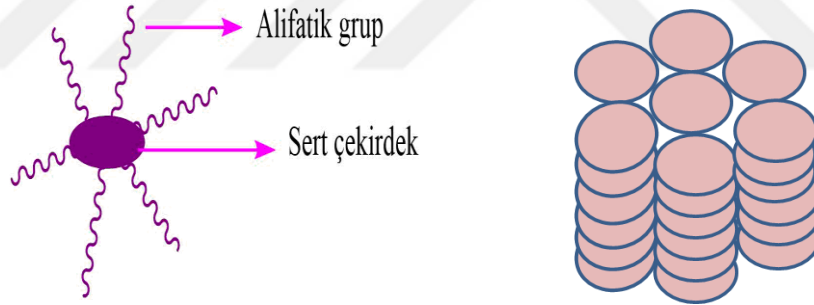
Termotropik sıvı kristal malzemeler kolesterik, nematik veya smektik fazlar sergilerlemektedirler. Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristalik malzeme özelliği göstermesi için mezofaz fazlardan herhangi birisi veya daha fazlası için uygun bir nitelik taşıması gerekmektedir. Elde edilen kristalik malzemenin teknolojiye geniş bir alanda kullanımı için malzemenin sıvı kristal faz aralığının genişliği ve uygun sıcaklık aralığında olmasının yanısıra, aynı zamanda optiksel ve elektriksel özelliklerindeki çok iyi olması gerekmektedir (Okumuş ve Sünkür, 2017).

1.2.3.1 Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristaller (DLC'ler), farklı sütunlu yapılar elde etmek için kendi kendine bir araya gelme özelliklerinden dolayı emsalsiz sistemler olarak kabul edilmektedirler. DLC'ler organik yarı iletkenlerdir ve çok sayıda optik ve elektrikli cihazın geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. DL'lerden elde edilen ince filmleri, dikkate değer optik ve fiziksel özellikler sergileyebilen düşük boyutlu sistemler olarak düşünülmektedir (Gupta ve ark., 2016).

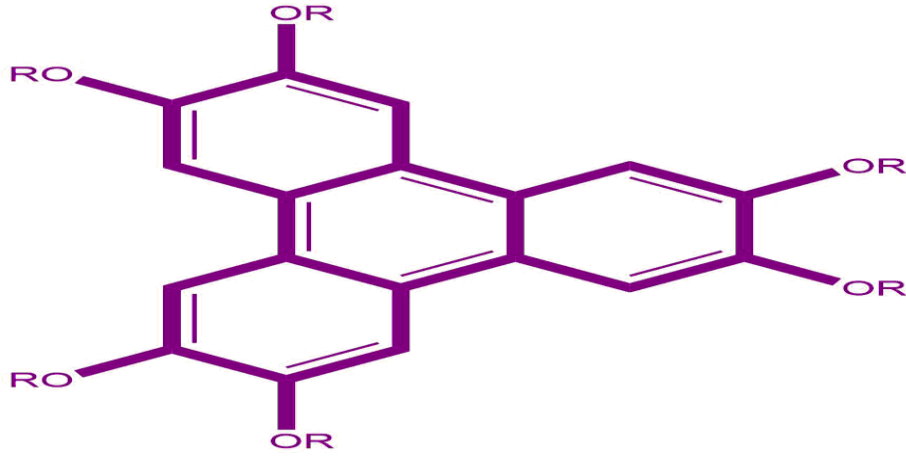
1.2.3.2 Kolomnar Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristallerin disk benzeri mezojenlerinin en yaygın görülen fazı 1D boyutlu sütunlar halinde istiflenmesi şeklinde görülmektedir. Sütunların oluşumu ideal uzunluktadır ayrıca sütundaki moleküller sadece kısa menzilli konumsal düzen sergilemektedirler. Şekil 1.1 Kolomnarın genel gösterimi ve kolomnar mezofazın gösterilmiştir. Sert, nispeten düz çekirdekleri olan mezojenler, kolonlar halinde kendiliğinden organize olurlar.



Şekil 1.174 Kolomnarın genel gösterimi ve kolomnar mezofazın gösterimi (Serrano,2008 ; Wöhrle, 2016)

Bu, çekirdekler arasındaki sterik paketleme ve $\pi-\pi$ etkileşimlerinden kaynaklanır. Çevredeki esnek alifatik zincirlerin yüksek entropisi ve düzensizliği sonucunda 3D boyutlu kristal oluşumu engellenir. Sütunlu istifleme aynı zamanda çekirdekler ve kuyruklar arasında nanosegregasyona da yol açar. Sütunlarda farklı istifleme türleri bulunabilir (Laschat ve ark., 2007) .

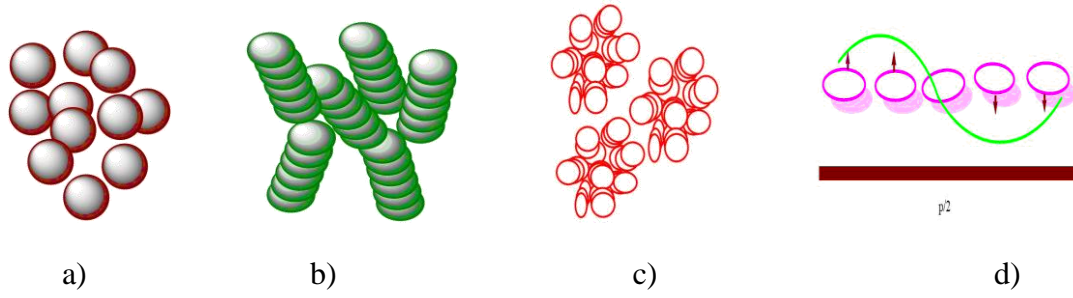


Şekil 1.15 Trifenilenin Genel Gösterimi

Chandrasekhar ve meslektaşlarının 1977'de yayınlanan benzenin heksaesterleri üzerine ilk yapılan çalışmalarından bu zamana kadar, diskotik sıvı kristaller (DLC'ler), özellikle trifenilen bazlı DLC malzemelerine son yıllarda büyük ilgi görmüştür ve bu malzemeler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Şekil 1.18 Trifenilenin genel olarak gösterilmiştir. Trifenilen bazlı DLC'lerin ilk başarılı ticarileştirilmesi Fuji 'Geniş Görüş' optik kompanzasyon filmlerinde gerçekleştirilmiştir. DLC'ler, yalnızca organik anizotropik yarı iletkenler olarak işlev gören kolonlar gibi yüksek düzeyde anizotropik ve düzenli yapılar halinde kendi kendine organize olma yeteneğine sahip, yumuşak madde sınıfını temsil etmektedir, ayrıca alanında akıllı malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Fotovoltaik cihazlar ile ışık yayan diyotlar ve alan etkili transistörlere ilaveten bellek elemanları ve sensörler gibi elektronik birçok cihazlar gibi geniş bir uygulama alanı vardır (Pal ve ark., 2013)

1.2.3.3 Nematik Sıvı kristaller

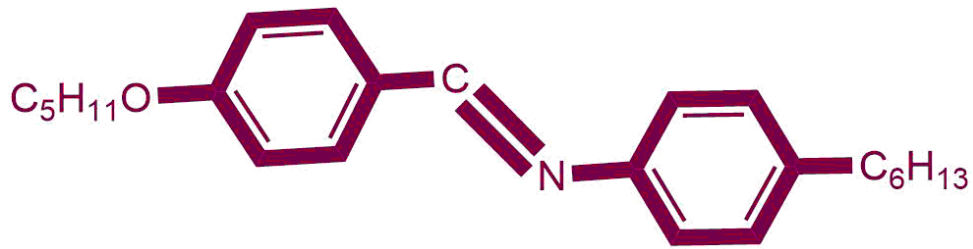
Diskotik nematik sıvı kristal fazlar en çok naftalin, benzen, trifenilen, truksen ve fenilasetilen türevlerinin yanısıra günümüzde bazı disk-çubuk hibritleri gibi diskotik nematik fazların türevleride mevcuttur. Ayrıca radyal ve siklik multiyner ve heksabenzotlar diskotik nematik fazlar sergileyen en yaygın türevler arasındadır (Bisoyi ve Kumar, 2010). Nematik fazlar, moleküller, sütunlar gibi uzun menzilli yönelme sahip olmaları nedeniyle en basit sıvı kristal fazları oluşturmaktadırlar. Diskotik moleküller grubuna ait farklı türde nematik fazlar olduğu bilinmektedir. Şekil 1.16' de farklı diskotik nematik fazların şematik olarak gösterilmiştir.



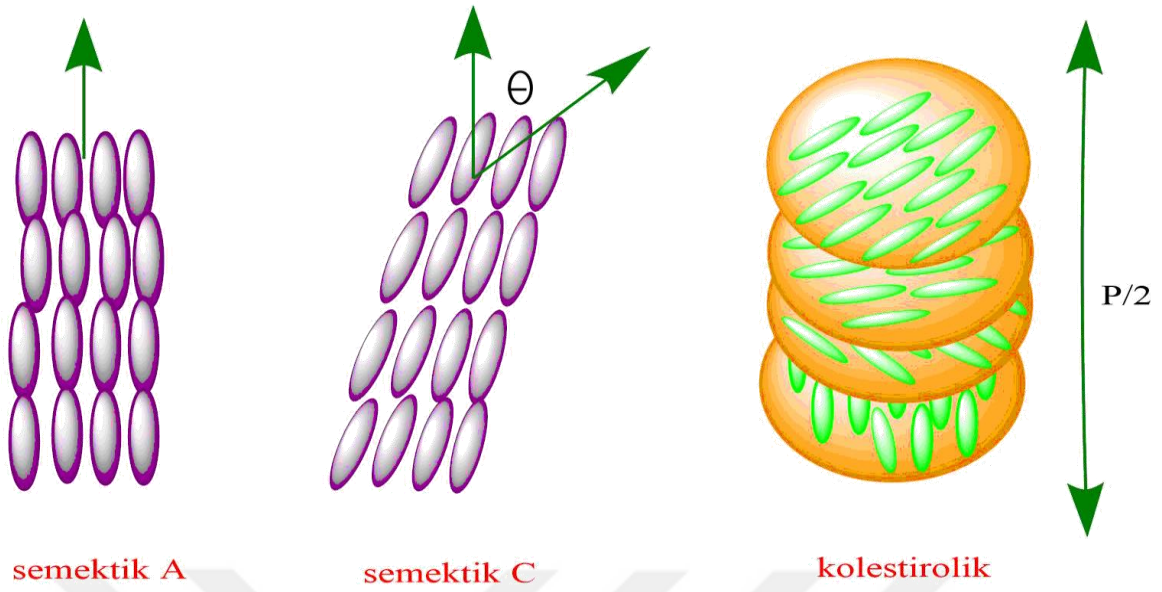
Şekil 1.16 Farklı diskotik nematik fazların yapısı a) Diskotik nematik (D_N), b) kolomnar nematik (N_{col}^*), c) nematik leteral (N_L), d) kolesterik (N_D^*) (Laschat, ve ark., 2007)

1.2.4. Kalimatik Sıvı Kristaller

Kalimatik sıvı kristal fazın molekülleri çubuk gibidir. Molekülün, uzunluğu ve oldukça katı olması önemlidir, çünkü hizalamayı destekleyen etkileşimleri sağlamak ve düzenli bir şekilde bir araya toplamak için uzun bir şekli korumak zorundadır. Ayrıca böyle bir molekülün iskelet yapısı, doğrudan veya bağlantı yoluyla birbirine bağlanan iki veya daha fazla sert halka yapısı, her bir uça hidrokarbon zincirleri ile bağlanmaktadır. Şekil 1.19 Tipik kalimatik sıvı kristal yapısının genel olarak gösterilmiştir. Hidrokarbon zincirinin dipol moment içeren gruplarla substitüsyonla sayısız varyasyonlarını elde etmek mümkündür (Collings ve Goodby, 2019). Şekil 1.20 Semektik A, semektik C, kolestirolik mezofazın gösterilmiştir.



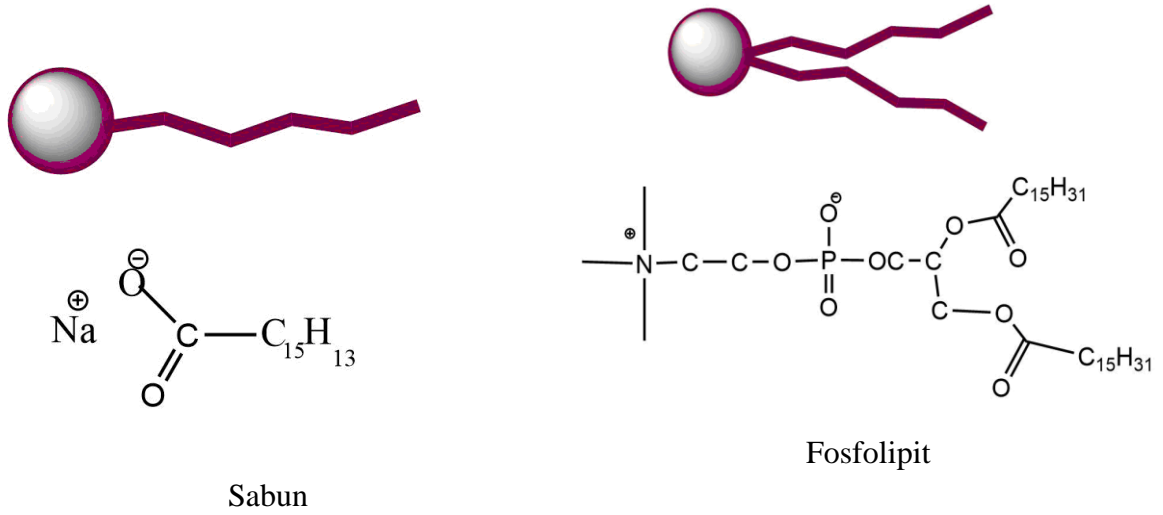
Şekil 1.17 Tipik kalimatik sıvı kristal gösterimi (Collings, P.J., 2019)



Şekil 1.18 Semektik A, semektik C, kolestirolik mezofazın gösterimi

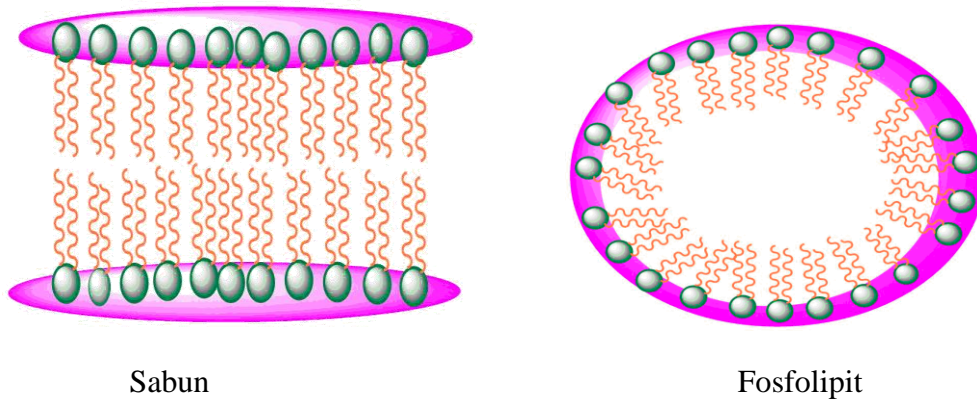
1.2.5. Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristal faz oluşturan bir moleküller çok farklı bir özellik göstermektedirler. Dikkatleri üzerinde toplamasının nedeni ise hem hidrofobik hem de hidrofilik grubu aynı molekül üzerinde görmek mümkündür ve her iki grubada sahip sabunlar en güzel örneği oluşturmaktadır. Ayrıca neredeyse tüm canlı organizmalarda bulunan glikolipidler ve fosfolipidlerde örnek teşkil etmektedir. Her iki grubu aynı anda üzerinde barındıran moleküllere amfilik moleküller denmektedir. Hem polar hem de polar olmayan çözücülerde düzenli yapılar oluşturmak üzere tekrardan birleşmektedirler. Şekil 1.19’ de liyotropik sıvı kristalin iki farklı molekülünün gösterildiği gibi bu tür bileşikler, bir hidrokarbon kuyruk grubuna bağlı bir polar baş grubuna sahiptir.



Şekil 1.19 Liyotropik sıvı kristalin iki farklı molekülünün gösterimi (Collings ve Goodby, 2019)

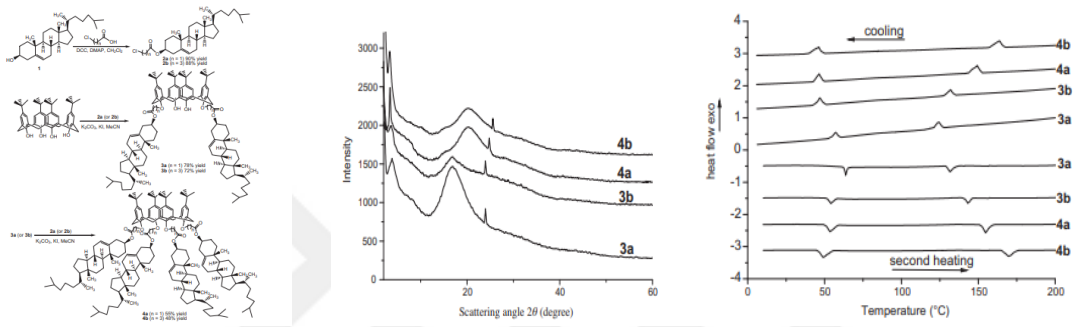
Liyotropik sıvı kristaller su gibi polar bir çözücü içinde çözüldüğünde, hidrofobik kuyruk birlikte birleşir ve hidrofilik baş çözücüye bağlanmaktadır. Ayrıca bu durum sabun molekülleri için tipik olarak oluşan yapıya misel, fosfolipidler için oluşan yapıya kesecik denilmektedir (Collings ve Goodby, 2019). Şekil 1.20 Sabun ve Fosfolipt gösterimiştir.



