

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Telomer Yapılı Azokaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi ve  
İyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi**

**DOKTORA TEZİ  
Özlem ÖZEN KARAKUŞ**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Organik Kimya**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ**

**ŞUBAT 2011**

## DOKTORA TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 051700006 nolu öğrencisi Özlem ÖZEN KARAKUŞ tarafından hazırlanan “Telomer Yapılı Azokaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi ve İyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ (TİK Üyesi)  
(Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Mansur HARMANDAR  
(Jüri Başkanı) (Muğla Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Mustafa YILMAZ (TİK Üyesi)  
(Selçuk Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İzzet ŞENER (TİK Üyesi)  
(Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Fikret KARCI  
(Pamukkale Üniversitesi)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
..09/03/2011 tarih ve ..08./6..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Halil KARAHA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Özlem ÖZEN KARAKUŞ

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada daha çok, literatürde yer almayan yeni organik bileşiklerin sentezi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, literatürde bilinen yöntemlerin yanında yeni geliştirilen yöntemler kullanılarak farklı türevlerde bileşikler elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Daha sonra elde edilen bu bileşiklerin iyon bağlama özelliklerinin belirlenmesi için metal ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

Doktora çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardım ve himayelerini esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ 'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinde bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa Yılmaz ve Sayın Doç. Dr. İzzet ŞENER 'e ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen eşim Hüseyin KARAKUŞ 'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun vermiş olduğu proje (TUBİTAK, 107T770) ile Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2008FBE010) desteği ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı 'na verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Şubat 2011

Araş. Gör.

Özlem ÖZEN KARAKUŞ

## İÇİNDEKİLER

|                                                                              | <u>Sayfa</u> |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Ö Z E T .....</b>                                                         | <b>xii</b>   |
| <b>A B S T R A C T .....</b>                                                 | <b>xiii</b>  |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                         | <b>1</b>     |
| 1.1 Tezin Amacı.....                                                         | 1            |
| 1.2 Literatür Özeti.....                                                     | 2            |
| 1.3 Kaliksarenler .....                                                      | 4            |
| 1.4 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi.....                                    | 6            |
| 1.5 Kaliks[4]arenin Sentezi .....                                            | 7            |
| 1.6 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri.....                             | 10           |
| 1.6.1 Erime Noktası.....                                                     | 10           |
| 1.6.2 Çözünürlük.....                                                        | 11           |
| 1.6.3 <i>pKa</i> Değerleri .....                                             | 12           |
| 1.7. Konformasyonlar.....                                                    | 12           |
| 1.7.1 Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları.....                               | 12           |
| 1.7.2 Kaliks[6]arenlerin Konformasyonları.....                               | 14           |
| 1.7.3 Kaliks[8]arenlerin Konformasyonları.....                               | 15           |
| 1.8 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması .....                              | 15           |
| 1.8.1 Kaliksarenlerin Fenolik Hidroksil Üzerinden Fonksiyonlandırılması..... | 15           |
| 1.8.1.1 Kaliksarenlerin Eter Türevleri.....                                  | 16           |
| 1.8.1.2 Kaliksarenlerin Ester Türevleri .....                                | 17           |
| 1.8.2. Kaliksarenlerin <i>p</i> - Köşesinden Fonksiyonlandırılması.....      | 19           |
| 1.8.2.1 <i>p</i> -Alkil Kaliksarenlerin Dealkillenmesi .....                 | 19           |
| 1.8.2.2 <i>p</i> -Claisen Çevrilmesi.....                                    | 20           |
| 1.8.2.3 <i>p</i> -Kinonmetit Yolu.....                                       | 21           |
| 1.8.2.4 <i>p</i> -Klormetilleme Yolu.....                                    | 21           |
| 1.8.2.5 Elektrofilik Yerdeğiştirme.....                                      | 22           |
| 1.9 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları .....                                  | 23           |
| 1.9.1 Enzim taklitçi kaliksarenler .....                                     | 23           |
| 1.9.2 Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler .....                            | 24           |
| 1.9.3 Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler .....            | 25           |
| 1.9.4 Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler.....                       | 26           |
| 1.9.5 Kromotografik Faz olarak Kullanılan Kaliksarenler .....                | 27           |
| 1.10 Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları.....                              | 29           |
| 1.11 Azokaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması.....                        | 31           |
| <b>2. DENEYSEL BÖLÜM .....</b>                                               | <b>35</b>    |
| 2.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar .....                       | 35           |
| 2.1.1 Materyal ve Cihazlar .....                                             | 35           |
| 2.1.2 Enstrümental Teknikler .....                                           | 35           |
| 2.1.3 Kullanılan Kimyasallar .....                                           | 35           |

|                                                                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2 Sentez Çalışmaları .....                                                                                                  | 36        |
| 2.2.1 <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi .....                                                                         | 37        |
| 2.2.2 Kaliks[4]aren Sentezi .....                                                                                             | 37        |
| 2.2.3 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi .....                                                        | 38        |
| 2.2.4 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (1) .....                                 | 39        |
| 2.2.5 25,27-[Bis(bütülenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (2) .....                                | 39        |
| 2.2.6 25,27-[Bis(2-piridilaminometilkarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi (3) .....                        | 40        |
| 2.2.7 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1a) .....     | 41        |
| 2.2.8 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-bromfenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1b) .....      | 42        |
| 2.2.9 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1c) .....     | 43        |
| 2.2.10 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metoksifenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1d) .....  | 44        |
| 2.2.11 25,27-[Bis(bütülenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2a) .....   | 44        |
| 2.2.11 25,27-[Bis(bütülenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi 5,17-bis (4-brom fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2b) .....   | 45        |
| 2.2.12 25,27-[Bis(bütülenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2c) .....   | 46        |
| 2.2.13 25,27-[Bis(bütülenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metoksifenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2d) ..... | 47        |
| 2.2.14 25,27-(Piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (3a) .....                       | 47        |
| 2.2.15 25,27-(Piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (3b) .....                        | 48        |
| 2.2.16 25,27-(Piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (3c) .....                       | 49        |
| 2.2.17 25,27-(Piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (3d) .....                     | 50        |
| 2.2.18 Telomer 1t Sentezi .....                                                                                               | 50        |
| 2.2.19 Telomer 2t Sentezi .....                                                                                               | 51        |
| 2.2.20 Telomer 3t Sentezi .....                                                                                               | 51        |
| 2.2.21 Telomer 4t Sentezi .....                                                                                               | 52        |
| 2.3 Pikrat Ekstraksiyonu .....                                                                                                | 52        |
| <b>3. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>                                                                                             | <b>54</b> |
| 3.1 Sentezler ve Yapı Aydınlatma .....                                                                                        | 56        |
| 3.2 İki Boyutlu NMR Çalışmaları .....                                                                                         | 63        |
| 3.3 ESR Çalışmaları .....                                                                                                     | 69        |
| 3.4 UV Çalışmaları .....                                                                                                      | 70        |
| 3.5 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu .....                                                                                             | 75        |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                        | <b>80</b> |
| <b>EKLER .....</b>                                                                                                            | <b>87</b> |

## **KISALTMALAR**

|                           |                                                   |
|---------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>UV-vis</b>             | : Ultraviolet–visible Spectroscopy                |
| <b>FT-IR</b>              | : Fourier Transform Infrared Spectroscopy         |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>  | : Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| <b><sup>13</sup>C-NMR</b> | : Karbon-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| <b>DMF</b>                | : Dimetilformamid                                 |
| <b>THF</b>                | : Tetrahidrofuran                                 |
| <b>HPLC</b>               | : High Performance Liquid Chromatography          |
| <b>COSY</b>               | : Correlation spectroscopy                        |
| <b>HMQC</b>               | : Heteronuclear Chemical Shift Correlation        |
| <b>HMBC</b>               | : Heteronuclear Multiple Bond Correlation         |
| <b>NOESY</b>              | : Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy     |

## TABLO LİSTESİ

### Tablolar

|      |                                                                          |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. | Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi.....        | 9  |
| 1.2. | Kaliksarenlere Sıcaklık, Katalizör ve Eklenen Baz Miktarının Etkisi...   | 9  |
| 1.3. | Kaliks[4]arenin Konformasyonlarının <sup>1</sup> H NMR Spektrumları..... | 13 |
| 1.4. | Benzoil Kaliks[4]arenin Farklı Sıcaklıklardaki Konformasyon Oranları     | 18 |
| 3.1. | Sentezlenen Monomerlerin Özellikleri.....                                | 60 |
| 3.2. | Telomerlerin Fiziksel Özellikleri.....                                   | 62 |
| 3.3. | Bileşiklerin Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Değerleri.....             | 74 |
| 3.4. | Azokaliks[4]aren Etilenamid ve Telomer Türevlerinin Ekstraksiyonu...     | 75 |
| 3.5. | Azokaliks[4]aren Amid Türevlerinin Ekstraksiyonu.....                    | 77 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

|      |                                                                                                                                    |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....                                                                        | 2  |
| 1.2  | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[n]arenlerin model yapıları.....                                                                          | 3  |
| 1.3  | Bakalitin yapısı.....                                                                                                              | 5  |
| 1.4  | Resol ve novalakların kısmi yapısı.....                                                                                            | 5  |
| 1.5  | Kaliks[4]aren 'in çizgi ve top model yapısı.....                                                                                   | 5  |
| 1.6  | Çeşitli Kaliks[n]arenler.....                                                                                                      | 6  |
| 1.7  | 5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren.....                                                    | 7  |
| 1.8  | Kaliks[4]arenlerin genel eldesi.....                                                                                               | 7  |
| 1.9  | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]arenlerden, <i>ter</i> -bütil grubunun uzaklaştırılması.....                                           | 8  |
| 1.10 | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren 'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi..                                                     | 10 |
| 1.11 | Suda çözünen kaliksarenler.....                                                                                                    | 11 |
| 1.12 | Kaliks[4]aren 'de molekül içi hidrojen bağı oluşumu.....                                                                           | 12 |
| 1.13 | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları.....                                                                | 13 |
| 1.14 | Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması.....                                                                                      | 16 |
| 1.15 | Kaliksarenlerin eter türevleri (R= -CH <sub>3</sub> , -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ...vb.)..... | 17 |
| 1.16 | Kaliks[4]arenin <i>tri</i> -esterleşmesi.....                                                                                      | 19 |
| 1.17 | Kaliksarenden <i>p-ter</i> -bütil gruplarının giderilmesi.....                                                                     | 20 |
| 1.18 | <i>p</i> -Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....                                                   | 20 |
| 1.19 | <i>p</i> -Kinsonmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....                                                          | 21 |
| 1.20 | <i>p</i> -Klormetilleme reaksiyonu.....                                                                                            | 22 |
| 1.21 | Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları.....                                                                        | 22 |
| 1.22 | Fonksiyonlu kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi                                                            | 23 |
| 1.23 | Kaliksaren enzim taklitçileri.....                                                                                                 | 23 |
| 1.24 | Kaliksarenlerin kompleks oluşturmaları.....                                                                                        | 24 |
| 1.25 | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks.....                                                                  | 25 |

|      |                                                                                  |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.26 | Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliksarenler.....                            | 25 |
| 1.27 | Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler.....                   | 26 |
| 1.28 | <i>p-ter</i> -Bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi.....   | 26 |
| 1.29 | Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren.....                                   | 27 |
| 1.30 | Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren.....          | 27 |
| 1.31 | <i>p-ter</i> -Butilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS) .....                     | 28 |
| 1.32 | Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler.....                                     | 28 |
| 1.33 | Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri.....                                             | 31 |
| 1.34 | Kaliks[4]arenlerin metal kompleksleri.....                                       | 32 |
| 1.35 | Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan azokaliks[4]arenler.....                  | 32 |
| 1.36 | Azokaliks[4]aren-Hg <sup>2+</sup> kompleksi.....                                 | 33 |
| 1.37 | Azokaliks[4]aren monokinon bileşiği ve UV Spektrumu.....                         | 33 |
| 1.38 | Kaliks[4]dibenzotiyocrown eter <i>p</i> -nitrofenil azotürevi.....               | 34 |
| 2.1  | Sentez Şeması.....                                                               | 36 |
| 2.2  | <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren.....                                            | 37 |
| 2.3  | Kaliks[4]aren .....                                                              | 38 |
| 2.4  | 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....                          | 38 |
| 2.5  | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....                              | 39 |
| 2.6  | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....                              | 40 |
| 2.7  | 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....                       | 41 |
| 2.8  | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren.....   | 42 |
| 2.9  | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren.....    | 42 |
| 2.10 | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-etilfenilazo) kaliks[4]aren.....    | 43 |
| 2.11 | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren..... | 44 |
| 2.12 | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren.....   | 45 |
| 2.13 | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren.....    | 45 |
| 2.14 | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren.....   | 46 |
| 2.15 | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren..... | 47 |

|             |                                                                                           |           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.16</b> | 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren.....     | <b>48</b> |
| <b>2.17</b> | 25,27- Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren.....     | <b>49</b> |
| <b>2.18</b> | 25,27- Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren.....    | <b>49</b> |
| <b>2.19</b> | 25,27- Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren.....  | <b>50</b> |
| <b>2.20</b> | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren telomeri.....   | <b>51</b> |
| <b>2.21</b> | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren telomeri.....    | <b>51</b> |
| <b>2.22</b> | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren telomeri.....   | <b>52</b> |
| <b>2.23</b> | 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren telomeri..... | <b>52</b> |
| <b>2.24</b> | Ekstraksiyon çözeltilerinin hazırlanması (a), şişelerin çalkalanması (b)...               | <b>53</b> |
| <b>3.1</b>  | Sentezlenen bileşikler.....                                                               | <b>55</b> |
| <b>3.2</b>  | <i>p-ter</i> -Bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]aren sentezi.....                           | <b>56</b> |
| <b>3.3</b>  | Diester kaliks[4]aren sentezi.....                                                        | <b>57</b> |
| <b>3.4</b>  | Etilenamido kaliks[4]aren sentezi.....                                                    | <b>57</b> |
| <b>3.5</b>  | Bütülenamido kaliks[4]aren sentezi.....                                                   | <b>58</b> |
| <b>3.6</b>  | <i>Di</i> -piridilamido kaliks[4]aren sentezi.....                                        | <b>58</b> |
| <b>3.7</b>  | Azoamido kaliks[4]arenlerin 1. sentez yöntemi.....                                        | <b>59</b> |
| <b>3.8</b>  | Azoamido kaliks[4]arenlerin 2. sentez yöntemi.....                                        | <b>61</b> |
| <b>3.9</b>  | Telomerlerin Sentezi.....                                                                 | <b>62</b> |
| <b>3.10</b> | Telomer <b>3t'</b> nin kolondaki 1. fraksiyonunun şekli ve kütle spektrumu....            | <b>62</b> |
| <b>3.11</b> | Telomer <b>3t'</b> nin kolondaki 2. fraksiyonunun şekli ve kütle spektrumu....            | <b>63</b> |
| <b>3.12</b> | <b>1c</b> Bileşiğinin COSY spektrumu.....                                                 | <b>64</b> |
| <b>3.13</b> | <b>1c</b> Bileşiğinin HMQC spektrumu.....                                                 | <b>64</b> |
| <b>3.14</b> | <b>1c</b> Bileşiğinin HMBC spektrumu.....                                                 | <b>65</b> |
| <b>3.15</b> | <b>1c</b> Bileşiğinin NOESY spektrumu.....                                                | <b>66</b> |
| <b>3.16</b> | <b>2b</b> Bileşiği COSY spektrumu.....                                                    | <b>66</b> |
| <b>3.17</b> | <b>2b</b> Bileşiğinin HMQC spektrumu.....                                                 | <b>67</b> |
| <b>3.18</b> | <b>2b</b> Bileşiğinin HMBC spektrumu.....                                                 | <b>67</b> |

|             |                                                                                 |           |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.19</b> | <b>2b Bileşiğinin NOESY spektrumu.....</b>                                      | <b>68</b> |
| <b>3.20</b> | <b>Azokaliks[4]aren diester (A) bileşiği ve kristali.....</b>                   | <b>69</b> |
| <b>3.21</b> | <b>ESR çizgilerinin sıcaklığa bağlı değişimi, 230K (a), 250K (b), 350K (c)</b>  | <b>70</b> |
| <b>3.22</b> | <b>Azokaliks[4]arenin (a) molekül yapısı, (b) radikal yapısı.....</b>           | <b>70</b> |
| <b>3.23</b> | <b>Bileşik 1a`nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....</b>        | <b>71</b> |
| <b>3.24</b> | <b>Bileşik 1c`nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....</b>        | <b>71</b> |
| <b>3.25</b> | <b>Bileşik 2a`nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....</b>        | <b>72</b> |
| <b>3.26</b> | <b>Bileşik 3d`nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....</b>        | <b>72</b> |
| <b>3.27</b> | <b>Bileşik 1a`nın bazik ortamdaki iyonlaşma dengesi.....</b>                    | <b>73</b> |
| <b>3.28</b> | <b>Bileşik 1a ve 1c`nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları.....</b>      | <b>73</b> |
| <b>3.29</b> | <b>Bileşik 2a ve 3d`nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları.....</b>      | <b>73</b> |
| <b>3.30</b> | <b>Bileşik 2a`nın farklı pH`larda ki çözeltileri.....</b>                       | <b>74</b> |
| <b>3.31</b> | <b>Bileşik 3d`nin farklı pH`larda ki çözeltileri.....</b>                       | <b>74</b> |
| <b>3.32</b> | <b>Monomer ve telomerlerin metal ekstraksiyon sonuçları.....</b>                | <b>76</b> |
| <b>3.33</b> | <b>Bütülenamido ve piridil amido türevlerinin metal ekstraksiyon sonuçları.</b> | <b>77</b> |

## Ö Z E T

Supramoleküllerin bir çeşidi olan kaliksarenler, katyon, anyon ve organik moleküller için uygun birer reseptör olarak sentezlenebilen ve uygun şekilde dizayn edilen önemli bir bileşik sınıfıdır. Kaliksarenlerin uygun bileşikler ile polimerleştirilmesi sonucu elde edilen bileşiklere **telomer** adı verilmektedir. Telomerler polimerik yapıya sahip oldukları için monomerlere göre iyonları daha fazla taşıyabilmektedirler.

Bu çalışmada, öncelikle farklı fonksiyonel gruplu yeni azokaliks[4]aren monomerleri ve telomerleri sentezlendi. Elde edilen bileşikler büyük ölçeklerde kolaylıkla sentezlenebilmekte ve fonksiyonlandırma olanakları neredeyse sınırsızdır. Tez çalışması üç bölümden oluşmaktadır.

Birinci bölümde, yeni azokaliks[4]aren amid türevleri (**1a-d**, **2a-d**, **3a-d**), ve bunların telomer (**1t**, **2t**, **3t** ve **4t**) yapıları bileşikler sentezlenmiş ve kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, MS) ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Yapı aydınlatmaya ilave olarak 2D-NMR spektrumları alınmıştır. **1c** ve **2b** bileşikler seçilerek COSY, HMQC, HMBC, NOESY korelasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca diesterazo türevli kaliks[4]aren bileşiği içinde ESR çalışmasıyla kararlı radikal belirlenmiştir.

İkinci bölümünde sentezlenen bileşiklerden bazılarının farklı çözücüler içerisinde, asit-baz ortamında absorpsiyon spektrumları incelenmiş ve farklı pH 'larda çıplak gözle renk değişimleri gözlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ise, bu bileşikler pikrat ekstraksiyonunda kullanılarak metal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$ ) tutuculukları ve seçimlilikleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak amidoazokaliks[4]arenlerin telomer yapılarının, monomerlerine göre daha yüksek oranda ekstraksiyon gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kaliksaren, Azokaliks[4]aren, Telomer, 2D-NMR, ESR, Absorpsiyon.

## ABSTRACT

The calix[n]arenes have been constructed in the design and synthesis of artificial receptors for cations, anions and neutral organic molecules, and are regarded as an important class of building blocks, which is very well documented in supramolecular chemistry. Telomers, calixarene attached polymers, can carry more ions with respect to monomers. It is due to their polymeric structure.

In this study, novel azocalix[4]arene monomers and telomers containing different functional groups have been synthesized. These compounds are readily available on a large scale, and have almost limitless possibilities for chemical modification. This project consists of three parts.

In the first part, according to the three different schemes, the structures of new azocalix[4]arene amides (**1a-d**, **2a-d**, **3a-d**), and their telomers (**1t**, **2t**, **3t**, **4t**) have been synthesized and characterized by UV-vis, FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, spectroscopic methods as well as elemental analysis techniques. 2D-NMR spectra were taken additionally. **1c** and **2b** compounds were oriented in COSY, HMQC, HMBC, NOESY correlation studies. In addition, stable radical was determined in diesterazo derivative of calix[4]arene compound by ESR.

In the second part, absorption spectra of some of the synthesized compounds in different solvents, and acid-base media were examined and color changes of the resulting solutions was observed with naked eye.

In the third part of this study metal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$ ) transportation and selectivity of the interested compounds in picrate extraction have been investigated comparatively. It has been determined that telomer structures of azocalix[n]arenes have higher extraction rates compared to those of their monomers. Products obtained under this project, especially telomeres, can be used in the field of ion selective electrodes.

**Key Words:** Calixarene, Azocalix[4]arene, Telomer, 2D-NMR, ESR, Absorption.

## 1. GİRİŞ

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

### 1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, öncelikle diazo ve ester türevli kaliks[4]arenler ile bunların etilendiamin, bütildiamin ve piridilamin ile reaksiyonundan siklik yapılı azokaliks[4]arenin amido türevleri ve sonra da pentaetilen glikol ditosilat ile reaksiyona sokularak telomer yapılı amid türevli azokaliks[4]arenlerin sentezi amaçlanmaktadır.

Bu tez kapsamı dahilinde, birinci aşamada çıkış maddesi olan kaliks[4]aren ve onun diester türevi sentezlenecek ve primer aminler ile reaksiyona sokularak amid türevli kaliks[4]arenler elde edilecektir. Daha sonraki aşamada elde edilen amido kaliks[4]arenlerin primer aromatik aminler ile azolanmasıyla azo türevlerinin kenetlenmesi sağlanacaktır. En son aşamada ise, hedeflenen pentaetilenglikol ditosilat ile amid gruplu telomerik azokaliks[4]aren bileşikleri sentezlenecektir.

Böylece sentezlenen her bir monomerik ve polimerik bileşiğin yapısı spektral yöntemler (UV-vis, FT-IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR, Kütle) ve element analizleri yapılarak aydınlatılması amaçlanmaktadır.

## 1.2 Literatür Özeti

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

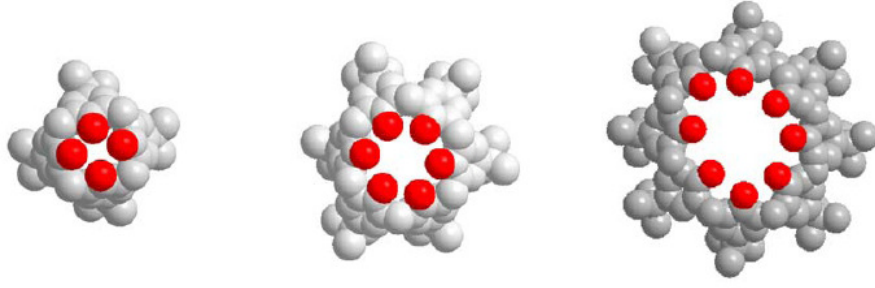


Şekil 1.1 : *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

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

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





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

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

Benzer bir çalışmayı da Deligöz ve ark. 1997 yılında yaparak, Morita 'nın ve Shinkai 'ın diazolama reaksiyonunu modifiye etmişlerdir (Deligöz, 2001). Daha sonraki çalışmalarında ise, değişik aril amin grupları ile diazo kenetli azokaliks[4, 6]aren türevleri elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin fonksiyonel ve kimyasal özelliklerini belirlemişler ve bu konuda derleme bir çalışmada yapmışlardır (Deligöz, 2006).

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

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

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

Kaliks[n]arenlerin azo türevleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile sulu fazdan organik faza değişik alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarının seçimli ekstraksiyonu incelenmiş, ve  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları içinden  $\text{Fe}^{3+}$  katyonunu seçici olarak ekstrakte ettiği görülmüştür (Deligöz, 2010). Aynı şekilde  $\text{Hg}^{2+}$  katyonunu sıvı membranlar da taşıması azokaliks[4]arenlerin özelliklerindendir (Alpoğuz, 2008).

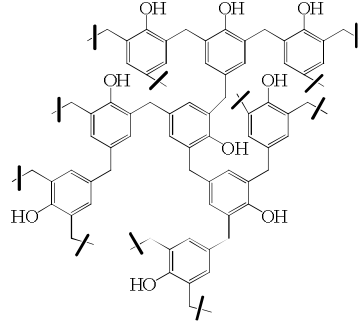
Yılmaz ve ark. da, telomer yapılu bileşiklerin monomer bileşiğe göre geçiş metallerinin ekstraksiyonunu daha yüksek verimle gerçekleştirdiğini göstermişlerdir (Memon, 2001). Ayrıca selüloza tutturulmuş kaliks[4]aren polimerinin dikromat anyonunun tutulmasında CGC[4]P-2 sorbentinin CGC[4]P-1' den daha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

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

Bu çalışmanın amacı, farklı azokaliks[4]arenlerin amido türevlerinin sentezlenmesi ve bunların telomer yapılarının elde edilmesidir. Elde edilen yeni bileşiklerin yapılarının elementel analiz, UV-vis, FT-IR,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR ve Kütle spektrumları ile aydınlatılmasıdır. Ayrıca, sıvı-sıvı ekstraksiyonu çalışmaları ile bileşiklerin metal seçiciliklerinin ve sensör özelliklerinin araştırılmasıdır.

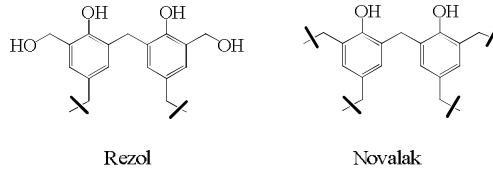
### 1.3 Kaliksarenler

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



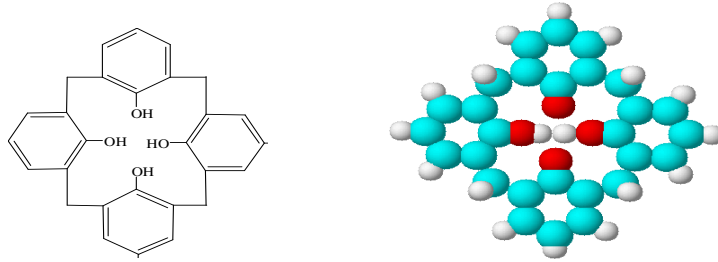
Şekil 1.3 : Bakalitin yapısı

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



Şekil 1.4 : Resol ve novalakların kısmi yapısı

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

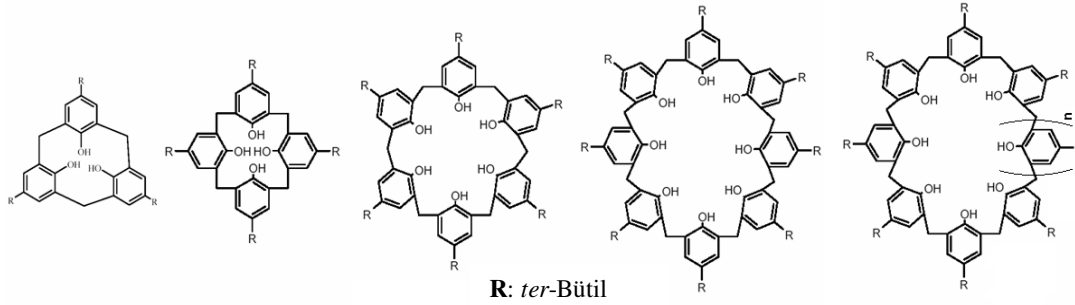


Şekil 1.5 : Kaliks[4]aren 'in çizgi ve top model yapısı

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

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

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



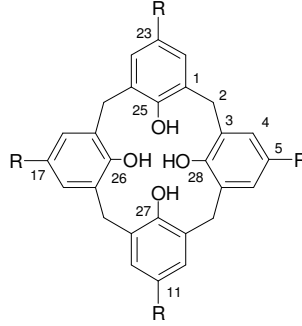
Şekil 1.6 : Çeşitli kaliks[n]arenler

#### 1.4 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

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

Kaliks[n]aren terimi, Yunanca taç anlamına gelen “*Chalice*” ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden “*aren*” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Kaliks ve aren kelimelerinin arasındaki köşeli parantez içine yazılan “*n*” ifadesi ise fenolik

birimlerin sayısını, yani makrosikliğin büyüklüğünü gösterir. Onun için bu türden bileşiklerin isimlendirilmesinde son yıllarda, ya aromatik halka üzerindeki süstitüentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi kullanılır, ya da fenolün süstitüe kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır.

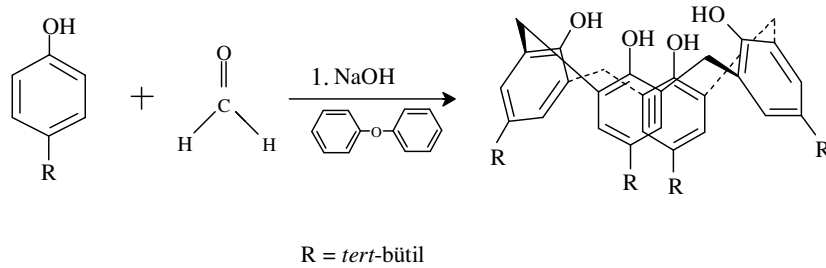


Şekil 1.7 : 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütıl-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

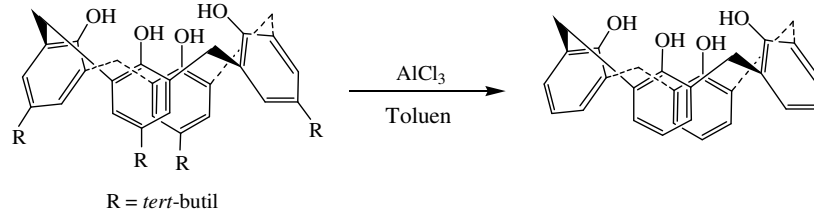
Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,... gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve süstitüe gruplardan meydana gelebilirler. Farklı süstitüe fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün süstitüe kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır.

### 1.5 Kaliks[4]arenin Sentezi

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



Şekil 1.8 : Kaliks[4]arenin genel eldesi



Şekil 1.9 : *p-ter*-Bütikaliks[4]arenden, *ter*-bütıl grubunun uzaklaştırılması

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

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

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

Bu reaksiyonların oluşumu için değişik reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Bir siklik heksamere olan *p-ter*-bütikaliks[6]arenin RbOH kullanıldığında çok yüksek verimle elde edilmesi "**template etki**" 'nin bir sonucudur. Bu, kaliks[n]arenler üzerinde bulunan oksijen atomları arasındaki mesafenin ölçülmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu mesafe siklik tetramerde 0,8 Å°, siklik heksamerde 2,0-2,9 Å°, ve siklik oktamerde ise 4,5 Å° kadardır. Bu değerler ile Tablo 1.1 'de verilen alkali metal katyonlarının iyon çapları karşılaştırıldığında siklik heksamerenin boşluğuna KOH, RbOH 'in çok rahat yerleşeceği beklenebilir (Gutsche, 1981).

Tablo 1.1 : Alkali Metal Hidroksitlerin Kaliksaren Verimi Üzerine Etkisi

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

Kaliks[4]arenin eldesi için bazın optimum miktarının kullanılması gerekmektedir. Şayet baz konsantrasyonunun 0,03 ile 0,04 arasında eşdeğer miktarda kullanılmasıyla ürün miktarının maksimum olduğu görülür. Bazın miktarı bu konsantrasyonlarının dışında kalan her iki bölgede ise, ürün miktarında bir düşme gözlenir. Ürünün maksimum olduğu bu noktadaki bazın eşdeğer miktarından biraz daha fazla baz ilavesi, siklik tetramerin miktarını düşürür. Hatta en sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Şayet baz ilavesine devam edilecek olursa ürünün artık siklik tetramer değil, siklik hekzamer olmaya başladığı Şekil 1.10 'da görülür (Gutsche, 1981).

Tablo 1.2: Kaliksarenlere Sıcaklık, Katalizör ve Eklenen Baz Miktarının Etkisi

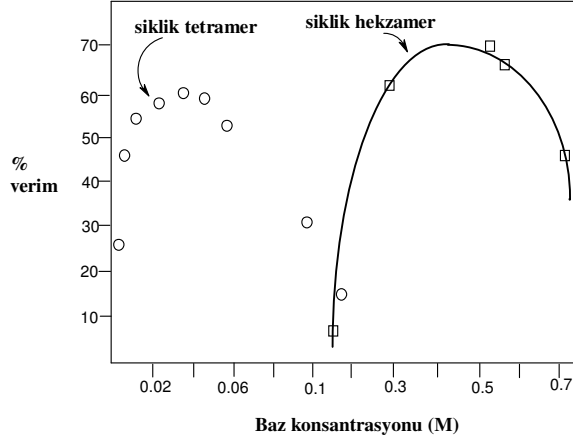
| Kaliks[n]aren | Sıcaklık (°C) | Katalizör | Miktar        | O <sub>2</sub> Atomları Arası Mesafe (Å) |
|---------------|---------------|-----------|---------------|------------------------------------------|
| 4             | 256           | NaOH      | Katalitik     | 0,8                         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

Kaliksarenlerin eldelerinde reaksiyonları etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar:

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

**b) Kullanılan Bazın Etkisi:** Burada Şekil 1.10 'da gösterildiği gibi *p*-ter-bütil kaliks[4]arenin üretimi için uygun sodyum hidroksit miktarları incelenmiştir.