Şekil 1.20 1) Sabun, 2) Fosfolipt gösterimi

1.3. Önceki Çalışmalar

Guo ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Kaliks[4]aren-kolesterol sıvı kristalleri sentezlediler. İki veya dört kolesterol birimine sahip kaliks[4]aren türevlerinin karakteristik optik özellikler, kompleks oluşturma özellikleri ve bunların mezomorfik özellikler üzerindeki etkilerini incelenmiştir ve muhteşem özellik sergilediklerini vurgulamaktadır. Ayrıca şekil 1.21’de yapılan çalışmanın POM’ daki mezofaz özellikleri gösterdiler (Guo ve ark., 2015).

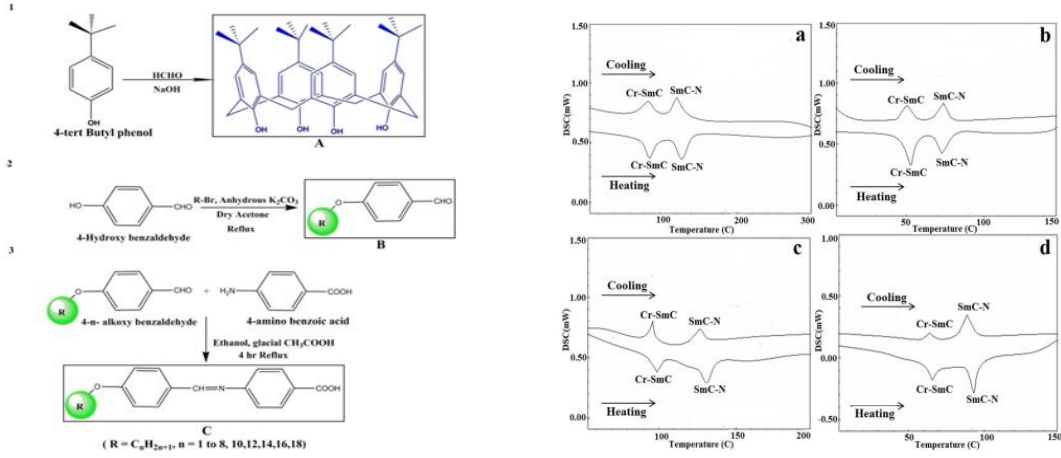


Şekil 1.21 3a, 3b, 4a ve 4b bileşiklerinin sentezi ile XRD, DSC görüntüsü

Guo ve arkadaşları, yapılan çalışmada Kaliks[4]arene dört oligofenilvinilen (OPV) molekülü bağlanarak sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir (Gu ve ark., 2001). Han ve arkadaşları yapılan çalışmada kalamitik 1,3,4-oksadiazol monomer sınıfı Ia-Ie, H-şekilli dimerler IIa-IIe ve kaliks[4]aren bazlı tetramer III sentezlemişlerdir ve monomerlerin smektik, nematik mezofazlarla kararlı sıvı kristal özellik gösterdiğini vurgulamışlardır (Han ve ark., 2018). Romero ve arkadaşları, yapılan çalışmada kaliks[4]aren ile Schiff bazı türevlerini smektik A mezofaz veya bir nematik faz sergileyen sıvı kristali başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir (Romero ve ark.,2017). Slivanova ve arkadaşları, yapılan çalışmada süstitüe edilmiş thiacalix[4]arene ve noniyonik yüzey aktif maddelerin faz davranışı, yapısal özellikleri ve moleküller arası etkileşimlerini incelemişlerdir. Devam eden süreçte, daha yoğun paketlenmiş altıgen yapının oluşumunu başlatıldığını öngördüler (Slivanova ve ark., 2019).

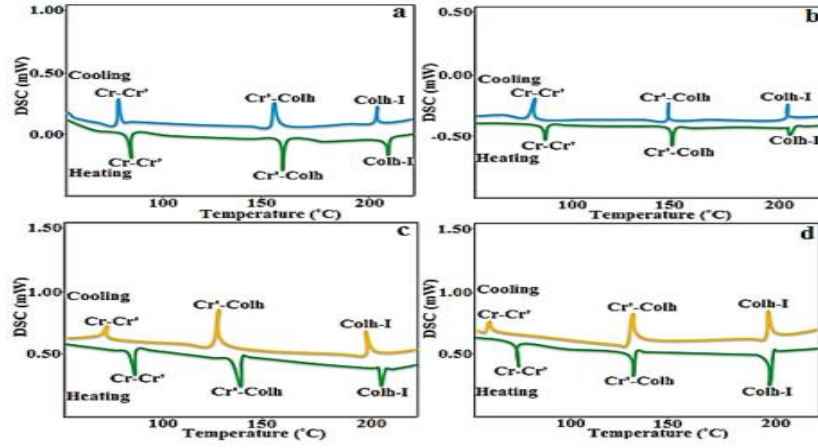
Sharma ve arkadaşları, yapılan çalışmada tert-butül kaliks[4]arenin 4-n-alkoksi benzaldehit ve 4-amino benzoik asidin Schiff bazı türevlerini gösterilen SmC ve nematik mezofaz özelliklerine göre sentezlemişlerdir ve biyolojik araştırmasını incelemişlerdir. Şekil 1.21 Kaliks[4]arenin schiff bazı ile reaksiyon mekanizması göstermiştir.

Sentezlenen bazı bileşiklerin iyi bir antibakteriyel ve antifungal özellik gösterdiğini bildirdiler (Sharma ve ark., 2017).



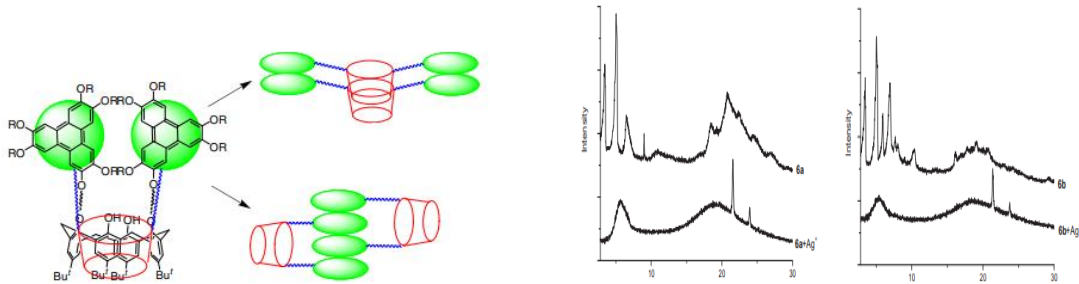
Şekil 1.22 Kaliks[4]arenin schiff bazı ile reaksiyon mekanizması ve DSC görüntüsü

Sharma ve arkadaşları, yapılan çalışmada ışık yayan supramoleküler sıvı kristalin koni veya kase şeklindeki bileşiklere, ikame edilmiş alkoksi yan zincirler ($-OC_4H_9$, -) içeren ester grupları ile ikame edilmiş 1,3,4-oksadiazoller ve 1,3,4-tiyadiazollerden sentezlediler. Sentezlenen bileşikler iyi bir absorpsiyon ve floresans özelliklere sahip olduğunu vurguladılar (Sharma ve ark., 2019). Xu ve arkadaşı, yapılan çalışmada Bowlic sütünlü konuk-konuk mezomorfizmi ile ilgili çalışma yapmışlardır. Yapılan diğer bir çalışmada Tungsten-okso kalix[4]arenlerin bowlic likit kristaller özelliklerini incelediler (Xu ve Swager, 1993; 1995). Sharma ve arkadaşları, yapılan çalışmada oksadiazol kaliks[4]arene esaslı mavi ışık yayan sıvı kristal çanak şeklindeki moleküller madde sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşikler, çözeltide mavi ışılda ve uzun dalga boylu UV ışığı altında ince filmler gösterdiğini vurguladılar (Sharma ve ark., 2018). Şekil 1.23'de sharma ve ark yaptığı çalışmanın oksadiazol kaliks[4]aren ait DSC görüntüsü aşağıda verilmiştir.



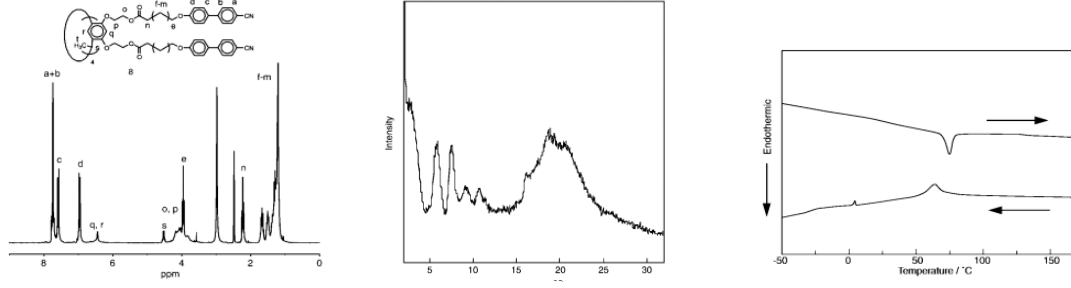
Şekil 1.23 Oksadiazol kaliks[4]arene ait DSC görüntüsü sharma ve ark 2018

Sharma ve arkadaşları, yapılan çalışmada schiff bazı ve ester ile ikame edilen 1,3,4-tiadiazol türevleri ile süstitüe edilmiş kaliks[4]arenden sıvı kristal sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşikler geniş bir termal aralıkta altıgen sütunlu fazı stabilize etmek için umut vadettiği bildirmişlerdir (Sharma ve ark., 2019). Yang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Trifenilen-kaliksaren aromatik amido veya hidrazon varlığında trifenilen-kaliks[4]aren-trifenilen köprüsünün yeni simetrik triadlarını tasarladılar. Şekil 1.24 Kolomnar yapısı ve 6a, 6b bileşiğine ait XRD gösterilmiştir (Yang ve ark., 2012).



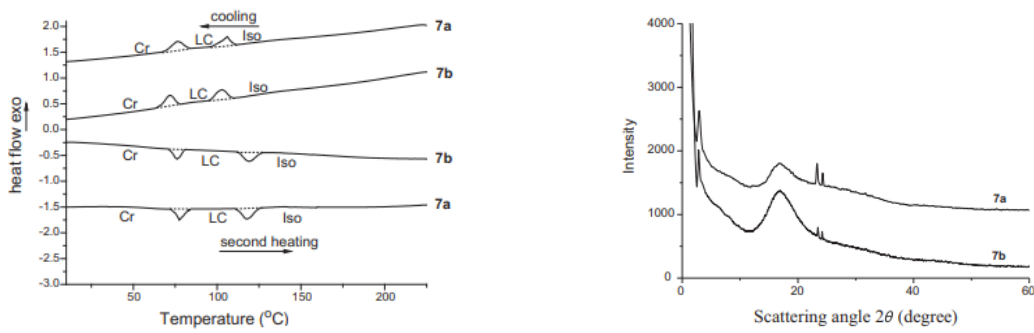
Şekil 1.24 Kolomnar yapısı ve 6a , 6b bileşiğine ait XRD gösterimi

Yonatake ve arkadaşları kaliks[8]arenlerle yaptıkları deneylerde sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir ve XRD, POM, DSC MALDİ-TOF, IR, TGA vs, gibi cihazlarla sentezledikleri bileşiklerin varlığını aydınlatmışlar (Yonatake ve ark., 2001). Şekil 1.25 Yedi numaralı bileşiğin ¹H-NMR, 20 derecede alınan XRD, DSC alınan grafiklerinin gösterilmiştir.



Şekil 1.25 Yedi numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$, 20 derecede alınan XRD, DSC alınan grafiklerinin gösterimi

Zakhorova ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Alt kenarda oksitillenmiş amfifilik kaliksarenlerin kendi kendine organizasyonu su ve su-organik çözeltilerde araştırılmıştır. Sıvı kristal mezofazların varlığının parametrelerinin, hem üst hem de alt kenarlardaki ikame edicilerin yapısından ve ayrıca çözücünün doğasından etkilendiğini bulmuşlardır (Zakhorova ve ark., 2010). Zhang ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada Schiff-bazlı kullanarak yeni kaliks[4]aren-kolesterol sentezlendiler. Sentezlenen kaliksarenler türevleri AgClO_4 ile komplekslerin mezofaz göstermediğini vurguladılar. Şekil 1.26 Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2016).



Şekil 1.26 Sentezlenen bileşiklerin DSC ve XRD görüntüsü

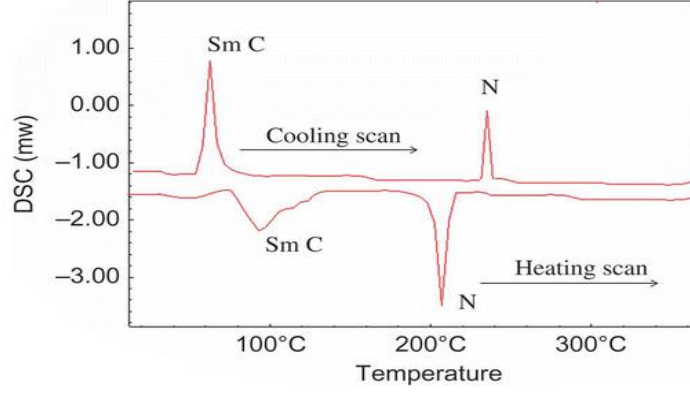
Koh ve arkadaşları, dört pirdil gruba sahip bir kaliks[4]aren türevi ile ilk kez uzun bir alkil zincirine sahip olan dört p-alkoksi benzoik asit türevi arasındaki moleküller arası hidrojen bağlarından bir termotropik sıvı kristal elde etmişlerdir (Koh ve ark., 1995). Yang ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada, sıvı kristal özellikte kaliksarenlerin sentezini

ve mezomorfik özelliklerini araştırdılar (Yang ve ark., 2014). Şekil 1.27’de çalışmadan örnek verilmiştir.



Şekil 1.27 Şematik istifleme kaliks [4] aren ve mezofaz oluşum gösterimi (Mn: $n \sim 12$).

Sharma ve arkadaşları, Periferal alkoksi yan zincirlere sahip 1,3,4-tiadiazol türevleri ile eklenen tiakaliks[4]aren çekirdeğine sahip yeni bir mavi ışık yayan anak Şekli mezojenler sınıfı sentezlediler ve karakterize ettiler (Sharma ve ark., 2019). Menon ve arkadaşları, Kaliks[4]aren Schiff bazları kullanılarak yeni sıvı kristaller, tetra-amino-kaliks[4]arenin iki aldehit (4-hidroksi benzaldehit ve 4-vanilin) reaksiyonu ile sentezlemişlerdir (Menon ve ark., 2011). Guo ve arkadaşları, kaliks[4]aren-kolesterol sıvı kristalleri tasarladılar ve sentezlediler. İki veya dört kolesterol birimine sahip tüm kaliks[4]aren türevleri, yardımcı yan kolonlar olarak kolesterol birimleriyle kaliksarenlerin kolumnar moleküler düzenlemesinin mükemmel mezomorfik özellikler sergilediğini bildirdiler (Guo ve ark., 2015). Gong ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada 4p-hidroksi-4-metil azobenzen ve 1,6 dibromoheksanın reaksiyonu, 6-bromo-1-((4- ((4-metilfenil) azo) fenil) oksi) heksanı ve alt kenarı azobenzen fotokromik grup tarafından modifiye edilmiş kaliks[4]aren türevi ile p-tert-butilkaliks[4]aren sentezlediler ve sıvı kristal özelliklerini araştırdılar (Gong ve ark., 2007). Sutariya ve çalışma arkadaşları dış biriminde azomateriyal içeren merkezi rijit çekirdek olarak kaliks[4]arene sahip moleküller sentezlemişlerdir ve bileşiklerin çoğunda, çubuk benzeri mozaik doku ve smektik C fazlarının buldular ve Şekil 1.28’de yapılan çalışmanın dsc grafiği verilmiştir (Sutariya ve ark., 2013).



Şekil 1.28 dsc sutariya ve ark

1.4. Tezin Amacı

Sıvı kristaller, hem katı kristalin hem de sıvı fazların özelliklerini birlikte taşıması nedeniyle muhteşem özellik göstermesine ek olarak sıvı ve katı faz arasındada farklı ara mezofazlar meydana gelmektedir. Katıların düzenli yapısının parametresi ile sıvıların akışkanlığının özelliklerini bir arada taşıyabilen olağanüstü bir maddedir. Farklı uzunlukta alkil grupları içeren *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevleri sentezlenmiştir ve bunların sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. Dizayn edilen bileşiklerde, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenler “core” ve buna bağlı alkil zincirleri yer almaktadır. Alkil zincir uzunluğu faz geçiş sıcaklığına etkisi ve sıvı kristal olma potansiyeli üzerine etkileri incelenecektir. Bu tez kapsamında *p-ter*-bütilkalik[4]aren gruplarının seçilme nedeni bu gruplarda bulunan dört adet benzen halkalarındaki elektron delokalizasyonu π - π etkileşimleri oluşturması beklenmektedir. Bu kimyasal ve fiziksel çevre, sıvı kristal uygulamalarında etkili olabilecek özellikler katmaktadır. Bu tezin asıl amacı *p-tert*-kaliks[4]arenler çevrede toksik etki bırakmamaktadır ve ayrıca dört fonolik halkasında bulunan hidroksil grupları ile alkil grupların bağlanarak sentezlenmesinin kolay olması nedeniyle sıvı kristal özelliklerinin yararlanılmak istenmektedir. Yapılan çalışmanın bilim dünyasına katkı sayılması öngörülmektedir. Günümüzde sıvı kristaller birçok teknolojik ve bilimsel alanlarda uygulama alanında yer almaktadır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 2.1 Kullanılan kimyasal maddeler

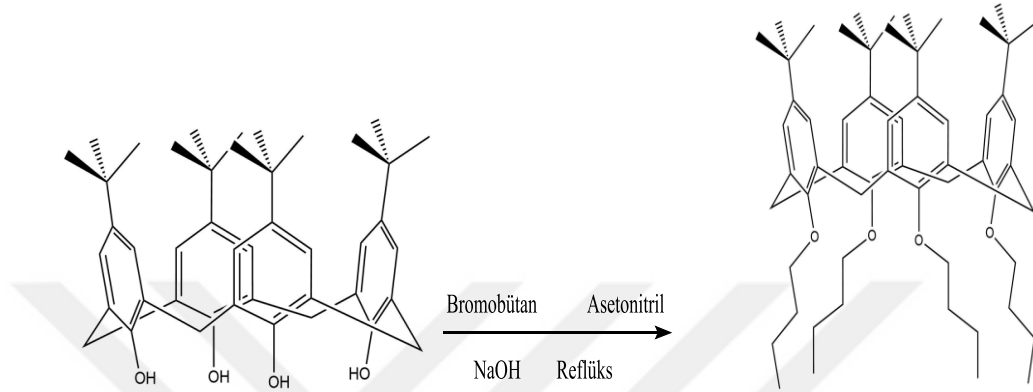
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma Aldrich
1-bromodekan	C ₁₀ H ₂₁ Br	Sigma Aldrich
1-bromoheksan	C ₆ H ₁₃ Br	Sigma Aldrich
1-bromopentan	C ₅ H ₁₁ Br	Sigma Aldrich
1-bromobütan	C ₄ H ₉ Br	Sigma Aldrich
Asetonitril	C ₂ H ₃ N	Merck
4-tert-butylcalix[4]aren	C ₄₄ H ₅₆ O ₄	abcr
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Aldrich
Distile su	H ₂ O	

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi:	Perkin Elmer Spectrum 400, KSÜ, ÜSKİM.
(POM) Polarize Optik Mikroskop	K Nikon Eclipse E200, KSÜ, Fizik Bölümü, Sıvı Kristal Lab.
¹ H - ¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)Spektrofotometresi:	İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Avance III HD model cihaz kullanılmıştır.
(DSC) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	Perkin Elmer Spectrum 400, KSÜ, ÜSKİM..
(TGA) Termogravimetrik Analiz	Perkin Elmer Spectrum 400, KSÜ, ÜSKİM..
X-ışını kırınım:	Philips X'Pert PRO, KSÜ, ÜSKİM..