Siklooligomerleşme işleminde bazın miktarı, verimi son derece önemli ölçüde etkiler. Siklik tetramerin eldesi için katalitik miktarda, siklik hekzamer için ise stokiometrik oranda baz kullanımı tercih edilir (Gutsche,1981; Dhawan, 1987).



Şekil 1.10 : *p-ter*-Bütikaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

**c) Sıcaklık Etkisi:** Siklik oktam ve siklik hekzamer için (ksilen) düşük sıcaklık tercih edilirken, siklik tetramer için (difenileter) ise yüksek sıcaklık gereklidir.

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

## 1.6 Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

### 1.6.1 Erime Noktası

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

Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenılkaliks[4]aren 407-409 °C 'de, *p*-fenılkaliks[8]aren ise 450 °C 'nin üzerinde erimektedir. Kaliksarenlerin ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela, *p-ter*-bütılkaliks[4]arenin tetrametil ve



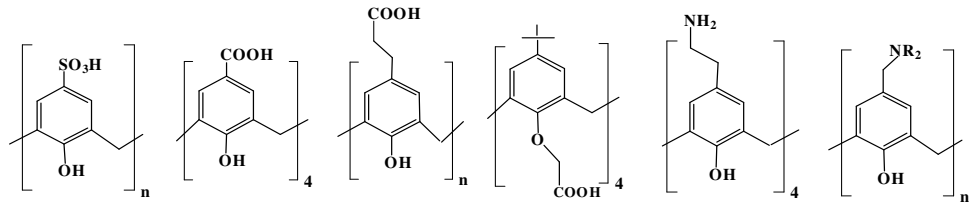
tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228 °C ve 230-231 °C 'dir (Gutsche, 1989; Gutsche, 1990a,b,c).

### 1.6.2 Çözünürlük

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

Yapılarında eter, ester, sülfonat ve amino gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüklerini artırır (Şekil 1.11). Bundan dolayı araştırmacılar, karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada, türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolunu tercih etmektedirler. Örneğin; bir karışım *p*-fenilkaliks[6]aren ile *p*-fenilkaliks[8]aren sürekli ekstraksiyonla birbirinden ayrılabilir (Gutsche, 1989).

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



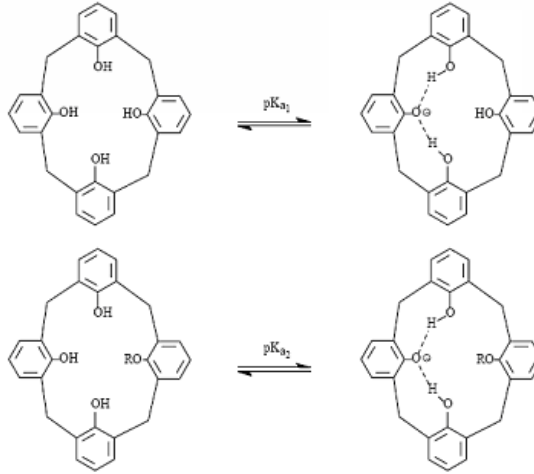
Şekil 1.11 : Suda çözünen kaliksarenler

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

### 1.6.3 $pK_a$ Değerleri

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

Benzer şekilde kaliks[4]arenlerde de molekül içi hidrojen bağı olduğu için, diğer fenollere göre daha asidiktirler. Ancak  $pK_{a1}$  ile  $pK_{a2}$  arasında çok fazla bir fark yoktur. Şekil 1.12 'de görüldüğü gibi her iki anyonda molekül içi hidrojen bağları sayesinde daha karalı hale gelmektedir (Faldt, 2000).



Şekil 1.12 : Kaliks[4]aren 'de molekül içi hidrojen bağı oluşumu

## 1.7. Konformasyonlar

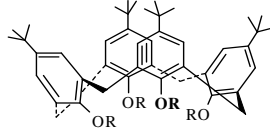
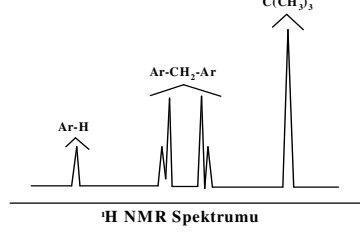
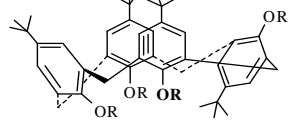
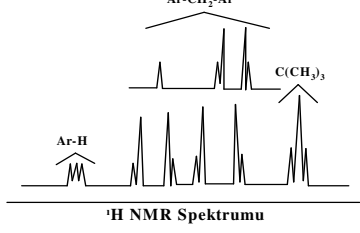
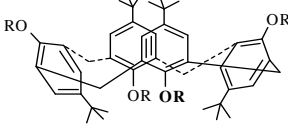
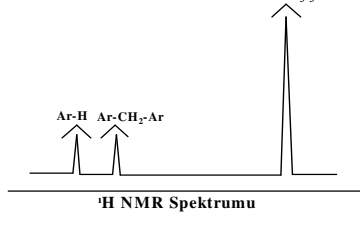
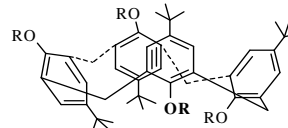
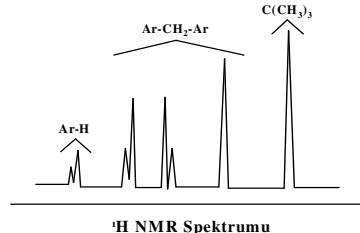
### 1.7.1. Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları

Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimali ilk olarak Zinke tarafından iddia edilmiştir (Zinke, 1948). Daha sonra Cornforth ve çalışma arkadaşları tarafından dört farklı formun mevcut olduğu ortaya çıkartılmıştır. Gutsche ve çalışma grubu ise bu dört formun “*koni*, *kısmi koni*, *1,2-karşılıklı* ve *1,3-karşılıklı*” şeklinde olduğunu göstermişlerdir (Gutsche, 1987; Cornforth, 1973) (Şekil 1.13).

Tablo 1.3 : Kaliks[4]arenin Konformasyonlarının  $^1\text{H}$  NMR Spektrumları

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

|                                                                                                                  |                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>Koni</b></p>             |  <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b></p>   |
|  <p><b>Kısmi Koni</b></p>       |  <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b></p>  |
|  <p><b>1,3-Karşılıklı</b></p> |  <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b></p> |
|  <p><b>1,2-Karşılıklı</b></p> |  <p><b><math>^1\text{H}</math> NMR Spektrumu</b></p> |

Şekil 1.13 : *p-ter*-Bütikaliks[4]aren türevlerinin konformasyonları

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

oda sıcaklığının üstünde tek singlet pik verdiği, düşük sıcaklıkta ise bir çift dublet verdiğini gözlemlemişlerdir. Bu farklılık kaliks[4]aren konformasyonunun değişmesinden kaynaklandığını göstermektedir. Genellikle bu dört konformasyon, Tablo 1.3 'de gösterildiği gibi metilen köprüsü hidrojenlerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarına bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

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

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

### 1.7.2 Kaliks[6]arenlerin Konformasyonları

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

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

### 1.7.3 Kaliks[8]arenlerin Konformasyonları

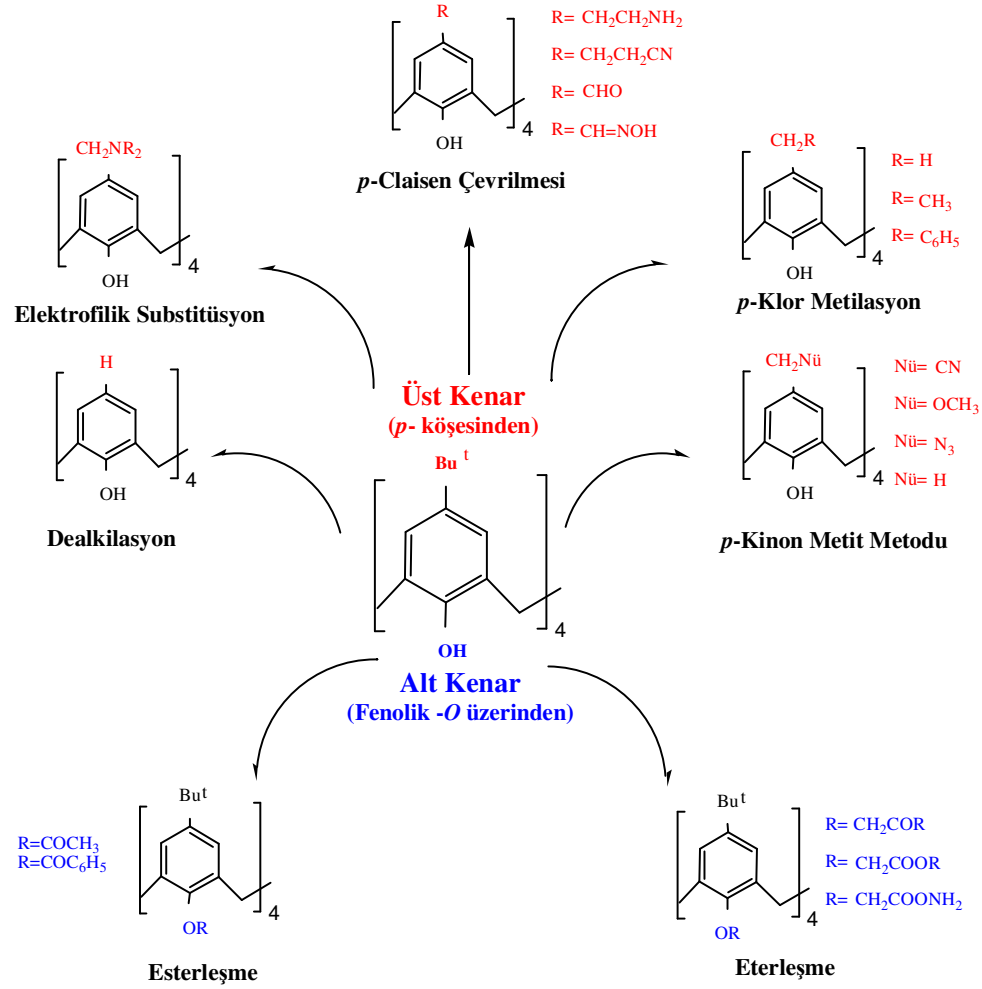
1981 'de Gutsche ve Bauer, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]arenlerin CDCl<sub>3</sub> çözücüsü içerisinde birbirine benzer <sup>1</sup>H-NMR spektrumları verdiğini gözlemişlerdir. Çözücü olarak piridin-*d*<sub>5</sub> kullanıldığında kaliks[4]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[4]aren düşük sıcaklıkta bir çift dublete dönüştüğü halde kaliks[8]aren -90 °C 'de bile sadece singlet vermektedir. Siklik oktamere ve siklik tetramere arasındaki bu benzerliğin yok olması, her iki durumda da molekül içi hidrojen bağına bozan ve *koni* formunu sağlayan kuvvetlerin zayıflamasına yol açan etkinin, “çözücü etkisi” olarak kabul edilmesiyle açıklanmaktadır (Gutsche, 1983).

### 1.8 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler, fenolik-*O* (*lower rim*) veya aril halkalarının *para* köşelerine (*upper rim*) fonksiyonel grupların bağlanması ile kimyasal farklılaşma sağlanabilir (Şekil 1.14). Fenolik hidroksil gruplarının değişmesi eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile yapılmaktadır (Yılmaz, 1998; Ting, 1990; Cameron, 1997). Fenolik-*O* 'den fonksiyonlandırma, değişik reaktif ve şartların seçilmesiyle başarılabilmektedir.

#### 1.8.1 Kaliksarenlerin Fenolik-*O*' den Fonksiyonlandırılması

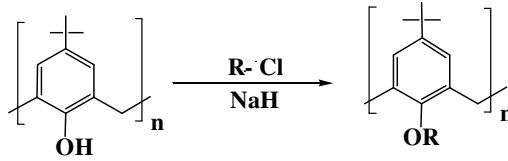
Kaliksarenlerin fenolik -OH grupları *mono*-, *di*-, *tri*- ve *tetra*- eter, ester, keton ve oksim türevlerine dönüştürülebilir. Oluşturulan kaliks[4]aren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir (Park, 1996). Reaksiyon sırasında kullanılan baz, çözücü, ortam konsantrasyonu ve sıcaklığı konformasyonu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



Şekil 1.14 : Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması

### 1.8.1.1. Kaliksarenlerin Eter Türevleri

*p*-ter-Bütilkaliks[4]aren toluen içerisinde NaH katalizörlüğünde alkil halojenürler ile etkileştirildiğinde *mono-O*-alkil (Kim, 1997), katalizör olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanılırsa *di-O*-alkil (Shu, 1999), eğer  $\text{CaCO}_3$  katalizör olarak kullanılırsa *tri-O*-alkil veya *tetra-O*-alkil *p*-ter-bütilkaliks[4]aren sentezlenebilir. Ürünler konformasyon karışımından oluşabilir. Ancak reaksiyon  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ortamında olursa sadece *koni* konformasyonunda *tri-O*-alkil kaliks[4]aren elde edilir (Shinkai, 1991). Alkil halojenür olarak; etilbrom asetat, metil iyodür ve allyl bromür kullanılabilir (Park, 1996).



Şekil 1.15 : Kaliksarenlerin eter türevleri (R= -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>...vb.)

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

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

*p-ter*-Bütikaliks[4]aren NaH katalizörlüğünde, THF-DMF çözücüsü içerisinde alkil halojenür ile reaksiyona sokulduğunda *tri-O*-alkilikaliks[4]aren türevi elde edilir. Ancak bu reaksiyon zor gerçekleştiği için Gutsche *tri-O*-metil kaliks[4]arenin seçimli olarak sentezini Ba(OH)<sub>2</sub> katalizörlüğünde gerçekleştirdi. Oluşan ürünün *koni* konformasyonunda bulunması, Ba<sup>2+</sup>-fenoksit etkileşimi, Na<sup>+</sup>- fenoksit etkileşiminden daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır (Shinkai, 1991).

#### 1.8.1.2. Kaliksarenlerin Ester Türevleri

Kaliksarenlerin ester türevleri genellikle zayıf bazik ortamda uygun açıl klorürleri ile muamelesi sonucu elde edilir. Gutsche ve çalışma arkadaşları kaliksarenlerin bazik ortamda 3,5-dinitrobenzoil klorür ile seçimli olarak esterleşme reaksiyonu verdiğini gözlemlediler (Gutsche, 1983). Kontrol edilmiş reaksiyon koşullarında *mono*, *1,2-di*, *1,3-di* ve *tri*- ester kaliks[4]aren seçimli olarak sentezlenebilmektedir (Kim, 1997). Kaliks[4]arenin benzoil klorür ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan konformasyonların yüzdeleri Tablo 1.4 'de verilmiştir.

Tablo 1.4: Benzoil Türevli Kaliks[4]arenlerin Farklı Sıcaklıklardaki Konformasyon Oranları

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

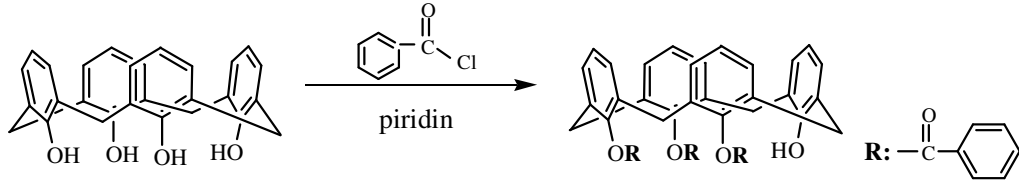
Kaliks[4]arenin monoesteri asetonitril ortamında, 1-metil imidazol ve 3,5-dinitrobenzoil klorür ile reaksiyonu sonucu direkt olarak sentezlenebilmektedir (Gutsche, 1991). Bu şekilde direkt benzoilleme dışında monoester kaliks[4]arenin sentezi üç adımda da gerçekleştirildi. Öncelikle kaliks[4]aren  $K_2CO_3$  ortamında benzilbromür ile *di-O*-benzil 'e dönüştürülür. Daha sonra piridin ortamında aşırı benzoil klorür ile muamele edildiğinde trisüstitüe kaliks[4]aren elde edilir. Ürünün bu şekilde olduğu  $^1H$ -NMR sonuçları ile desteklenmiştir. Daha sonra elde edilen trisüstitüe kaliks[4]aren palladyum katalizörlüğünde indirgenerek %74 verimle *mono* benzoil kaliks[4]aren elde edilmektedir (Nam, 1998).

*Diester* kaliks[4]aren elde etmek için Gutsche, 3,5-dinitrobenzoil klorür ve NaH kullanmıştır (Gutsche 1991). Ayrıca Collins ve grubu kaliks[4]aren ile etilbromasetatı aseton içerisinde  $K_2CO_3$  eşliğinde 24 saat kaynatarak %90 verimle diesterkaliks[4]aren elde etmişlerdir. Burada kaliks[4]arenin *pKa1* ve *pKa2* değerleri yakın olduğu için  $K_2CO_3$  gibi zayıf bir baz, reaksiyonun yüksek verimle diestere dönüşmesini sağlamıştır (Collins, 1991). *Diester* ürünü *monoester*de olduğu gibi üç adımla da sentezlenebilmektedir (Shinkai, 1991). Öncelikle *mono-O*-benzil kaliks[4]aren sentezlenir. Daha sonra elde edilen *mono-O*-benzil kaliks[4]aren piridin ortamında benzoil klorürün aşırısı ile muamele edilir ve trisüstitüe kaliks[4]aren elde edilir. Bu da palladyum ortamında indirgenirse %72 verimle dibenzoil kaliks[4]aren elde edilir (Kim, 1997).

Kaliks[4]arenin triester ürünü, piridin ortamında benzoil klorürün aşırısı kullanıldığında elde edilmektedir. Triester kaliks[4]areni yüksek verimle elde



edebilmek için reaksiyon süresini 2 ile 4 saat arasında sınırlandırmak gerekiyor. Aksi takdirde triester, diester ürününe dönüşebilir (Gutsche, 1991). Reaksiyonda  $\text{AlCl}_3$  katalizör olarak kullanıldığında ürün tetrabenzoil kaliks[4]arene dönüşmektedir (Gutsche, 1986a). Ayrıca birçok organik çözücüde çözünmeyen 1,3-dibenzoil kaliks[4]aren aynı koşullarda reaksiyona girerse yine tribenzoil kaliks[4]aren ürünü vermektedir (Gutsche, 1983).



Şekil 1.16 : Kaliks[4]arenin *tri* esterleşmesi

Reaksiyonda 3,5-dinitrobenzoilklorür ve çözücü olarakta asetonitril kullanıldığında %60 verimle triester elde edilebilmektedir (Gutsche 1991).

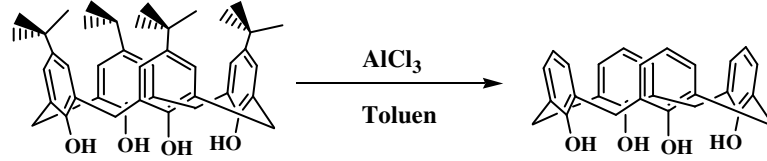
### 1.8.2. Kaliksarenlerin *p*- Köşesinden Fonksiyonlandırılması

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

#### 1.8.2.1 *p*-Alkil Kaliksarenlerin Dealkillenmesi

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

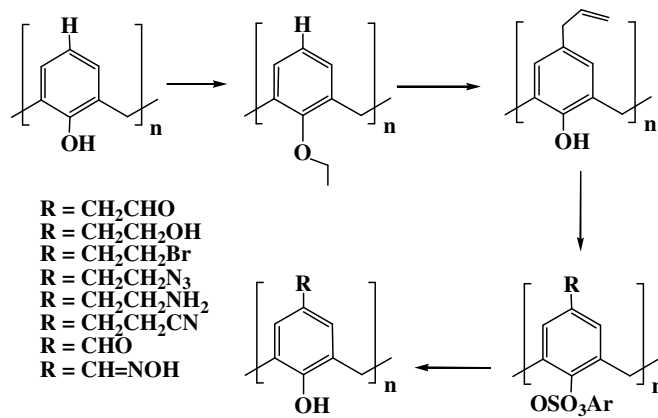
Alkil fenol numuneleri üzerine bu türden geçiş çalışmalarını, Gutsche ve çalışma grubu ayrıntılı bir şekilde yapmışlardır. Toluenin çözücü olduğu bir ortamda  $\text{AlCl}_3$  'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*ter*-bütil) çoğunun giderilebildiği bilinmektedir. Kaliksarenlerden *p-ter*-bütilkaliks[4]aren %65-70 verimle kaliks[4]arene, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren %89 verimle kaliks[6]arene, *p-ter*-bütil kaliks[8]aren %93 verimle kaliks[8]arene dönüştürülmüştür (Gutsche, 1986b).



Şekil 1.17 : Kaliksarenlerden *p-ter*-bütil gruplarının giderilmesi

### 1.8.2.2 *p*-Claisen Çevrilmesi

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

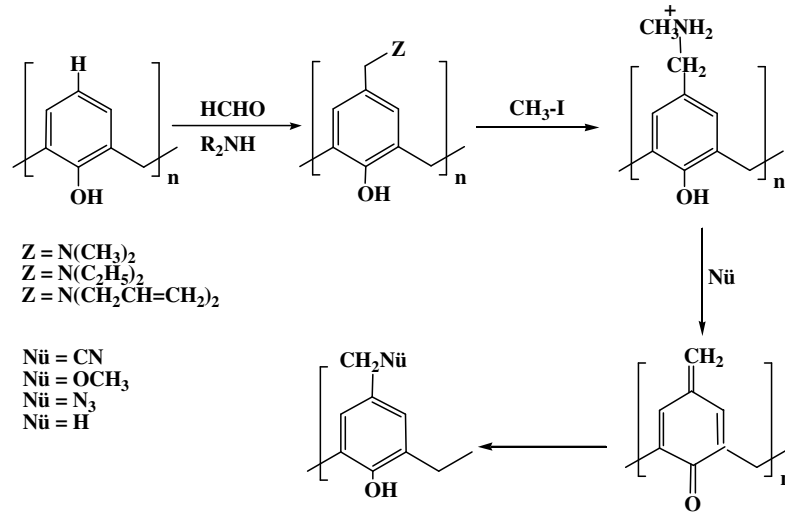


Şekil 1.18 : *p*-Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

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

### 1.8.2.3. *p*-Kinsonmetit Yolu

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

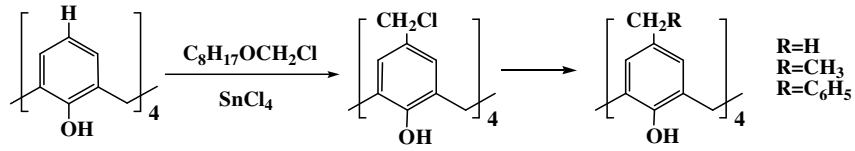


Şekil 1.19 : *p*-Kinsonmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

### 1.8.2.4. *p*-Klormetilleme Yolu

Fonksiyonlu kaliksarenlerin sentezlenme yollarından birisi de *p*-klormetillemedir. Kaliks[4]arenin oktilklormetil eter ve SnCl<sub>4</sub> ile reaksiyonundan %80 verimle *p*-klormetilkaliks[4]aren elde edilir. Bu bileşiğin MeLi ile reaksiyonundan %35 verimle *p*-metilkaliks[4]aren, BF<sub>3</sub> katalizörlüğünde benzen ile reaksiyonundan %40

verimle *p*-benzilkaliks[4]aren sentezlenebilir (Gutsche, 1989; Gutsche, 1985; Deligöz, 1995).



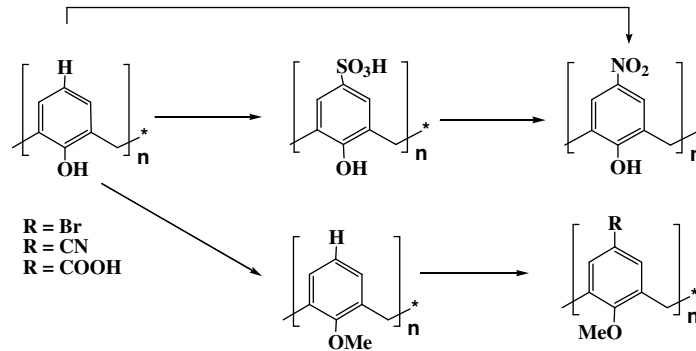
Şekil 1.20 : *p*-Klormetilleme Reaksiyonu

#### 1.8.2.5. Elektrofilik Yerdeğiştirme

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

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

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



Şekil 1.21 : Kaliksarenlerin elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları

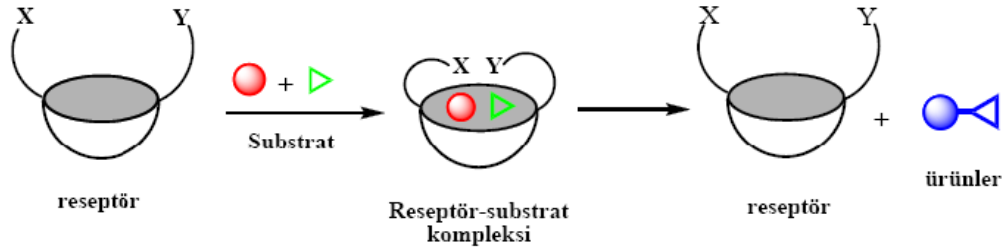
Son yıllarda diazonyum tuzları ile elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları üzerine çalışmalar artmaktadır. Deligöz ve çalışma grubu çok sayıda diazonyum bileşiği

sentezlemiş, fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu bileşik sınıfını “*azokaliks[n]aren*” olarak adlandırılmasını teklif etmişlerdir (Deligöz, 2006). Benzer bileşiklerin değişik türevlerini de Chawla ve grubu sentezlemekte ve metal iyonları ile etkisini araştırmaktadırlar (Chawla, 2009).

## 1.9 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

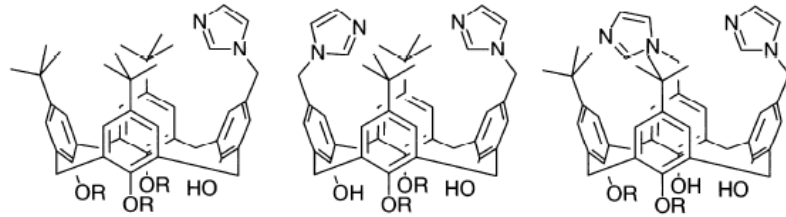
### 1.9.1 Enzim taklitçi kaliksarenler

Kaliksarenleri uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması, potansiyel enzim taklitçi veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970 'ler de bilim insanlarının görüşlerine sunulmuştur (Gutsche, 1983). Enzim taklitçi yapısı temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 1.22) (Breslow, 1995).



Şekil 1.22 : Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

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

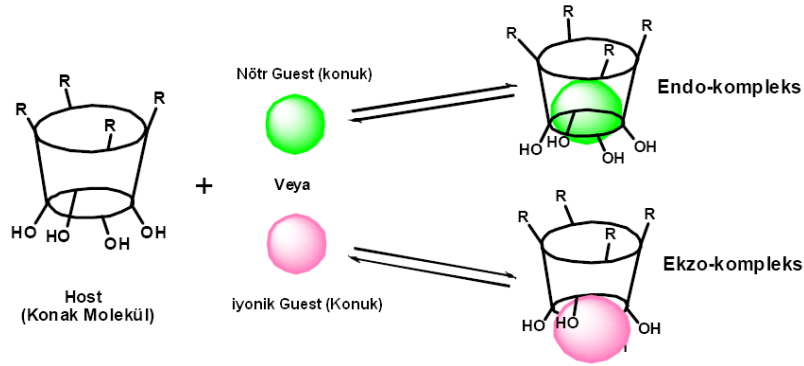


Şekil 1.23 : Kaliksaren enzim taklitçileri

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

### 1.9.2. Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler

Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 2.24 'de gösterdiği gibi *endo-* ve *ekzo-* kompleks şeklindedir.

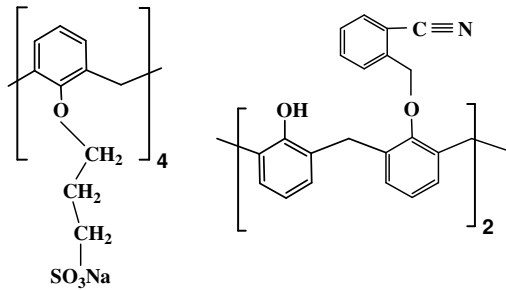


Şekil 1.24 : Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

Bunlardan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile; *p-ter*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile; *p-ter*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257 °C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakmaktadır (Gutsche, 1983; Gutsche, 1985). *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ışını kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-ter*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğunu gözlemlenmiştir (Şekil 1.25) (Andreetti, 1979).

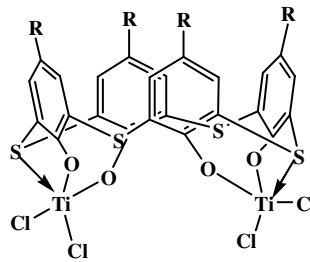


Alkenlerin yükseltgenmesi palladyum ve bakır tuzları kullanılmaktadır. Ancak büyük molekül ağırlıklı alkenlerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle oksidasyon verimi düşmektedir (Cornils, 1998). Bu sorun moleküler reseptör özelliği gösteren kaliksarenler, dekstrinler kullanılarak giderilebilir.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



Şekil 1.27 : Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler

Proto ve grubu, *p-ter*-bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum komplekslerini, metilamonyumoktan ile aktive ettikten sonra etilenin polimerleştirilmesinde katalizör olarak kullanmışlar ve katalitik aktivite göstermesinde liganttaki kükürtün büyük bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır (Proto, 2009).



Şekil 1.28 : *p-tert*-Bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi

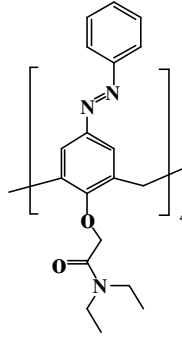
#### 1.9.4. Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler

İyon seçici elektrotlar alanındaki gelişmeler hızla ilerledikçe, iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Özellikle toksik metal iyonlarının belirlenmesinde iyon seçici elektrotların geliştirilmesi önemli bir hal almaktadır. Kaliksarenlerin de



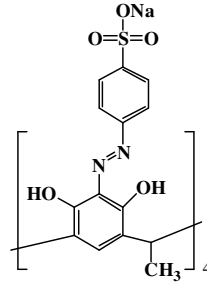
bu alanda kullanımı giderek artmaktadır. Örneğin, azokaliksaren grubu içeren PVC membranların  $\text{Cl}^-$  iyonuna karşı seçimli elektrot özelliği bulunduğu literatürde belirlenmiştir (Yılmaz, 2009).

Benounis ve grubu, kromojenik grup içeren kaliksarenleri, Ni, Cd ve Cu duyarlı sensör bileşikler olarak kullanmışlar ve duyarlılıklarını;  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için  $1 \mu\text{M}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  için  $10^{-3} \mu\text{M}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için  $10^{-4} \mu\text{M}$  olarak bulmuşlardır. Ayrıca sensörlerin 8 ay boyunca duyarlılıklarını koruduklarını gözlemlemişlerdir (Benounis, 2006).



Şekil 1.29 : Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren

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



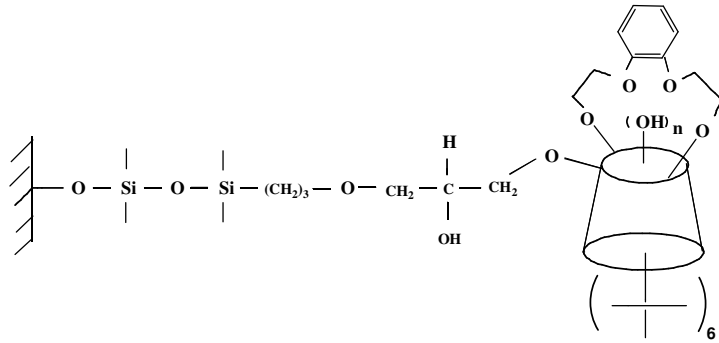
Şekil 1.30 : Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren

#### 1.9.5. Kromatografik Faz olarak Kullanılan Kaliksarenler

Li tarafından *p-ter*-kaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS) bağlı silikajel sabit fazı, HPLC için kenetlenme reaktifi olarak 3-glisidoksi propiltrimetori silan ile hazırlanarak yapısı Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopisi

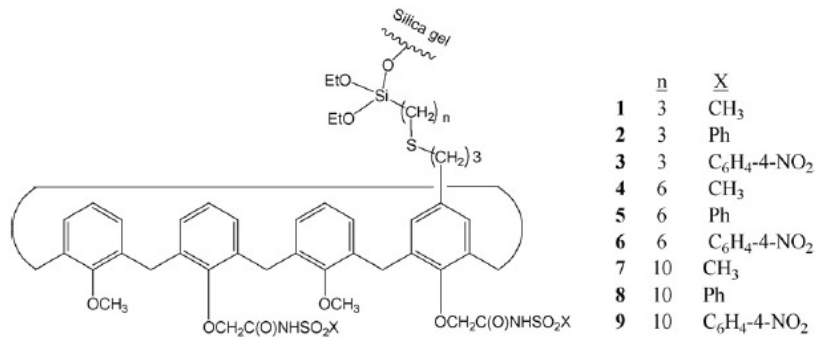
(DRIFT), elementel analiz ve termal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Böylece kaliksarenler gaz kromatoğrafisinde ve HPLC 'de birçok bileşik özellikle aromatik bileşikler için seçimli bir ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Li, 2004). Glennon, silikajel bağlı tetraester kaliks[4]areni hazırlayarak bu bileşiği HPLC 'de metal iyonlarını ve amino asit esterlerini ayırmada kullanmıştır. Lee ve arkadaşları ise silikajel bağlı kaliks[6]aren-*p*-sülfonat ile bazı süstitüe aromatik izomerlerin ayrılması üzerine çalışmalar yapmışlardır (Lee, 1997).