2.2. Metot

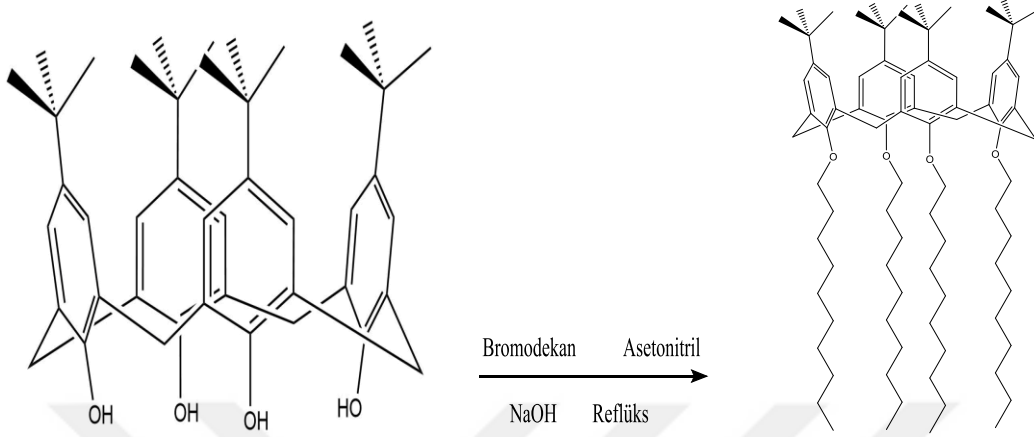
2.2.1. $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrabutoxy- $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-tert-butyl-1,3,5,7(1,3)- tetrabenzenacyclooctaphane (CX¹) bileşiminin sentezi



Şekil 2.1 CX¹ bileşiminin sentez şeması

100 mL'lik cam bir balona asetonitril (% 99.9, 30 ml) alındı. Üzerine (0.180g, 4.5 mmol) NaOH ilave edildi. Manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Reaksiyona içerisinde *p*-tert-bütükaliks[4]aren (0.324g ; 0.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1.5 saat reflüks edildi ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra karışımın üzerine (0.329 ml) bromobütan (3 mmol , % 98) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı yaklaşık 18 saat reflüks edildi. Çöken beyaz renkli katı filtre edildi ve içerisindeki safsızlıklardan arındırmak için etanol (% 95.5), distile su ile (1:10) oranında yıkandı. Reaksiyonun kontrolü ve saflaştırma işlemleri, ince tabaka kromatografisi (tlc) ile hekzan:diklorometan (2:1) kontrol edildi. Elde edilen katı etüvde 60 °C kurutuldu. CX¹ bileşiği literatüre göre sentezlendi (Sun ve ark., 2019).

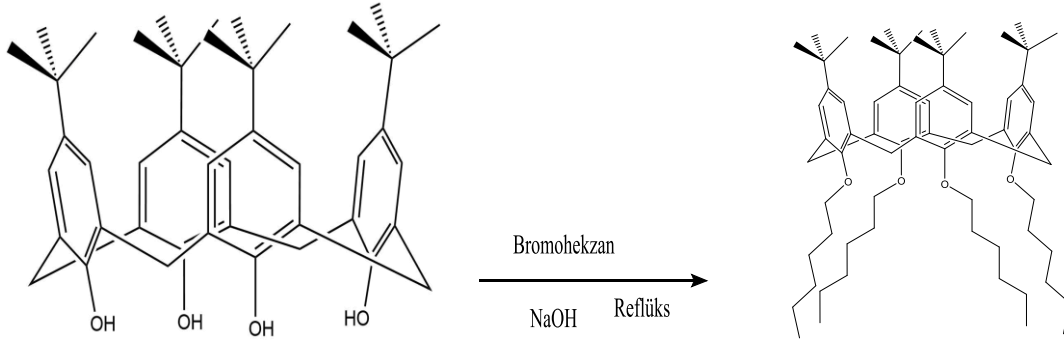
2.2.2. $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-*tert*-butyl- $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrakis(decyloxy)-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyclooctaphane (CX²) bileşığının sentezi



Şekil 2.2 CX² bileşığının sentez şeması

100 mL'lik cam bir balona asetonitril (% 99.9, 30 ml) alındı. Üzerine(0.180g 4.5 mmol) NaOH ilave edildi. Manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Reaksiyon içerisine *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (0.324g ; 0.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1.5 saat reflüks edildi ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra karışımın üzerine (634 ml) bromodekan (3 mmol , %98) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı yaklaşık 18 saat reflüks edildi. Reaksiyonun kontrolü ve saflaştırma işlemleri, ince tabaka kromatografisi (tlc) ile hekzan:diklorometan (2:1) kontrol edildi. Çöken beyaz renkli malzeme filtreleme yöntemi ile elde edildi ve içerisindeki safsızlıklardan arındırmak için ethanol (% 95.5), distile su ile (1:10) oranında yıkandı. Elde edilen etüvde 60°C kurutuldu. CX² bileşığı literatüre göre sentezlendi (Sun ve ark., 2019).

2.2.3. $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-*tert*-butyl- $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrakis(hexyloxy)-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyclooctaphane (CX³) bileşiminin sentezi

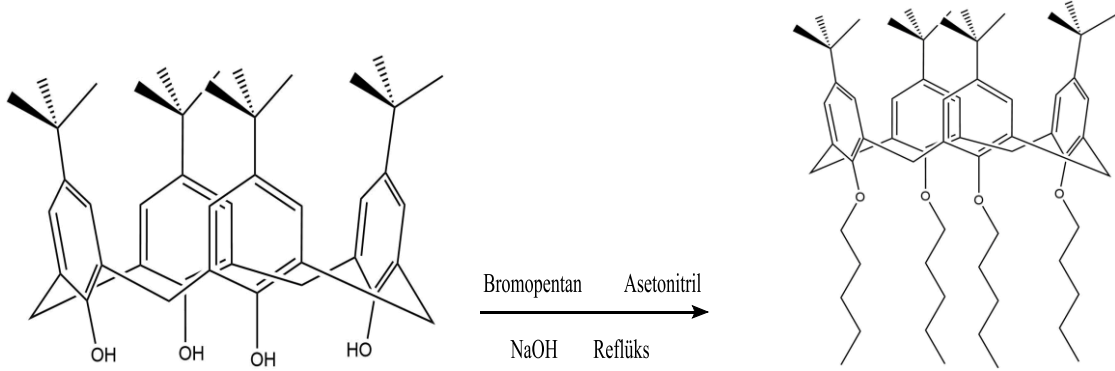


Şekil 2.3 CX³ bileşiminin sentez şeması

100 mL'lik cam bir balona asetonitril (% 99.9, 30 ml) alındı. Üzerine(0.180g 4.5 mmol) NaOH ilave edildi. Manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Reaksiyona içerisine *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (0.324g ; 0.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1.5 saat reflüks edildi ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra karışımın üzerine (3mmol; 400 ml) bromoheksan (%98) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı yaklaşık 18 saat reflüks edildi. Reaksiyonun kontrolü ve saflaştırma işlemleri, ince tabaka kromatografisi (tlc) ile heksan:diklorometan (2:1) kontrol edildi. Çöken beyaz renkli malzeme filtreleme yöntemi ile elde edildi ve içerisindeki safsızlıklardan arındırmak için az miktarda ethanol(% 95.5), bol miktarda distile su ile yıkandı. Elde edilen katı etüvde 60°C kurutuldu. CX³ bileşiği literatüre göre sentezlendi (Sun ve ark., 2019).

2.2.4. $1^5,3^5,5^5,7^5$ -tetra-*tert*-butyl- $1^2,3^2,5^2,7^2$ -tetrakis(pentyloxy)-1,3,5,7(1,3)-

tetrabenzenacyclooctaphane (CX⁴) bileşiminin sentezi



Şekil 2.4 CX⁴ bileşiminin sentezi şeması

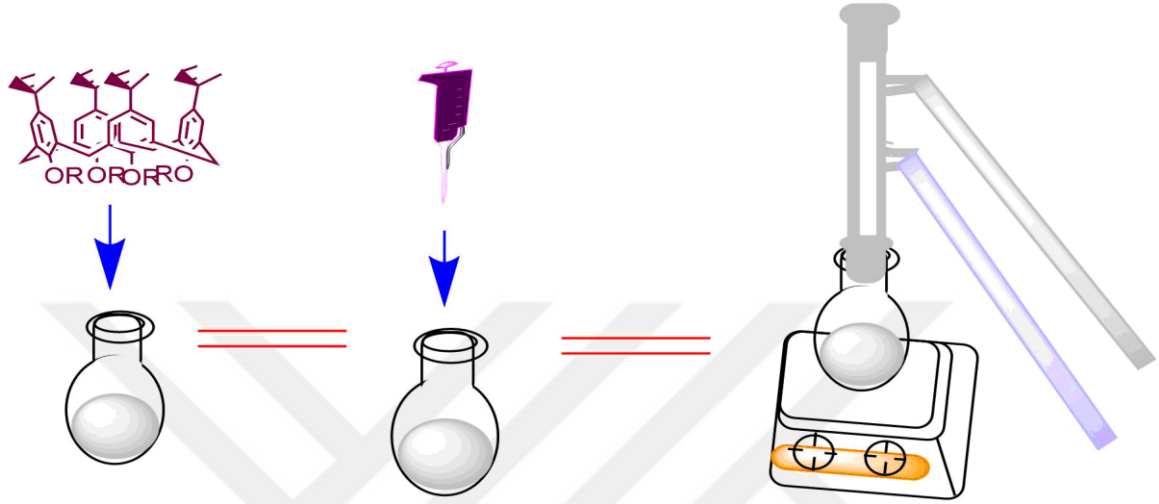
100 mL'lik cam bir balona asetonitril (% 99.9, 30 ml) alındı. Üzerine(0.180g 4.5 mmol) NaOH ilave edildi. Manyetik karıştırıcıya bırakıldı. Reaksiyon içerisinde *p-ter*-bütilkalks[4]aren (0.324g ; 0.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1.5 saat reflüks edildi ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra karışımın üzerine (0.380 ml) bromopentan (3mmol , %98) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı yaklaşık 18 saat reflüks edildi. Reaksiyonun kontrolü ve saflaştırma işlemleri, ince tabaka kromatografisi (tlc) ile hekzan:diklorometan (2:1) kontrol edildi. Çöken beyaz renkli malzeme filtreleme yöntemi ile elde edildi ve içerisindeki safsızlıklardan arındırmak için etanol(% 95.5), distile su ile (1:10) oranında yıkandı. Elde edilen katı etüvde 60°C kurutuldu. CX⁴ bileşiği literatüre göre sentezlendi (Sun ve ark., 2019).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, 4 adet yeni *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ile farklı uzunluktaki alkil halojenürler ile (CX¹-CX⁴) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, TGA, Elementel analiz) belirlenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen dört tip *p-ter*-bütil-kaliks[4]aren bileşiğinin (CX¹- CX⁴) X-ışını kırınım yöntemi ile moleküler yapısını aydınlatmak için uygun kristalleri çeşitli çözücülerde (MeOH, EtOH, DMF vb) farklı kristallendirme yöntemleri denenmesine rağmen elde edilememiştir. Bu bileşiklerin yapıları spektroskopik ve analitik metodlardan elde edilen sonuçlara göre önerilmiştir Yapılan literatür taramalarında sentezlenen mevcut bileşiklerin sıvı kristal özellik sergilemediği görülmektedir.

3.1. Sentez ve Karakterizasyon

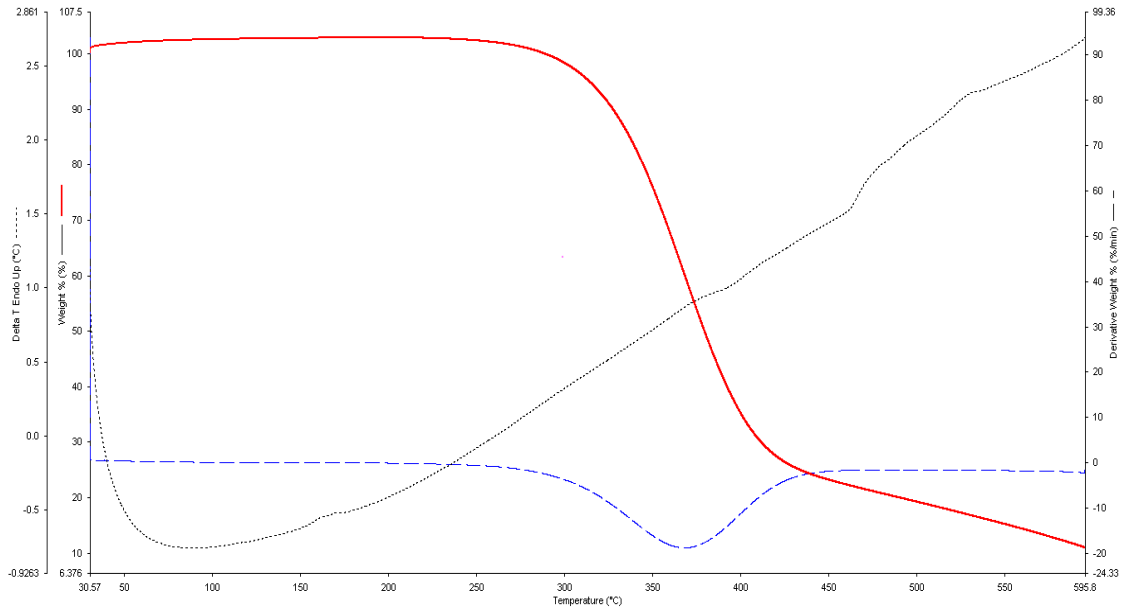
3.1.1. CX¹ Bileşiğinin Karakterizasyonu



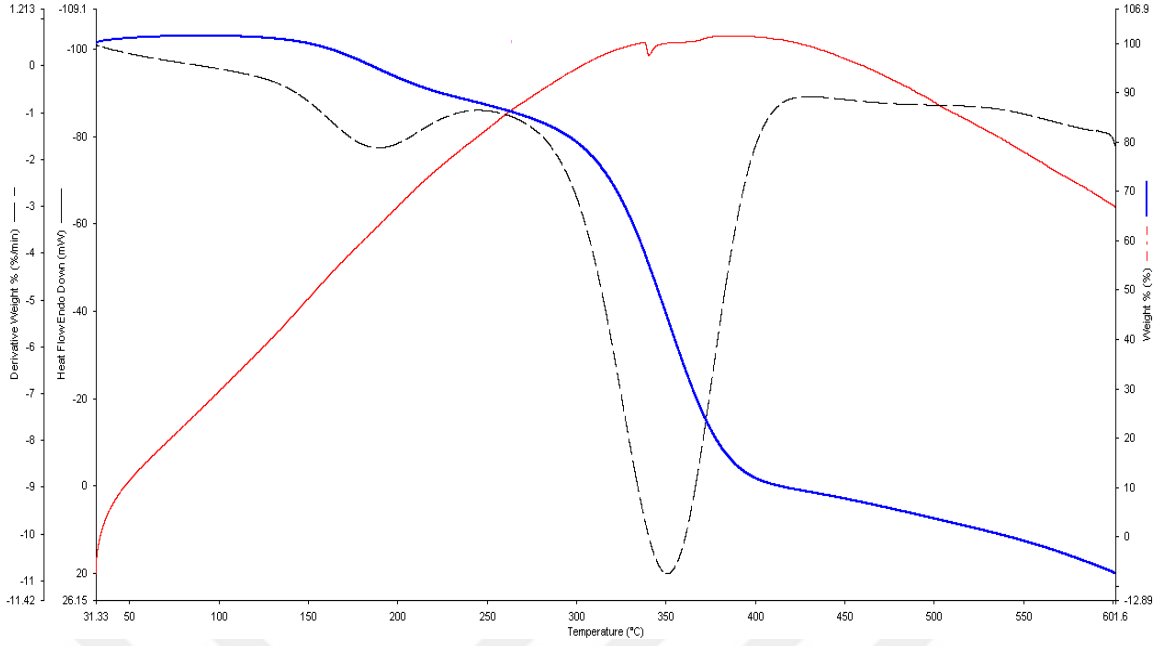
Şekil 3.1 Deney şeması

Termal analiz (TG/DTA/DTG), CX¹ bileşiğinin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybındaki değişimini incelemek için kullanıldı. TG’ da yapılan analiz inert azot gazı (N₂) atmosfer ortamında gerçekleştirildi. CX¹ ‘rin bozunma eğrisi tek basamakta kütledeki sıcaklığa bağlı olarak kaybı göstermektedir. TG spektrumunda CX¹ ‘ in yaklaşık olarak 30 ile 280 °C’ye kadar hiçbir kayıp gözlenmedi, bu da mezofaz oluşumunda su veya başka bir çözücünün tutulmadığını gösterir (Sharma ve ark., 2019). Katı maddenin yaklaşık olarak 280 °C’den 440 °C’ye kadar keskin bir şekilde aşağı doğru azalan pik, sıcaklığın artmasıyla, CX¹ bileşiğinde tüm organik yapı tek bir bozunma eğrisi ile aromatik halka, metilen köprüleri, alifatik grupların tek kademede termal ayrışma reaksiyonunu oluşturmaktadır (Zhu ve ark.,2015) ve CX¹ ‘in kütledeki azalmayı göstermektedir. Ayrıca 280 °C ile 500 °C arasında %81’ lik oranında kütle kaybı belirlendi, 600°C’ye kadar yavaşça azalan bir TG eğrisi elde edildi ve 280 °C’ye kadar olan aralıkta hiçbir kayıp görülmediğinden bu mezofaz oluşumunda hapsolmuş çözücü veya su olmadığı manasına gelir. Kısaca sentezlenen bileşik iyi termal stabilite gösterir (Memon ve ark., 2015). Şekil 3.3’teki *p-ter*-bütilkaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrisi incelendiğinde, organik yapımı iki

endotermik pik ile bozunduğu gözlemlenirken, 150 ile 250°C arasındaki pik molekül içerisindeki OH gruplarının degradasyonundan kaynaklanmaktadır sonrasında tek aşamada organik yapı bozunmaktadır (Zhu ve ark.,2015). Sentezlenen CX1 ile saf *p-ter*-bütilkaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrileri karşılaştırıldığında, saf *p-ter*-bütilkaliks[4]aren de ki OH degradasyonlarının olmadığı ve organik yapının tek aşamada bozunduğu gözlemlenmiştir. Dolayısı ile bu sonuçtan çıktığında, dört OH grubuna da alkil süstitüentlerin bağlandığı söylenebilir.

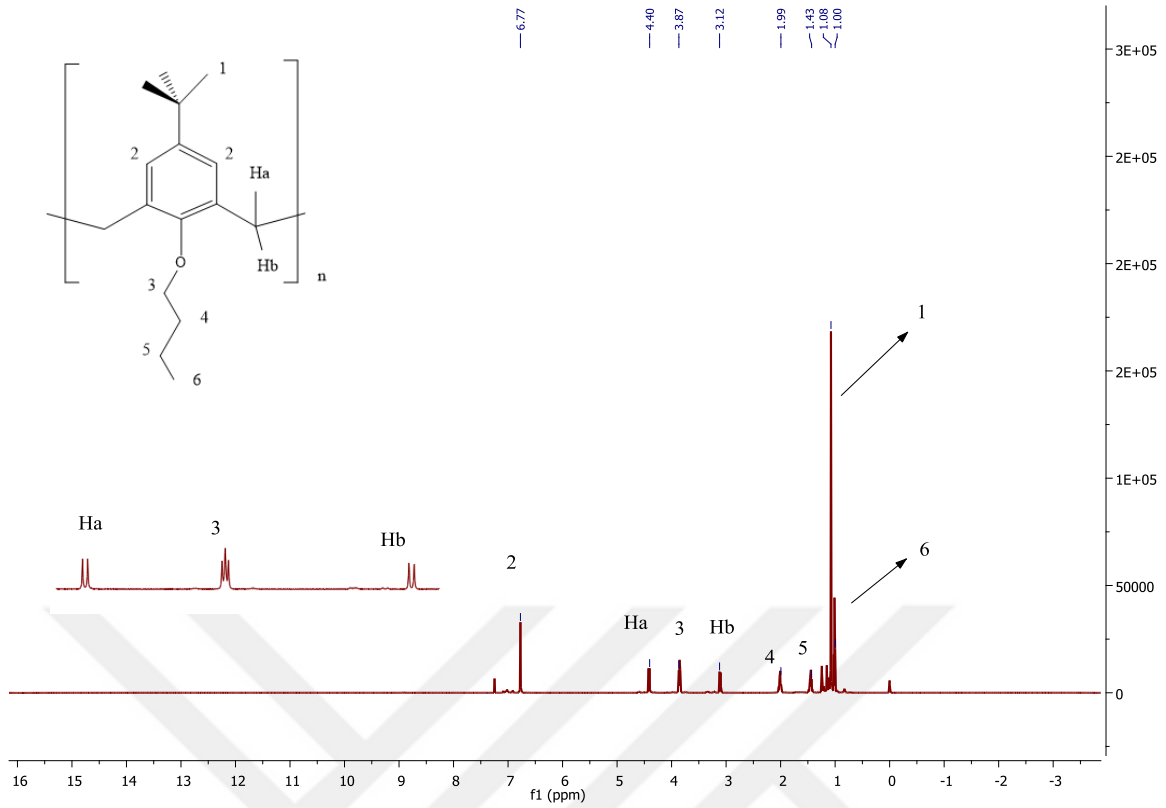


Şekil 3.2 CX¹ bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi



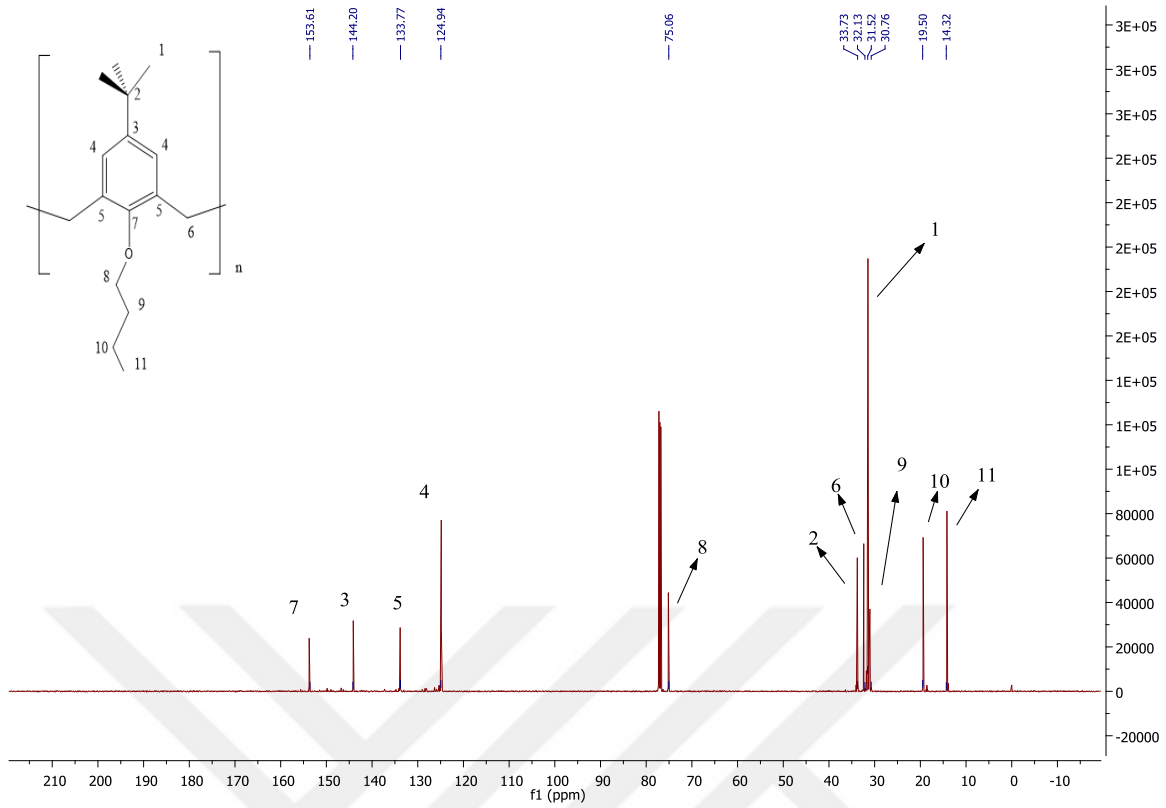
Şekil 3.3 *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ait TG/DTA/DTG eğrisi

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu (600 MHz, CDCl_3)’ te klorofromda kaydedilmiştir. CX^1 bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda benzen halkasına ait proton (Ar-H) δ 6.78 ppm de sinyal varmaktadır. Benzen halkalarını birbirine bağlayan metilen köprüsündeki protona ait pikler; (δ 4.42 ppm deki pik Ha protonunun aksiyeline aittir, δ 3.12 ppm deki pik ise Hb protonunun ekvatoryal yönelimde) olduğunu gösterilmektedir. CX^1 bileşiğindeki metilen köprüsündeki (Ar- CH_2 -Ar) protonuna ait pikler kesin olarak dubletin dubleti olmamıştır. Bu da yapının hareketli konformasyona sahip olduğunu göstermektedir. CX^1 türevinde hidroksil protonlar ^1H NMR spektrumunda görülmemektedir. Bu da *p-ter*-bütilkaliks[4]arene ait bütün hidroksil (-OH) grubunun bağlandığına işaret etmektedir. CX^1 ait hidrojen protonu 1.08 ppm de gözlenen singlet pik tert-bütil ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) varlığını doğrulamaktadır. Diğer pikler ise alifatik grupların protonlarına ait olduğu görülmüştür. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü proton pikleri ise konformasyona göre değişir (Ghidini ve ark., 1990).



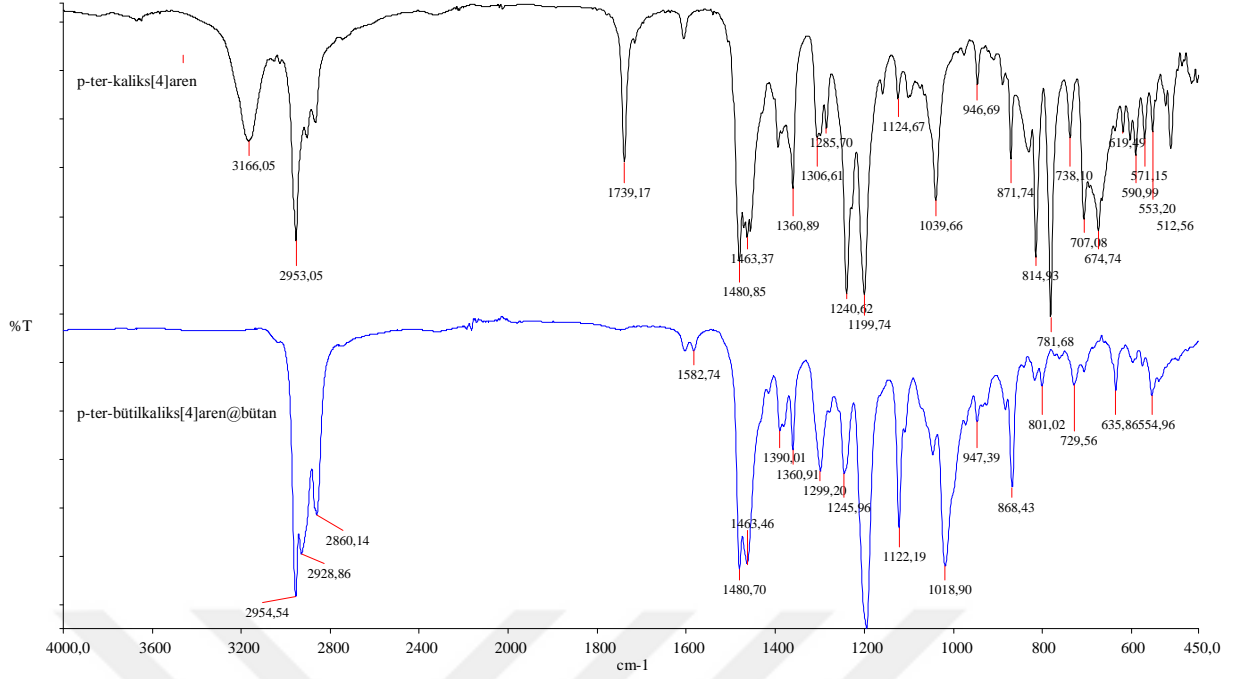
Şekil 3.4 CX¹ bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)’te klorofromda kaydedilmiştir, CX¹ ait karbon pikleri incelenmiştir. Benzen halkasına ait karbon (Ar-C) 153.60 ile 124.85 ppm arasında pik vermektedir. 75.06 ppm civarındaki pik, karbon (-O-CH₂-) pikine aittir. Ayrıca 32.13 ppm’deki pik, metilen köprüsündeki karbona aittir. 31.52 ppm’de gözlenen pik CX¹ bileşiğindeki tert-bütül (-C(CH₃)₃) grubunun varlığını doğrulamıştır. 14.32 ppm deki pik (-CH₂-CH₃) alifatik gruba aittir. Klorofroma ait çözücü piki ise 77 ppm civarında sinyal vermiştir. (151 MHz, CDCl₃)’te çözücü ortamında alınan ¹³C NMR spektrumlarında elde edilen sinyaller CX¹ bileşiğindeki yapıyla uyumlu olmakla birlikte mininum derecede organik safsızlık gözlenmemiştir.



Şekil 3.5 CX¹ bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

FT-IR (ATR, cm⁻¹): Bu tez kapsamında sentezlenen CX¹ bileşiğinin FT-IR spektrumları 450-4000 cm⁻¹ aralığı baz alınarak incelenmiştir, p-ter-bütikaliks[4]arene ait (-OH) gerilmesi 3150-3300 cm⁻¹ de görülmektedir, 2954-2860 cm⁻¹ de tersiyer bütıl grubuna ait (-CH) gerilmeleri ile 1480 cm⁻¹ de ise (C=C) aromatik halkaya ait gerilme görülmektedir. CX¹ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda görüldüğü üzere p-ter-bütikaliks[4]arene ait fenolik -OH gruplarına ait gerilme görülmemektedir bu da bütanın dört adet (-OH) gruplarının hepsine bağlandığını göstermektedir.

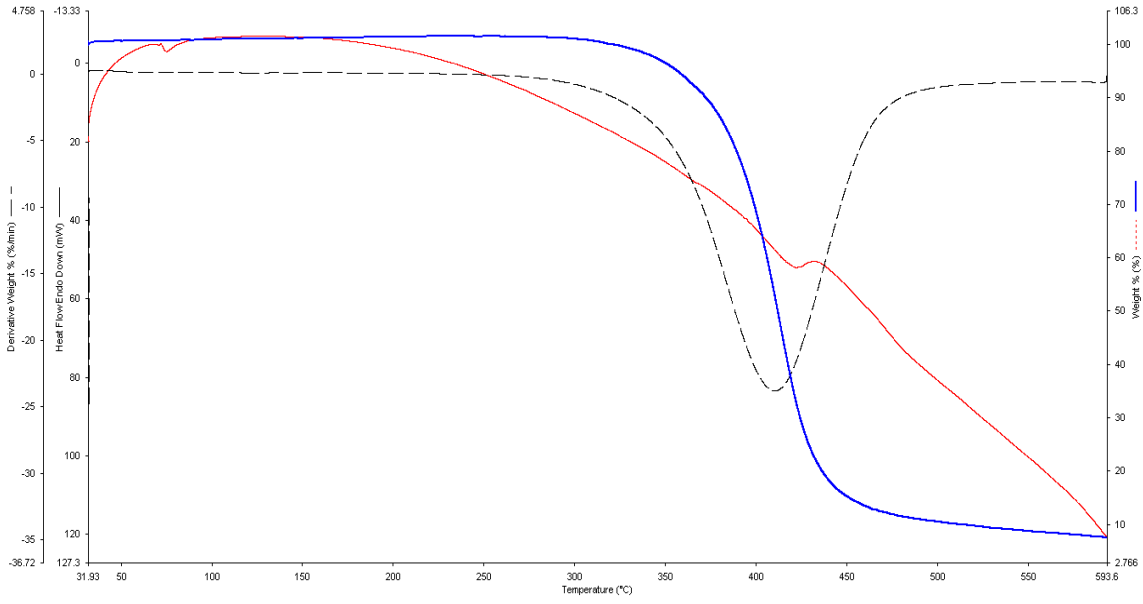


Şekil 3.6 CX¹ bileşiğine ait FT-IR spektrumu

CX¹ Bileşiği: Renk: beyaz, Verim: (0,447gr) 57%. Molekül formülü: C₆₀H₈₈O₄; M.A.: 873,36 g/mol Elementel Analiz: (%Teorik): %Bulunan: C: 82.52 (82.42); H: 10.16 (10.11). FT-IR (ATR, cm-1): 2954-2860 v (alifatik -CH); 1480 v (aromatik C=C); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 6.77 (s, 8H, Ar-H), 4.40 (d, J=12.4, 4H, Ar-CH₂-Ar), 3.87 (t, 8H, O-CH₂), 3.12(d, J=12.5, 4H, Ar-CH₂), 1.99 (dt, J=15.4, 7.7, 8H, CH₂), 1.50 – 1.43 (m, 8H, CH₂), 1.08 (s, 36H(-C(CH₃)₃)), 1.00 (t, J=7.4, 12H, CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 153.61 (Ar-C), 144.20 (Ar-C), 133.77 (Ar-C), 124.94 (Ar-C), 75.06 (O-C), 33.73(-C(-C(CH₃)₃)), 32.13 (Ar-CH₂-Ar), 31.52 ((-C(CH₃)₃), 30.76(CH₂), 19.50 (CH₂), 14.32 (CH₃). Her ne kadar asetonitril, sodyum hidroksit ile sodyum asetata hidrolizi olabileceği düşünülse de, bu reaksiyonlarda sodyum hidroksit sulu çözelti olarak değil de, katı olarak reaksiyon ortamına eklendiği için, istenilen ürünlerin oluşumuna bir zararı olmamıştır. Reaksiyon sonunda oluşabilecek muhtemel ürünlerde yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır.