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



Şekil 1.31 : *p*-ter-Butylkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)

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

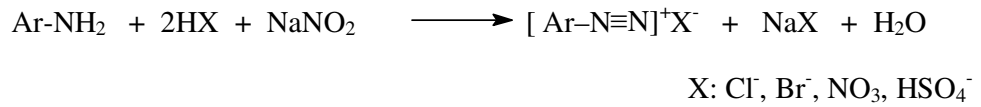


Şekil 1.32 : Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler

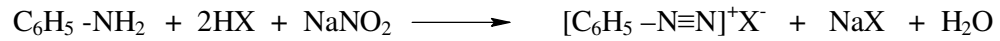
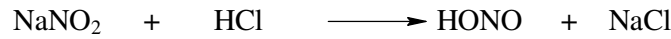
### 1.10 Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları

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

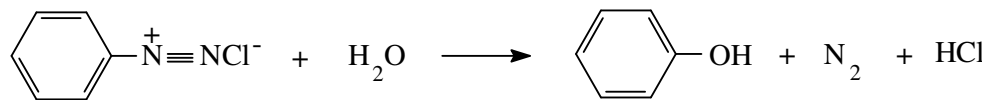
Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz. Aromatik aminlerin NaNO<sub>2</sub> ve HCl ile reaksiyona girmesi ile diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler.



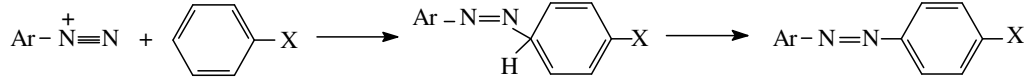
Diazolama sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO<sub>2</sub> katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye NaNO<sub>2</sub> damla damla katılır, çünkü reaksiyon ekzotermiktir.



Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık 0-5 °C arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N<sub>2</sub> gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür. Diazolama reaksiyonlarında pH, sıcaklık ve diazolanın çözeltinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır.



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



Diazaonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X:-OH, NH<sub>2</sub>, -NHR vb. gibi elektron donor süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere **kenetlenme bileşeni** denir (Başer, 1990).

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

**Çözünürlük:** Azo boyalarının yapılarında oksijen ya da amino grupları bulunduğundan asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfato grubu içeren azo boyaların Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında sülfato (-SO<sub>3</sub>), karboksil (-COOH) grupları gibi asidik ve amin (NH<sub>2</sub>, -NH<sub>x</sub>R<sub>y</sub>) gibi bazik karakterli grup varsa, bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür.

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

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

- **Molekülde π elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması:** Molekülde σ-elektronlarının yanında π- elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) π → π\* geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda

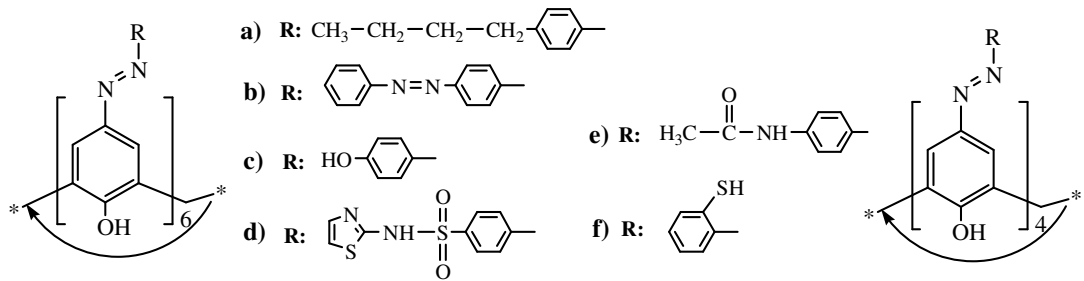
$\pi$ -elektronu bulunursa absorpsiyon daha büyük dalga boyuna kayar. Bu şekilde görünür alanda seçimli absorpsiyon meydana gelebilir ve cisim renkli görünür.

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

- **Kromoforlar ve Oksokromlar:** Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır.  $-N=N-$ ,  $-C=O-$ ,  $-NO_2$  gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  gibi gruplarda oksokrom grup olarak davranır. Oksokrom gruplar  $\pi$ -elektron sisteminin delokalizasyonunu güçlendirir. Molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaydırmasıyla renklilik kazandırır. Bu gruplar aynı zamanda istenilen renklerin oluşmasını da sağlar.

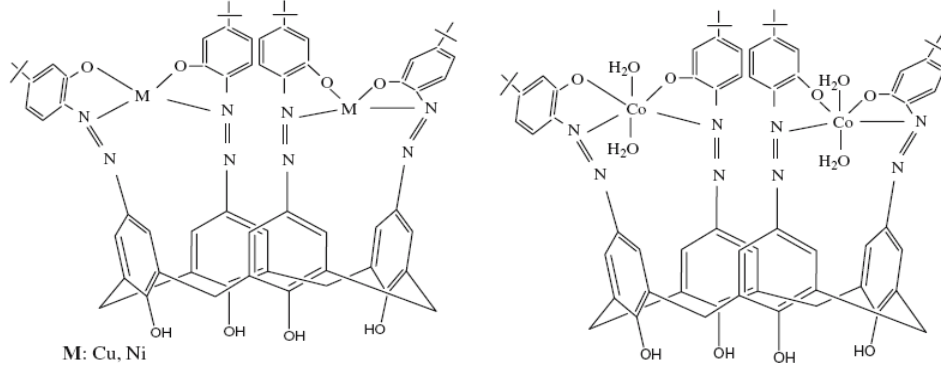
### 1.11 Azokaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması

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



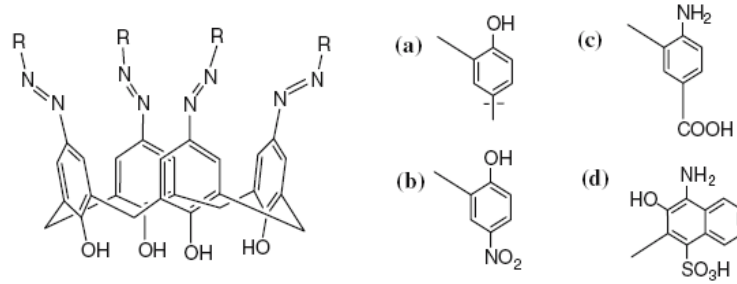
Şekil 1.33 : Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri

**Metallerle Kompleksi:** Azokaliks[n]arenlerin, içerdikleri  $-N=N-$  kromofor grubu sayesinde metallerle olan etkileşimleri artmaktadır. Sentezlenen azokaliks[4]arenler geçiş metallerinin tuzları ile etkileştirilerek ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  ve  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), metal kompleksleri sentezlenmiştir. Kaliksarenlerin metaller ile kompleksleri *mono-* ya da *di-* çekirdekli olabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.34 : Kaliks[4]arenlerin Metal kompleksleri

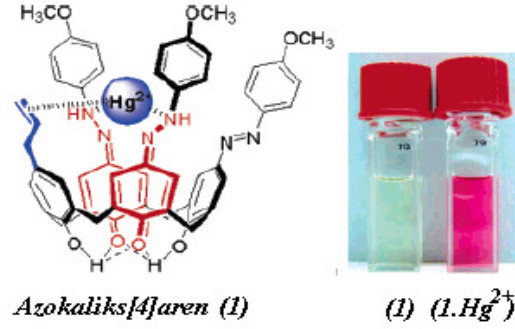
**Ekstraksiyon Özellikleri:** Kaliksarenler, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve van der Waals etkileşimleri sayesinde metaller ile arasında konakçı-konuk tipi kompleksler oluşmaktadır. Şekil 1.35 'deki ligandların geçiş metalleri ile yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$  katyonlarını daha yüksek verimle taşıdığı gözlenmiştir (Deligöz, 1995).



Şekil 1.35 : Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan azokaliks[4]arenler

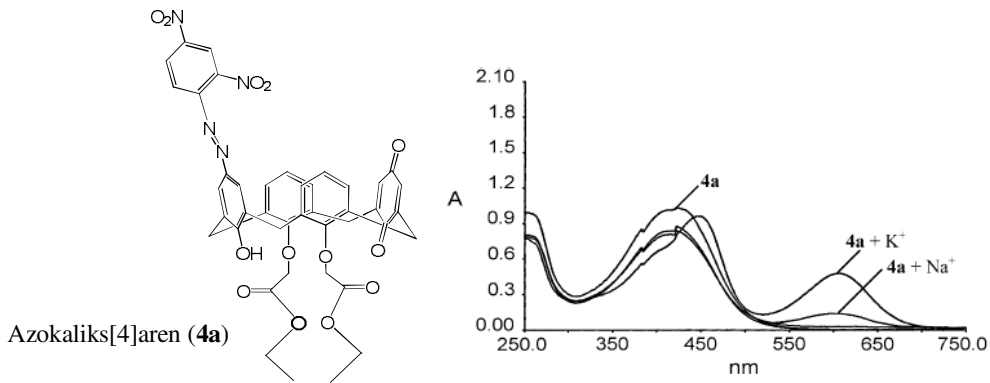
**Termal Davranışları:** Kaliks[n]aren ailesinin, metal komplekslerinin ve azo türevlerinin termal davranışları araştırılmıştır. Azot ve oksijen atmosferinde alınan termogramlarda, yapıda bağlı olan grupların bileşiğin kararlılığına etkisinin çok büyük olduğu gözlenmiştir (Deligöz, 2005).

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



Şekil 1.36 : Azokalik[4]aren- $\text{Hg}^{2+}$  kompleksi

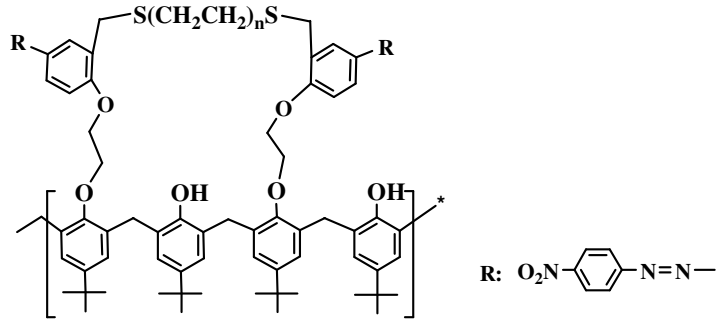
Chawla ve grubu beş farklı azokaliks[4]aren monokinon sentezleyerek alkali metaller ile ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ ) etkileşimlerini UV-vis. spektroskopik ve siklik voltametrik teknikleri ile incelemişlerdir. Sonuç olarak azokaliks[4]aren bileşiklerinden bir tanesinin  $\text{K}^+$  iyonu ile etkileşiminin diğer alkali metallerle göre çok fazla olduğunu UV-vis. spektrumundaki batokromik kayma ile belirlemişlerdir (Chawla, 2009).



Şekil 1.37 : Azokaliks[4]aren monokinon bileşiği ve UV Spektrumu

Ashram çalışmasında kaliks[4]dibenzotiyocrown eterin *p*-nitrofenilazo türevini sentezleyerek metal ekstraksiyon özelliklerini kondüktometrik yöntem ile

incelemiştir. Sonuç olarak da geçiş metallerinden  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  katyonlarını daha yüksek verimle tuttuğunu gözlemlemiştir (Ashram, 2007).



Şekil 1.38 : Kaliks[4]dibenzotiyocrown eter *p*-nitrofenilazo türevi

Bütün bu çalışmalar gösteriyor ki, gelecekteki çalışmalar kaliks[n]arenlerin bir alt sınıfı olan azokaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması üzerine olacaktır. Özellikle metal iyonları ile yapılan konakçı-konuk etkileşimi, bu sınıf bileşiklerin sensör ve elektrot olarak kullanımı kolaylaştıracaktır. Metallerle olan etkileşimleri çok sayıda bilim insanının dikkatini çekmektedir.



## **2. DENEYSEL BÖLÜM**

### **2.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar**

#### **2.1.1. Materyal ve Cihazlar**

Çalışmalarımızda kullandığımız alet ve cihazlar; İnkübatör (New Brunswick Scientific Excellent E24 Incubator Shaker Series), Kar makinası (Scotsman AF80), Rotavapor (Büchi R-210), Erime noktası cihazı (Schöpp), Etüv (MMM Medcenter Ecocell 111), pH Metre (JENCO 6173), Terazî (Precisa BJ100M), Mantolu ısıtıcı (EM0500/CE), Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standart), Sirkülatör Su Banyosu (Daihan WCR-P8) ve Mikroskop (OLYMPUS CX31).

#### **2.1.2. Enstrümental Teknikler**

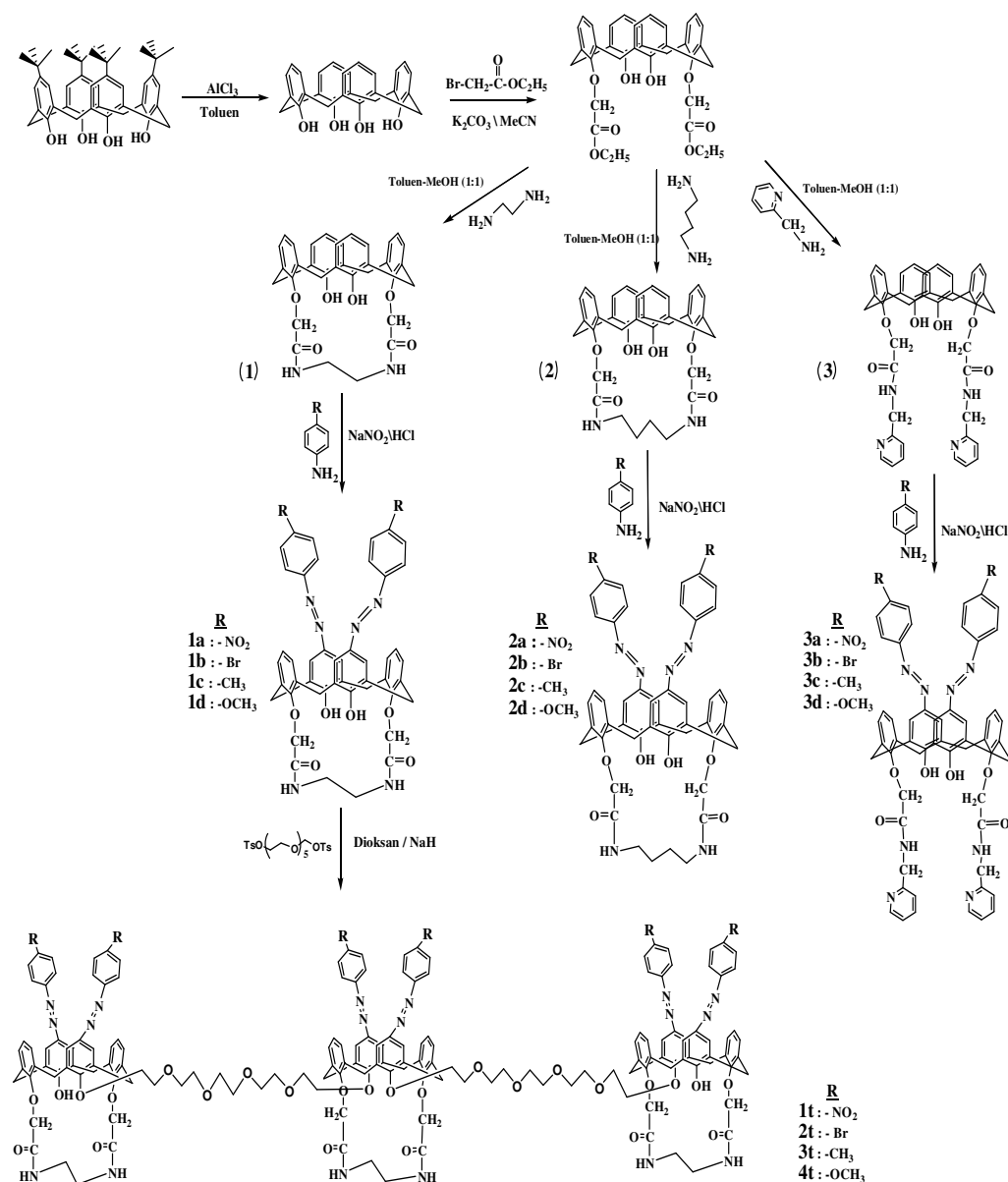
Sentezlenen bileşiklerin UV-vis ölçümleri ve IR analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan Shimadzu UV-1601 UV-visible ve Mattson 1000 FT-IR spektrofotometreleri kullanılarak yapıldı. Kütle ve NMR spektrumları TUBİTAK (Gebze ve Ankara) araştırma merkezleri, Selçuk ve Fatih Üniversitelerinin laboratuvarlarında alındı.

#### **2.1.3. Kullanılan Kimyasallar**

Kullanılan kimyasallar yüksek saflıkta Merck, Aldrich ve Sigma markalarından alınmasına rağmen, deneylerin daha iyi sonuç vermesi için asetonitril çözücüsü, silikajel ve  $\text{CaH}_2$  ile destillenerek kullanıldı. Tekrar nem kapmasını engellemek içinde moleküler elek ilave edilerek saklandı. NaH, %95 parafinli olarak kullanıldı. Analitik İTK' lar silikajel tabakasıyla ( $\text{SiO}_2$ , Merck 60 F<sub>254</sub>) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı.

## 2.2. Sentez Çalışmaları

Doktora tezimizde öncelikli olarak düz zincirli ve halkalı amid türevli azokaliks[4] aren ve bunların telomer türevlerinin sentezi amaçlanmıştır. Akış şeması Şekil 2.1’de verilmiştir. Bileşiklerden bazıları literatürdeki yöntemlere göre hazırlanmış, diğerleri ise yeni yöntemler geliştirilerek sentezlenmiştir. Literatür yöntemiyle elde edilen her bir bileşik erime noktası ve IR analizleriyle, yeni sentezlenen bileşikler ise IR,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR ve kütle spektroskopisi analizleriyle yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.1 : Sentez Şeması

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

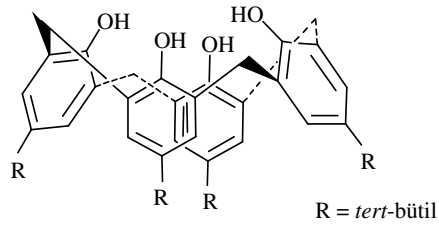
3 L 'lik üç boyunlu bir balona 100 g (0,67 mol) *p-ter*-bütülfenol, 62 mL (0,83 mol) %37 'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edilir. 110-120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı önce berrak haldeyken sonra vizkozlaşır. Daha sonra soğutulur ve 800–1000 mL ılık difenil eter ilave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

**Element Analizi** C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> Hesaplanan: C: 81.66; H: 8.87.

Bulunan : C: 81.71; H: 9.08.

**IR**  $\nu_{\max}$ (KBr)/cm<sup>-1</sup> : 3175 (OH gerilmesi).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.20 (s, 36H, **Bu**<sup>t</sup>), 3.52 (d, *J* = 13.67 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.32 (d, *J* = 13.43 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 7.15 (s, 8H, ArH), 10.36 (s, 4H, ArOH).



Şekil 2.2 : *p-ter*-Bütikaliks[4]aren

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

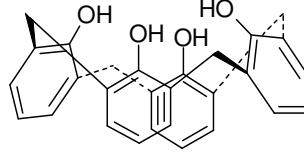
500 mL 'lik iki ağızlı bir balona 13,3 g (0,02 mol) *p-ter*-bütikaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g (0,11 mol) AlCl<sub>3</sub>, 125 mL toluen içinde N<sub>2</sub> gazı atmosferi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 mL HCl ilave edilerek organik faz ayrılır. Toluenin bir kısmı destilenir. MeOH ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülür ve kurutulur. Elde edilen 7,4 g ham ürün CH<sub>3</sub>OH-CHCl<sub>3</sub> 'dan kristallendirilir. **Verim:** 6,77 g (%78); **en:** 312 °C (lit. 313–315 °C).

**Element Analizi:** C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> Hesaplanan: C: 79.22; H: 5.70.

Bulunan : C: 79.60; H: 5.58.

**IR**  $\nu_{\max}$ (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$ : 3154 (OH gerilmesi).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.60 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.38 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 6.80 (t, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.18 (d, 8H,  $\text{ArH}$ ), 10.28 (s, 4H,  $\text{ArOH}$ ).



Şekil 2.3 : Kaliks[4]aren

### 2.2.3. 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi (Collins, 1991)

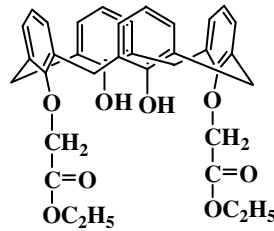
250 mL 'lik iki ağızlı bir balona 9,8 g (0,023 mol) kaliks[4]aren, 3,5 g (0,026 mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve 300 mL kuru asetonitril ilave edilir. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında karışırken üzerine 5,7 mL etilbromasetat ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sonra karışım süzülür ve kuruluğa kadar destillenir. Balonda kalan madde diklormetan ile çözülerek 2 defa su ve 1 defa tuzlu su ile ekstrakte edilir. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulur. Sonra süzülerek ve çözücüsü buharlaştırılır.  $\text{CHCl}_3/\text{MEOH}$ ' den kristallendirilir. **Verim:** 10,36 g (%78); **en:** 165-170  $^\circ\text{C}$  (lit. 169-173  $^\circ\text{C}$ ).

**Element Analizi:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_8$  Hesaplanan: C: 72.47; H: 6.08.

Bulunan : C: 72.39; H: 6.28.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3426 (OH gerilmesi), 1752 ( $\text{C}=\text{O}$  gerilmesi)

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,38 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.40 (d,  $J = 13.13$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.35 (q, 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ) 4.45 (d,  $J = 13.17$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.75 (s, 4H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ) 6.65 (t, 2H,  $\text{ArH}$ ), 6.75 (t, 2H,  $\text{ArH}$ ), 6.90 (d, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.05 (d, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.60 (s, 2H,  $\text{ArOH}$ ).



Şekil 2.4 : 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

#### 2.2.4. 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

##### Sentezi (1) (Bitter, 1997)

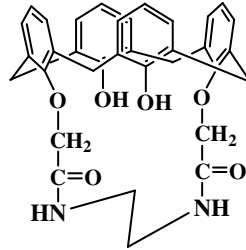
250 mL 'lik iki ağızlı bir balona 1 g (1,68 mmol) *kaliks[4]aren diester* bileşiği ve 1,1 mL (16,8 mmol) etilen diamin bileşiği 1:1 oranında 180 mL toluen-metanol karışımında 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir ve sonunda çözücü buharlaştırılıp, kalan kısım  $\text{CHCl}_3$ ' da çözülür. Önce 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve sonra  $\text{H}_2\text{O}$  ile ekstrakte edilir. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulur, süzülür ve tekrar çözücü buharlaştırılarak amid gruplu kaliks[4]aren elde edilir. Elde edilen ham ürün  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 'den kristallendirilir. **Verim:** 0,80 g (%85); **en:** > 351 °C (lit. 352 °C)

**Element Analizi:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$  Hesaplanan: C: 72.32; H: 5.71; N: 4.96.

Bulunan : C: 72.79; H: 5.60; N: 4.46.

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3340 (NH gerilmesi), 1694 (C=O gerilmesi)

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.50 (d,  $J = 13.35$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.70 (s, 4H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 4.18 (d,  $J = 13.31$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.58 (s, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 6.70 (t, 2H, ArH), 6.85 (t, 2H, ArH), 7.05 (d, 4H, ArH), 7.15 (d, 4H, ArH), 8.30 (s, 2H, ArOH), 8.50 (s, 2H, NH).



Şekil 2.5 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

#### 2.2.5. 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

##### Sentezi (2)

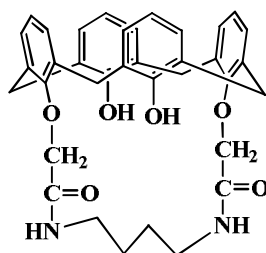
250 mL 'lik iki ağızlı bir balona 1 g (1,68 mmol) *kaliks[4]aren diester* bileşiği ve 2.95 g (33,5 mmol) 1,4-diamino bütan bileşiği 1:1 oranında 180 mL toluen-metanol karışımında 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir ve sonunda çözücü buharlaştırılıp, kalan kısım  $\text{CHCl}_3$ ' da çözülür. Önce 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve sonra  $\text{H}_2\text{O}$  ile ekstrakte edilir. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulur ve tekrar

çözücü buharlaştırılarak amid gruplu kaliks[4]aren elde edilir. Elde edilen ham ürün  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 'den kristallendirilir. **Verim:** 0,75 g (%76); **en:** 285 °C **lit:**

**Element Analizi:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$  Hesaplanan: C: 72.95; H: 6.12; N: 4.73.  
Bulunan : C: 72.79; H: 5.95; N: 4.93.

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3355 (NH gerilmesi), 1687 (C=O gerilmesi)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.80 (s, 4H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 3.51 (d,  $J = 13.52$  Hz, 4H, Ar $\text{CH}_2$ Ar), 3.65 (s, 4H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 4.19 (d,  $J = 13.47$  Hz, 4H, Ar $\text{CH}_2$ Ar), 4.54 (s, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 6.78 (t, 2H, ArH), 6.82 (t, 2H, ArH), 6.90 (d, 4H, ArH), 7.16 (s, 2H, ArOH), 7.19 (d, 4H, ArH), 7.75 (t, 2H, NH).



Şekil 2.6 : 25,27-[Bis(bütülenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren

### 2.2.6. 25,27-[Bis(2-piridilaminometilkarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren Sentezi (3)

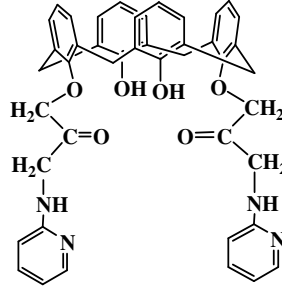
250 mL 'lik iki ağızlı bir balona 1 g (1,68 mmol) *kaliks[4]aren diester* bileşiği ve 3,48 mL (33,5 mmol) 2-aminometil piridin bileşiği 1:1 oranında 180 mL toluen-metanol karışımında 1 hafta geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon İTK ile takip edilir ve sonunda çözücü buharlaştırılıp, kalan kısım  $\text{CHCl}_3$ ' da çözülür. Önce 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve sonra  $\text{H}_2\text{O}$  ile iki kez ekstrakte edilir. Organik faz  $\text{MgSO}_4$  üzerinden kurutulur ve tekrar çözücüsü buharlaştırılarak amid gruplu kaliks[4]aren elde edilir. Elde edilen ham ürün  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 'den kristallendirilir. **Verim:** 0,96 g (%80) **en:** 240 °C

**Element Analizi:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6$  Hesaplanan: C: 73.32; H: 5.59; N: 7.77.  
Bulunan : C: 73.55; H: 5.70; N: 7.93.

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3392 (NH gerilmesi), 1675 (C=O gerilmesi)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.42 (dd,  $J = 13.21$  Hz, 4H, Ar $\text{CH}_2$ Ar), 3,60 (s, 4H, Ar $\text{CH}_2$ Ar), 4.30 (d, 2H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 4.40 (d, 2H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 4.55 (s, 2H, O-

**CH<sub>2</sub>**), 4.62 (s, 2H, O-**CH<sub>2</sub>**), 6.70 (t, 2H, Ar**H**-kaliks), 6.80 (t, 2H, Ar**H**-kaliks), 6.90 (dd, 4H, Ar**H**-piridil), 7.05 (d, 4H, Ar**H**-kaliks), 7.10 (d, 4H, Ar**H**-kaliks), 7.18 (d, 2H, Ar**H**-piridil), 7.52 (d, 1H, Ar**H**-piridil), 7.62 (t, 1H, Ar**H**-piridil), 7.95 (s, 2H, Ar**OH**), 8.41 (s, 1H, **NH**), 9.20 (s, 1H, **NH**),



Şekil 2.7 : 25,27-[Bis(2-piridilaminometilkarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren

#### 2.2.7. 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1a) (Deligöz, 2002)

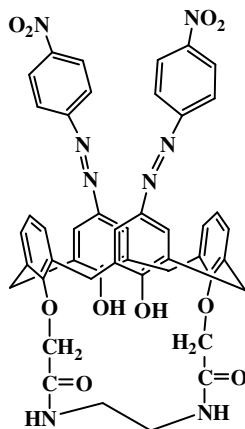
100 mL 'lik beher içine 0,25 g (1,84 mmol) *p*-nitroanilin, 0,76 mL (9,24 mmol) % 37' lik HCl konulup karıştırılır. Üzerine 1-2 mL su ilave edilerek aminin çözünmesi sağlanır. Çözelti -5 °C kadar soğutulur. 0,19 g (2,76 mmol) NaNO<sub>2</sub> suda çözülerek damla damla soğuk karışıma ilave edilir ve iki saat -5 °C 'de karıştırılır. Elde edilen diazonyum çözeltisi, DMF-MeOH (8:5) 'de çözünmüş 0,5 g (0,88 mmol) **kaliks[4]aren diamid** ve 1,25 g CH<sub>3</sub>COONa 'ın üzerine damla damla ilave edilir. Çözelti 0-5 °C 'de 10 saat karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına getirilerek 60 mL 4 N HCl ilave edilir ve 60 °C 'de 1 saat karıştırılır. Elde edilen ürün süzülür, su ile yıkanır ve etüvde kurutulur. Ham ürün sabit faz silikajel kullanılarak kolon kromatografisinde hegzan-etilasetat (v/v = 3:1) çözücü sistemi ile saflaştırılır. **Verim:** 0,61 g, (%81); **en:** 315 °C.

**Element Analizi:** C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub> Hesaplanan: C: 64.03; H: 4.44; N: 12.99.  
Bulunan : C: 64.28; H: 4.63; N: 12.77.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3368 (OH gerilmesi), 1674-1693 (C=O gerilmesi), 1438-1465 (N=N gerilmesi), 1534 (NO<sub>2</sub> gerilmesi).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.70 (d, *J* = 13.42 Hz, 4H, Ar**CH<sub>2</sub>**Ar), 3.76 (s, 4H, Amid-**CH<sub>2</sub>**), 4.21 (d, *J* = 13.32 Hz, 4H, Ar**CH<sub>2</sub>**Ar), 4.62 (s, 4H, O-**CH<sub>2</sub>**), 7.00 (t, 2H,

ArH-kaliks), 7.20 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.62 (d, 4H, ArH-N=N), 7.77 (d, 4H, ArH-N=N), 7.79 (s, 4H, ArH-kaliks), 8.40 (s, 2H, NH), 8.88 (s, 2H, ArOH).



Şekil 2.8 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren

#### 2.2.8. 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1b)

**1b** Bileşiği için 0,31 g (1,84 mmol) *p*-brom anilin ve **1** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,61 g, (%75); **en:** 270 °C.

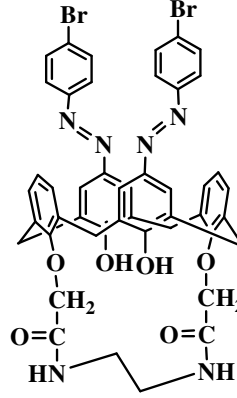
**Element Analizi:** C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> Hesaplanan: C: 59.37; H: 4.12; N: 9.03.

Bulunan : C: 59.68; H: 4.43; N: 9.28.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3367 (OH gerilmesi), 1685 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.69 (d, *J* = 13.49 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.74 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 4.22 (d, *J* = 13.41 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.63 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.95 (t, 2H, ArH-kaliks), 7.16 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.63 (d, 4H, ArH-N=N), 7.74 (d, 4H, ArH-N=N), 7.78 (s, 4H, ArH-kaliks), 8.38 (s, 2H, NH), 8.86 (s, 2H, ArOH).





Şekil 2.9 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo)kaliks[4]aren

### 2.2.9. 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1c)

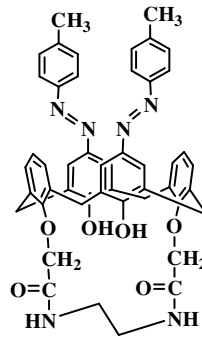
**1c** Bileşiği için 0,20 g (1,84 mmol) *p*-metil anilin ve **1** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,54 g, (%78); **en:** >320 °C.