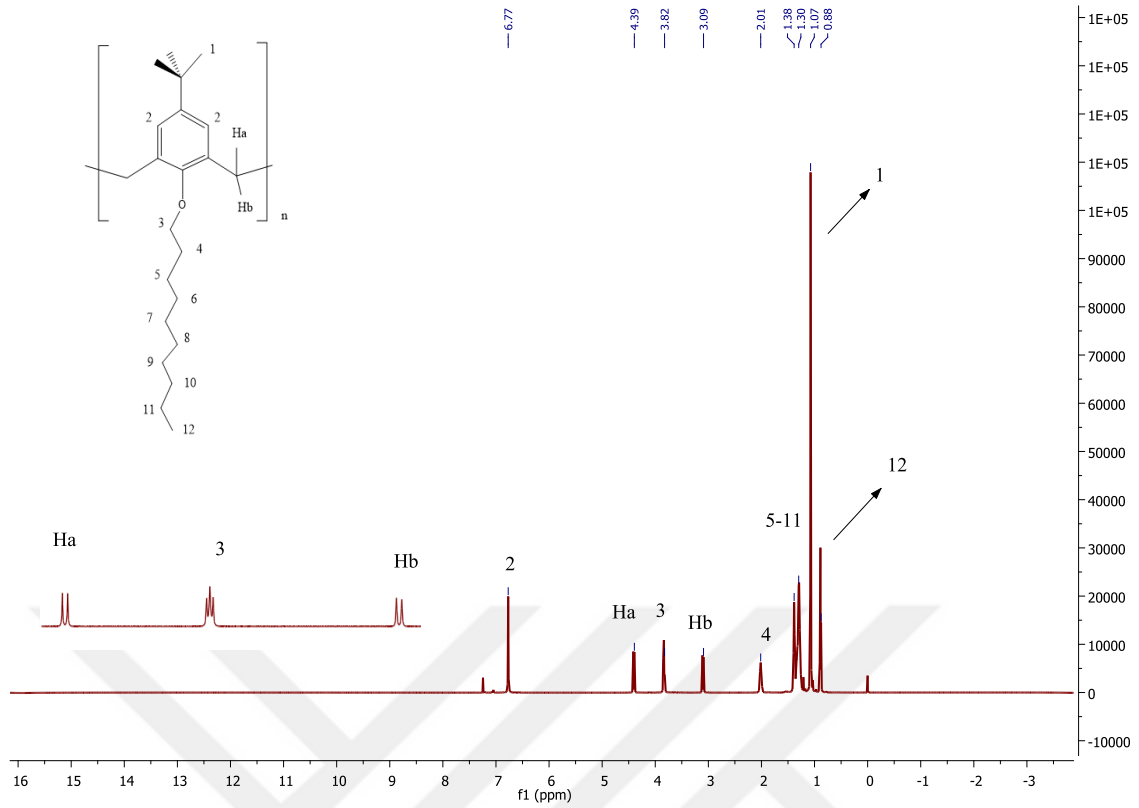
3.1.2. CX² bileşiminin karakterizasyonu

Termal analiz (TG/DTA/DTG), CX² bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybındaki değişimini incelemek için kullanıldı. TG' da yapılan analiz inert azot gazı (N₂) atmosfer ortamında gerçekleştirildi. CX² 'in bozunma eğrisi tek basamakta kütledeki sıcaklığa bağlı olarak kaybı göstermektedir. TG spektrumunda CX² 'nin yaklaşık olarak 30 ile 328 °, bu da mezofaz oluşumunda su veya başka bir çözücünün tutulmadığını gösterir (Sharma ve ark., 2019). Yaklaşık olarak 328 °C'den 500 °C'ye kadar keskin bir şekilde aşağı doğru azalan pik sıcaklığın artmasıyla, CX² bileşiminde tüm organik yapı tek bir bozunma eğrisi ile tert-bütillasyon ve halka açma ayrışmasının tek kademedeki termal ayrışma reaksiyonunu sonucunda olmaktadır CX² 'in kütlede azalmayı göstermektedir. Ayrıca yaklaşık olarak %89 oranında kütle olarak belirlendi, 600°C'ye kadar yavaşça azalan bir TG eğrisi elde edildi ve 328 °C'ye kadar olan aralıkta hiçbir kayıp görülmediğinden bu mezofaz oluşumunda hapsolmuş çözücü veya su olmadığı manasına gelir. Kısaca sentezlenen bileşik iyi termal stabilite gösterir. (Memon ve ark., 2015). Şekil 3.3'teki *p-ter*-bütikaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrisi incelendiğinde, organik yapıyı iki endotermik pik ile bozunduğu gözlenirken, 150 ile 250 arasındaki bozunma muhtemelen maddedeki safsızlıklardan veya H₂O kaynaklanmaktadır sonrasında tek aşamada organik yapı bozunmaktadır (Zhu ve ark.,2015). Sentezlenen CX² ile saf *p-ter*-bütikaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrileri karşılaştırıldığında, saf *p-ter*-bütikaliks[4]aren de ki OH degradasyonlarının olmadığı ve organik yapının tek aşamada bozunduğu gözlemlenmiştir. Dolayısı ile bu sonuçtan çıkıldığında, dört OH grubuna da alkil sübstitüentlerin bağlandığı söylenebilir.



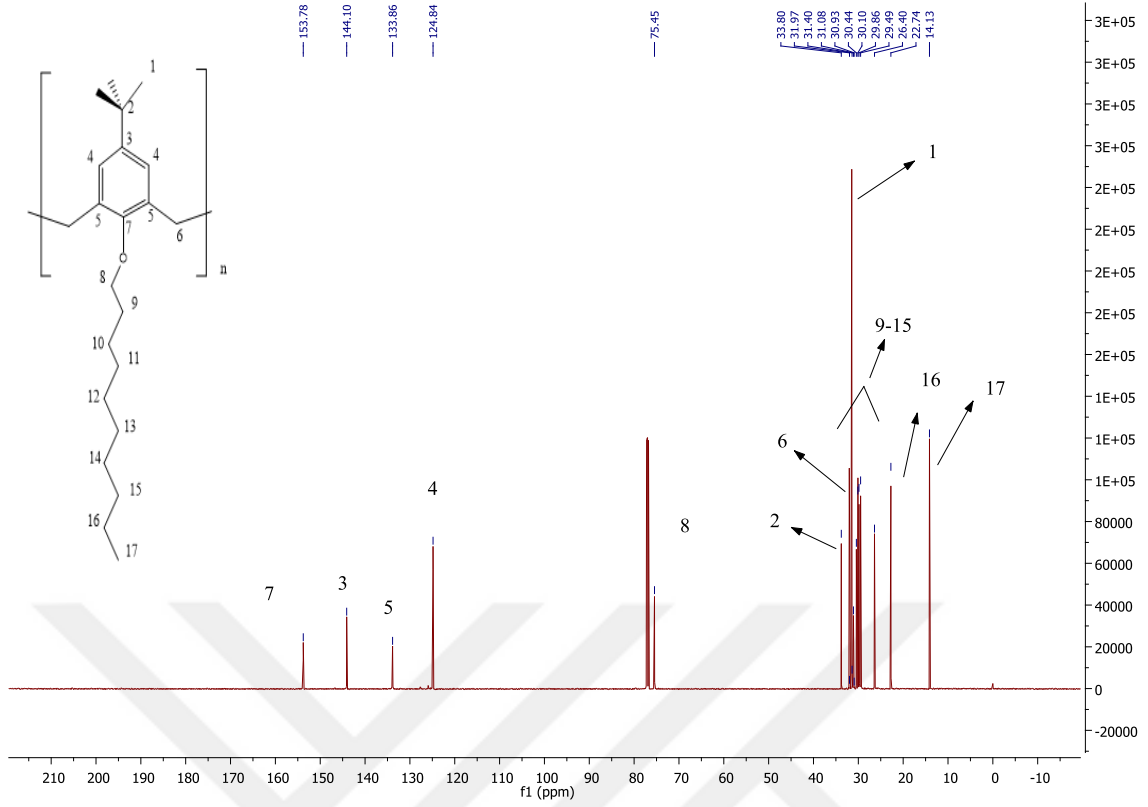
Şekil 3.7 CX² bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi

¹H-NMR spektrumu (600MHz,CDCI₃)’te klorofromda kaydedilmiştir. CX² bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda benzen halkasına ait proton (-C=CH-C-) δ6.77 ppmde sinyal varmaktadır. Benzen halkalarını birbirine bağlayan metilen köprüsündeki protona (Ar-CH₂-Ar) ait pikler; (δ 4.36 ppmdeki pik Ha protonunun aksiyeline aittir, δ3.09 ppmdeki pik ise Hb protonunun ekvatoryale yönelimde) olduğunu gösterilmektedir. CX² bileşiğindeki metilen köprüsündeki (-CH₂-) hidrojen protonuna ait pikler kesin olarak dubletin dubleti olmamıştır. Bu da yapının hareketli konformasyona sahip olduğunu göstermektedir. CX² türevinde hidroksil protonlar ¹H NMR spektrumunda görülmemektedir. Bu da p-tert-bütikaliks[4]arene ait bütün hidroksil (-OH) grubunun bağlandığına işaret etmektedir. CX² ait hidrojen protonu 1.07 ppm de gözlenen singlet pik tert-bütil (-C(CH₃)₃) varlığını doğrulamaktadır. Diğer pikler ise alifatik grupların protonlarına ait olduğu görülmüştür. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerinin pikleri ise konformasyona göre değişir (Ghidini ve ark., 1990).



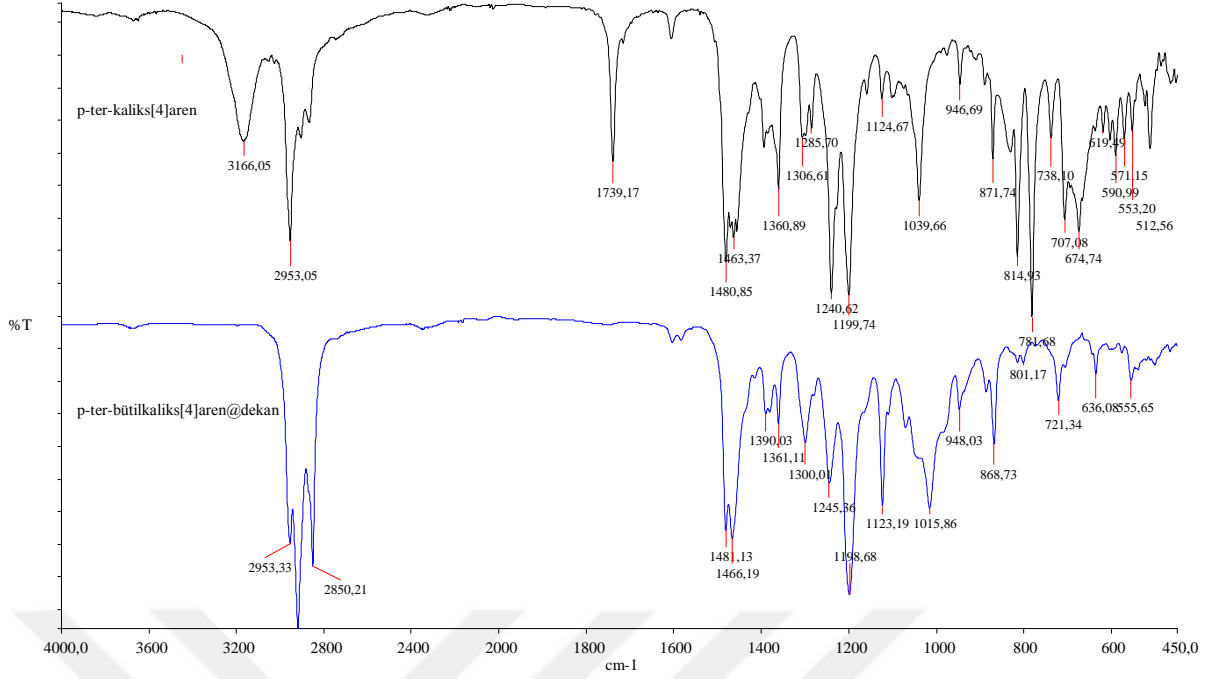
Şekil 3.8 CX² bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃)’te klorofromda kaydedilmiştir. p-ter-bütikaliks[4]aeren@dekana ait karbon pikleri incelenmiştir. Aromatik benzen halkasına ait karbon (-C=CH-C-) 153.60 ile 124.85 ppm arasında pik vermektedir. 75.45 ppm civarındaki pik, karbon (-O-CH₂-) pikine aittir. Ayrıca 32.39 ppm’deki pik, metilen köprüsündeki karbona aittir. 33.45 ve 31.47 ppm’de gözlenen pikler CX² bileşiğindeki tert-bütül (-C-(CH₃)₃) grubunun varlığını doğrulamıştır. 13.79 ppm de (-CH₂-CH₃) ait pik sinyal vermektedir. Klorofroma ait çözücü piki ise 77 ppm civarında sinyal vermiştir. (151 MHz, CDCl₃)’te çözücü ortamında alınan ¹³C-NMR spektrumlarında elde edilen sinyaller CX² bileşiğindeki yapıyla uyumlu olmakla birlikte kaydadeğer derecede organik safsızlık gözlenmemiştir.



Şekil 3.9 CX² bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

FT-IR (ATR, cm⁻¹): Bu tez kapsamında sentezlenen CX² bileşiğinin FT-IR spektrumları 450-4000 cm⁻¹ aralığı baz alınarak incelenmiştir, *p-ter*-bütilkaliks[4]arene ait fenolik (-OH) gruplarına ait gerilim 3150-3300 cm⁻¹ de görülmektedir. , 2953-2850 cm⁻¹ de tersiyer bütil grubuna ait (-CH) gerilmeleri ile 1481 cm⁻¹ de ise (C=C) aromatik halkaya ait gerilme görülmektedir. CX² bileşiğine ait FT-IR spektrumunda görüldüğü üzere *p-ter*-bütilkaliks[4]arene ait fenolik (-OH) gruplarına ait gerilme görülmemektedir bu da dekanın dört adet -OH gruplarının hepsine bağlandığını göstermektedir.

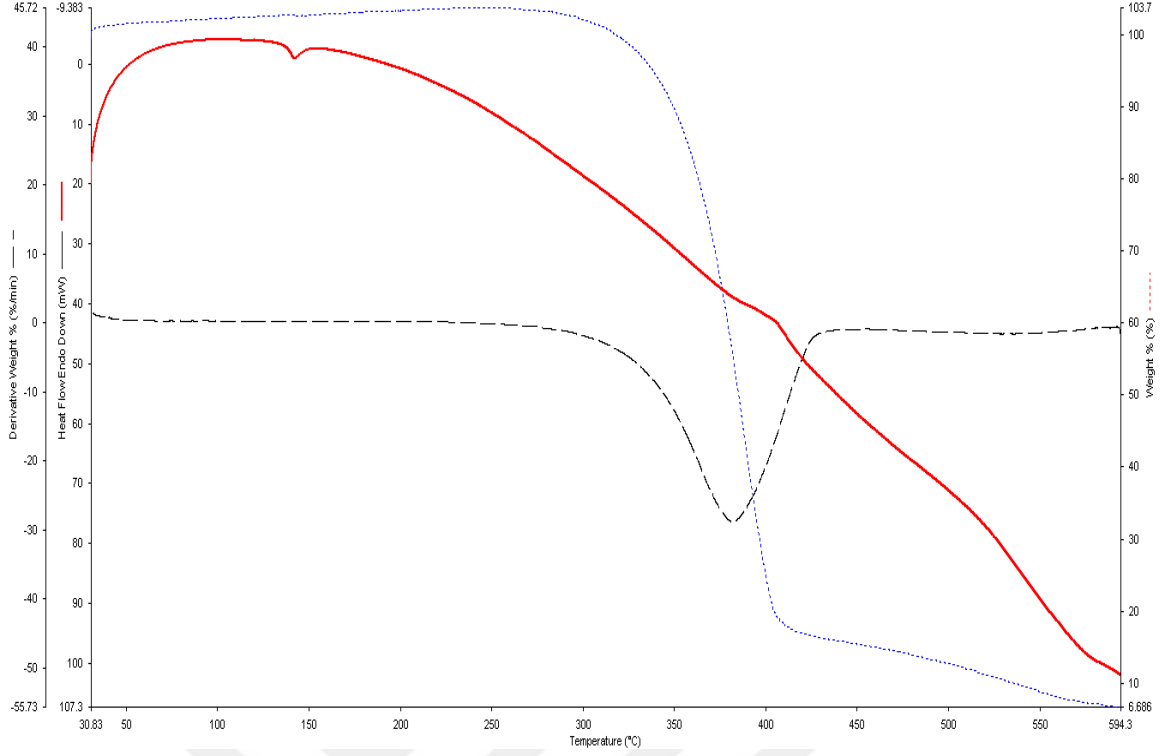


Şekil 3.10 CX² bileşiğine ait FT-IR spektrumu

CX² Bileşiği: Renk: beyaz, Verim: (0,587gr) 59%. Molekül formülü: C₆₄H₁₃₆O₄; M.A.: 121,01 g/mol Elementel Analiz: (%Teorik): %Bulunan: C: 83.38 (83.31); H: 11.33 (11.15). FT-IR (ATR, cm-1): 2953-2850 v (alifatik -CH); 1480 v (aromatik C=C); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 6.77 (s, 8H, Ar-H), 4.39 (d, J=12.4, 4H Ar-CH₂-Ar), 3.82 (t, J=7.7, 8H, O-CH₂), 3.09 (d, J=12.5, 4H, Ar-CH₂), 2.01 (s, 8H, CH₂), 1.40 – 1.27 (m, 56H, CH₂), 1.07 (s, 36H, (C(CH₃)₃)), 0.88 (t, J=6.9, 12H, CH₃); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 153.78 (Ar-C), 144.10 (Ar-C), 133.86 (Ar-C), 124.84 (Ar-C), 75.45 (O-C), 33.80 (Ar-C-C(-C(CH₃)₃)), 31.97 (Ar-CH₂-Ar), 31.40 (d, J = 58.3 Hz), 31.08 – 29.86 (CH₂), 29.49 ((-C(CH₃)₃), 26.40 (CH₂), 22.74 (CH₂), 14.13 (CH₃). Her ne kadar asetonitril, sodyum hidroksit ile sodyum asetata hidrolizi olabileceği düşünülse de, bu reaksiyonlarda sodyum hidroksit sulu çözelti olarak değil de, katı olarak reaksiyon ortamına eklendiği için, istenilen ürünlerin oluşumuna bir zararı olmamıştır. Reaksiyon sonunda oluşabilecek muhtemel ürünlerde yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır.