**Element Analizi:** C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> Hesaplanan: C: 71.98; H: 5.54; N: 10.49.

Bulunan : C: 71.68; H: 5.88; N: 10.62.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3371 (OH gerilmesi), 1688 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.45 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.71 (d,  $J$  = 13.48 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.76 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 4.24 (d,  $J$  = 13.38 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.66 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.96 (t, 2H, ArH-kaliks), 7.19 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.32 (d, 4H, ArH-N=N), 7.78 (s, 4H, ArH-kaliks), 7.80 (d, 4H, ArH-N=N), 8.45 (s, 2H, NH), 8.82 (s, 2H, ArOH).



Şekil 2.10 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]aren

**2.2.10. 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (1d)**

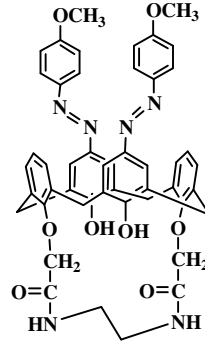
**1d** Bileşiği için 0,22 g (1,84 mmol) *p*-metoksi anilin ve **1** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,58 g, (%80); **en:** 312 °C.

**Element Analizi:** C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub> Hesaplanan: C: 69.22; H: 5.32; N: 10.09.

Bulunan : C: 68.99; H: 5.44; N: 10.20.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3370 (OH gerilmesi), 1686 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi), 1248 (C-O-C gerilmesi)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.73 (d, *J* = 13 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.77 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3.92 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.25 (d, *J* = 13 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.67 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.98 (t, 2H, ArH-kaliks), 7.03 (d, 4H, ArH-N=N), 7.20 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.76 (s, 4H, ArH-kaliks), 7.90 (d, 4H, ArH-N=N), 8.47 (s, 2H, NH), 8.80 (s, 2H, ArOH).



Şekil 2.11 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo)kaliks[4]aren

**2.2.11. 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2a)**

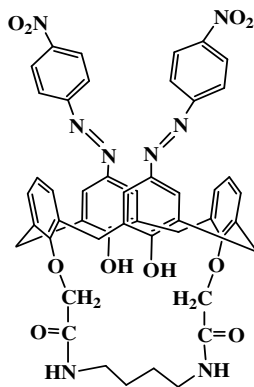
**2a** Bileşiği için 0,20 g (1,46 mmol) *p*-nitro anilin ve **2** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,65 g (86%) **en:** 232 °C

**Element Analizi:** C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub> Hesaplanan: C: 64.71; H: 4.75; N: 12.58.

Bulunan : C: 64.98; H: 4.88; N: 12.73.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3367 (OH gerilmesi), 1697 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi), 1522 (NO<sub>2</sub> gerilmesi)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.81 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3.66 (d, *J* = 13.68 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.68 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 4.25 (d, *J* = 13.56 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.59 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.86 (t, 2H, ArH), 7.02 (d, 4H, ArH), 7.50 (s, 2H, NH), 7.85 (s, 2H, ArOH), 7.87 (s, 4H, ArH-kaliks), 8.01 (d, 4H, ArH-N=N-), 8.38 (d, 4H, ArH-N=N-).



Şekil 2.12 : 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren

### 2.2.11. 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi 5,17-bis(4-brom fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2b)

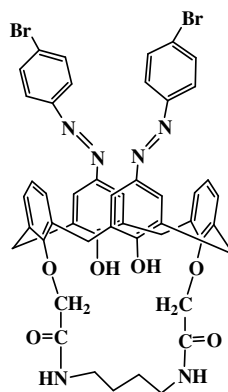
**2b** Bileşiği için 0,25 g (1,46 mmol) *p*-brom anilin ve **2** bileşiği ile, **1a'** nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,66 g, (%82); **en:** 240 °C

**Element Analizi:** C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> Hesaplanan: C: 60.14; H: 4.42; N: 8.77.

Bulunan : C: 60.39; H: 4.60; N: 8.48.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3364 (OH gerilmesi), 1684 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,73 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3.57 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3.61 (d, *J* = 13.59 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.15 (d, *J* = 13.56 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.50 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.76 (t, 2H, ArH-kaliks), 6.93 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.47 (s, 2H, NH), 7.57 (d, 4H, ArH-N=N-), 7.60 (s, 2H, ArOH), 7.70 (d, 4H, ArH-N=N-), 7.74 (d, 4H, ArH-kaliks).



Şekil 2.13 : 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo)kaliks[4]aren

### 2.2.12. 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2c)

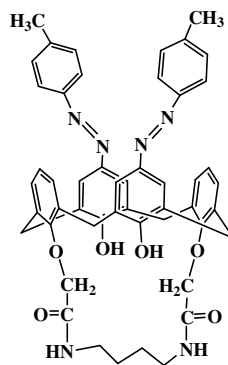
**2c** Bileşiği için 0,16 g (1,46 mmol) *p*-metil anilin ve **2** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,56 g, (%80); **en:** 294 °C

**Element Analizi:** C<sub>50</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> Hesaplanan: C: 72.45 ; H: 5.84; N: 10.14.

Bulunan : C: 71.67 ; H: 5.70; N: 9.97.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3355 (OH gerilmesi), 1687 (C=O gerilmesi), 1464-1442 (N=N gerilmesi)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1,83 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 2,48 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3,66 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3,69 (d, *J* = 13.61 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,25 (d, *J* = 13.55 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,60 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6,87 (t, 2H, ArH-kaliks), 7,04 (d, 4H, ArH-kaliks), 7,35 (d, 4H, ArH-N=N-), 7,58 (s, 2H, ArOH), 7,60 (s, 2H, NH), 7,82 (s, 4H, ArH-kaliks), 7,84(d, 4H, ArH-N=N-).



Şekil 2.14 : 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]aren

### 2.2.13. 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (2d)

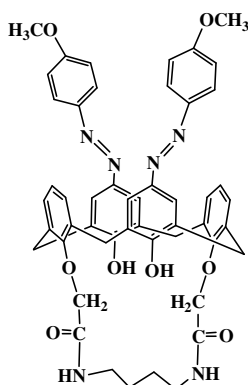
**2d** bileşiği için 0,16 g (1,46 mmol) *p*-metoksi anilin ve **2** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,58 g, (%80); **en:** >256 °C

**Element Analizi:** C<sub>50</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub> Hesaplanan: C: 69.75; H: 5.62; N: 9.76.

Bulunan : C: 69.92; H: 5.78; N: 9.83.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3356 (OH gerilmesi), 1685 (C=O gerilmesi), 1464 (N=N gerilmesi), 1248 (C-O-C gerilmesi)

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1,7 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3,41 (d, *J* = 13.52 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3,58 (s, 4H, Amid-CH<sub>2</sub>), 3,80 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 4,18 (d, *J* = 13.47 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,45 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6,60 (t, 2H, ArH-kaliks), 6,78 (d, 4H, ArH-kaliks), 6,95 (d, 4H, ArH-N=N-), 7,15 (s, 4H, ArH-kaliks), 7,55 (s, 1H, NH), 7,65 (s, 1H, NH), 7,70 (s, 2H, ArOH), 7,65 (d, 4H, ArH-N=N-).



Şekil 2.15 : 25,27-[Bis(bütilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren

### 2.2.14. 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (3a)

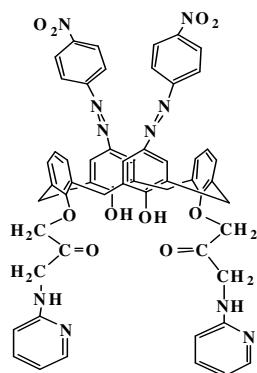
**3a** bileşiği için 0,20 g (1,46 mmol) *p*-nitro anilin ve **3** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,61 g, (%86); **en:** 240 °C

**Element Analizi:** C<sub>56</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>10</sub> Hesaplanan: C: 66.00; H: 4.55; N: 13.75.

Bulunan : C: 66.29 ; H: 4.64; N: 13.89.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3355 (OH gerilmesi), 1679 (C=O gerilmesi), 1466-1437 (N=N gerilmesi)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.42 (dd,  $J = 13.19$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3.62 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.20 (d, 2H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 4.30 (d, 2H, Amid- $\text{CH}_2$ ), 4.48 (s, 2H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.63 (s, 2H, O- $\text{CH}_2$ ), 6.68 (t, 2H,  $\text{ArH}$ -kaliks), 6.80 (t, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 6.90 (d, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 7.10 (d, 4H,  $\text{ArH}$ -kaliks), 7.50 (d, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 7.65 (d, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 7.80 (d, 4H,  $\text{ArH}$ -N=N-), 8.00 (s, 4H,  $\text{ArH}$ -kaliks), 8.38 (d, 4H,  $\text{ArH}$ -N=N-), 8.52 (s, 2H,  $\text{ArOH}$ ), 9.11 (s, 1H,  $\text{NH}$ ), 9.20 (s, 1H,  $\text{NH}$ ).



Şekil 2.16 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren

### 2.2.15. 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (3b)

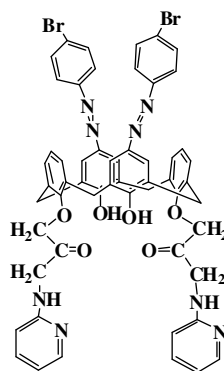
**3b** Bileşiği için 0,25 g (1,46 mmol) *p*-brom anilin ve **3** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,68 g, (%89); **en:** 150 °C

**Element Analizi:**  $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_8\text{O}_6$  Hesaplanan: C: 61.89; H: 4.27; N: 10.31.

Bulunan : C: 62.50; H: 4.05; N: 10.48.

**IR** (KBr)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$  : 3350 (OH gerilmesi), 1676 (C=O gerilmesi), 1466-1437 (N=N gerilmesi), 1521 ( $\text{NO}_2$  gerilmesi).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.62 (d,  $J = 13$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.15 (d,  $J = 13$  Hz, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.55 (s, 4H, NH- $\text{CH}_2$ ) 4.70 (s, 4H, O- $\text{CH}_2$ ) 6.76 (t, 2H,  $\text{ArH}$ -kaliks), 6.95 (d, 4H,  $\text{ArH}$ -kaliks), 6.80 (t, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 7.32 (d, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 7.58 (d, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 7.65 (d, 4H,  $\text{ArH}$ -N=N-), 7.75 (d, 4H,  $\text{ArH}$ -N=N-), 7.70 (s, 4H,  $\text{ArH}$ -kaliks), 8.21(d, 2H,  $\text{ArH}$ -piridil), 8.22 (s, 2H,  $\text{ArOH}$ ), 8.85 (s, 1H,  $\text{NH}$ ), 8.95 (s, 1H,  $\text{NH}$ ).



Şekil 2.17 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren

### 2.2.16. 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (3c)

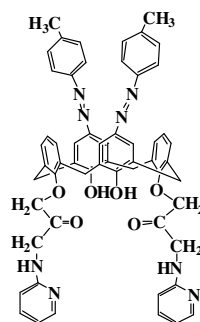
**3c** Bileşiği için 0,25 g (1,46 mmol) *p*-metil anilin ve **3** bileşiği ile, **1a** 'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,59 g, (%87); **en:** 215 °C

**Element Analizi:** C<sub>58</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub> Hesaplanan: C: 72.79; H: 5.48; N: 11.71.

Bulunan : C: 72.97; H: 5.59; N: 11.98.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3344 (OH gerilmesi), 1677 (C=O gerilmesi), 1473-1437 (N=N gerilmesi) 1676 (C=O gerilmesi).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.43 (s, 6H Ar-CH<sub>3</sub>), 3.58 (d,  $J$  = 13.51 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.10 (d,  $J$  = 13.50 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.57 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 4.73 (s, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 6.83 (t, 2H, ArH-kaliks), 7,01 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.07 (m, 2H, ArH-piridil), 7.30 (d, 4H, ArH-N=N), 7.35 (d, 2H, ArH-piridil), 7.60 (t, 2H, ArH-piridil), 7.73 (s, 4H, ArH-kaliks), 7.78 (d, 4H, ArH-N=N), 8.05 (s, 2H, ArOH), 8,28 (d, 2H, ArH-piridil) 8.92 (s, 2H, NH).



Şekil 2.18 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren

### 2.2.17. 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo)

#### kaliks[4]aren Sentezi (3d)

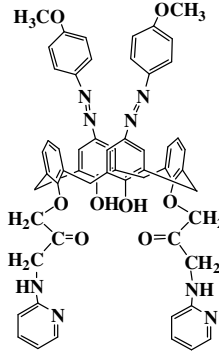
**3d** Bileşiği için 0,25 g (1,46 mmol) *p*-metoksi anilin ve **3** bileşiği ile, **1a**'nın sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,56 g, (%80); **en:**155 °C

**Element Analizi:** C<sub>58</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> Hesaplanan: C: 70.43; H: 5.30; N: 11.33.

Bulunan : C: 70.25; H: 5.24; N: 11.16.

**IR** (KBr)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup> : 3340 (OH gerilmesi), 1676 (C=O gerilmesi), 1464-1437 (N=N gerilmesi), 1249 (C-O-C gerilmesi)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.60 (d, *J* = 13.54 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.93 (s, 6H O-CH<sub>3</sub>), 4.12 (d, *J* = 13.50 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.58 (s, 4H, NH-CH<sub>2</sub>), 4.77 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 6.87 (t, 2H, ArH-kaliks), 7.03 (d, 4H, ArH-kaliks), 7.04 (d, 4H, ArH-N=N), 7.11 (t, 2H, ArH-piridil), 7.38 (d, 2H, ArH-piridil), 7.63 (m, 2H, ArH-piridil), 7.73 (s, 4H, ArH-kaliks), 7.91 (d, 4H, ArH-N=N), 8.05 (s, 2H, ArOH), 8.32 (s, 2H, ArH-piridil), 9.00 (s, 2H, NH).



Şekil 2.19 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren

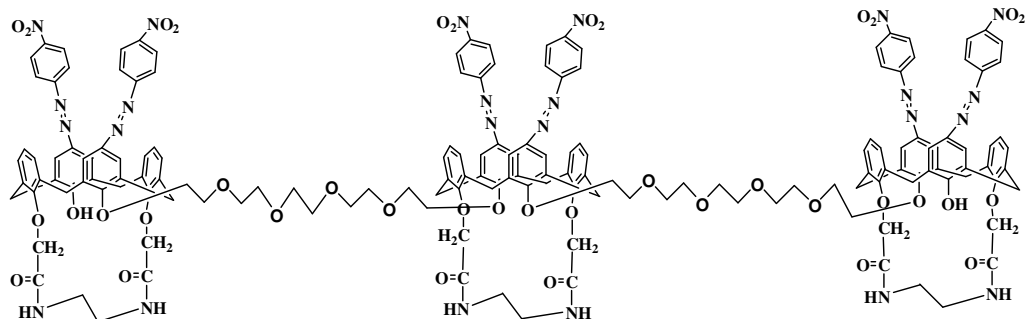
### 2.2.18. Telomer 1t Sentezi (Yılmaz, 1999)

100 mL 'lik iki ağızlı bir balonda 0,25 g (0,28 mmol) **1a** bileşiği ve 0,26 g (0,45 mmol) pentaetilenglikolditosilat 20 mL dioksanda çözülür. Çözelti oda sıcaklığında karışırken 0,19 g (7,5 mmol) %95 'lik NaH 30 dk içerisinde azar azar ilave edilir. Reaksiyon karışımı İTK ile takip edilerek 4 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra çözücüsü tamamen buharlaştırılır. Önce petrol eteri sonra da EtOH ile yıkanır, oluşan katı 0,1 M HCl ile asitlendirilir, son olarak süzülerek bol su ile yıkanır ve



etüvde kurutulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisiyle EtOAc/MeOH (v/v = 9:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılır. **Verim:** 0,1 g, (%15); **en:** 130 °C

MS : m/e = 2833 (M<sup>+</sup>), 2132, 862

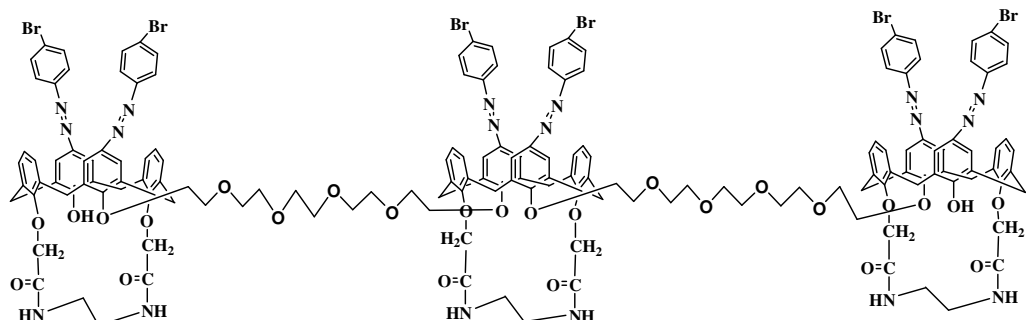


Şekil 2.20 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren telomeri

### 2.2.19. Telomer 2t Sentezi

**2t** Bileşiği için 0,25 g (1,46 mmol) **1b** bileşiği ve pentaetilenglikolditosilat ile, **1t** 'nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,08 g, (% 10); **en:** 140 °C

MS : m/e = 3143 (M<sup>+</sup>), 2227, 929

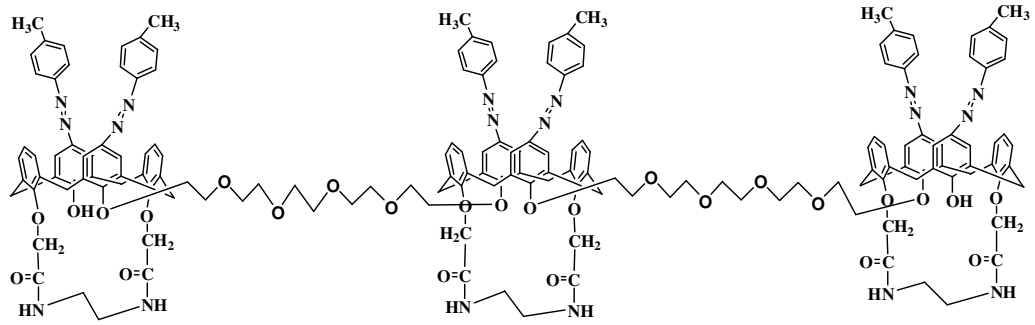


Şekil 2.21 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]aren telomeri

### 2.2.20. Telomer 3t Sentezi

**3t** Bileşiği için 0,50 g (0,62 mmol) **1c** bileşiği ve pentaetilenglikolditosilat ile, **1t** 'nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,05 g, (%10); **en:** 205 °C

MS : m/e = 2839 (M<sup>+</sup> + MeOH), 1839, 993.

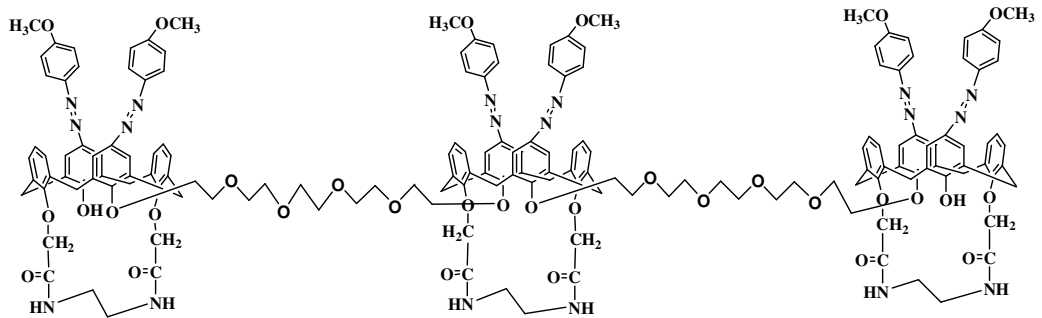


Şekil 2.22 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]aren telomeri

### 2.2.21. Telomer 4t Sentezi

**4t** bileşiği için 0,50 g (0,62 mmol) **1d** bileşiği ve pentaetilenglikolditosilat ile, **1t'** nin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 0,15 g, (10%); **en:** 190 °C

MS : m/e = 2903 ( $M^+$ )



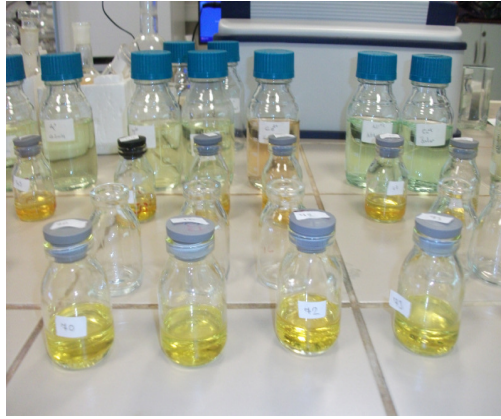
Şekil 2.23 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]aren telomeri

### 2.3 Pikrat Ekstraksiyonu (Pedersen, 1968 ve Deligöz, 1995)

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

$1.10^{-2}$  M Metal nitratlar  $2,5.10^{-5}$  M pikrik asit çözeltisinde çözülerek, ligandlar ise kloroformda çözülerek  $10^{-3}$  M derişimlerinde çözeltileri hazırlandı. Metal pikrattan ve ligandan 10 'ar mL alınarak 1 saat 25 °C 'de, 312 rpm 'de çalkalandı. 1 saat dinlendirildikten sonra sulu fazın UV spektrometresinde 355 nm 'de absorpsiyonları ölçüldü. Elde edilen sonuçlardan ekstraksiyon (%E) değerleri hesaplandı. Ekstraksiyon işlemlerindeki hazırlama ve çalkalama safhaları Şekil 2.19 'da görülmektedir.

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



(a)



(b)

Şekil 2.24 : Ekstraksiyon çözeltilerinin hazırlanması (a), şişelerin çalkalanması (b)

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Supramoleküler kimyada, makrosiklik bileşiklerin yaygın kullanım alanlarının olması bu sınıf bileşiklerin önemini her geçen gün artırmaktadır. Bu bileşikler içinden de son yıllarda en çok kullanılanı **kaliks[n]aren** ' lerdir. Çünkü bu bileşikler diğerlerine göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmekte ve türevlendirilebilmektedirler. Ayrıca bu sınıf bileşikler, katyon, anyon ve organik moleküller için uygun birer reseptör olarak sentezlenebilen ve uygun şekilde tasarlanabilen önemli bir bileşik sınıfıdır.

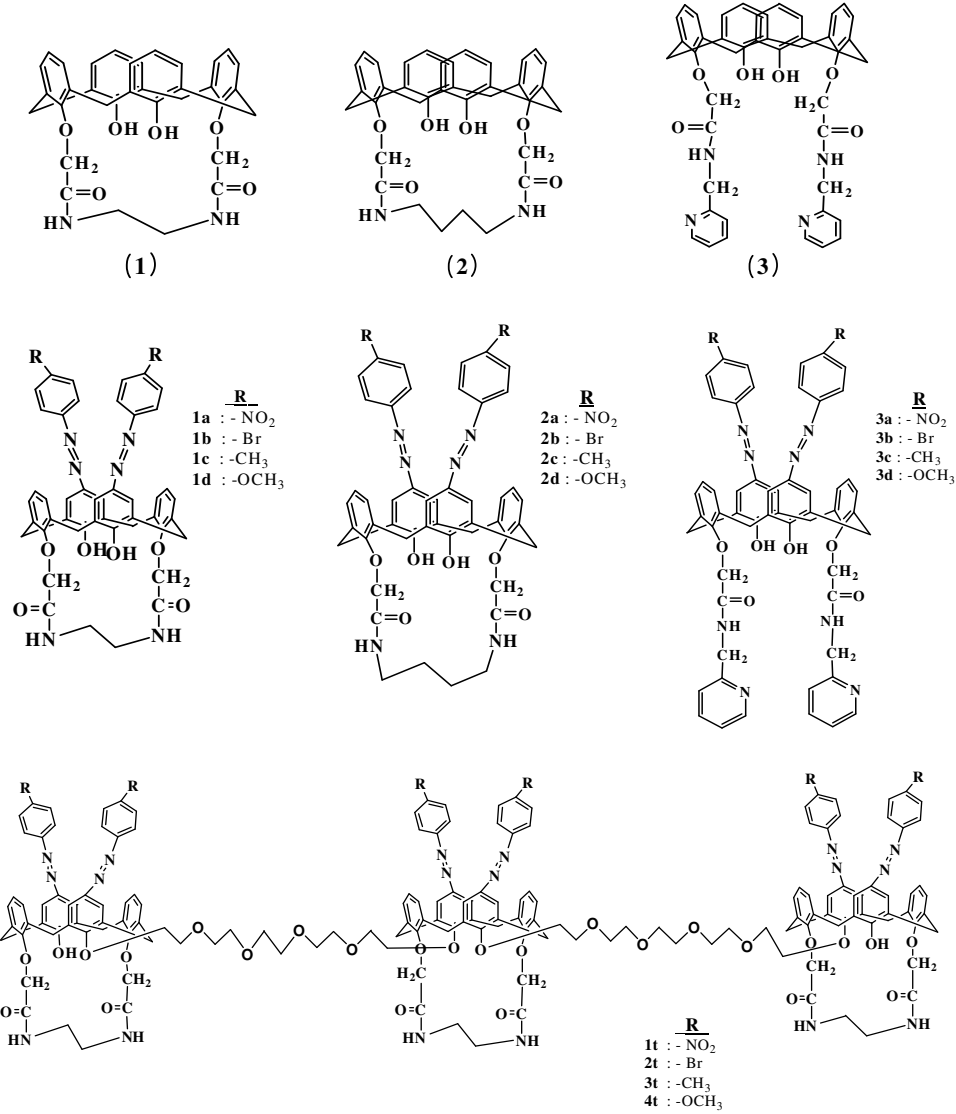
Aromatik süstitüsyon reaksiyonları organik sentezde yüksek verimle elde edilebilen kolay reaksiyonlardır. Kaliksarenlerin diazonyum tuzları ile kenetlenme reaksiyonları da yüksek verimle sentezlenebilir. Son yıllarda bu reaksiyondan faydalanarak azokaliksarenlerin sentezi ve bu bileşiklerin değişik özellikleri çok sayıda araştırmacının dikkatini çekmektedir. Bu durumda azokaliksaren kimyası pek çok yeniliğe açıktır.

Kaliksarenlerin uygun bileşiklerle polimerleştirilmesi ile elde edilen bileşiklere **telomer** adı verilmektedir. Telomerler polimerik yapıya sahip oldukları için monomerlerine göre metal iyonlarını daha yüksek oranda taşıyabilmektedirler.

Bu çalışmada, öncelikle farklı fonksiyonel gruplu yeni azokaliks[4]aren monomerleri ve telomerleri sentezlendi. Elde edilen bileşikler büyük ölçeklerde kolaylıkla sentezlenebilmekte ve fonksiyonlandırma olanakları neredeyse sınırsızdır. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda bu bileşikler üzerine çalışmalar artmıştır.

Farklı azokaliks[4]arenlerin sentezi ve telomer yapılarının elde edilmesi olarak amaçlanan bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, üç farklı amido kalik[4]aren türevleri (**1 - 3**) ile pirimer aromatik amin kullanarak onların azo türevleri (**1a-d**, **2a-d**, **3a-d**) sentezlendi. Böylece oniki farklı monomerik azokaliks[4]aren amido türevleri sentezlenmiş oldu. Daha sonra da, elde edilen monomerlerden pentaetilenglikoldi-*p*-tosilat kullanılarak dört farklı telomerleri (**1t**,

**2t, 3t, 4t)** sentezlenmiştir. Literatürde elde edilen çıkış maddeleri ile elde edilen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, FT-IR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin yapıları Şekil 3.1' de özetlenmiştir.



Şekil 3.1 Sentezlenen Bileşikler

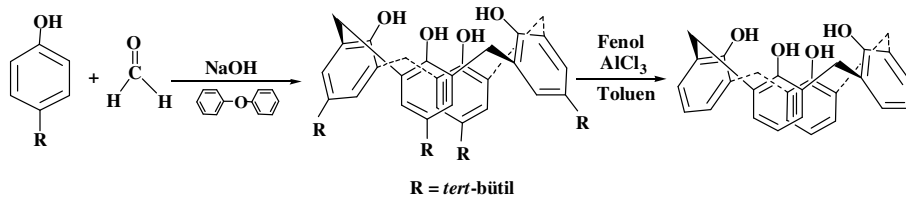
Çalışmanın ikinci bölümünde ise, bu bileşikler pikrat ekstraksiyonunda kullanılarak alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), toprak alkali ( $\text{Sr}^{2+}$ ) ve geçiş ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$ ) metallerinin tutuculukları ve seçimlilikleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. İyon seçici iyonoforlar alanındaki gelişmeler hızla ilerlediği için iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Azokaliks[n]arenlerin de

bu alanda kullanımları değişik araştırmacılar tarafından giderek artmaktadır. Tez kapsamında elde edilen monomerlerin ve telomerlerin de iyon seçimli elektrot alanında kullanılabilirliği araştırılacaktır.

Sonuç olarak tez çalışmamız, azokaliks[4]aren amid türevleri ile bunların telomer yapıların sentezini ve karakterizasyonunu içermektedir. Bunun yanında bileşiklerin seçimli metal tutma çalışmalarında içermektedir.

### 3.1. Sentezler ve Yapı Aydınlatma

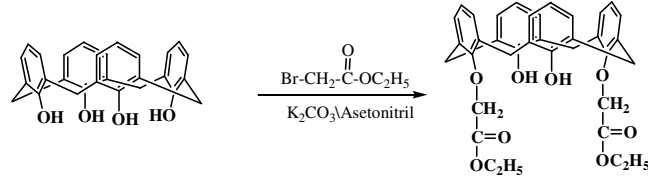
Farklı kaliksaren türevlerini elde etmek için ilk önce çıkış maddemiz olan *p-ter*-bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]aren literatüre göre sentezlendi (Gutsche, 1990, 1986). Saflaştırma işlemlerinden sonra *p-ter*-bütilkaliks[4]aren 'in erime noktası 344-348 °C kaliks[4]aren 'in 314-315 °C olarak tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Ayrıca, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve kaliks[4]aren 'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Ekler bölümünde Şekil A.1 ve A.2 'de verilmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına bakıldığında 3,52-4,32 ppm' deki bir çift dublet kaliksarenlerin köprü -CH<sub>2</sub>- 'lerine ait piklerdir. Bu protonlar literatürde AB protonları olarak tanımlanmakta ve bu pikler kaliksarenlerin *koni* konformasyonunda olduğunu göstermektedir. 10,36 ppm 'deki singlet pik ise -OH protonlarına aittir. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin 1,20 ppm 'deki tersiyer bütil protonlarına ait singlet pik kaliks[4]arende görülmemektedir. Bu da dealkilleme sırasında tersiyer bütil gruplarının giderildiğini göstermektedir (Şekil 4.1- 4.2).



Şekil 3.2 : *p-ter*-Bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]aren Sentezi

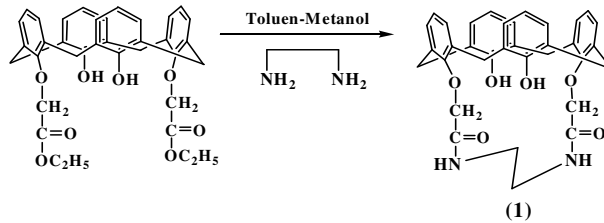
Collins 'in yöntemi uygulanarak kaliks[4]aren bileşiği kuru asetonitril ve etilbromasetat ortamında fenolik hidroksil gruplarının modifikasyonu ile kaliks[4]aren diester türevi (25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren) yüksek verimle sentezlendi. Sentezlenen ester türevinin yapısı IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. IR spektrumunda 1758 cm<sup>-1</sup> 'deki ester

karboniline ait titreşim bandı bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Diester bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ise Şekil A.3 'de verilmiştir. Spektrumda, 1,38 ppm 'de metil ( $-\text{CH}_3$ ) protonlarına ait triplet, 4,35 ppm 'de ester grubuna ait metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) protonlarının kuartet yarılmaları ve 4,75 ppm 'de  $-\text{OCH}_2-$  protonlarına ait singlet pik ve pik alanları arasındaki oranlar yapıda iki tane ester grubunun varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 3.3 : Diester kaliks[4]aren Sentezi

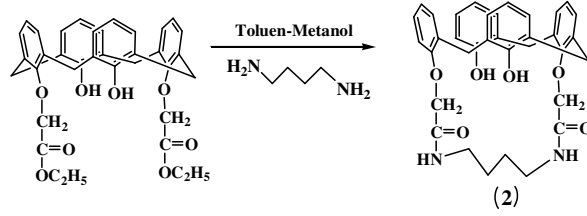
Elde edilen kaliks[4]arenden diester türevi, etilen diamin ile toluen:metanol (1:1) karışımında 24 saat geri soğutucu altında kaynatılarak amid gruplu kaliks[4]aren (1) elde edildi. Bileşiğin karakterizasyonu IR spektrumundaki amid karbonil pikinin  $1690\text{ cm}^{-1}$  'de ve  $-\text{NH}-$  bandının  $3340\text{ cm}^{-1}$  'de çıkması ile yapıldı. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil A.4) esterin etil protonlarının 1,38 ve 4,35 ppm 'deki piklerinin kaybolması ve amid ( $\text{OCNH}$ ) protonlarının 8,50 ppm 'deki piki ile 3,70 ppm 'deki amidin etilen protonlarına ait pik bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır. Yine bu spektrumda da kalik[4]arene ait karakteristik köprü  $-\text{CH}_2-$  protonları 3,5-4,4 ppm 'de bir çift dublet olarak görmekteyiz. Bulunan sonuçlar, Bitter ve çalışma grubunun literatür verileriyle uyumaktadır (Bitter, 1997).



Şekil 3.4 : Etilenamido kaliks[4]aren Sentezi

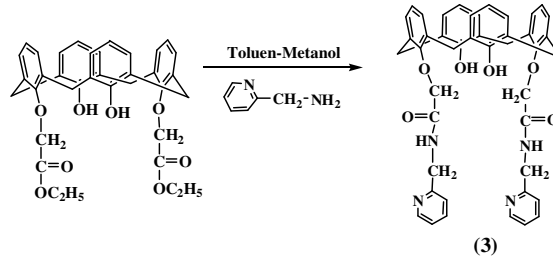
Etilendiamin ile elde edilen amido kaliks[4]aren dışında halkalı yapıda amidokaliks[4]aren elde etmek için 1,4-diamino bütan kullanıldı. Bu bileşik etilendiamine göre daha uzun zincirli olduğu ve metal tutmada farklılık göstermesi beklendiği için seçildi. Yine Bitter' in yöntemi kullanılarak toluen:metanol (1:1) karışımında 24 saat kaynatılarak amid gruplu kaliks[4]aren elde edildi. Bileşiğin

karakterizasyonu IR spektrumundaki amid karbonil titreşim bandının  $1687\text{ cm}^{-1}$  'de ve  $\text{-NH-}$  bandında  $3355\text{ cm}^{-1}$  'de çıkması ile yapıldı.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ise (Şekil A.5) esterin etil protonlarının 1,38 ve 4,35 ppm 'deki piklerinin kaybolması ve amid (NH) protonlarının 7,75 ppm 'deki piki ile 1,80 ve 3,65 ppm'deki amidin etilen protonlarına ait pikleri bileşiğin yapısını kesin olarak aydınlatmaktadır (Bitter, 1997). Bütülenamidokaliks[4]aren bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil A.21) 20-40 ppm arasında metilen karbonlarının, 120-140 ppm arasında aromatik halkadaki karbonların ve 167 ppm' de karbonil karbonunun pikini görmekteyiz. Sentezlenen diğer bileşiklerin yapıları IR ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile aydınlatılabildiği için bütün bileşiklerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları alınmamıştır.



Şekil 3.5 : Bütülenamido kaliks[4]aren Sentezi

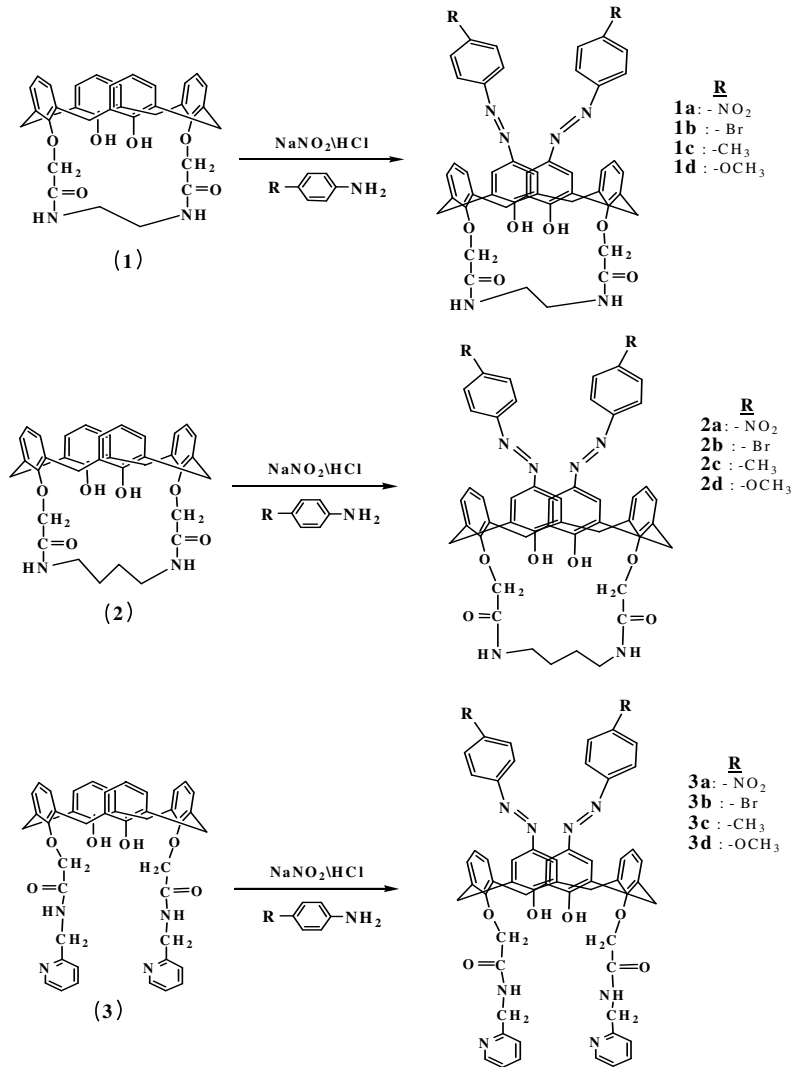
Kaliks[4]arenden, 2-amino metil piridin kullanılarak yapılan amid türevinde de Bitter' in yöntemi uygulanarak toluen:metanol (1:1) karışımında 24 saat kaynatılarak sentezlendi. Reaksiyon İTK ile takip edildi. Ancak, reaksiyonun gerçekleşmediği görülünce süre uzatıldı. En yüksek verim denemeler sonunda 1 hafta karıştırılarak yapılan sentezlerde elde edildi. Bileşiğin ilk karakterizasyonu yine IR spektrumundaki amid karbonil pikinin  $1681\text{ cm}^{-1}$  'de ve  $\text{-NH-}$  bandında  $3358\text{ cm}^{-1}$  'de çıkması ile yapıldı.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ise (Şekil A.6) esterin etil protonlarının 1,38 ve 4,35 ppm 'deki piklerinin kaybolması ve amid (NH) protonlarının 9,10 ppm' de ki piki ve piridil grubundaki aromatik protonların 7-8 ppm arasındaki pikleri amid grubunu varlığını göstermektedir.



Şekil 3.6 : Di-piridilamido kaliks[4]aren Sentezi



Amid grupları kaliks[4]arenin sadece iki fenolik birimden bağlanarak oluştuğu için azolama reaksiyonu sırasında *di*- azo grubu içeren azokaliks[4]aren türevleri kolaylıkla sentezlenebilecek konuma getirildi. Farklı aromatik amin türevleri ile azolama reaksiyonları yapıldı (-NO<sub>2</sub>, -Br, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>). Bu amin bileşikleri elektron verme ve çekme özellikleri baz alınarak seçildi. Bu reaksiyonlarda daha önce yaptığımız çalışmanın sonuçlarıyla örtüşmektedir (Karakuş, 2008). Reaksiyon verimleri %70-85 arasındadır.



Şekil 3.7 : Azoamido kaliks[4]arenlerin 1. sentez yöntemi

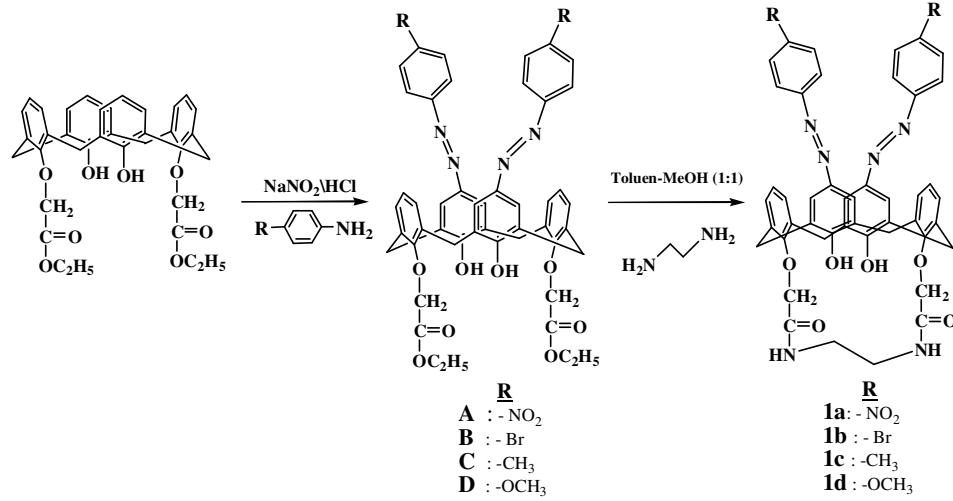
Azolama reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin renklerinde değişiklik, görülmesi azolamanın gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bileşiklerin karakterizasyonun kesin yapılabilmesi için <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alındı. Spektrumlarda aromatik

bölgedeki 7,5-80 ppm arasında azo fenil grubunun protonlarına ait bir çift dublet pikin varlığı ayrıca *p*-metilanilin ile yapılan azolamada aromatik halkaya bağlı –CH<sub>3</sub> protonlarına ait pikin 2,4 ppm 'de çıkması (Şekil A.9) ve *p*-metoksianilin bileşiği ile yapılan azolamada 3,9 ppm 'deki metoksi protonlarının verdiği singlet pik (Şekil A.10), bileşiklerin azolandığını doğrulamaktadır. C:59.68; H: 4.43; N: 9.28.

Tablo 3.1: Sentezlenen Monomerlerin Fiziksel Özellikleri

| Amid      | Formül                                                                        | MA<br>(g/mol) | Renk       | %<br>Verim | En<br>(°C) | Element Analizi  |                |                  |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------|------------|------------|------------------|----------------|------------------|
|           |                                                                               |               |            |            |            | C                | H              | N                |
| <b>1a</b> | C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>                | 862           | kırmızı    | 73         | 315        | 64,03<br>(64,28) | 4,44<br>(4,63) | 12,99<br>(12,77) |
| <b>1b</b> | C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> | 930           | Turuncu    | 80         | 250        | 59,37<br>(59,68) | 4,12<br>(4,43) | 9,03<br>(9,28)   |
| <b>1c</b> | C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>                 | 800           | sarı       | 78         | 320        | 71,98<br>(71,68) | 5,54<br>(5,88) | 10,49<br>(10,62) |
| <b>1d</b> | C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>                 | 832           | Koyu sarı  | 80         | 300        | 69,22<br>(68,99) | 5,32<br>(5,54) | 10,09<br>(10,20) |
| <b>2a</b> | C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>                | 864           | Sarı       | 86         | 232        | 64,71<br>(64,98) | 4,75<br>(4,88) | 12,58<br>(12,73) |
| <b>2b</b> | C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> | 958           | Turuncu    | 82         | 240        | 60,14<br>(60,39) | 4,42<br>(4,60) | 8,77<br>(8,48)   |
| <b>2c</b> | C <sub>50</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>                 | 828           | Sarı       | 95         | 294        | 72,45<br>(71,67) | 5,84<br>(5,70) | 10,14<br>(9,97)  |
| <b>2d</b> | C <sub>50</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>                 | 860           | Turuncu    | 80         | 270        | 69,75<br>(69,92) | 5,62<br>(5,78) | 9,76<br>(9,83)   |
| <b>3a</b> | C <sub>56</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>               | 1018          | Turuncu    | 85         | 240        | 66,00<br>(66,29) | 4,55<br>(4,64) | 13,75<br>(13,89) |
| <b>3b</b> | C <sub>56</sub> H <sub>46</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> | 1084          | Kahverengi | 87         | 150        | 61,89<br>(62,50) | 4,27<br>(4,05) | 10,31<br>(10,48) |
| <b>3c</b> | C <sub>58</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub>                 | 957           | Kahverengi | 89         | 215        | 72,79<br>(72,97) | 5,48<br>(5,59) | 11,71<br>(11,98) |
| <b>3d</b> | C <sub>58</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>                 | 989           | Koyu sarı  | 80         | 155        | 70,43<br>(70,25) | 5,30<br>(5,24) | 11,33<br>(11,16) |

Azokaliks[4]aren amido türevlerinin sentezi için başka bir yol da denendi. Bunun için öncelikle azokaliks[4]aren sentezlendi, daha sonra amido türevlendirmesi yapıldı. Hedef bileşiğimiz olan azokaliks[4]aren amido türevinin veriminde çok büyük bir değişiklik gözlenmedi.

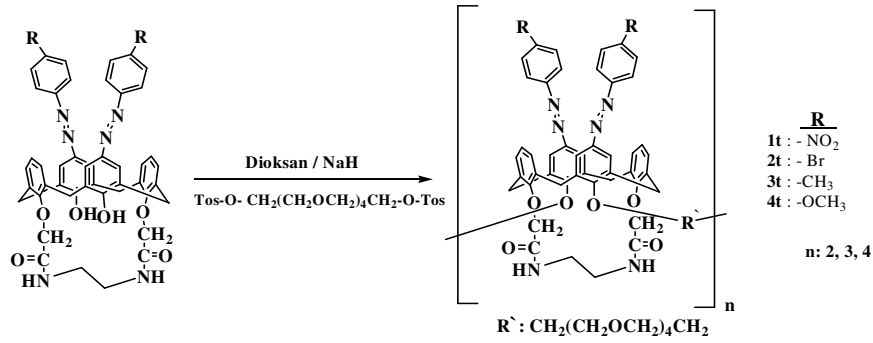


Şekil 3.8 : Azoamido kaliks[4]arenlerin 2. sentez yöntemi

Bu yöntemle ara basamakta elde edilen azokaliks[4]arenlerin (**A**, **B**, **C**, **D**) yapıları yine IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır ve spektrumlar Ekler bölümünde verilmiştir.

Azolama reaksiyonları ile monomerlerin sentezleri tamamlanarak telomerlerin sentez aşamasına gelindi. Bunun için pentaetilenglikoldi-*p*-tosilat bileşiği kullanıldı. Bu bileşik, hacimli yapıdaki azokaliksaren moleküllerinin kolay bağlanabilmesi için seçildi.

Telomerler (**1-4t**), **1a**, **1b**, **1c**, **1d** bileşiklerinin dioksan içerisinde, pentaetilen glikoldi-*p*-tosilat ve % 95' lik NaH ile oda sıcaklığında karıştırılması sonucu elde edildi. Reaksiyon gidişatı İTK ile takip edildi ve verimlerin oldukça düşük olduğu gözlemlendi için reaksiyon süreleri uzatılarak 4 ile 10 gün arasında tutuldu. Süre kısa tutulduğunda bağlanma, iki kaliksaren birimi ile pentaetilenglikol biriminin birleşmesi ile tamamlanırken, süre uzatıldığında birim sayısının üç' e çıktığı gözlenmiştir. Elde edilen ürün karışımları kolon kromatografisi ile ayrıldı. Kütle spektrumu analizleri ile de molekül ağırlıkları belirlendi. Sonuçlar beklenildiği gibi ortamda iki ve üç birimlik telomerlerin bulunduğunu doğrulamaktadır.

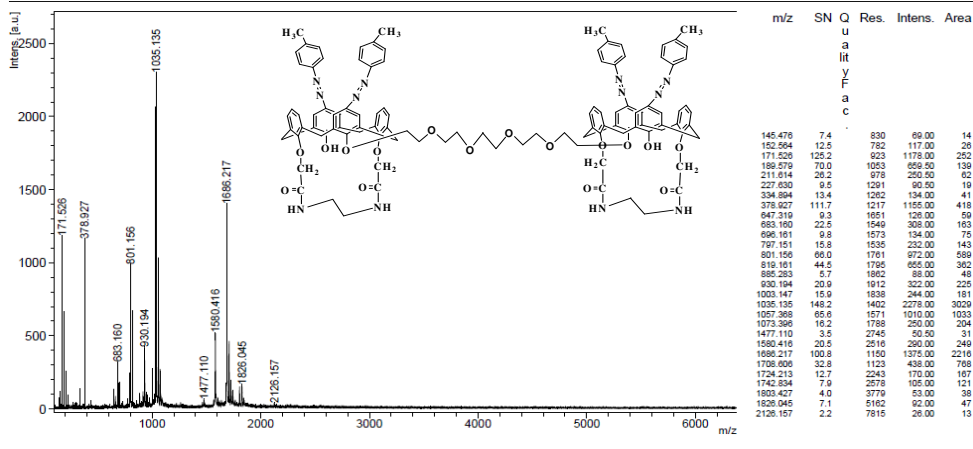


Şekil 3.9 : Telomerlerin Sentezi

Tablo 3.2: Telomerlerin Fiziksel Özellikleri

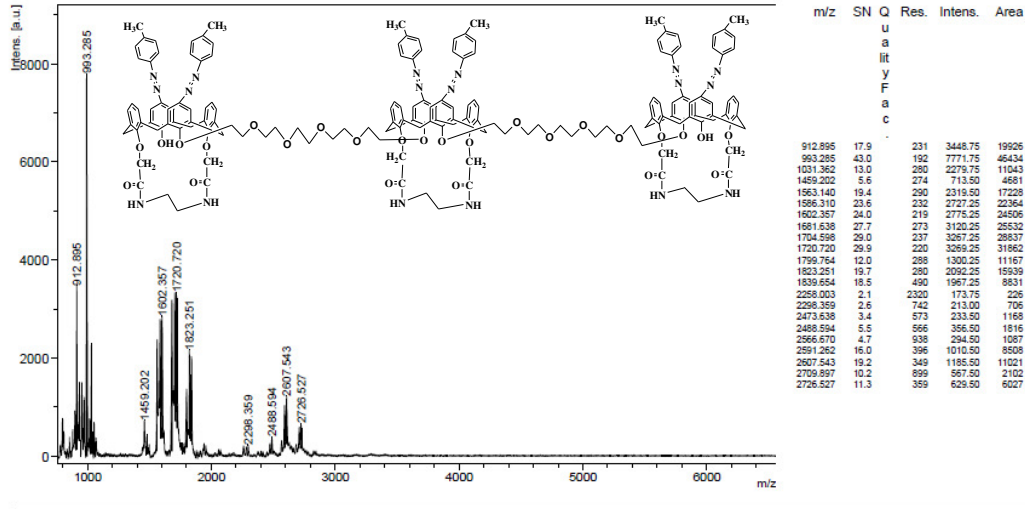
| Telomer   | Formül                                                                            | MA<br>(g/mol) | Renk      | %<br>Verim | En<br>(°C)  | Element Analizi  |                |                  |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------|------------|-------------|------------------|----------------|------------------|
|           |                                                                                   |               |           |            |             | C                | H              | N                |
| <b>1t</b> | C <sub>158</sub> H <sub>150</sub> N <sub>24</sub> O <sub>38</sub>                 | 2993          | Kırmızı   | 15         | 120-<br>130 | 63,40<br>(63,57) | 5,05<br>(5,22) | 11,23<br>(11,45) |
| <b>2t</b> | C <sub>158</sub> H <sub>150</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>18</sub> O <sub>26</sub> | 3196          | Turuncu   | 10         | 135-<br>140 | 59,37<br>(59,73) | 4,73<br>(4,42) | 7,89<br>(8,76)   |
| <b>3t</b> | C <sub>164</sub> H <sub>168</sub> N <sub>18</sub> O <sub>26</sub>                 | 2807          | Koyu Sarı | 10         | 190-<br>205 | 70,17<br>(70,35) | 6,03<br>(5,89) | 8,98<br>(9,10)   |
| <b>4t</b> | C <sub>164</sub> H <sub>168</sub> N <sub>18</sub> O <sub>32</sub>                 | 2903          | Koyu Sarı | 10         | 180-<br>190 | 67,85<br>(67,98) | 5,83<br>(5,67) | 8,68<br>(8,91)   |

Aşağıda **3t** bileşiğinin iki farklı kolon fraksiyonlarının kütle spektrumlarını ve de yapılarını görmekteyiz. Şekil 3.10 'de bileşiğin moleküler iyon piki 2125 g/mol olarak okunmuş, buna göre iki tane kaliksaren biriminin bağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 3.10 : Telomer **3t**' nin kolondaki 1. fraksiyonunun kütle spektrumu

Şekil 3.11 'de ise kolondaki 2. fraksiyonun kütle spektrumunu görmekteyiz. Spektrumda moleküler iyon piki 2800 'de çıkmaktadır. Bu da bize üç tane kaliksaren biriminin bağlandığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.11 : Telomer **3t** 'nin kolondaki 2. fraksiyonunun kütle spektrumu

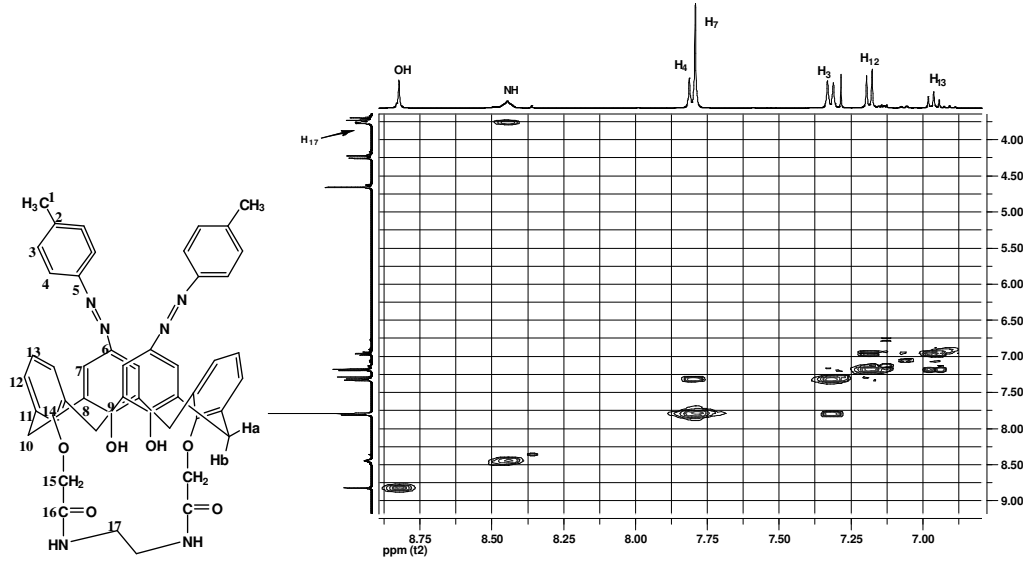
Telomer **1t** ve **2t** 'nin, moleküler iyon piklerinin m/e değerlerine göre, telomerler üç kaliksaren biriminden oluşmaktadır (Şekil A. 34-35).

Telomer bileşiklerin sentezinden sonra çeşitli metallerle karşı ilgi ve seçicilikleri. Bu işlem sonucu metali seçimli olarak tutan bileşikler, iyon seçimli iyonofor yapımında alternatif bileşik olarak öne sürülebilecektir.

### 3.2. İki Boyutlu NMR Çalışmaları

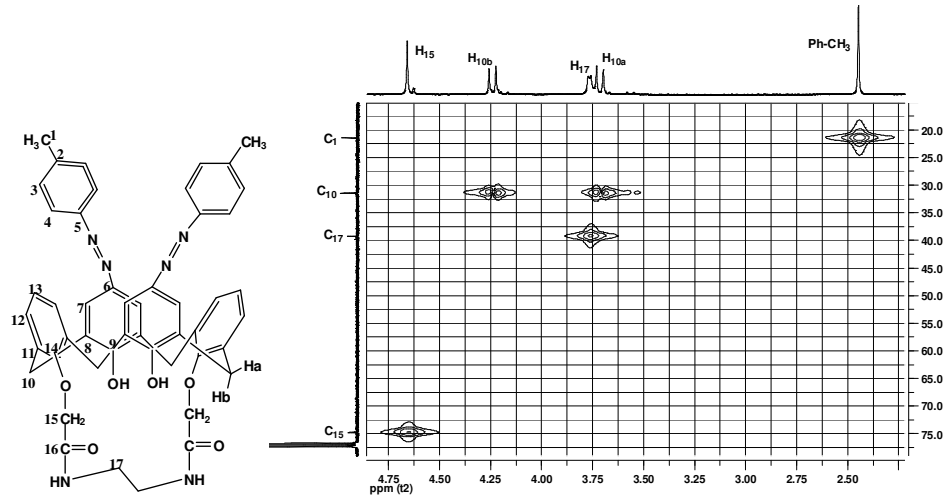
Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonuna yeni bir boyut kazandırmak için bazılarının iki boyutlu NMR' ları alınarak COSY, HMQC, HMBC ve NOESY korelasyonları incelendi. Spektrumlardan, yapıların konfigürasyonu hakkında önemli sonuçlar edinmekteyiz.

Şekil 3.8 'de **1c** bileşiğinin genişletilmiş COSY (Korelasyon Spektroskopisi) spektrumunda komşu protonlar arasındaki etkileşimler görülmektedir. Spektrumda H17 metilen protonu ile NH protonu arasındaki etkileşim, azo fenil grubunun aromatik protonlarının (H3-H4) arasındaki etkileşim 7,80 ppm 'de rahatlıkla görülmektedir. Spektrumun bütününde diğer protonlar arasındaki bütün etkileşimler Şekil A. 24 'de görülmektedir.



Şekil 3.12 : **1c** Bileşiğinin COSY spektrumu

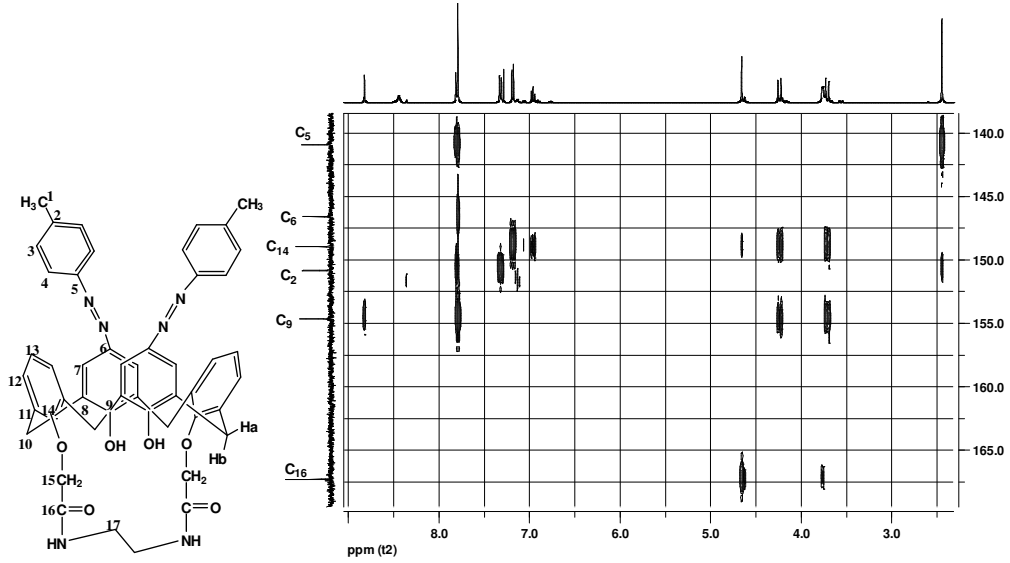
**1c** bileşiğinin karbon ve hidrojen çekirdekleri arasındaki etkileşimlerini HMQC (Farklı Çekirdeklerin Korelasyon Spektroskopisi) spektrumundan inceleyebiliriz (Şekil 3.13). HMQC korelasyonlarında karbon atomlarına doğrudan bağlı olan proton türleri belirlenebilmektedir. C<sub>1</sub> karbonu ile H<sub>1</sub> protonu, C<sub>10</sub> ile H<sub>10a</sub> ve H<sub>10b</sub> protonları, C<sub>17</sub> ile H<sub>17</sub> ve C<sub>15</sub> ile H<sub>15</sub> çekirdekleri arasındaki etkileşim genişletilmiş HMQC spektrumundan rahatlıkla görülmektedir.



Şekil 3.13 : **1c** Bileşiğinin HMQC spektrumu

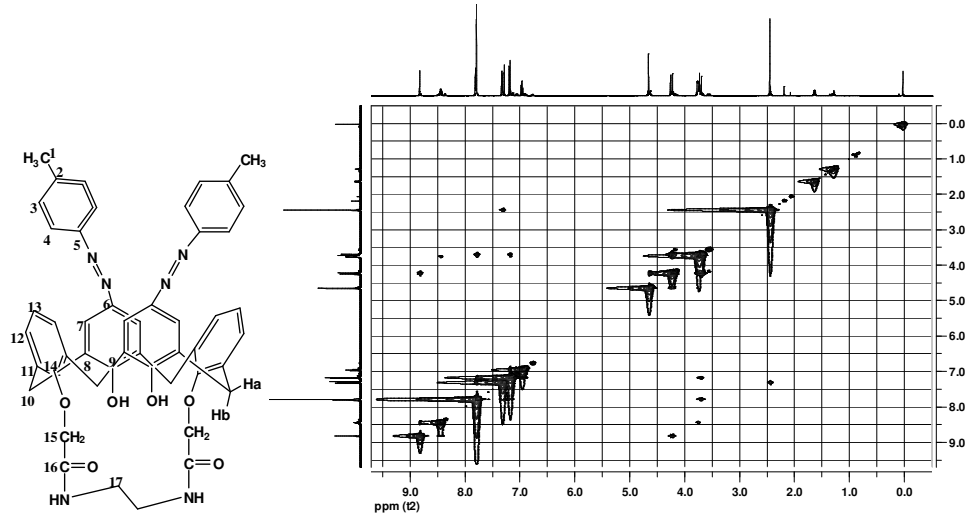
HMQC spektrumlarında bir bağ üzerinden bağlı karbon ile proton atomları arasındaki korelasyonlar incelenirken, HMBC (Uzun Mesafe Farklı Çekirdeklerin

Korelasyonları) spektrumlarında ise iki, üç hatta dört bağ üzerinden etkileşimler belirlenebilmektedir. **1c** bileşiğinin HMBC spektrumundan C5 karbonunun, H1, H4 ve H7 çekirdekleri arasındaki etkileşimleri görülmektedir. Diğer karbon çekirdeklerinin etkileşimleri Şekil A.26 'da görülmektedir.



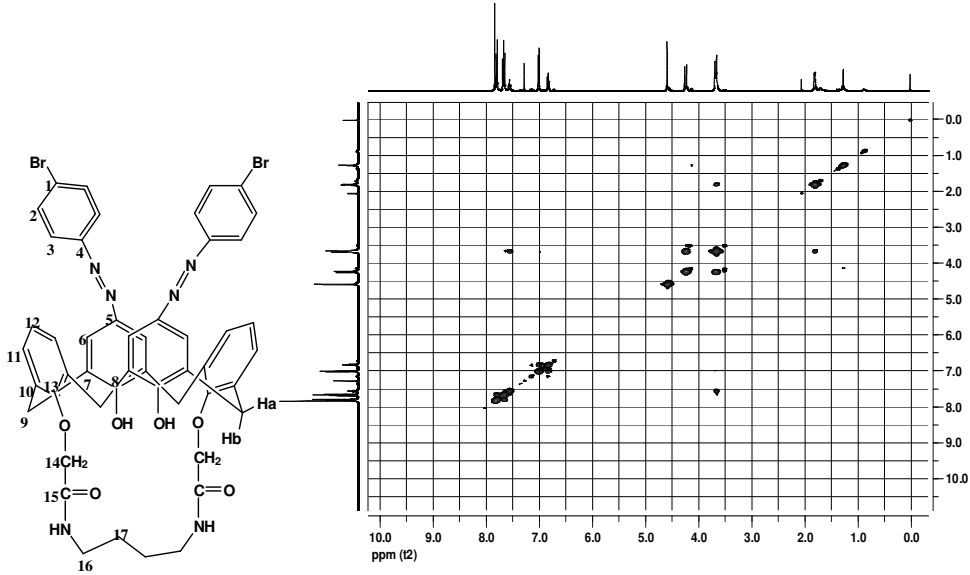
Şekil 3.14 : **1c** Bileşiğinin HMBC spektrumu

Molekülde doğrudan etkileşmeyenler ve uzayda birbirine yakın olan protonlar arasındaki etkileşimleri NOESY (Nuclear Overhauser effect spectroscopy) spektrumları ile inceleyebiliriz. Şekil 3.15 'de **1c** bileşiğinin metilen köprü protonlarının (Ha), H7 ve H12 ile uzaydaki duruşundan kaynaklanan etkileşimler görülmektedir.