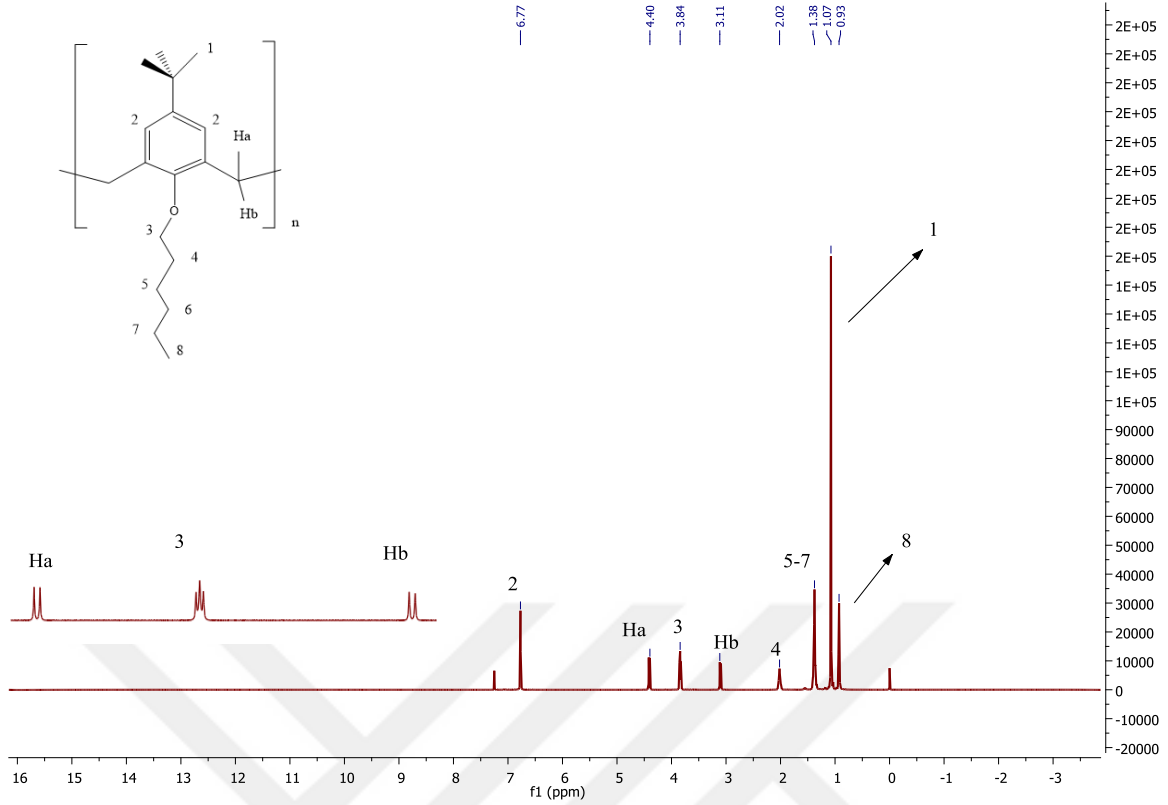
3.1.3. CX³ *p-ter*-bütikaliks[4]aren@hekzan bileşğinin karakterizasyonu

Termal analiz (TG/DTA/DTG), CX³ bileşğinin sıcaklığa bağı olarak kütle kaybındaki değışimini incelemek için kullanıldı. TG’ da yapılan analiz inert azot gazı (N₂) atmosfer ortamında gerçekleştirildi. CX³ ‘in bozunma eğrisi tek basamakta kütledeki sıcaklığa bağı olarak kaybı göstermektedir. TG spektrumunda CX³ ‘nin yaklaşık olarak 30 ile 297 °C’ye kadar , bu da mezofaz oluşumunda su veya başka bir çözücünün tutulmadığını gösterir (Sharma ve ark., 2019). Yaklaşık olarak 297°C ile 500 °C arasında keskin bir şekilde aşağı doğru azalan pik sıcaklığın artmasıyla, CX³ bileşğinde tüm organik yapı tek bir bozunma eğrisi ile tert-bütilyasyon ve halka açma ayrışmasının tek kademedede termal ayrışma reaksiyonunu oluşturmaktadır CX³ ‘nin kütlede azalmayı göstermektedir. Ayrıca madde kaybının % 89.62 oranında kütle olarak belirlendi, 600°C’ye kadar yavaşça azalan bir TG eğrisi elde edildi. Katı maddede 250 °C’ye kadar olan aralıkta hiçbir kayıp görülmediğinden bu mezofaz oluşumunda hapsolmuş çözücü veya su olmadığı manasına gelir. Kısaca sentezlenen bileşik iyi termal stabilite gösterir (Memon ve ark., 2015). Şekil 3.3’teki *p-ter*-bütikaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrisi incelendiğinde, organik yapıyı iki endotermik pik ile bozunduğı gözlemlenirken, 150 ile 250 arasındaki bozunma muhtemelen maddedeki safsızlıklardan veya H₂O kaynaklanmaktadır sonrasında tek aşamada organik yapı bozunmaktadır (Zhu ve ark.,2015). Sentezlenen CX³ ile saf *p-ter*-bütikaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrileri karşılaştırıldığında, saf *p-ter*-bütikaliks[4]aren de ki OH degradasyonlarının olmadığı ve organik yapının tek aşamada bozunduğı gözlemlenmiştir. Dolayısı ile bu sonuçtan çıktığında, dört OH grubuna da alkil sübtitüentlerin bağılandığı söylenebilir.



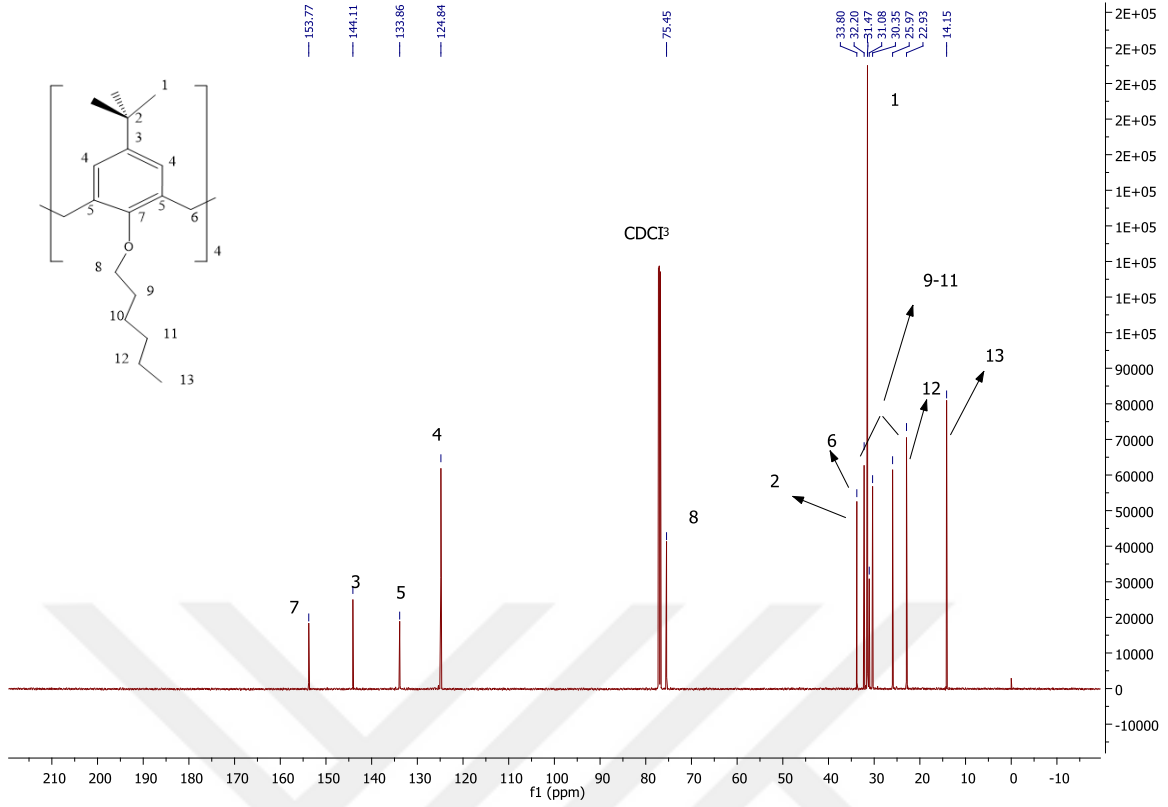
Şekil 3.11 CX³ bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi

¹H-NMR spektrum (600MHz,CDCl₃)’te klorofromda kaydedilmiştir. CX³ bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda benzen halkasına ait proton (-C=CH-C-) δ6.77 ppmde sinyal varmaktadır. Benzen halkalarını birbirine bağlayan metilen köprüsündeki hidrojenlerin pikleri konformasyona göre değişiklik gösterirken bu tez kapsamındaki hidrojene ait pikler; (δ 4.44 ppmdeki pik Ha protonunun aksiyeline aittir, δ 3.04 ppmdeki pik ise Hb protonunun ekvatoryale yönelimde) olduğunu gösterilmektedir. CX³ bileşiğindeki metilen köprüsündeki (-CH₂-) hidrojen protonuna ait pikler kesin olarak dubletin dubleti olmamıştır. Bu da yapının hareketli konformasyona sahip olduğunu göstermektedir. CX³ türevinde hidroksil protonlar ¹H-NMR spektrumunda görülmemektedir. Bu da *p-ter*-bütilkaliks[4]arene ait bütün hidroksil (-OH) grubunun bağlandığına işaret etmektedir. CX³ ait hidrojen protonu 0.99 ppm de gözlenen singlet pik tert-bütil (-C-(CH₃)₃) varlığını doğrulamaktadır. Diğer pikler ise alifatik grupların protonlarına ait olduğu görülmüştür. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerinin pikleri ise konformasyona göre değişir (Ghidini ve ark., 1990).



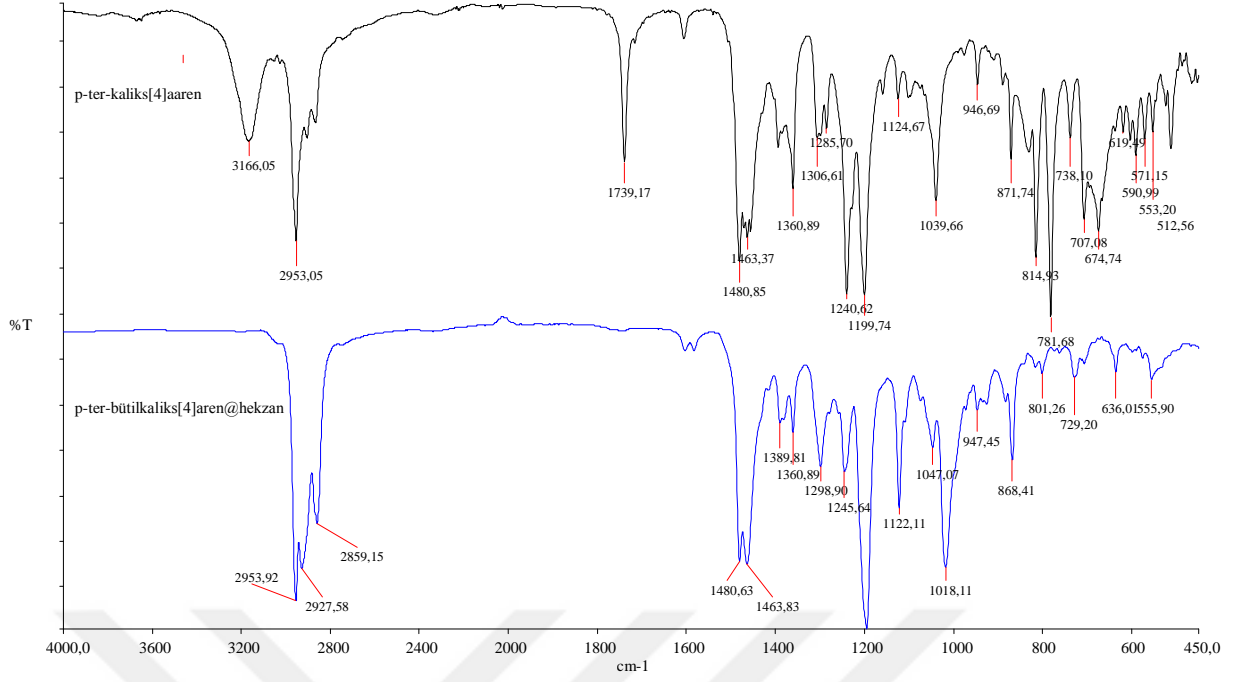
Şekil 3.12 CX³ bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumu (151 MHz, CDCl₃)'te klorofromda kaydedilmiştir. CX³ ait karbon pikleri incelendi. Benzen halkasına ait karbon (-C=CH-C-) 153.77 ile 124.84 ppm arasında pik vermektedir. 75.45 ppm civarındaki pik, karbon (-O-CH₂-) pikine aittir. Ayrıca 32.20 ppm'deki pik, metilen köprüsündeki karbona (Ar-C-Ar) aittir. 33.80 ve 31.27 ppm'de gözlenen pikler CX³ bileşiğindeki tert-bütül (-C-(CH₃)₃) grubunun varlığını doğrulamıştır. 14.15 ppm de (-CH₂-CH₃) ait pik sinyal vermektedir. Klorofroma ait çözücü piki ise 77 ppm civarında sinyal vermiştir. (151 MHz, CDCl₃)'te çözücü ortamında alınan ¹³C-NMR spektrumlarında elde edilen sinyaller CX³ bileşiğindeki yapıyla uyumlu olmakla birlikte kaydadeğer derecede organik safsızlık gözlenmemiştir.



Şekil 3.13 CX^3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu

FT-IR (ATR, cm^{-1}): Bu tez kapsamında sentezlenen CX^3 bileşiğinin FT-IR spektrumları $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığı baz alınarak incelenmiştir, *p*-ter-bütikaliks[4]arene ait fenolik $-\text{OH}$ gruplarına ait titreşim pikleri $3150\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. $2953\text{-}2859\text{ cm}^{-1}$ de tersiyer bütül grubuna ait ($-\text{CH}$) gerilmeleri ile 1480 cm^{-1} de ise ($\text{C}=\text{C}$) aromatik halkaya ait gerilme görülmektedir. CX^3 bileşiğine ait FT-IR spektrumunda görüldüğü üzere *p*-ter-bütikaliks[4]arene ait fenolik ($-\text{OH}$) gruplarına ait gerilme görülmemektedir bu da heksanın dört adet ($-\text{OH}$) gruplarının hepsine bağlandığını göstermektedir.

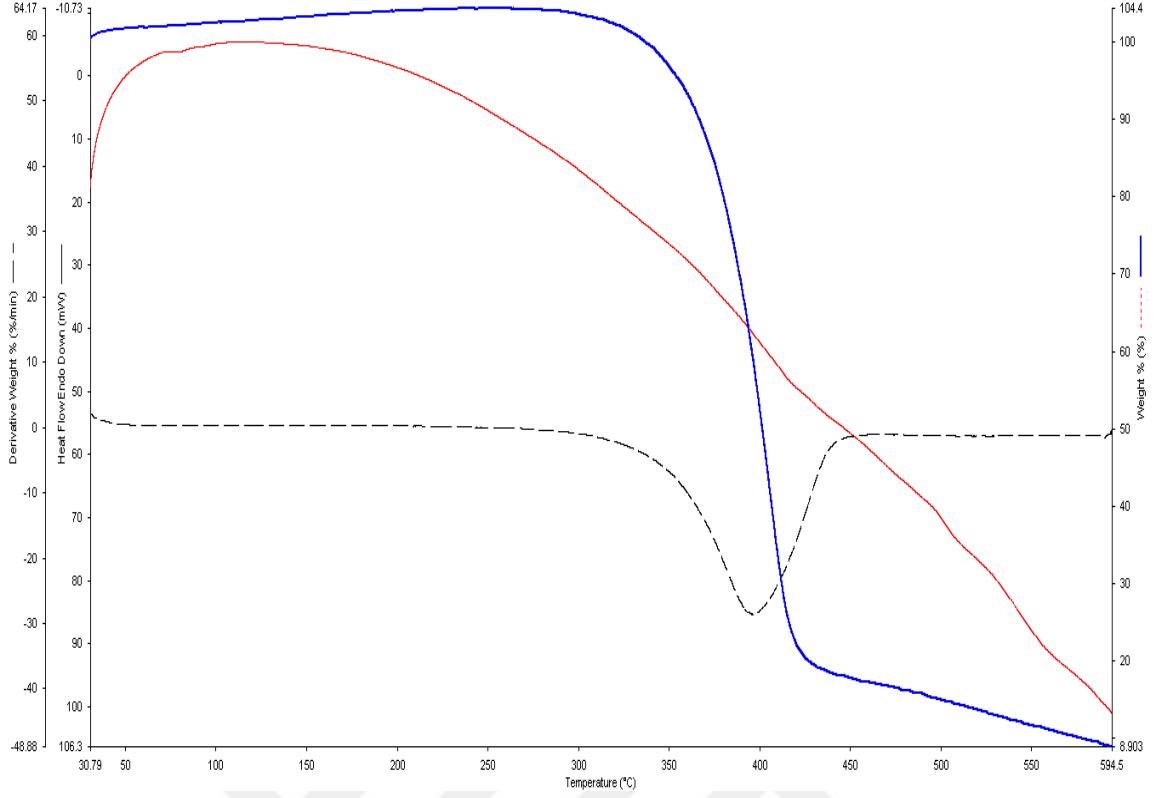


Şekil 3.14 CX³ bileşiğine ait FT-IR spektrumu

CX³ Bileşiği: Renk: beyaz, Verim: (0,457gr) 55%. Molekül formülü: C₆₈H₁₀₄O₄; M.A.: 985,58 g/mol Elementel Analiz: (%Teorik): %Bulunan: C: 82.70 (82.64); H: 10.41 (10.35). FT-IR (ATR, cm-1): 2953-2859 v (alifatik -CH); 1480 v (aromatik C=C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 6.77 (s, 8H, Ar-H), 4.40 (d, J=12.4, 4H), 3.84 (t, 8H, O-CH₂), 3.09 (d, J=12.5, 4H, Ar-CH₂-Ar), 2.21-1.83 (dd, J=14.5, 7.6, 8H, CH₂), 1.55 – 1.19 (m, 24H, CH₂), 0.99 (s, 36H, (-C(CH₃)₃)), 0.92 (t, J=6.9, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 153.77 (Ar-C), 144.11 (Ar-C), 133.86 (Ar-C), 124.84 (Ar-C), 75.45 (O-C), 33.80 (Ar-C-C(-C(CH₃)₃)), 32.20 (Ar-C-Ar), 31.27 (d, J=58.3), 31.08 ((-C(CH₃)₃s), 30.35 (CH₂), 25.97 (CH₂), 22.93 (CH₂), 14.15 (CH₃). Her ne kadar asetonitril, sodyum hidroksit ile sodyum asetata hidrolizi olabileceği düşünülse de, bu reaksiyonlarda sodyum hidroksit sulu çözelti olarak değil de, katı olarak reaksiyon ortamına eklendiği için, istenilen ürünlerin oluşumuna bir zararı olmamıştır. Reaksiyon sonunda oluşabilecek muhtemel ürünlerde yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır.