Şekil 3.15 : **1c** Bileşiğinin NOESY spektrumu

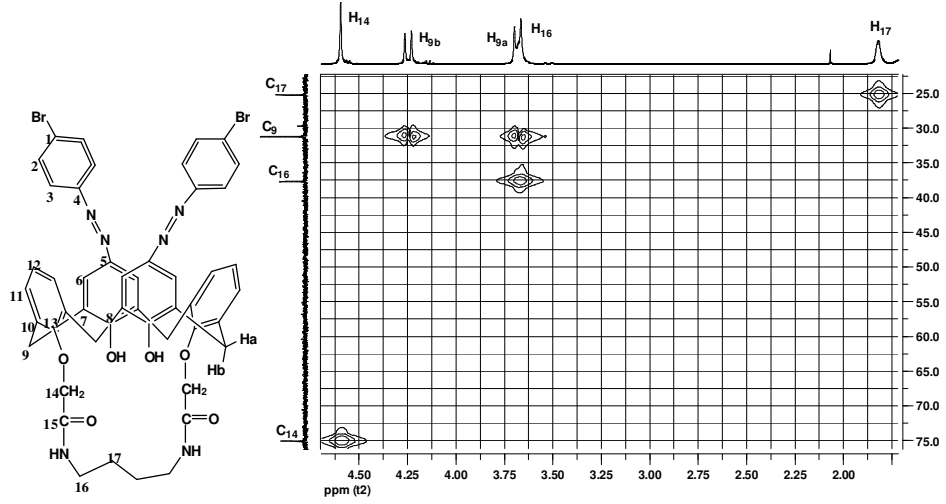
Şekil 3.16'da **2b** bileşiğinin COSY spektrumunda komşu protonlar arasındaki etkileşimler görülmektedir. H<sub>16</sub> metilen protonunun, NH ve H<sub>17</sub> protonlarının arasındaki etkileşimi spektrumdaki çapraz piklerden görülmektedir.



Şekil 3.16 : **2b** Bileşiğinin COSY spektrumu

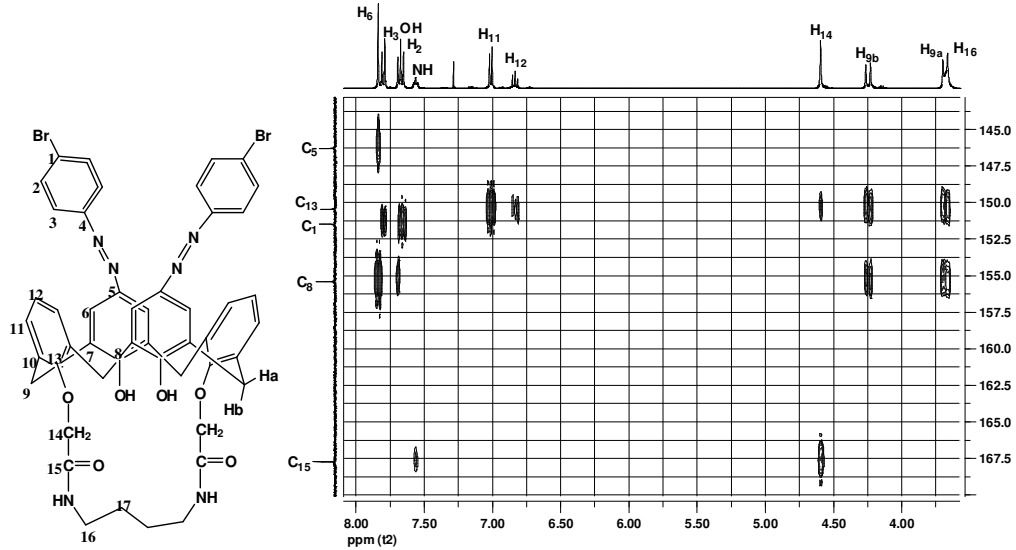
**2b** bileşiğinin karbon ve hidrojen çekirdekleri arasındaki etkileşimlerini HMQC spektrumundan inceleyebiliriz (Şekil 3.17). HMQC korelasyonlarında karbon atomlarına doğrudan bağlı olan proton türleri belirlenebilmektedir. C<sub>17</sub> karbonu ile H<sub>17</sub> protonu, C<sub>9</sub> ile H<sub>9a</sub> ve H<sub>9b</sub> protonları, C<sub>14</sub> ile H<sub>14</sub> ve C<sub>15</sub> ile H<sub>15</sub> çekirdekleri arasındaki etkileşim genişletilmiş HMQC spektrumundan rahatlıkla görülmektedir.





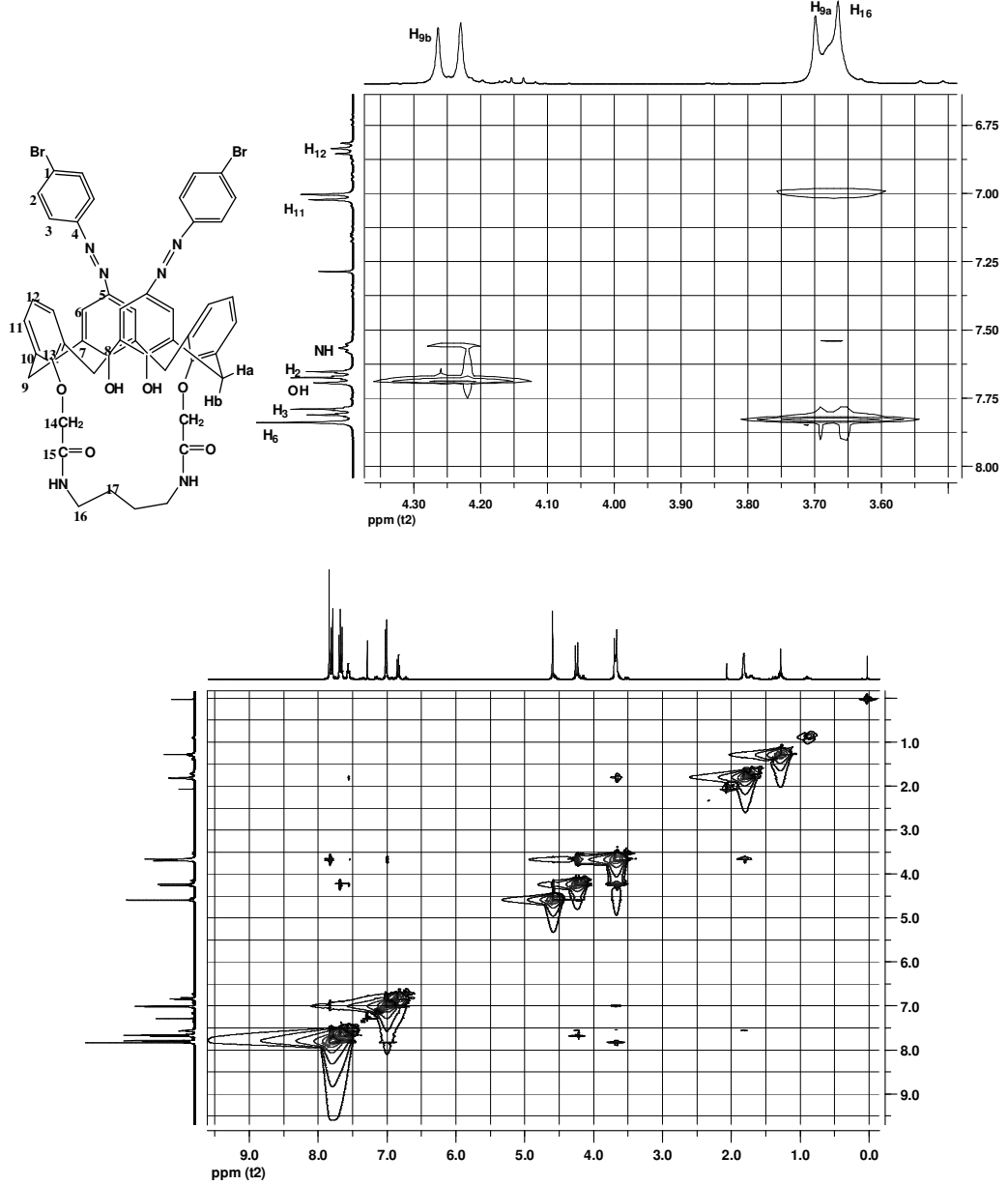
Şekil 3.17 : **2b** Bileşiğinin HMQC spektrumu

**2b** Bileşiğinin uzun mesafe karbon-hidrojen çekirdekleri arasındaki etkileşimi HMBC spektrumunda görülmektedir (Şekil 3.18). C<sub>8</sub> karbonunun, H<sub>6</sub>, H<sub>9a</sub>, H<sub>9b</sub> ve OH protonları arasındaki etkileşimleri görülmektedir. C<sub>13</sub> karbonunun H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>9a</sub> ve H<sub>9b</sub> protonları arasındaki etkileşimler <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda belli olmazken, HMQC spektrumunda rahatlıkla görebilmekteyiz. Böylece molekülün konfigürasyonu hakkında oldukça önemli bilgiler edinmekteyiz.



Şekil 3.18 : **2b** Bileşiğinin HMBC spektrumu

NOESY spektrumunda **2b** bileşiğinin doğrudan etkileşmeyen ve uzayda birbirine yakın olan protonlar arasındaki etkileşimleri inceleyebiliriz (Şekil 3.19). Kaliks[4]arenin köprü metilen protonlarından  $H_{9a}$  'nın  $H_6$  ile etkileşimi,  $H_{9b}$  protonunun OH ve NH protonu ile etkileşimi bu protonların yerlerini rahatlıkla belirlememizi sağlar.



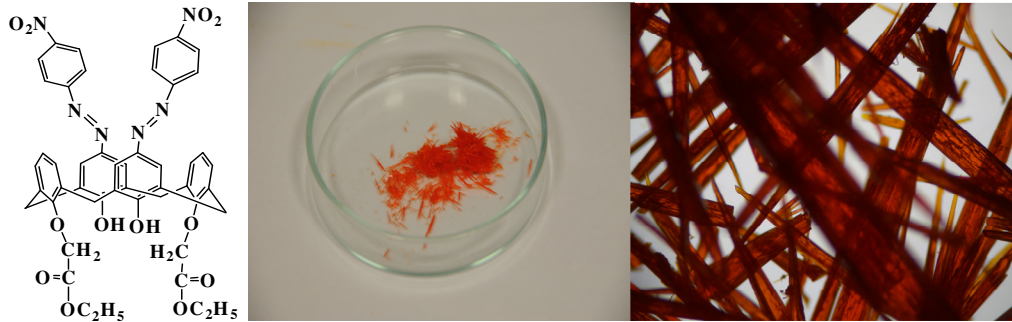
Şekil 3.19 : **2b** Bileşiğinin NOESY spektrumu

### 3.3. ESR Çalışmaları

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) teknikleri, manyetik rezonans olarak bilinir. Hem EPR hem de NMR, manyetik moment ile iç ve dış manyetik alanların etkileşmesini inceler. Eğer elektronların spin manyetik momentleri ile manyetik alan etkileşiyorsa buna Elektron Spin Rezonans (ESR) veya bir başka deyişle Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) denir.

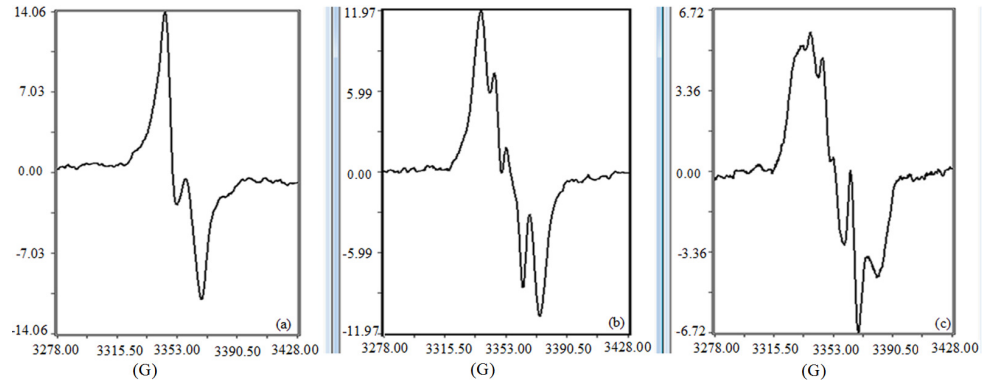
EPR önceleri kendisine kimyada, kimyasal reaksiyonların takip edilmesi ve bu reaksiyonlar sırasında oluşan ara ürünlerin tespiti; polimer reaksiyonlarının izlenmesi vb. (Shimada 1992, Faucitano 2003) daha sonraları ise fizik de yapı içindeki paramanyetik ve renk merkezlerinin yapı kusurlarının tespitinde (Usta ve ark. 2010) kullanılmaya başlanmıştır.

Sentezlediğimiz azokaliks[4]aren diester (**A**) bileşiğinin öncelikle kristal çalışması yapılarak aşağıda Şekil 3.20 'de görülen iğnemsî kristalleri elde edildi. Elde edilen kristalin yüksek enerji karşısında göstereceği davranışı öğrenmek amacıyla yüksek enerjiye sahip gama kaynağına maruz bırakıldı.



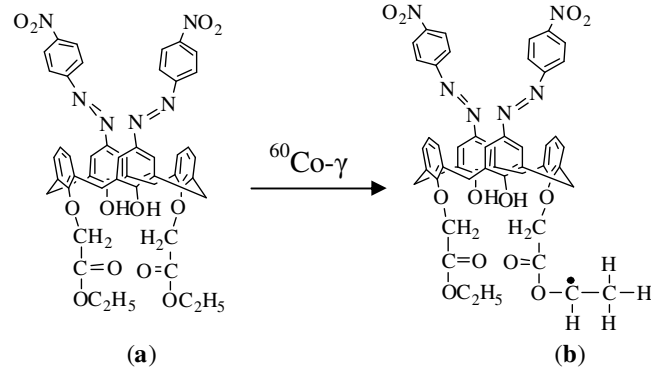
Şekil 3.20 : Azokaliks[4]aren diester (**A**) bileşiği ve kristali

Gama kaynağından alınan tek kristallerin öncelikle oda sıcaklığında ESR spektrumları alındı. Alınan spektrumlarda gözlenen ESR çizgileri, ışınlama sonrası yapıda moleküler anlamda değişikliklerin olduğunu gösterdi. Oluşan yapısal değişikliğin tam anlamıyla tespiti için, ışınlanmış olan tek kristal haldeki **A** bileşiğinin, farklı sıcaklıklarda (120-450K) sahip olduğu 3 farklı moleküler eksen etrafında 0-180° arasında döndürülerek 10 'ar derece aralıklarla spektrumları kaydedildi (Şekil 3.21).



Şekil 3.21 ESR çizgilerinin sıcaklığa bağlı değişimi, 230K (a), 250K (b), 350K (c).

Alınan tüm bu spektrumların dikkatli analizi sonucunda, molekül üzerine gelen yüksek enerjinin yapıda etil grubundaki metilen karbonu ile hidrojen arasındaki bağı kopardığı ve bu bağ kopması sonucunda oluşan çiftlenmemiş elektronun ise Şekil 3.21 'de gösterildiği gibi delocalize şekilde davrandığı anlaşılmıştır.



Şekil 3.22. Azokaliks[4]arenin (a) molekül yapısı, (b) radikal yapısı

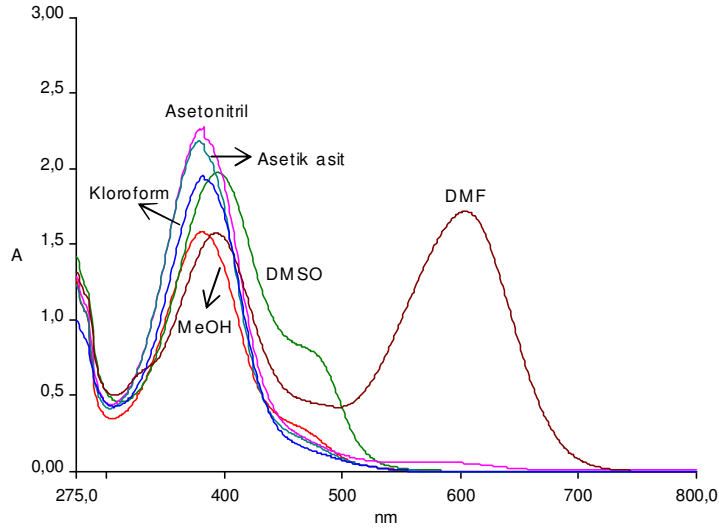
### 3.4. UV Çalışmaları

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

#### a) Çözücü Etkisi:

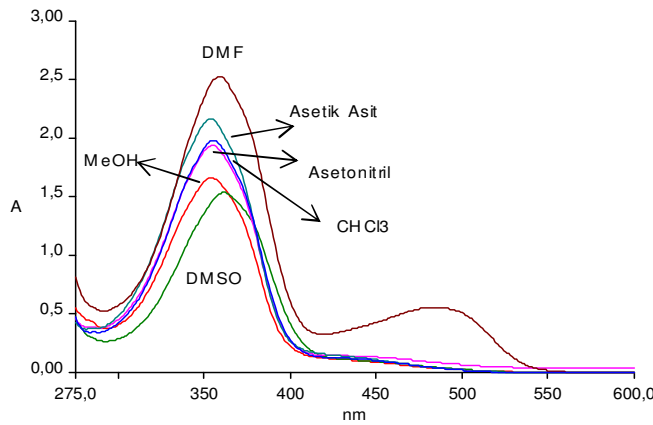
Sentezlenen bileşiklerin altı farklı çözücü (DMSO, DMF, MeCN, CHCl<sub>3</sub>, MeOH ve AcOH) içerisinde absorpsiyon spektrumları alındı.

Bileşik **1a** 'nın asetonitril, kloroform, metanol ve asetik asit içerisindeki absorpsiyon spektrumları birbirine çok yakındır. Ancak DMF ve DMSO içerisindeki absorpsiyon daha uzun dalga boyuna kaymakta ve yeni omuzlanmalar görülmektedir. Ayrıca **1a** 'nın maksimum absorpsiyon değerleri **1c** 'ye göre daha uzun dalga boyundadır. Bu da **1a** bileşiğindeki  $-\text{NO}_2$  grubunun elektron çekme özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.23: Bileşik **1a** 'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

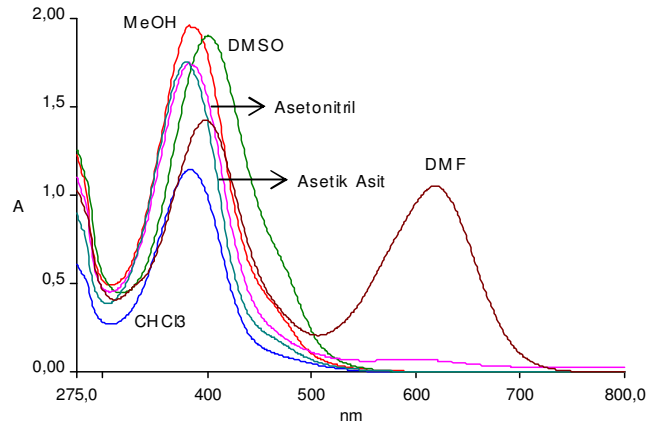
Bileşik **1c** 'nin DMSO, asetonitril, kloroform, metanol ve asetik asit içerisindeki  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri çok yakınken, DMF içerisindeki absorpsiyon daha uzun dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 3.24: Bileşik **1c** 'nin Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Spektrumları

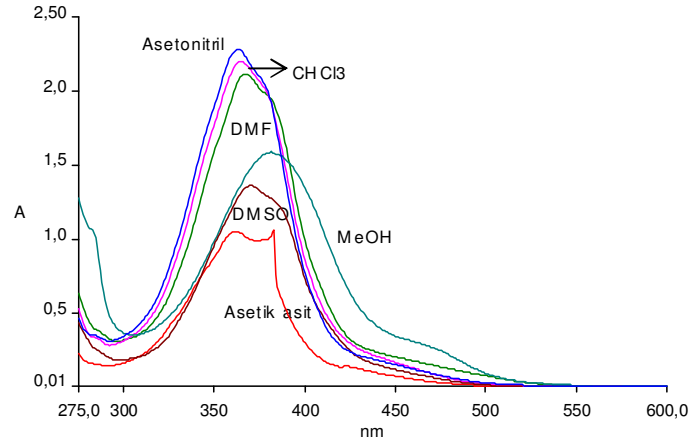
Bileşik **2a** 'nın asetonitril, kloroform, metanol ve asetik asit içerisindeki absorpsiyon spektrumlarında birbirine çok yakındır. Ancak DMSO içerisindeki absorpsiyon daha

uzun dalga boyuna kayarken, DMF içerisinde absorpsiyon hem daha uzun dalga boyuna kaymakta ve 619 nm 'de yeni bir absorpsiyon oluşmaktadır.



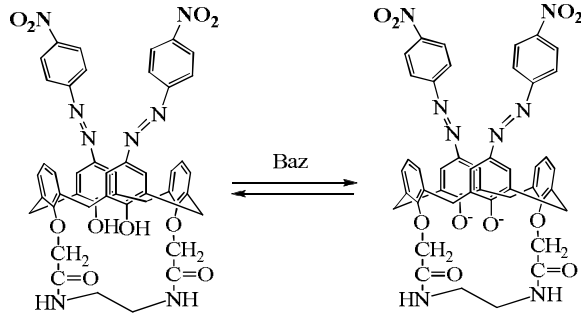
Şekil 3.25: Bileşik **2a** 'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik **3d** 'nin absorpsiyonunda ise asetonitril ve kloroform içerisinde  $\lambda_{\max}$  değerleri birbirine çok yakın çıkarken, MeOH içerisinde absorpsiyon daha uzun dalga boyuna kaymaktadır. DMF ve DMSO içerisinde ise diğer bileşiklerin aksine dalga boyu kayması çok fazla olmamaktadır.



Şekil 3.26: Bileşik **3d** 'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

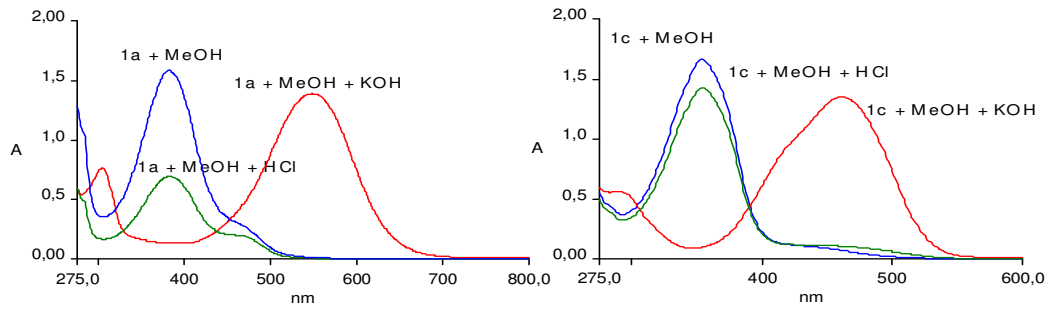
Her dört bileşik için (**1a**, **1c**, **2a** ve **3d**) absorpsiyonlar toplu olarak irdelendiğinde özellikle **1a** için 603, **2a** için 619 nm 'de görünür bölgedeki absorpsiyon iyonlaşmanın göstergesidir. Daha önceki literatür (Karcı, 2004) verilerine göre Şekil 3.27' deki gibi iyonlaşma olduğu önerilmektedir. Bu durum  $-\text{NO}_2$  grubunun elektron çekmesiyle ilişkilendirilebilir.



Şekil 3.27: Bileşik **1a** 'nın bazik ortamdaki iyonlaşma dengesi

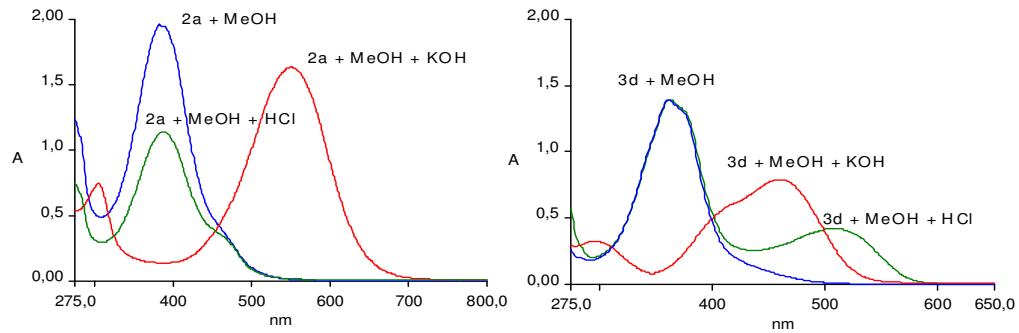
### b) Asit-Baz Etkisinin İncelenmesi

Çalışmamızın bu bölümünde bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki kaymalarını gözlemlemek için metanol içerisine HCl ve KOH ilave edilerek spektrumları alınmıştır. **1a** ve **1c** Bileşiklerinin absorpsiyonu asidik ortamda değişmezken bazik ortamda daha uzun dalga boyuna kaymaktadır (Şekil 3.28).



Şekil 3.28: Bileşik **1a** ve **1c** 'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları

**2a** ve **3d** bileşiklerinde de bazik ortamda absorpsiyonun kaydığı görülmektedir (Şekil 3.29). Ancak asidik ortamda **2a** bileşiğinin absorpsiyonunda değişiklik olmazken **3d** 'nin absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 3.29: Bileşik **2a** ve **3d** 'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları

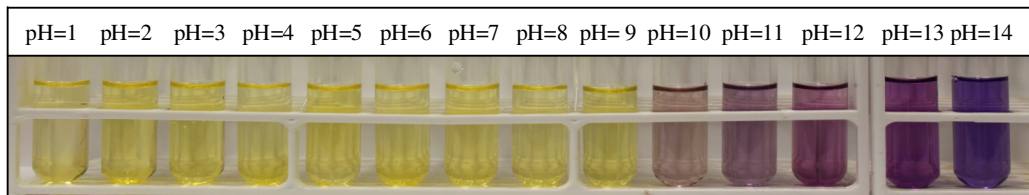
Tablo 3.3: Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon değerleri (nm)

| Bileşik No | DMSO | DMF      | MeCN | MeOH | MeOH + KOH | MeOH + HCl | AcOH | CHCl <sub>3</sub> |
|------------|------|----------|------|------|------------|------------|------|-------------------|
| <b>1a</b>  | 395  | 393, 603 | 382  | 381  | 304, 547   | 382        | 378  | 381               |
| <b>1c</b>  | 361  | 358      | 354  | 354  | 470        | 355        | 353  | 355               |
| <b>2a</b>  | 400  | 398, 619 | 382  | 382  | 304, 550   | 387        | 379  | 382               |
| <b>3d</b>  | 369  | 367      | 362  | 381  | 459        | 363, 508   | 382  | 364               |

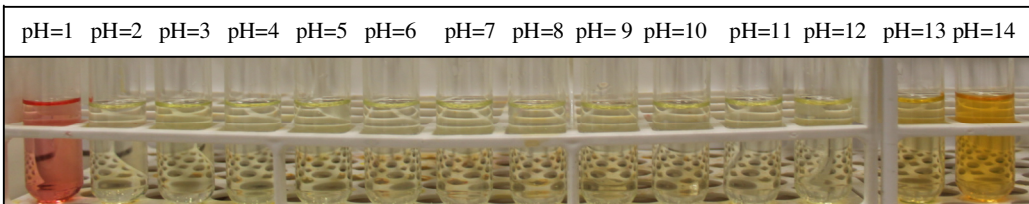
Asit-baz etkisi için dört bileşik (**1a** ve **1c** ile **2a** ve **3d**) incelendiğinde, MeOH-KOH çözeltisi ile batokromik kayma önceki çözücü etkisindeki iyonlaşma ile benzerlik göstermektedir. Bu durumda bileşikler hem organik hem de anorganik bazlar ile iyonlaşabilmekte ve Şekil 3.27 'de verilen iyonlaşma yapısı desteklenmektedir.

**3d** bileşiği için ise MeOH-HCl çözeltisiyle yine batokromik kayma gözlenmesi diğer üç bileşikten farklı olarak piridil gruplarından kaynaklandığı görülmektedir. Buna göre piridil amin grupları asidik ortamda protonlanarak daha uzun dalga boyunda absorpsiyon oluşmaktadır.

Bu sonuçlar dikkate alınarak **2a** ve **3d** bileşiklerinin farklı pH 'larda tampon çözeltilerine damlatılarak gözle inceleme yapılmıştır. Buna göre bu bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki renk değişimleri göz ile açıkça görünmektedir. **2a** bileşiği için pH=10 'dan sonra koyulaşan mavi bir renklenme olmaktadır. **3d** bileşiği için ise pH=1 ve 14 'de renk değişimi çıplak gözle görünmektedir. (Şekil 3.30-3.31).



Şekil 3.30: Bileşik **2a** 'nın Farklı pH 'larda ki çözeltileri



Şekil 3.31: Bileşik **3d** 'nın Farklı pH 'larda ki çözeltileri



### 3.5. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Literatürde sıvı-sıvı ekstraksiyonunda metal pikratlar sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun için bazı alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), toprak alkali ( $\text{Sr}^{2+}$ ) ve geçiş metallerinin ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$ ) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ( $2 \times 10^{-5}$  M) ile ligandların  $\text{CHCl}_3$  çözeltileri ( $1 \times 10^{-3}$  M) eşit hacimlerde 1 saat süreyle 25 °C 'de Şekil 3.21' deki inkübatörde çalkalandı (Pedersen, 1968). Bu süre sonunda sulu fazdaki pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle [UV-vis ( $\lambda=355$  nm)] tayin edildi.

İşlem sonucunda azokaliks[4]aren etilen amid ve bunların telomer türevlerinin metal ekstraksiyon verimleri yüzde olarak Tablo 3.3 'de verilmiştir.

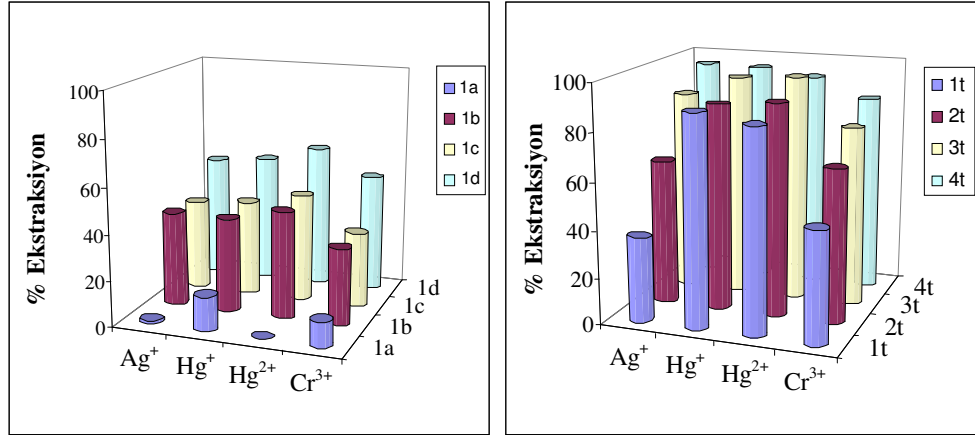
Tablo 3.4: Azokaliks[4]aren Etilen Amid ve Telomer Türevlerinin Ekstraksiyonu<sup>a</sup>

|           | <i>Ekstrakte edilen metal tuzu (%)</i> |              |                  |               |               |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|-----------|----------------------------------------|--------------|------------------|---------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|           | $\text{Na}^+$                          | $\text{K}^+$ | $\text{Sr}^{2+}$ | $\text{Ag}^+$ | $\text{Hg}^+$ | $\text{Hg}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Al}^{3+}$ |
| <b>1a</b> | -                                      | -            | 0,8              | 1,5           | 15,1          | -                | -                | -                | 1,0              | -                | 3,2              | 11,0             | 6,3              |
| <b>1b</b> | -                                      | -            | 4,7              | 41,6          | 41,4          | 46,9             | 12,5             | 3,2              | 10,7             | 6,5              | 19,0             | 33,7             | 24,4             |
| <b>1c</b> | 5,5                                    | 7,5          | 19,9             | 40,1          | 42,3          | 47,7             | 22,5             | 10,6             | 24,0             | 19,5             | 26,1             | 33,2             | 33,0             |
| <b>1d</b> | 47,5                                   | 44,6         | 41,4             | 54,1          | 56,6          | 63,2             | 31,2             | 29,5             | 43,5             | 45,9             | 49,5             | 52,1             | 51,5             |
| <b>1t</b> | -                                      | -            | -                | 36,2          | 89,3          | 85,8             | -                | -                | -                | -                | -                | 47,4             | -                |
| <b>2t</b> | -                                      | -            | -                | 61,9          | 87,9          | 89,9             | -                | -                | -                | -                | -                | 65,2             | -                |
| <b>3t</b> | -                                      | -            | -                | 86,1          | 94,7          | 96,2             | -                | -                | -                | -                | -                | 76,6             | -                |
| <b>4t</b> | -                                      | 90,8         | -                | 95,7          | 95,3          | 92,5             | 93,6             | 93,0             | 93,6             | 92,4             | 93,0             | 84,2             | -                |

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

Tabloda bazı sonuçların eksikliği hedef bileşiklerin sentez basamak sayılarının fazlalığı ve telomer sentez verimlerinin düşüklüğünden kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, özellikle  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$  metal iyonlarının daha yüksek verimle tutulduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre aşağıdaki sütun grafikleri hazırlanarak daha net görülmesi amaçlanmıştır. Genel anlamda, monomerlerine göre, telomer yapılarda daha yüksek verimle ekstraksiyon gerçekleştirmektedir. Bunun yanı sıra, sert-yumuşak asit-baz etkileşimleri de net

olarak gözlenmiştir.  $\text{Ag}^+$  iyonları daha az tutulurken,  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları daha yüksek verimle tutulmuştur. **1a** ile **4a** bileşikler karşılaştırıldığında; **1a** bileşiği daha yumuşak olduğu için  $\text{Hg}^+$  iyonunu tercih ederken, **4a** bileşiği  $\text{Hg}^{2+}$  iyonunu daha yüksek verimle tutmuştur.



Şekil 3.32 : Monomer ve telomerlerin metal ekstraksiyon sonuçları

Halkalı ve serbest amid gruplarının ekstraksiyona etkilerini belirlemek için, **1a-d** bileşiklerinin yanında, 1,4-diamino bütan kullanılarak **2a-d** bileşikler ve 2-amino metil piridin kullanılarak da **3a-d** bileşikler sentezlenmiştir. Bunların ekstraksiyon verimleri de Tablo 3.4 'de verilmiştir.

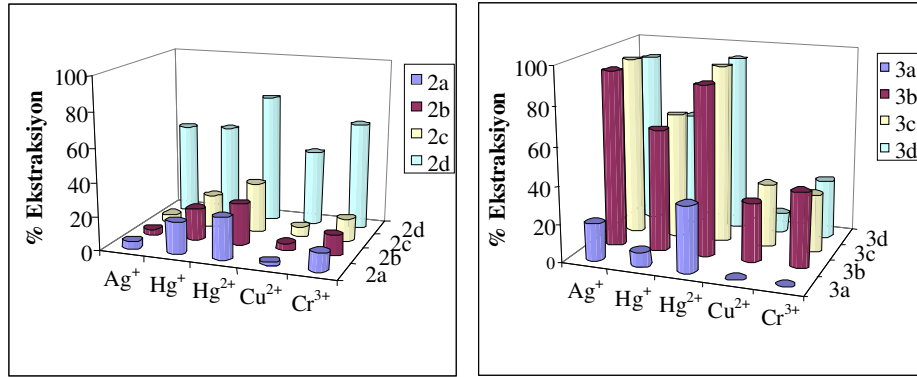
Azokaliks[4]aren monomer ve telomer türevlerinde olduğu gibi, bütülen amido crown ve piridil amido bileşikler içinde  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  metal iyonları için aşağıdaki sütun grafikler hazırlanmıştır. Önceki çalışmada, monomerler ve telomerler karşılaştırılırken, ekstraksiyon verimlerinin, telomerler için iki kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Burada ise, halkalı yapıda olan bütülen amido crown türevlerinin ekstraksiyon verimlerinin, serbest uçlu piridil amido türevlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum iki şekilde izah edilebilir. Birincisi, bugüne kadar açıklanan şekliyle, boşluk yapılarından kaynaklanmıştır. Hem azokaliks[4]arenin boşluk yapısı, hem de piridil uçlarının elektron yoğunluğu ve çözültideki esnekliği bunu kolaylaştıracaktır.

Table 3.5: Azokaliks[4]aren Amid Türevlerinin Ekstraksiyonu<sup>a</sup>

|           | <i>Ekstrakte edilen metal tuzu (%)</i> |                |                  |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|-----------|----------------------------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|           | Na <sup>+</sup>                        | K <sup>+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Al <sup>3+</sup> |
| <b>2a</b> | -                                      | -              | -                | 4,6             | 19,2            | 24,8             | 0,9              | 1,2              | 2,0              | 0,6              | 6,1              | 10,6             | 8,8              |
| <b>2b</b> | 5,5                                    | 2,1            | 1,9              | 3,4             | 18,6            | 24,5             | 1,5              | 3,6              | 4,0              | 2,9              | 6,9              | 12,2             | 11,9             |
| <b>2c</b> | 42,1                                   | 4,9            | 6,8              | 4,7             | 19,4            | 29,5             | 5,1              | 4,3              | 5,9              | 5,7              | 9,0              | 13,7             | 11,5             |
| <b>2d</b> | -                                      | 41,5           | 30,4             | 54,3            | 55,3            | 76,4             | 28,4             | 33,2             | 44,7             | 37,2             | 37,8             | 63,6             | 51,0             |
| <b>3a</b> | 0,5                                    | -              | -                | 19,6            | 37,7            | 34,6             | -                | -                | -                | -                | -                | -                | -                |
| <b>3b</b> | 6,1                                    | 1,8            | 1,6              | 92,3            | 63,8            | 88,6             | 1,9              | 2,5              | 30,8             | 3,4              | 13,7             | 39               | 21,8             |
| <b>3c</b> | -                                      | 6,9            | 6,7              | 93,9            | 66,0            | 93,2             | 6,4              | 6,6              | 33,1             | 8,1              | 11,2             | 30,4             | 16,0             |
| <b>3d</b> | -                                      | 3,0            | 3,2              | 91,0            | 60,0            | 93,0             | 1,3              | 1,4              | 10,3             | 3,9              | 15,2             | 30,8             | 14,4             |

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O/CHCl<sub>3</sub> = 10/10 mL (v/v): [pikrik asit] = 2x10<sup>-5</sup> M, [ligand] = 1x10<sup>-3</sup> M, [metal nitrat] = 1x10<sup>-2</sup> M; 25 °C, 1 saat çalkalama süresi.  $\alpha \leq \pm 2$

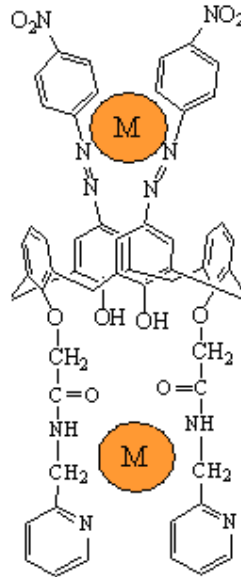
İkinci olarak, piridil grubunun elektron yoğunluğu bu ekstraksiyon işleminde rol oynamaktadır. Bu durumun ekstraksiyon işleminde daha etkin olduğu söylenebilir. Bir başka ifadeyle hem Tablo 3.3 'den, hem de grafiklerden de görüleceği gibi bütün metallerle yüksek oranda ekstraksiyonun sebebi piridil gruplarının etkisindendir. Ag<sup>+</sup> iyonun daha yüksek verimle tutulması; piridil azotunun daha yumuşak olan bu iyonun tercih etmesindendir.



Şekil 3.33: Bütilenamido ve piridil amido türevlerinin metal ekstraksiyon sonuçları

Bu durumu izah etmek ve bir öneride bulunmak için aşağıdaki şekil verilmiştir. Daha önceki önerilerimizde, Pearson 'ın sert-yumuşak asit-baz (HSAB) teorisine göre,

–N=N– grupları üzerinden tuttuğu ifade edilmişti. Burada buna ilaveten piridil gruplarının, serbestliği, boşluk yapısı, elektron yoğunluğu etkin olmaktadır.



Daha önce yapmış olduğumuz çalışmaların ışığında, sentezlemiş olduğumuz azokaliks[4]aren' in etilen amido crown (**1a-d**) ve bütilen amido crown (**2a-d**) ile piridil amido (**3a-d**) bileşikleri ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmış oldu. Ayrıca hangi metaller için daha uygun olduğu da belirlendi. Böylece literatürde yapılan sensör çalışmaları için ön bilgiler elde edildi.

## **ÖNERİLER**

Bu çalışmanın amacı, yeni azokaliks[4]aren amido türevleri yardımıyla bir iyon seçimli elektrod (ISE) olabilecek bileşiklerin belirlenmesidir.

Azokaliks[*n*]arenler  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları için oldukça seçimlidir, fakat bütün metaller için mükemmel ekstraktant değildir.

Çözücü ekstraksiyon çalışmaları göstermiştir ki, azokaliks[4]arenler geçiş metal iyonlarını ekstrakte edebilirler.

Azokaliks[*n*]arenlerin metal iyonlarını tutma yeteneği, azo fonksiyonlu gruplarının önemli özelliği olan serbest elektron çiftleri ile 3d değerlik elektronlarına sahip yapılarıyla ilgilidir.

Metal katyonlarını taşımaları azokaliks[*n*]arenlerin faz transfer deneylerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Kaliksarenlere azo grubu gibi kromojenik bir yapının girmesi bu bileşiklerin absorpsiyonlarını görünün bölgeye kaydırıldığından metal katyonlarının analitik uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.

Ağır metal iyonlarının belirlenmesinde, kromojenik azokaliks[*n*]aren esaslı ekstraktanların uygun olduğu görülmüştür.

Azokaliks[*n*]aren kimyası henüz başlangıç aşamasında olup son beş yıldır dikkatleri üzerine çekmektedir. Bu sınıf bileşikler büyük ölçekte kolaylıkla sentezlenebilmekte ve fonksiyonlandırma olanakları neredeyse sınırsızdır. Böylece kaliks[*n*]aren ailesinin bu yeni üyeleri yakın gelecekte önemli olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Deligöz, H.**, 2006: Liquid Membran Transport of Hg(II) by an Azocalix[4]arene Derivatives. *Separation and Technology*, Vol: **41**, pp.1115-1167.
- Andreetti, G.D., Ungaro, R. and Pochini, A.**, 1979: Crystal and Molecular Structure of Cyclo{quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]} toluene (1:1) Clathrate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005.
- Arduini, A., Poichini, A., Reverberi, S. and Ungaro, R.**, 1984: *p*-ter-Butyl Calix[4]arene Tetracarboxylic Acid. A Water Soluble Calixarene in a Cone Structure. *J. Shem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 981-982.
- Arduini, A., Pochini A., Sicuri A.R., Secchi A. and Ungaro R.**, 1990: A Novel Synthesis of *p*-phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivative. *Tetrahedron Lett.*, Vol: **31**, pp. 4653-56.
- Ashram, M.**, 2007: Synthesis and Extraction Properties of New Chromogenic Azocalix[4] dibenzothiacrown Ethers. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, Vol: **59**, pp. 315-321.
- Başer, İ. ve İnancı, Y.**, 1990: Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi-Teknik Eğitim Fakültesi 482/2, İstanbul.
- Beer, P.D., Dickson C.A.P., Fletcher N., Goulden A.J., Grieve A., Hodacova J. and Wear T.**, 1993: New Classes of Anion Receptor Containing Charged and Neutral Transition Metal Lewis Acidic Recognition Sites. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 828.
- Bell, S. E. J., Browne, J. K., McKee, et al.**, 1998: Cation complexation by chemically modified calixarenes. 11. Complexation and extraction of alkali cations by calix[5]- and -[6]arene ketones. Crystal and molecular structures of calix[5]arene ketones and Na<sup>+</sup> and Rb<sup>+</sup> complexes. *J. Org. Chem.*, Vol: 63, pp. 489-501.
- Benounis, M., Renault N.J., Halouani, H., Lamartine, R., Bonnamour, I.D.**, 2006: Detection of Heavy Metals by an Optical Fiber Sensor with a Sensitive Cladding Including a New Chromogenic Calix[4]arene Molecule. *Material Science and Engineering C*, Vol: **26**, pp.364-368.
- Bitter, I., Grun, A., Toth, G., Balazs, B. and Toke, L.**, 1997: Studies on Calix(aza)crowns, I. Synthesis, Alkylation Reactions and Comprehensive NMR Investigation of Capped Calix[4]arenes. *Tetrahedron* , Vol: **53**, pp. 9799-9812.

- Bozkurt, S., Karaküçük A., Sirit A., Yilmaz M.**, 2005: Synthesis of Two Calix[4]arene Diamide Derivatives for Extraction of Chromium (VI). *Tetrahedron*, Vol: **61**, pp. 10443-10448.
- Breslow, R.**, 1995: Biomimetic Chemistry and Artificial enzymes. *Acc. Chem. Res.*, Vol: **28**, pp.146-153.
- Cameron, B.R. and Loeb, S.J.**, 1997: Bis(amido)calix[4]arenes in the Pinched *Cone* Conformation as Tuneable Hydrogen-bonding Anion Receptors. *Chem. Comm.*, pp. 573.
- Chawla, H.M., Singh, S.P., Sahu, S.N. ve Upreti, S.**, 2006: “Shaping the Cavity of Calixarene Architecture for Molecular Recognition: Synthesis and Conformational Properties of New Azocalix[4]arenes”, *Tetrahedron*, Vol: **62**, pp. 7854–7865.
- Chawla, H.M., Sahu, S.N.**, 2009: Synthesis of Novel Chromogenic Azocalix[4]arenemonoquinones and Their Binding with Alkali Metal Cations. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, Vol: **63**, pp. 141-149.
- Chen, Y.-J., Chung, W.-S.**, 2009: Tetrazoles and para-Substituted Phenylazo-Coupled Calix[4]arnes as Highly Sensitive Chromogenic Sensors for  $\text{Ca}^{2+}$ , *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 4770-4776.
- Collins E.M., McKervey M.A, Madigan E., Moran M.B.**, 1991: Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(Distal) Derivatives and Related Compounds. X-Ray Crystal Structure of a Diphenol-Dinitrile, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, pp. 3137-3142.
- Cornforth, J.W., D’Arcy Hart, P., Nicholls, G.A., Rees, R.J.W., Stock, J.A.**, 1955: Antituberculous Effects of Certain Surface-Active Polyoxyethylene Ethers. *Br. J. Pharmacol.*, Vol: **10**, pp. 73-86.
- Cornforth, J.W., Morgan, E.D., Potts, K.T. ve Rees, R.J.W.**, 1973: Preparation of Antituberculos Polyoxyethylene Ethers of Homogeneous Structure, *Tetrahedron*, Vol: **29**, 1659-1667.
- Cornils, B. ve Hermann, W.A.**, 1998: Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, Vol: **4**, pp. 163-180.
- Deligöz, H.**, 1994: Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deligöz, H.; Yilmaz, M.**, 1994: Selective Extracation of  $\text{Fe}^{3+}$  by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, Vol: **32**, pp. 2961-2964.
- Deligöz, H., Yilmaz, M.**, 1995a: Liquid-liquid Extraction of Transition Metal Cations by Calixarene Based Cyclic Ligands. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol:**13**(1), pp. 19-26.
- Deligöz, H. ve Yilmaz, M.**, 1995b: Selective Complexation of  $\text{Na}^{+}$  by Polymeric Calix[4]arene Tetaesters. *J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry*, Vol: **33**(16), pp. 2851-2853.

- Deligöz, H. ve Ercan, N.**, 2002: The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups. *Tetrahedron*, Vol: **58**(14), pp. 2881-2884.
- Deligöz, H., Özen, Ö., Koyundereli, G. and Çetişli, H.**, 2005: A Study on the Thermal Behaviours of Parent Calix[4]arenes and Some Azocalix[4]arene Derivatives. *Thermochimica Acta*, Vol: **426**(1-2), pp. 33-38.
- Deligöz, H.**, (Review Article) 2006: Azocalixarenes: Synthesis, Characterization, Complexation, Extraction, Absorption Properties and Thermal Behaviours. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chemistry*, Vol: **55**, pp. 197-218.
- Deligöz, H., Özen, Ö.**, 2010: Selective Extraction of  $\text{Fe}^{3+}$  by Mono- and Di-Azocalix[4]arene Derivatives. *Analytical Letters*, Vol: **43**(5), pp. 768-775.
- Dhawan, B., Chen, S.-I. and Gutsche, C. D.**, 1987: Calixarenes.19. Studies of The Formation Of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols And Formaldehyde. *Macromol. Chem.*, Vol: **188**, pp. 921-950.
- Dospil, G. ve Schatz, J.**, 2001: Synthesis and Characterization of Imidazole-substituted Calix[4] arenes as Simple Enzyme-mimics with Acyltransferase Activity.. *Tetrahedron Letters*, Vol: **42**, pp. 7837-7840.
- Erol, S., Özel, A.D., Yılmaz, M.**, 2009: The New Silver Ion-selective PVC Membrane and Coated-Graphite Electrodes Based on a Novel Calix[4]arene Derivative. *Reviews in Analytical Chemistry*, Vol: **28**, no:1, pp. 27-49.
- Falddt, A.**, 2000: Snthesis and Structure of Functional Organic Molecules: Calix[4]arenes, Trioxatriangulenes and Helicenes. Doctorate Thesis, Risø National Laboratory and Department of Chemistry, University of Southern, Denmark.
- Faucitano, A., Buttafava, A., Montanari, L., Cilurzo, F., Conti, B., Genta, I., Valvo, L.** 2003: Radiation-induced free radical reactions in polymer/drug systems for controlled release: an EPR investigation. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol: **67**, no:1, pp. 61-72
- Groenen, L.C., Ruël, B.H., Casnati, A., Timmerman, P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R.,Reinhoudt, D.N.**, 1991: syn-1,2-Dialkylated Calix[4]arenes: General Intermediates in the NaH/DMF Tetraalkylation of Calix[4]arenes. *etrahedron Letters*, Vol: **32**, pp. 2675.
- Gutsche, C.D., Bauer, L.**, 1981: Calixarenes.5. Dynamic NMR Characteristics of *p*-tert-butyl Calix[4]arene and *p*-tert-butyl Calix[8]arene, *Tetrahedron Letters*, Vol: **22**, pp. 4763-4766.
- Gutsche, C. D.; Levine, J. A.**, 1982: Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **104**, pp. 2652-3.
- Gutsche, C. D.**, 1983: Calixarenes. *Acc. Chem. Res.*, Vol: **16**, pp. 61-170.



- Gutsche, C. D., Dhawan, B.**, 1984: No, K. H.; Muthukrishnan, R., "Calixarenes.4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from *p*-tert-Butylphenol", *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3782-92, (1981), Idem, *ibid.*, Vol: **106**, pp.1891.
- Gutsche, C. D.; Bauer, L. J.**, 1985: Calixarenes.14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **107**, pp. 6059-6063.
- Gutsche C.D. and Lin L.-G.**, 1986a: Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, Vol: **42**, no:16, pp.1633-40.
- Gutsche, C. D.; Iqbal, M.; Stewart, D.**, 1986b: Calixarenes.18. Synthesis Procedures for *p*-tert-Butylcalix[4]arene. *J. Org. Chem.* Vol: **51**, pp. 742-745.
- Gutsche, C. D.**, 1987 : Calixarenes. Prog. Macrocyclic Chem., Vol: **3**, pp. 93.
- Gutsche, C.D.**, 1989: Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Gutsche, C.D.**, 1998: Calixarenes Revisited; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M.**, 1990a: *p*-tert-Butylcalix[4]arene, *Org. Synth.* Vol: **68**, pp. 234-237.
- Gutsche C.D., Dhawan, B., Leonis, M, Steward, D.**, 1990b: *p*-tert-Butylcalix[6]arene, *Org. Synth.*, Vol: **68**, pp. 238-242.
- Gutsche, C.D., Munch, J.H.**, 1990c: *p*-tert-Butylcalix[8]arene, *Org. Synth.*, Vol: **68**, pp. 243-246.
- Gutsche, C.D., Reedy, P.A.**, 1991: Calixarenes.26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes, *J. Org. Chem.*, Vol: **56**, pp. 4783-4791.
- Ho, T., Lee, G-H., ve Chung, W-S.**, 2007: Synthesis of Upper-Rim Allyl- and *p*-Methoxyphenylazo calix[4]arenes and Their Efficiencies in Chromogenic Sensing of  $Hg^{2+}$  Ion, *J. Org. Chem.*, Vol: **72**, pp: 2434-2442.
- Jin, G., Du, S., Hu, X.**, 2009: The Potentiometric Determination of Peroxide Hydrogen and Glucose on the Glassy Electrode Modified by the Calix[4]arene, *Talanta*, pp. 858-863.
- Karci, F., Şener, I. and Deligoz, H.**, 2003: Azocalixarenes. 1: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of substituted azocalix[4]arenes, *Dyes and Pigments* , Vol: **59**, pp. 53–61
- Karci, F., Şener, I. and Deligoz, H.**, 2004: Azocalixarenes. 2: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of azocalix[6]arenes containing chromogenic groups. *Dyes and Pigments*, Vol: **62**, pp. 131–140
- Kim, J.M., Chun, J.C., Nam, X.C.**, 1997: Selective Acyl and Alkylation of Monobenzoyl *p*-tert-butylcalix[4]arene. *Bull Korean Chem*, Vol: **18**, no:4, pp. 409-415.

- Knop, A. and Pilato, L.A.**, 1985, Phenolic Resins, Springer Verlag, Berlin.
- Lee, Y.K., Ryu, Y.K., ve diğ.**, 1997: Reversed-phase Liquid Chromatography of Some Positional Isomers on Calix[6]arene-p-sulfonate-bonded Silica, *Chromatographia*, Vol: **46**, pp. 507-510.
- Li, L.S., Liu, M. ve diğ.**, 2004: Preparation and Characterization of a *p*-tert-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded Silicagel Stationary Phase for Liquid Chromatography, *J. of Chromotography A.*, Vol: 1040, pp. 53-61.
- Maksimov, A.L., Buchneva, T.S., Karakhanov, E.A.**, 2004: Supramolecular Calixarene-based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of Higher Alkenes. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol: **217**, pp. 59-67.
- Mc.Mahon G., Wall, R., Nolan, K. And Diamond, D.**, 2002: Characterisation of the Ester-Substituted Products of the Reaction of *p*-tert-butylcalix[4]arene and Ethyl Bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD. *Talanta*, Vol: **57**, pp. 1119.
- Memon, S., Uysal, G., and Yilmaz, M.**, 2001: Synthesis and Complexation Studies of *p*-tert-butylcalix[4]crown Telomers. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A Vol: **38**, no:2, pp.173–184.
- Molenveld, Peter and Engbersen, Johan F.J. and Reinhoudt, David N.**, 1999: Specific RNA Dinucleotide Cleavage by a Synthetic Calix[4]arene-Based Trinuclear Metallo(II)-Phosphodiesterase. *Angewandte Chemie*, Vol: **38**, no:21, pp. 3189-3192.
- Nam, K.C., Ko, S.W., ve Kim J.M.**, 1998: Synthesis and Conformational Properties of Monoesters of Calix[4]arene. *Bull. Korean Chem.Soc.*, Vol: **19**, no:3, pp. 345-348.
- Park, Y.J., Shin, J.M., Nom, K.C.**, 1996: Structure Identification of 1,2-Disubstituted Chiral Calix[4]arene. *Bull Korean Chem. Soc.*, Vol: **17**, pp. 643-647.
- Pedersen, C. J.**, 1967: Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **89**, pp. 2495.
- Proto A., Giugliano F., Capacchione C.**, 2009: Ethylene Polymerization Promoted by Dinuclear Titanium *p*-tert-butylthiacalix[4]arene Complexes, *European Polymer Journals*, Vol: **45**, pp: 2138-2141.
- Shimada, S.** 1992 : ESR studies on molecular motion and chemical reactions in solid polymers in relation to structure. *Progress in Polymer Science*, Vol. **17**, no:6, pp.1045-1106
- Shimuzu, H., Iwamoto, Fujimoto, K., and Shinkai, S.**, 1991: Chromogenic Calix[4]arene. *Chem. Lett.*, pp. 2147-2150.
- Shinkai, S., Mori, S., ve diğ.**, 1984: New Water-Soluble Host Molecules Derived From Calix[6]arenes. *Tetrahedron Lett.*, Vol: **25**, pp. 5315-8.
- Shinkai, S., Araki K., Shibata J., Tsugawa D., Manabe O.**, 1989: Diazo-Coupling Reactions with Calix[4]arene- pKa Determination with Chromophoric Azocalix[4]arenes. *Chem. Lett.*, Vol: **6**, pp: 931-934.

- Shu, C.M., Chung, W.S., Wu, S.H., ve diğ.**, 1999: Synthesis of Calix[4]arenes with Four Different "lower rim" Substituents. *J. Org. Chem.*, Vol: **64**, no:8, pp. 2673-2679.
- Sokoließ, T., Menyes, U., Roth, U., Jiraa, T.**, 2000: New Calixarene-bonded Stationary Phases in High-performance Liquid Chromatography: Comparative Studies on the Retention Behavior and on Influences of the Eluent. *J. of Chromatography A*, Vol: **898**, pp. 35–52
- Solomons, T.W.G.**, 2002: (7. bas. çev. Okay, G.) Organik Kimya. Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye.
- Stewart D.R.; Gutsche C. D.**, 1993: The One-Step Synthesis of *p*-tert-Butylcalix[5]arene, *Org. Prep. Proced. Int.*, Vol: **25**, pp. 137-139.
- Şener, I., Karcı, F., Kılıç, E. and Deligoz, H.**, 2004a: Azocalixarenes. 3: synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from calix[4]arene. *Dyes and Pigments*, Vol: **62**, pp. 141–148
- Şener, I., Karcı, F., Kılıç, E. and Deligoz, H.**, 2004b: Azocalixarenes. 4: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of hetarylazo-substituted calix[6]arenes, Vol: **62**, pp. 149–157
- Tabakçı M., Erdemir, S., Yilmaz M.**, 2007: Preparation, Characterization of Cellulose-Grafted with Calix[4]arene Polymers for the Adsorption of Heavy Metals and Dichromate Anions. *J. of Hazardous Materials*, Vol: **148**, pp: 428-435.
- Takeshita M. and Shinkai S.**, 1995: Recent Topics on Functionalization and Recognition Ability of Calixarenes-The 3rd Host Molecule, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol: **68**, pp. 1088-1097.
- Ting Y., Verboom W., Groenen L.C., van Loon J-D., Reinhoudt D.N.**, 1990: Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Vol: **20**, pp. 1432-1433.
- Usta A., Vural H.C., Usta K., Aras E., Ceylan Y. and Ozmen A.**, 2010: An EPR Study On Cytosine Irradiated, *Journal of Physical Organic Chemistry*, DOI 10.1002/poc.1801.
- Verboom W., Durie A., Egberink R.J.M., Asfari Z., Reinhoudt D.N.**, 1992: Ipso Nitration of *p*-tert-Butylcalix[4]arenes. *J. Org. Chem.*, Vol: **57**, pp. 1313-1316.
- Wang, J. ve diğ.**, 2009: Sorption of heavy metal ions by silica gel-immobilized, proton-ionizable calix[4]arenes. *Talanta*, Vol: **78**, pp: 477–483.
- Yilmaz M., Deligöz, H.**, 1994: Selective Ionophores for Fe<sup>3+</sup> Ion Derived From Calixarenes. *Macromolecular Reports A*, Vol: **31**(1-2), pp. 137-144.
- Yilmaz M. and Deligöz, H.**, 1998: Studies on Compounds of Uranium(VI) With Two vic- Dioxime Derivatives of Calix[4]arene. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, Vol: **28**(5), pp. 851-861.
- Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M.**, 1999: Synthesis and Binding Properties of Calix[4]arene Telomers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol: **37**, pp. 4351-55.

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

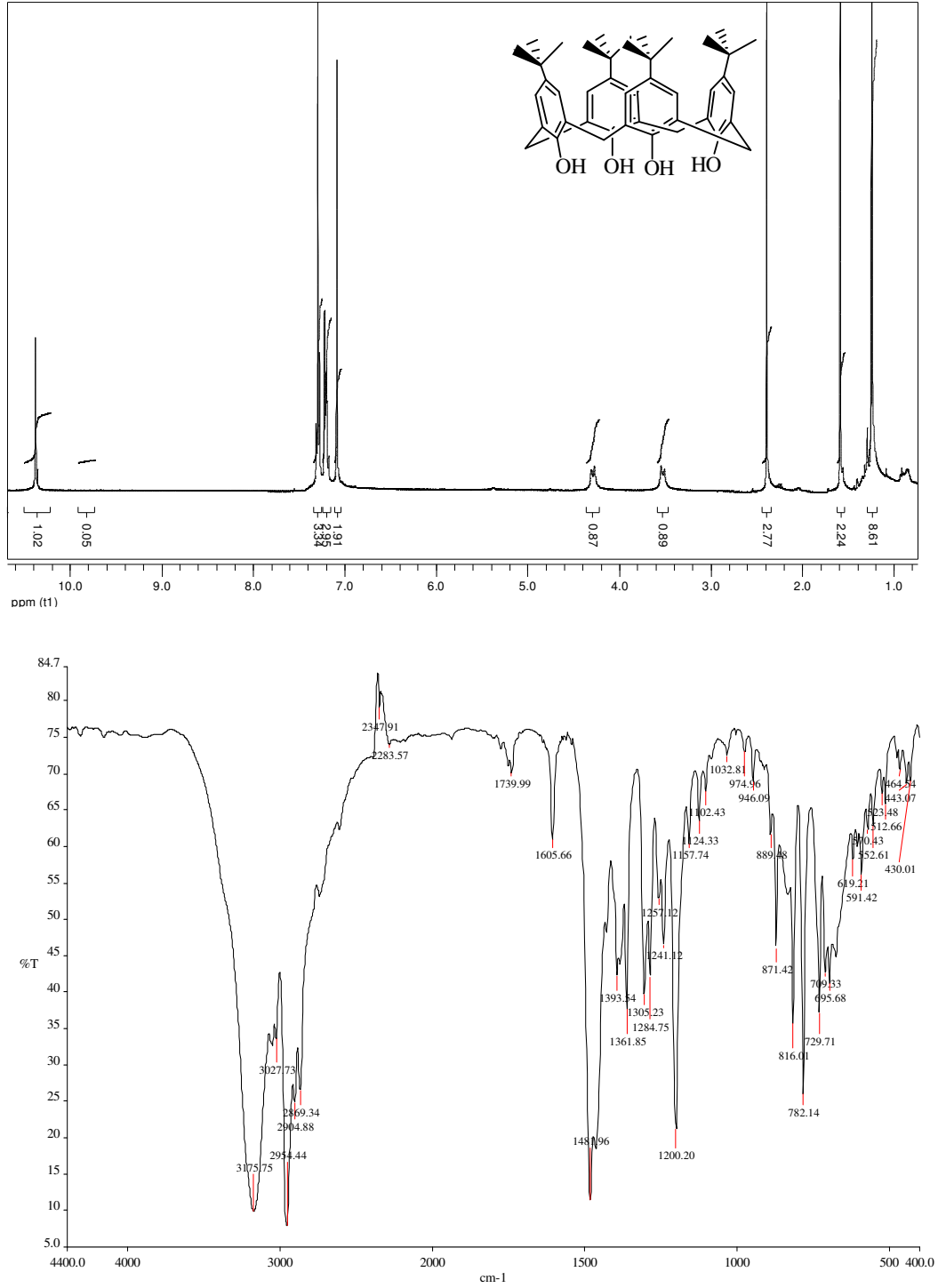
**Zinke, A., Zigeuner, G., Hössinger, K., Hoffmann, G.**, 1948: “Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen”, *Monatsh Chem.*, Vol: **79**, pp. 438.