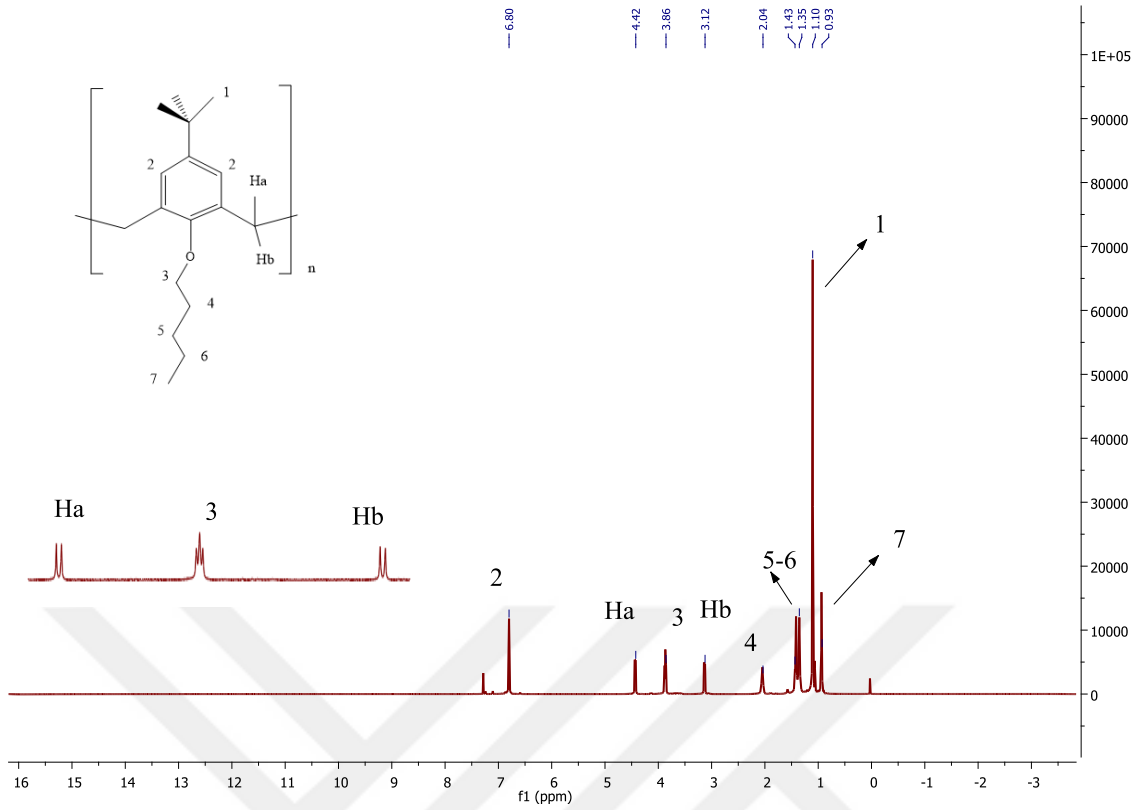
3.1.4. CX⁴ bileşiminin karakterizasyonu

Termal analiz (TG/DTA/DTG), CX⁴ bileşiminin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybındaki değişimini incelemek için kullanıldı. TG’ da yapılan analiz inert azot gazı (N₂) atmosfer ortamında gerçekleştirildi. CX⁴ ‘in bozunma eğrisi tek basamakta kütledeki sıcaklığa bağlı olarak kaybı göstermektedir. TG spektrumunda CX⁴ ‘in yaklaşık olarak 30 ile 313°C’ye , bu da mezofaz oluşumunda su veya başka bir çözücünün tutulmadığını gösterir (Sharma ve ark., 2019). Katı maddenin yaklaşık olarak 313°C’den 500°C’ye kadar keskin bir şekilde aşağı doğru azalan pik sıcaklığın artmasıyla, CX⁴ bileşiminde tüm organik yapı tek bir bozunma eğrisi ile tert-bütillasyon ve halka açma ayrışmasının tek kademede termal ayrışma reaksiyonunu sonucunda oluşmaktadır CX⁴ bileşiminin %87 kütle kaybı olarak belirlendi, 600°C’ye kadar yavaşça azalan bir TG eğrisi elde edildi ve 313°C’ye kadar olan aralıkta hiçbir kayıp görülmediğinden bu mezofaz oluşumunda hapsolmuş çözücü veya su olmadığı manasına gelir. Kısaca sentezlenen bileşik iyi termal stabilite gösterir (Memon ve ark., 2015). *p-ter*-bütikaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrisi incelendiğinde, organik yapını iki endotermik pik ile bozduğu gözlemlenirken, 150 ile 250 arasındaki bozunma muhtemelen maddedeki safsızlıklardan veya H₂O kaynaklanmaktadır sonrasında tek aşamada organik yapı bozunmaktadır (Zhu ve ark.,2015). Sentezlenen CX⁴ ile saf *p-ter*-bütikaliks[4]aren TG/DTA/DTG eğrileri karşılaştırıldığında, saf *p-ter*-bütikaliks[4]aren de ki OH degradasyonlarının olmadığı ve organik yapının tek aşamada bozduğu gözlemlenmiştir. Dolayısı ile bu sonuçtan çıktığında, dört OH grubuna da alkil sübstitüentlerin bağlandığı söylenebilir.



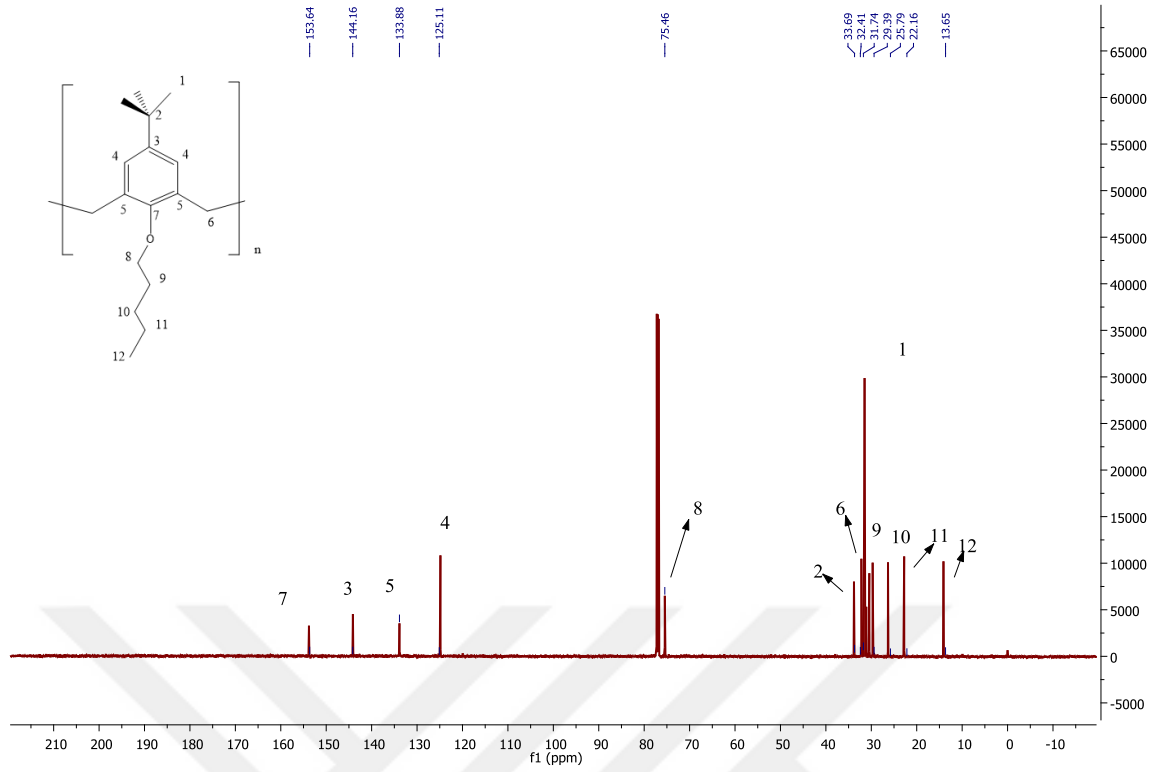
Şekil 3.15 CX⁴ bileşiğine ait TG/DTA/DTG eğrisi

¹H NMR spektrumu (600MHz,CDCl₃)’te klorofromda kaydedilmiştir. CX⁴ bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda benzen halkasına ait proton (-C=CH-C-) δ6.80 ppmde sinyal varmaktadır. Fenolik benzen halkalarını birbirine bağlayan metilen köprüsündeki hidrojenlerin pikleri konformasyona göre değişiklik gösterirken bu tez kapsamındaki proton (Ar-CH₂-Ar) ait pikler; (δ 4.42 ppmdeki pik Ha protonunun aksiyeline aittir, δ3.12 ppmdeki pik ise Hb protonunun ekvatoryale yönelimde) olduğunu gösterilmektedir. CX⁴ bileşiğindeki metilen köprüsündeki (-CH₂-) hidrojen protonuna ait pikler kesin olarak dubletin dubleti olmamıştır. Bu da yapının hareketli konformasyona sahip olduğunu göstermektedir. CX⁴ türevinde hidroksil protonlar ¹H-NMR spektrumunda görülmemektedir. Bu da p-ter-bütikaliks[4]arene ait bütün hidroksil (-OH) grubunun bağlandığına işaret etmektedir. CX⁴ ait hidrojen protonu 1.10 ppm de gözlenen singlet pik tert-bütül (-C(CH₃)₃) varlığını doğrulamaktadır. Diğer pikler ise alifatik grupların protonlarına ait olduğu görülmüştür. Aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerinin pikleri ise konformasyona göre değişir (Ghidini ve ark., 1990).



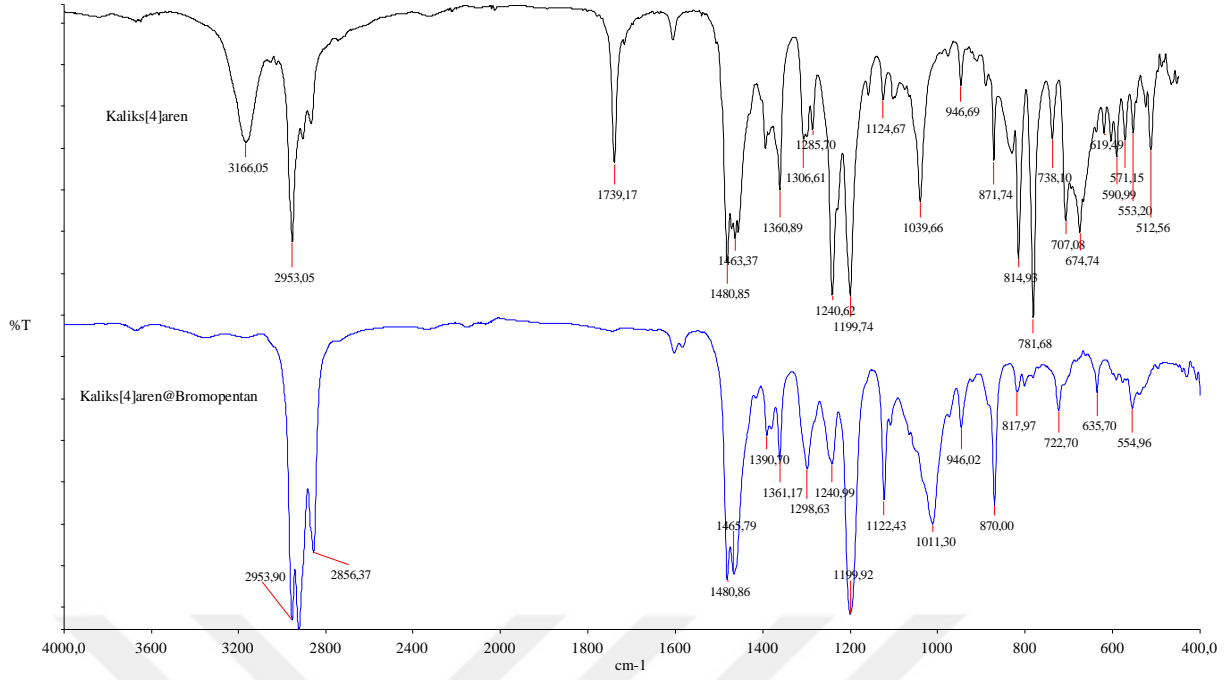
Şekil 3.16 CX⁴ bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃)’te klorofromda kaydedilmiştir. CX⁴ bileşiğine ait karbon pikleri incelenmiştir. Benzen halkasına ait karbon (-C=CH-C-) 153.64 ile 125.11 ppm arasında pik vermektedir. 75.46 ppm civarındaki pik, karbon (-O-CH₂-) pikine aittir. Ayrıca 32.41 ppm’deki pik, metilen köprüsündeki (Ar-C-Ar) karbona aittir. 31.74 ppm’de gözlenen pik CX⁴ bileşiğindeki tert-bütül (-C-(CH₃)₃) grubunun varlığını doğrulamıştır. 13.96 ppm de (-CH₂-CH₃) ait pik sinyal vermektedir. Klorofroma ait çözücü piki ise 77 ppm civarında sinyal vermiştir. (151 MHz, CDCl₃)’te çözücü ortamında alınan ¹³C-NMR spektrumlarında elde edilen sinyaller CX⁴ bileşiğindeki yapıyla uyumlu olmakla birlikte kaydadeğer derecede organik safsızlık gözlenmemiştir.



Şekil 3.17 CX⁴ bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

FT-IR (ATR, cm⁻¹): Bu tez kapsamında sentezlenen CX⁴ bileşiğinin FT-IR spektrumları 450-4000 cm⁻¹ aralığı baz alınarak incelenmiştir. Benzene –OH gruplarına ait titreşim gerilme 3150-3300 cm⁻¹ de görülmektedir. 2953-2856 cm⁻¹ tersiyer bütıl grubuna ait (-CH) gerilmeleri ile 1480 cm⁻¹ de ise (C=C) aromatik halkaya ait gerilme görülmektedir. CX⁴ bileşiğine ait FT-IR spektrumunda görüldüğü üzere *p-ter*-bütılkaliks[4]arene ait fenolik (-OH) gruplarına ait gerilme görülmemektedir bu durum pentan dört adet (-OH) gruplarının hepsine bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.18 CX⁴ bileşiğine ait FT-IR spektrumu

CX⁴ Bileşiği: Renk: beyaz, Verim: (0,447gr) 57%. Molekül formülü: C₉₆H₉₆O₄; M.A.: 929, 47 g/mol Elementel Analiz: (%Teorik): %Bulunan: C: 82.87 (82.81); H: 10.64 (10.55). FT-IR (ATR, cm-1): 2953-2856 v (alifatik -CH); 1480 v (aromatik C=C); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.80 (s, 8H, Ar-H), 4.42 (d, *J* = 12.4 Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 3.86 (t, 8H, O-CH₂), 3.12 (d, *J* = 12.5 Hz, 4H, Ar-CH₂), 2.04 (t, 8H, CH₂), 1.43 (d, 18H, CH₂), 1.10 (s, 36H, (-C(CH₃)₃)), 0.93 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 153.64 (Ar-C), 144.16 (Ar-C), 133.88 (Ar-C), 125.11 (Ar-C-Ar), 75.46 (O-C), 33.69 ((Ar-C-C(-C(CH₃)₃)), 32.41 (Ar-CH₂), 31.74 ((-C(CH₃)₃), 29.39 (CH₂), 25.79 (CH₂), 22.16 (CH₂), 13.65 (CH₃). Her ne kadar asetonitril, sodyum hidroksit ile sodyum asetata hidrolizi olabileceği düşünülse de, bu reaksiyonlarda sodyum hidroksit sulu çözelti olarak değil de, katı olarak reaksiyon ortamına eklendiği için, istenilen ürünlerin oluşumuna bir zararı olmamıştır. Reaksiyon sonunda oluşabilecek muhtemel ürünlerde yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında 4 adet yeni *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ile farklı uzunluktaki alkil halojenürler ile (CX¹- CX⁴) türevleri sentezlenmiştir ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bu ligandların yapıları FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR, TGA, tlc, Elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen beyaz renkli dört calix[4]aren bileşiğinin (CX¹- CX⁴) X-ışını kırınım yöntemi ile moleküler yapısını aydınlatmak için uygun kristalleri çeşitli çözücülerde (MeOH, EtOH, DMF vb) farklı kristallendirme yöntemleri denenmesine rağmen elde edilememiştir. Yapılan literatür taramalarında sentezlenen mevcut bileşiklerin sıvı kristal özellik sergilemediği görülmektedir. (CX¹- CX⁴) bileşiklerinin FT-IR incelendiğinde *p-ter*-bütilkaliks[4]arene ait 3150-3300 cm⁻¹ fenolik (-OH) gruplarına ait titreşim piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durumdan dört tane (-OH) grubunda bağlanmanın olduğu öngörülmektedir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR incelendiğinde beklenen sonuçlar ile kısmen uyumluluk olduğu görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin iyileştirilmesi için literatür taraması yapılarak farklı fonksiyonel gruplar denenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Haleem, F. M., Gamal, E., Rizk, M. S., El Nashar, R. M., Anis, B., Elnabawy, H. M., ... & Barhoum, A. (2020). t-Butyl calixarene/Fe₂O₃@ MWCNTs composite-based potentiometric sensor for determination of ivabradine hydrochloride in pharmaceutical formulations. *Materials Science and Engineering: C*, 116, 111110.
- Baekeland, L. H. (1909). *U.S. Patent No. 942,699*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Beer, P. D., Gale, P. A., & Smith, D. K. (1999). *Supramolecular chemistry*. Oxford University Press.
- Bisoyi, H. K., & Kumar, S. (2010). Discotic nematic liquid crystals: science and technology. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 264-285.
- Böhmer, V. (1995). Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(7), 713-745.
- Chen, X. M., Chen, Y., Yu, Q., Gu, B. H., & Liu, Y. (2018). Supramolecular Assemblies with Near- Infrared Emission Mediated in Two Stages by Cucurbituril and Amphiphilic Calixarene for Lysosome- Targeted Cell Imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(38), 12519-12523.
- Collings, P. J., & Goodby, J. W. (2019). *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*. Crc Press.
- Cometti, G., Dalcanale, E., Du Vosel, A., & Levelut, A. M. (1990). New bowl-shaped columnar liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (2), 163-165.
- Deligöz, H., Tavasli, M., & Yilmaz, M. (1994). Selective extraction of Fe³⁺ by a polymeric calix [4] arene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32(15), 2961-2964.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. W., & Vill, V. (1998). Handbook of Liquid Crystals, Structural Studies of Liquid Crystals by X-Ray Diffraction.
- Deng, D., Yang, X., An, J., Zhang, K., Lin, S., & Dong, X. (2020). Sulfonated calix [4] arene functionalized SiO₂@ TiO₂ for recognition of lysine methylation. *Talanta*, 224, 121819.
- Erdemir, S., & Malkondu, S. (2020). 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*, 306, 127574.
- Eskalen, H. (2020). Influence of carbon quantum dots on electro-optical performance of nematic liquid crystal. *Applied Physics A*, 126(9), 1-10.
- Eskalen, H., & Özğan, Ş. (2014). Altın Nanoparçacıklarla Katkılandırılan Nematik Sıvı Kristallerin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(2), 407-414.
- Eskalen, H., Nanoparçacık Katkılı Nematik Sıvı Kristallerin Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Master's thesis, Graduate Schol of Natural and Aplied Science, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (2013). (tez)

- Eskalen, H., Özgan, Ş., & Kerli, S. (2019). Synthesis, characterization of V₂O₅ nanoparticle and dispersion of them into nematic liquid crystal. *Applied Physics A*, 125(12), 1-9.
- Eskalen, H., Uruş, S., & Özgan, Ş. (2021). Microwave-Assisted Synthesis of Mushrooms Like MWCNT/SiO₂@ ZnO Nanocomposite: Influence on Nematic Liquid Crystal E7 and Highly Effective Photocatalytic Activity in Degradation of Methyl Blue. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(2), 763-775.
- Geelhaar, T., Griesar, K., & Reckmann, B. (2013). 125 years of liquid crystals—a scientific revolution in the home. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8798-8809.
- Ghidini, E., Ugozzoli, F., Ungaro, R., Harkema, S., Abu El-Fadl, A., & Reinhoudt, D. N. (1990). Complexation of alkali metal cations by conformationally rigid, stereoisomeric calix [4] arene crown ethers: a quantitative evaluation of preorganization. *Journal of the American Chemical Society*, 112(19), 6979-6985.
- Gong, L., Gong, S., Dong, H., Zhang, C., & Chen, Y. (2007). Liquid crystalline behavior and fluorescent property of calix [4] arene containing azobenzene photochromic group. *Frontiers of Chemistry in China*, 2(3), 292-295.
- Gu, T., Accorsi, G., Armaroli, N., Guillon, D., & Nierengarten, J. F. (2001). Calix [4] oligophenylenevinylene: a new rigid core for the design of π -conjugated liquid crystalline derivatives. *Tetrahedron Letters*, 42(12), 2309-2312.
- Guo, H., Yang, F., Liu, W., & Lai, J. (2015). Novel supramolecular liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties of calix [4] arene-cholesterol derivatives. *Tetrahedron Letters*, 56(6), 866-870.
- Gupta, R. K., Manjuladevi, V., Karthik, C., & Choudhary, K. (2016). Thin films of discotic liquid crystals and their applications. *Liquid Crystals*, 43(13-15), 2079-2091.
- Gutsche, C. 1987, *Macrocyclic Chemistry*, 3, 93.
- Gutsche, C. D. (1983). Calixarenes. *Accounts of Chemical Research*, 16(5), 161-170.
- Gutsche, C. D. (1989). Calixarenes, ed. JF Stoddart. *Monographs in Supramolecular Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge and London*, 1.
- 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., & Iqbal, M. (2003). p- tert- Butylcalix [4] arene. *Organic Syntheses*, 68, 234-234.
- Gutsche, C. D., & Muthukrishnan, R. (1978). Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols. *The Journal of Organic Chemistry*, 43(25), 4905-4906.
- Gutsche, C. D., & Nam, K. C. (1988). Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes. *Journal of the American Chemical Society*, 110(18), 6153-6162.

- Gutsche, C. D., & Stoddart, J. F. (1989). Monographs in supramolecular chemistry. *Calixarenes, 1*.
- Gutsche, C. D., 1989, "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H., & Muthukrishnan, R. (1981). Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol. *Journal of the American Chemical Society*, 103(13), 3782-3792.
- Gutsche, C.D., 2008, Calixarenes - An Introduction, 2nd ed. Monographs in Supramolecular Chemistry, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Ha, S. T., Ng, M. Y., Subramaniam, R. T., Ito, M. M., Saito, A., Watanabe, M., ... & Bonde, N. L. (2010). Mesogenic azomethine esters with different end groups: Synthesis and thermotropic properties. *International Journal of Physical Sciences*, 5(8), 1256-1262.
- Han, J., Xi, Z., Wang, F., Bu, L., & Wang, Y. (2018). Synthesis, liquid crystalline and photoluminescent properties of 1, 3, 4-oxadiazole derivatives: From calamitic monomers, H-Shaped dimers to calix [4] arene-based tetramers. *Dyes and Pigments*, 154, 234-241.
- Ikeda, A., Udzu, H., Yoshimura, M., & Shinkai, S. (2000). Inclusion of [60] Fullerene in a self-assembled homooxacalix [3] arene-based dimeric capsule constructed by a PdII-pyridine interaction. The Li⁺-binding to the lower rims can improve the inclusion ability. *Tetrahedron*, 56(13), 1825-1832.
- Kawamoto, H. (2002). The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4), 460-500.
- Khoo, I. C. (2007). *Liquid crystals* (Vol. 64). John Wiley & Sons.
- Knoll, P. M., & Kelker, H. (1988). *Otto Lehmann, Erforscher der flussigen Kristalle: eine Biographie mit Briefen an Otto Lehmann*. Verf..
- Koh, K. N., Araki, K., Komori, T., & Shinkai, S. (1995). Thermotropic liquid crystal construction through the hydrogen-bonds between a stilbazole calix [4] arene and carboxylic acids. *Tetrahedron letters*, 36(29), 5191-5194.
- Kus, F., Altinkok, C., Zayim, E., Erdemir, S., Tasaltin, C., & Gurol, I. (2020). Surface Acoustic Wave (SAW) Sensor for Volatile Organic Compounds (VOCs) Detection with Calix [4] arene Functionalized Gold Nanorods (AuNRs) and Silver Nanocubes (AgNCs). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129402.
- Lagerwall, J. P., & Scalia, G. (2012). A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio-and microtechnology. *Current Applied Physics*, 12(6), 1387-1412.
- Laschat, S., Baro, A., Steinke, N., Giesselmann, F., Haegele, C., Scalia, G., ... & Tosoni, M. (2007). Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(26), 4832-4887.
- Lehmann, O. (1889). Über fließende krystalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1), 462-472.
- Lehn, J. M. (1993, May). Supramolecular chemistry—molecular information and the design of supramolecular materials. In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* (Vol. 69, No. 1, pp. 1-17). Basel: Hüthig & Wepf Verlag.

- Lo, P. K., Chen, D., Meng, Q., & Wong, M. S. (2006). Highly ordered smectic phases from polar calix [4] arene derivatives. *Chemistry of materials*, 18(17), 3924-3930.
- Lotfi, B., Tarlani, A., Akbari-Moghaddam, P., Mirza-Aghayan, M., Peyghan, A. A., Muzart, J., & Zadmand, R. (2017). Multivalent calix [4] arene-based fluorescent sensor for detecting silver ions in aqueous media and physiological environment. *Biosensors and Bioelectronics*, 90, 290-297.
- Mei, Y., Quan, J., Gu, Y., Yang, Y., Huang, J., Sun, K., & Li, H. (2020). Chiral Selective Adhesion of Protein Droplets on Calix [4] arene-Enantiomer-Modified Surfaces. *ACS Applied Bio Materials*, 3(2), 1226-1232.
- Memon, S., Bhatti, A. A., & Bhatti, A. A. (2015). Sorption of As (III) by calix [4] arene modified XAD-4 resin: kinetic and thermodynamic approach. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 12(4), 727-735.
- Menon, S. K., Patel, R. K. V., Panchal, J. G., Mistry, B. R., & Rana, V. A. (2011). Dielectric study of novel liquid crystals based on calix [4] arene Schiff bases. *Liquid Crystals*, 38(2), 123-134.
- Okumuş, M., & Sünkür, M. (2017). Hidrojen Bağlı İkili Kompleks Sıvı Kristalin Termal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7(1/2), 29-36.
- Ozyılmaz, E., Ascioğlu, S., & Yılmaz, M. (2021). Calix [4] arene tetracarboxylic acid-treated lipase immobilized onto metal-organic framework: Biocatalyst for ester hydrolysis and kinetic resolution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 175, 79-86.
- Pal, S. K., Setia, S., Avinash, B. S., & Kumar, S. (2013). Triphenylene-based discotic liquid crystals: recent advances. *Liquid Crystals*, 40(12), 1769-1816.
- Reinitzer, F. (1888). Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatshefte für Chemie*, 9(1), 421-441.
- Romero, J., Barberá, J., Blesa, M. J., Concellón, A., Romero, P., Serrano, J. L., & Marcos, M. (2017). Liquid Crystal Organization of Calix [4] arene- Appended Schiff Bases and Recognition towards Zn²⁺. *ChemistrySelect*, 2(1), 101-109.
- Roohnikan, M., Toader, V., Rey, A., & Reven, L. (2016). Hydrogen-bonded liquid crystal nanocomposites. *Langmuir*, 32(33), 8442-8450.
- Sayin, S. (2021). Synthesis of New Quinoline-Conjugated Calixarene as a Fluorescent Sensor for Selective Determination of Cu²⁺ Ion. *Journal of Fluorescence*, 1-9.
- Selivanova, N., Gubaidullin, A., Padnya, P., Stoikov, I., & Galyametdinov, Y. (2019). Phase behaviour, structural properties and intermolecular interactions of systems based on substituted thiocalix [4] arene and nonionic surfactants. *Liquid Crystals*, 46(3), 415-421.
- Serrano, J. L. (Ed.). (2008). *Metallomesogens: synthesis, properties, and applications*. John Wiley & Sons.
- Sharma, V. S., Shah, A. P., & Sharma, A. S. (2019). A new class of supramolecular liquid crystals derived from azo calix [4] arene functionalized 1, 3, 4-thiadiazole derivatives. *New Journal of Chemistry*, 43(8), 3556-3564.

- Sharma, V. S., Shah, A. P., Sharma, A. S., & Athar, M. (2019). Columnar self-assembly, gelation and electrochemical behavior of cone-shaped luminescent supramolecular calix [4] arene LCs based on oxadiazole and thiadiazole derivatives. *New Journal of Chemistry*, 43(4), 1910-1925.
- Sharma, V. S., Sharma, A. S., & Vekariya, R. H. (2018). Columnar self-assembly of bowl-shaped luminescent oxadiazole calix [4] arene derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 319-327.
- Sharma, V. S., Sharma, A. S., Shah, A. P., Shah, P. A., Shrivastav, P. S., & Athar, M. (2019). New class of supramolecular bowl-shaped columnar mesogens derived from thiacalix [4] arene exhibiting gelation and organic light-emitting diodes applications. *ACS omega*, 4(14), 15862-15872.
- Sharma, V. S., Singh, H. K., Sharma, A. S., Shah, A. P., & Shah, P. A. (2019). Bowl-shaped fluorescent liquid crystals derived from 4-tert butyl calix [4] arene and trans cinnamic acid derivatives. *New Journal of Chemistry*, 43(39), 15575-15584.
- Sharma, V. S., Singh, H. K., Vekariya, R. H., Sharma, A. S., & Patel, R. B. (2017). Mesomorphic properties of novel supramolecular calix [4] arene Schiff base ester derivatives: design and biological investigation. *ChemistrySelect*, 2(27), 8596-8606.
- Shinkai, S. (1993). Calixarenes-the third generation of supramolecules. *Tetrahedron*, 49(40), 8933-8968.
- Shinkai, S., Araki, K., Matsuda, T., Nishiyama, N., Ikeda, H., Takasu, I., & Iwamoto, M. (1990). NMR and crystallographic studies of a p-sulfonatocalix [4] arene-guest complex. *Journal of the American Chemical Society*, 112(25), 9053-9058.
- Singh, S. (2002). *Liquid crystals: fundamentals*. World Scientific.
- Stewart, D. R., & Gutsche, C. D. (1993). The one-step synthesis of p-tert-butylcalix [5] arene. *Organic preparations and procedures international*, 25(1), 137-139.
- Sun, T., Shuai, X., Bin, L., Ren, K., Jiang, X., Chen, H., ... & Cai, Z. (2019). p-Nitro-tetradecyloxy-calix [4] arene as a highly selective stationary phase for gas chromatographic separations. *New Journal of Chemistry*, 43(43), 16960-16967.
- Sutariya, P. G., Pandya, A., Rana, V. A., & Menon, S. K. (2013). The influence of linking group in exterior point on mesogenic properties of the basket moulded molecules: calix [4] arene. *Liquid Crystals*, 40(3), 374-383.
- Temel, F., & Kutluay, S. (2020). Investigation of high-performance adsorption for benzene and toluene vapors by calix [4] arene based organosilica (CBOS). *New Journal of Chemistry*, 44(30), 12949-12961.
- Veesar, I. A., Memon, S., Junejo, R., & Solangi, I. B. (2020). Application of Immobilized α -Amylase onto Functionalized Calix [4] arene for the Degradation of Starch. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*.
- Vertogen, G., & De Jeu, W. H. (2012). *Thermotropic liquid crystals, fundamentals* (Vol. 45). Springer Science & Business Media.
- Wöhrle, T., Wurzbach, I., Kirres, J., Kostidou, A., Kapernaum, N., Litterscheidt, J., ... & Laschat, S. (2016). Discotic liquid crystals. *Chemical reviews*, 116(3), 1139-1241.

- Xu, B., & Swager, T. M. (1993). Rigid bowllic liquid crystals based on tungsten-oxo calix [4] arenes: host-guest effects and head-to-tail organization. *Journal of the American Chemical Society*, 115(3), 1159-1160.
- Xu, B., & Swager, T. M. (1995). Host-guest mesomorphism: cooperative stabilization of a bowllic columnar phase. *Journal of the American Chemical Society*, 117(17), 5011-5012.
- Yang, F., Guo, H., & Vicens, J. (2014). Mini-review: calixarene liquid crystals. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 80(3), 177-186.
- Yang, F., Xu, B., Guo, H., & Xie, J. (2012). Novel symmetrical triads of triphenylene-calix [4] arene-triphenylene: synthesis and mesomorphism. *Tetrahedron Letters*, 53(13), 1598-1602.
- Yonetake, K., Nakayama, T., & Ueda, M. (2001). New liquid crystals based on calixarenes. *Journal of Materials Chemistry*, 11(3), 761-767.
- Yonetake, K., Nakayama, T., & Ueda, M. (2001). New liquid crystals based on calixarenes. *Journal of Materials Chemistry*, 11(3), 761-767.
- Zakharova, L. Y., Kudryashova, Y. R., Selivanova, N. M., Voronin, M. A., Ibragimova, A. R., Solovieva, S. E., ... & Konovalov, A. I. (2010). Novel membrane mimetic systems based on amphiphilic oxyethylated calix [4] arene: Aggregative and liquid crystalline behavior. *Journal of Membrane Science*, 364(1-2), 90-101.
- Zhang, X., Guo, H., Yang, F., & Yuan, J. (2016). Ion complexation-controlled columnar mesophase of calix [4] arene-cholesterol derivatives with Schiff-base bridges. *Tetrahedron Letters*, 57(8), 905-909.
- Zhu, L., Zhu, Q., Zhao, J., & Dai, C. (2015). Investigation of Thermal Properties and Growth Mechanisms of Nano-Porous Calix [4] arenes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 7(11), 939-944.
- Zinke, A., & Ziegler, E. (1944). Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol- Formaldehyd- Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 77(3- 4), 264-272.

İnternet kaynakları

https://tr.wikipedia.org/wiki/S%C4%B1v%C4%B1_kristal (internet erişim tarihi 13.03.2021)