## EKLER

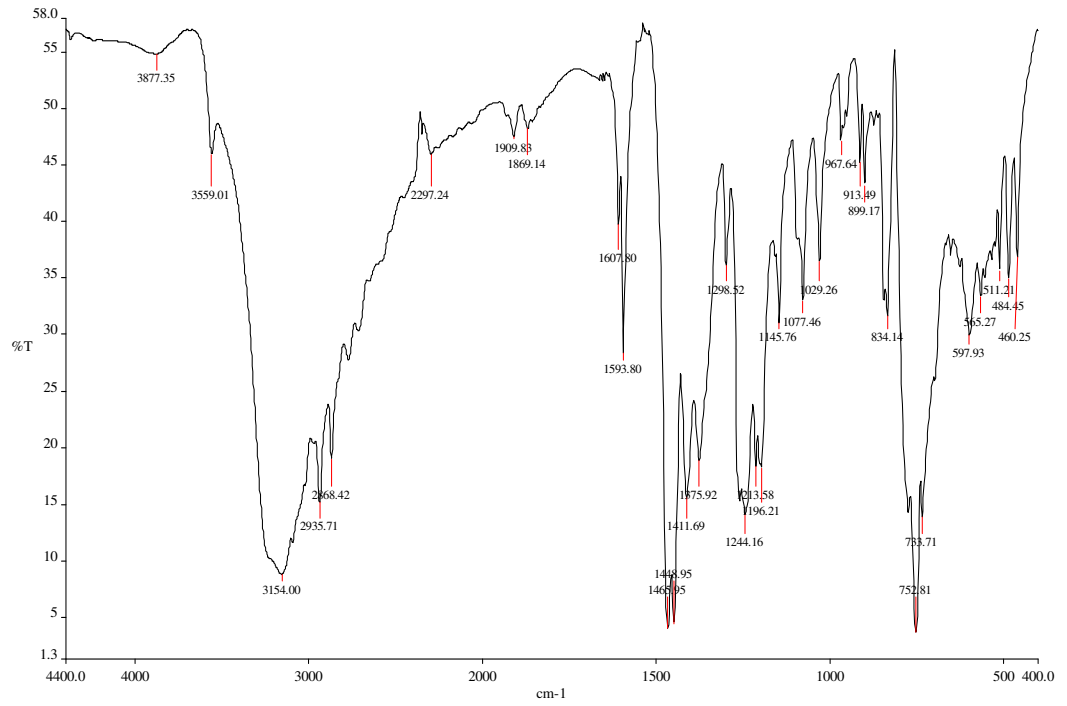
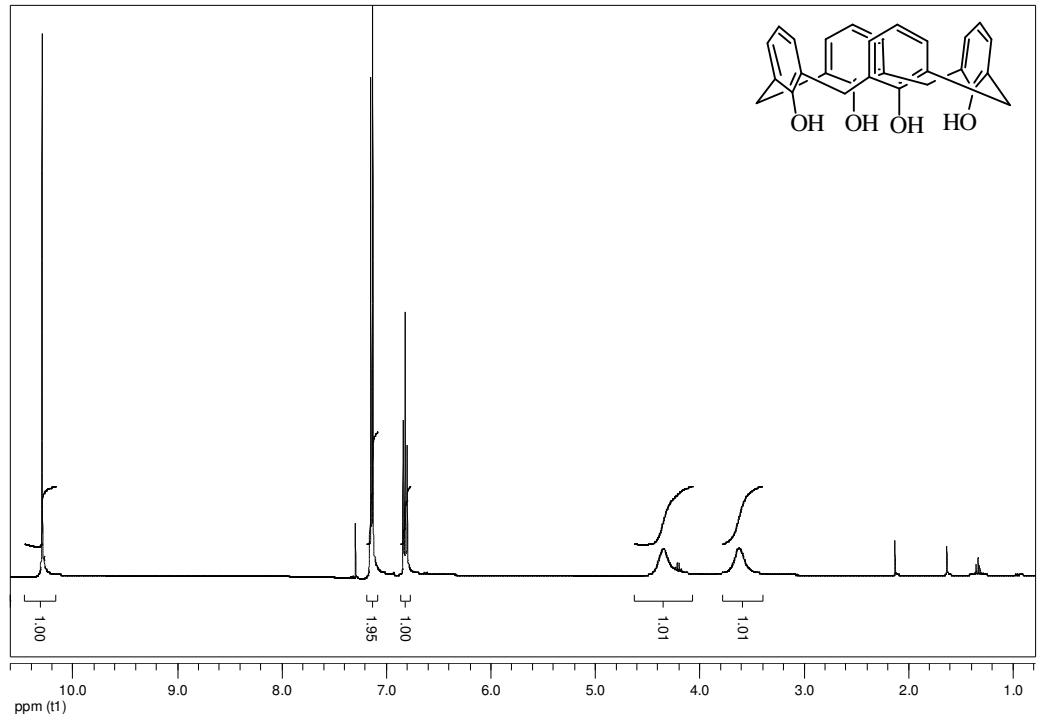
- EK A.1:** *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR
- EK A.2:** Kaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR
- EK A.3:** 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.4:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.5:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu (2) (1) <sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu
- EK A.6:** 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.7:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]arenin (2) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.8:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromofenilazo) kaliks[4]arenin (3) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.9:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (4) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.10:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]arenin (5) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.11:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]arenin (2a) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.12:** Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromofenilazo) kaliks[4]arenin (2b) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.13:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (2c) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.14:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]arenin (2d) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.15:** 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]arenin (3a) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.16:** 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromofenilazo) kaliks[4]arenin (3b) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.17:** 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (3c) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu

- EK A.18:** 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]arenin (**3d**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.19:** 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**B**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.20:** 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**C**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu
- EK A.21:** 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**3**) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu
- EK A.22:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) <sup>13</sup>C-NMR
- EK A.23:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) DEPT spektrumları
- EK A.24:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) COSY spektrumu
- EK A.25:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) HMQC spektrumu
- EK A.26:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) HMBC spektrumu
- EK A.27:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) NOESY spektrumu
- EK A.28:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu
- EK A.29:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) DEPT spektrumları
- EK A.30:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) COSY spektrumu
- EK A.31:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) HMQC spektrumu
- EK A.32:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) HMBC spektrumu
- EK A.33:** 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) NOESY spektrumu
- EK A.34:** Telomer **1t** 'nin kütle spektrumu
- EK A.35:** Telomer **2t** 'nin kütle spektrumu

## EK A: Spektrumlar

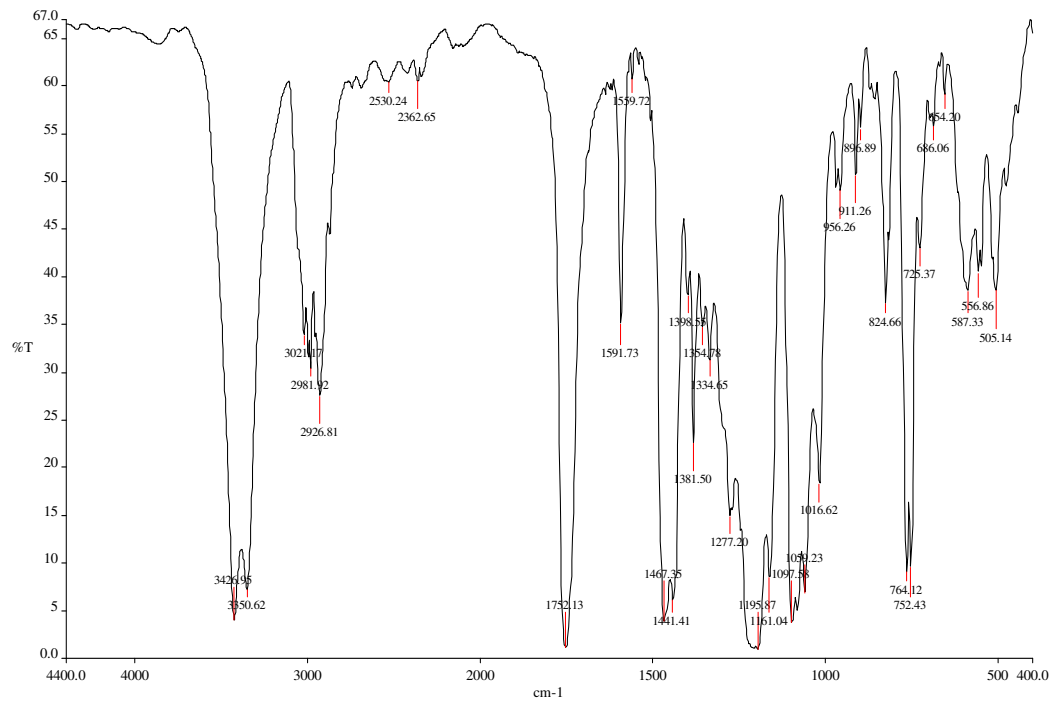
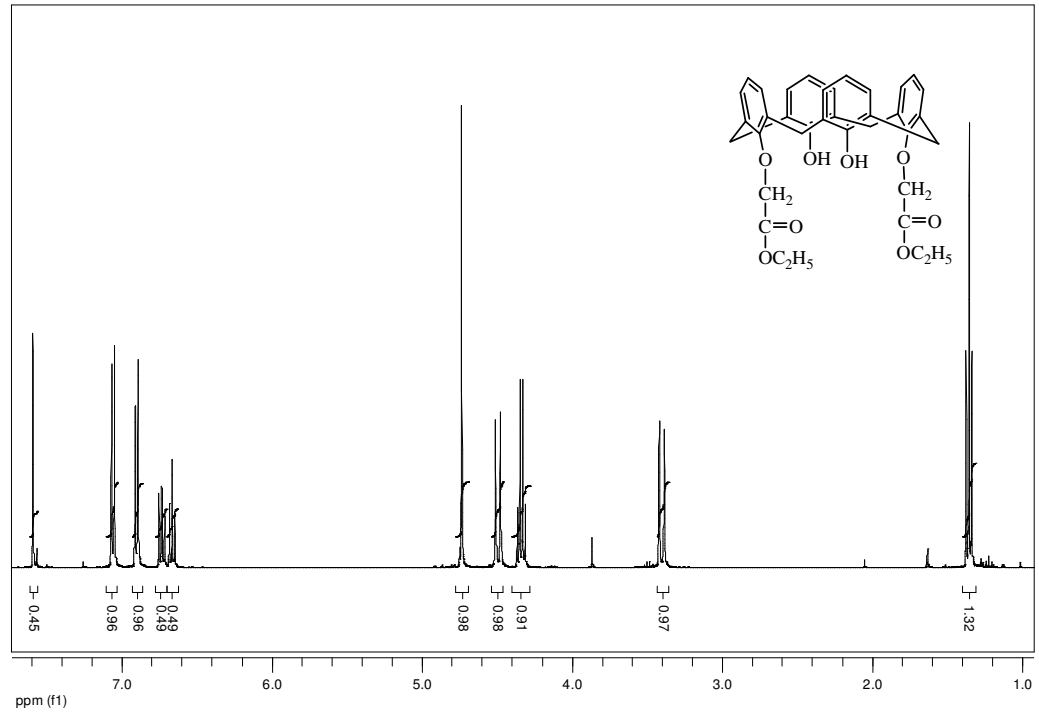


Şekil A.1 : *p-ter*-Bütüikaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

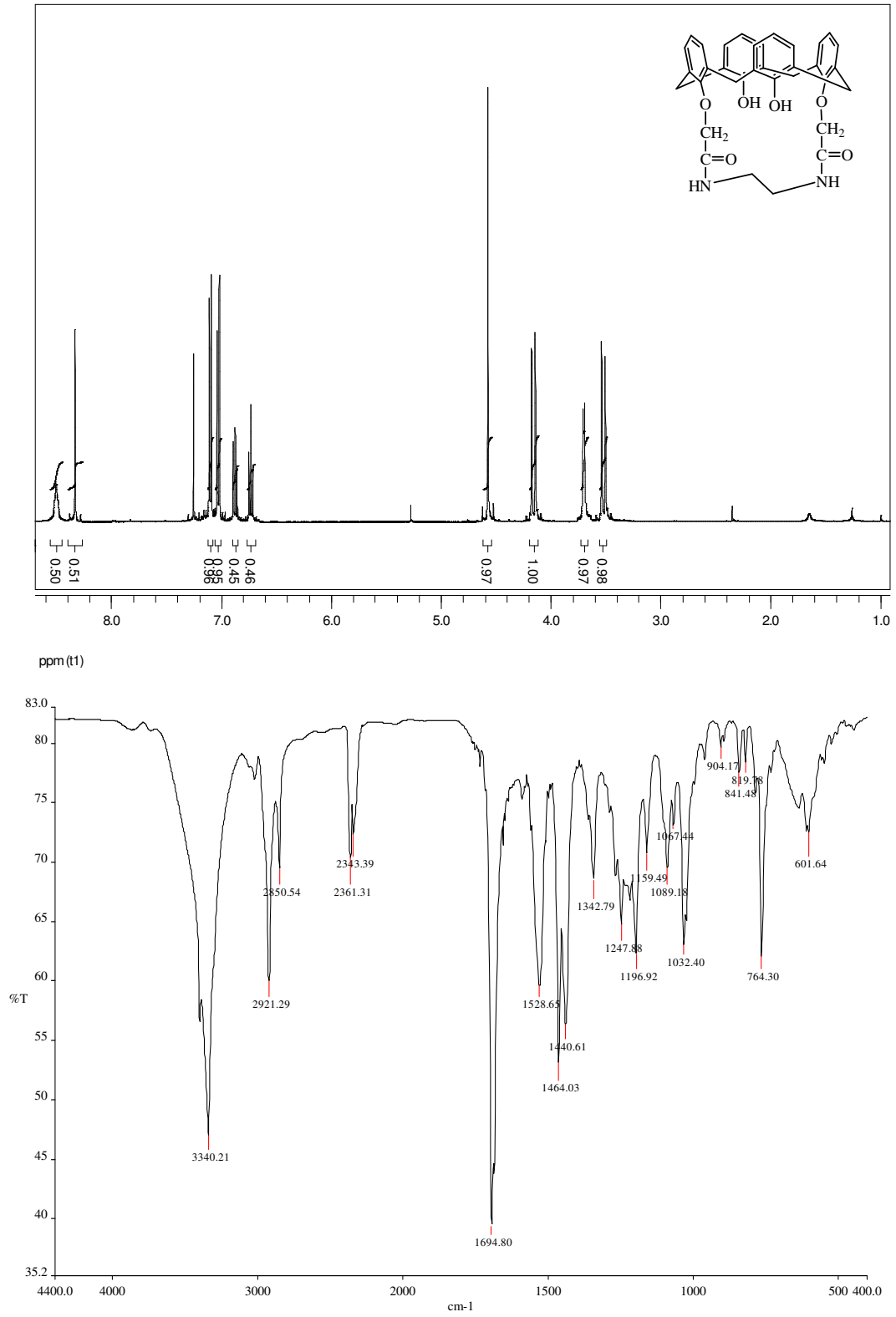


Şekil A.2 : Kaliks[4]arenin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

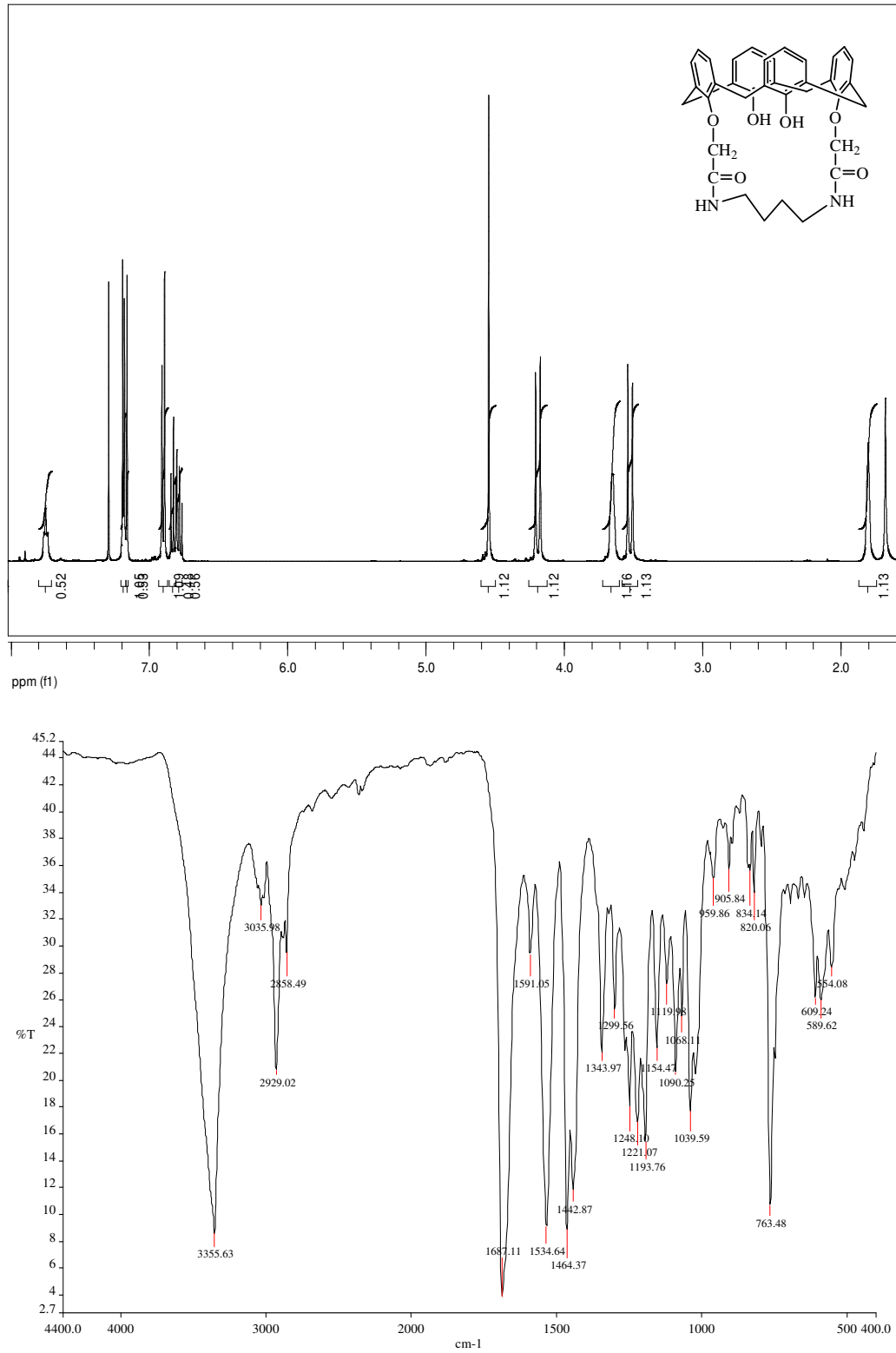




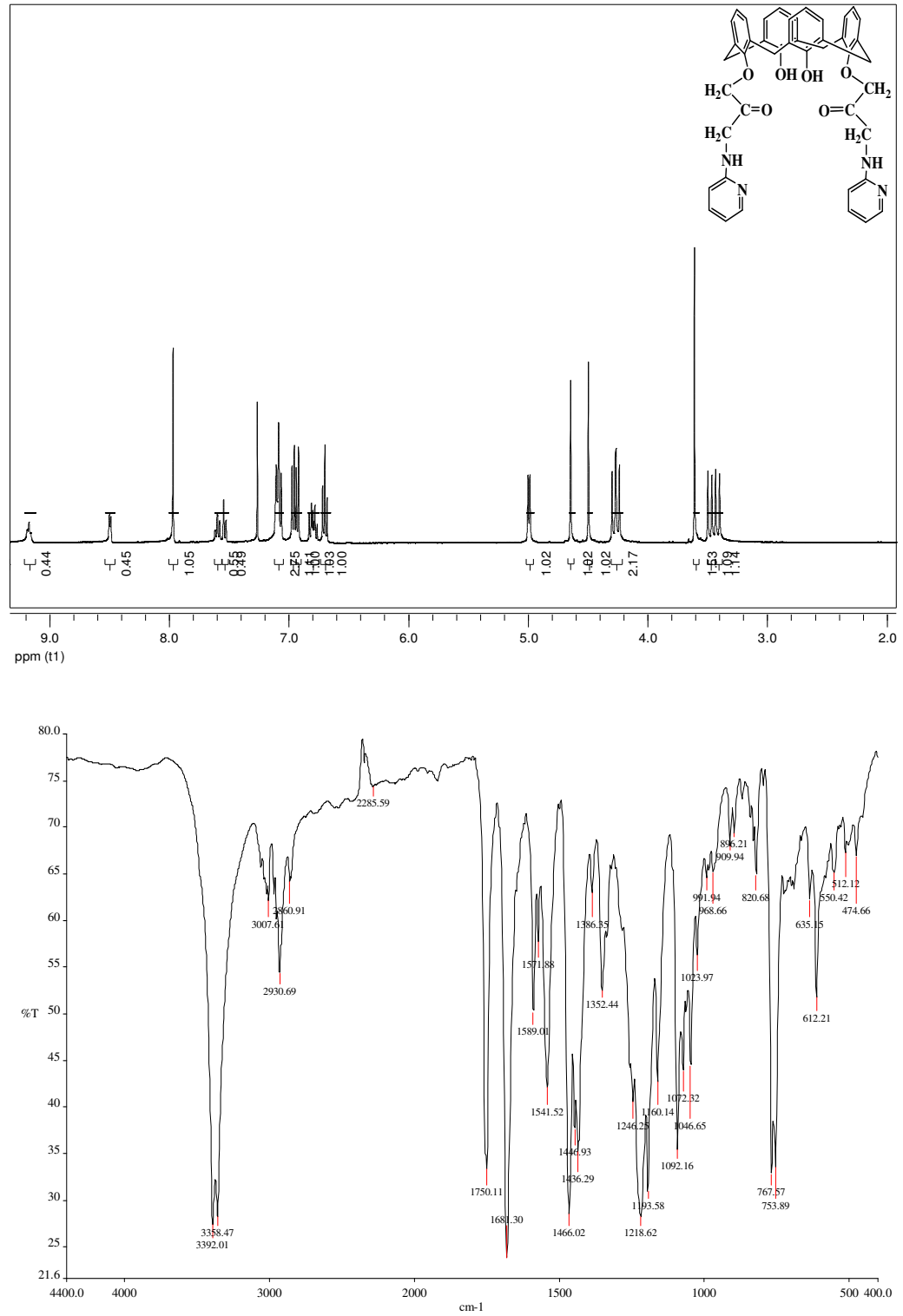
Şekil A.3 : 25,27-Diethylasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin  
<sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu



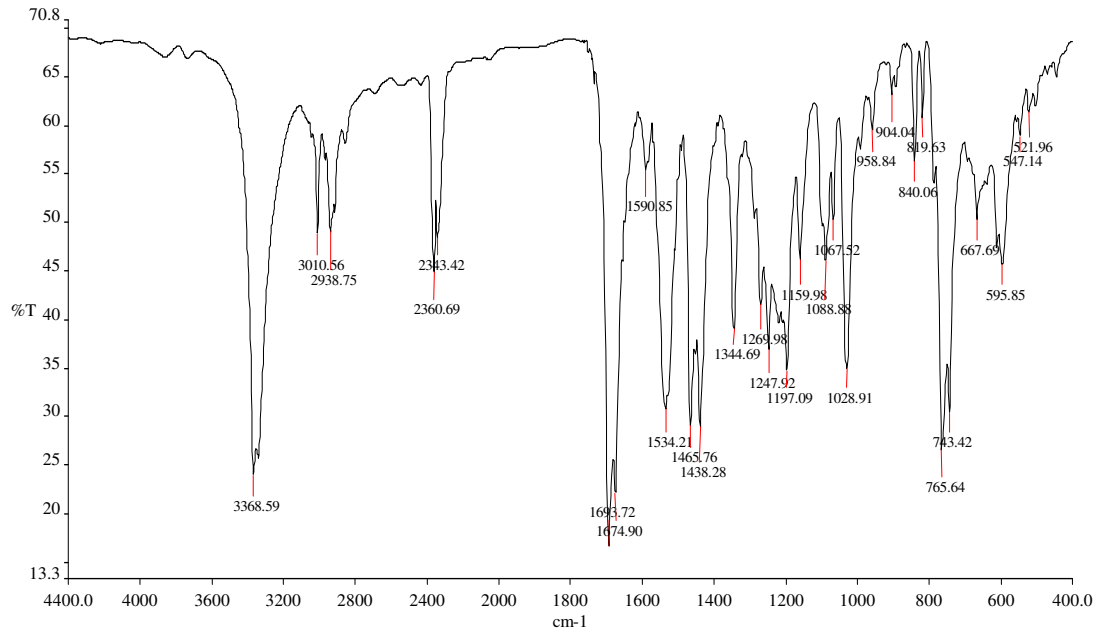
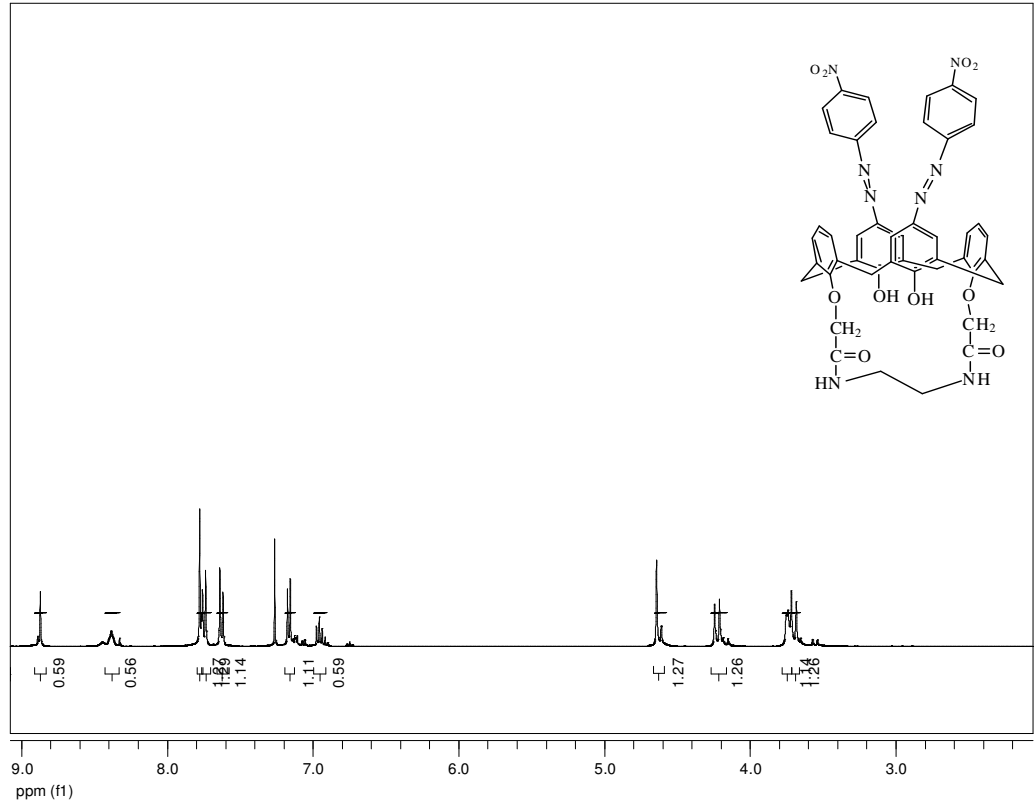
Şekil A.4 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin  
<sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu (1)



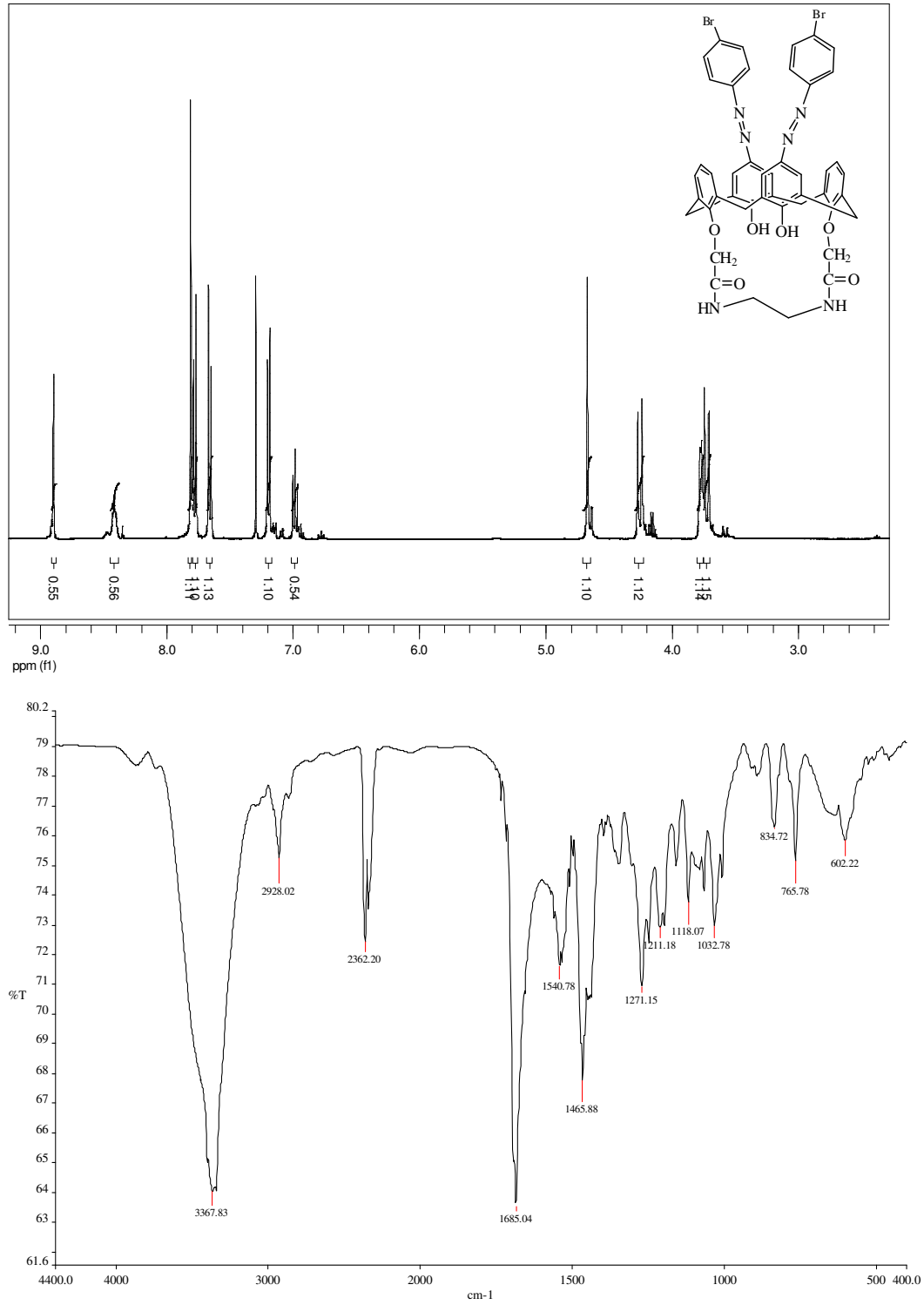
Şekil A.5 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]arenin  
<sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu (2)



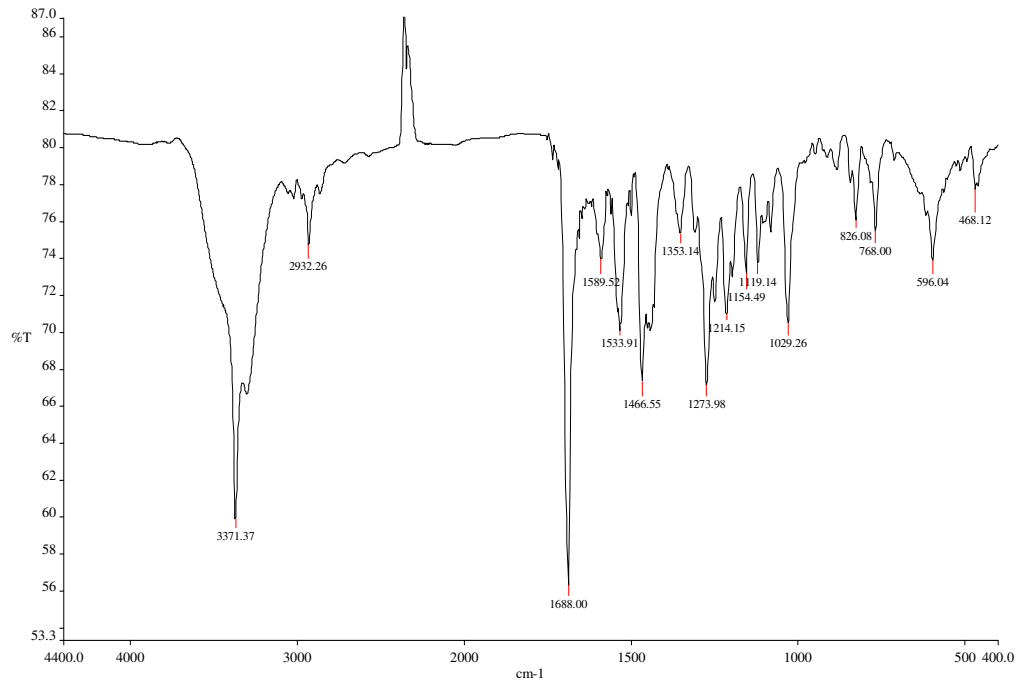
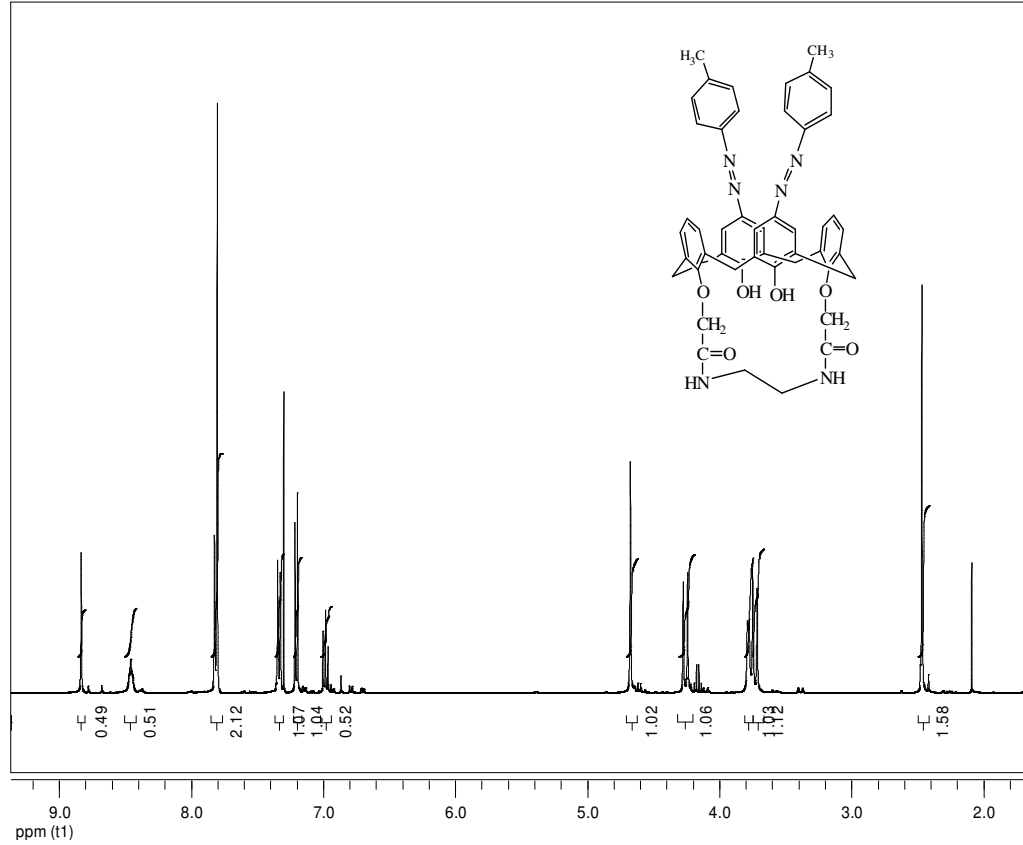
Şekil A.6 : 25,27-Bis(Piridilamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren` in <sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu (3)



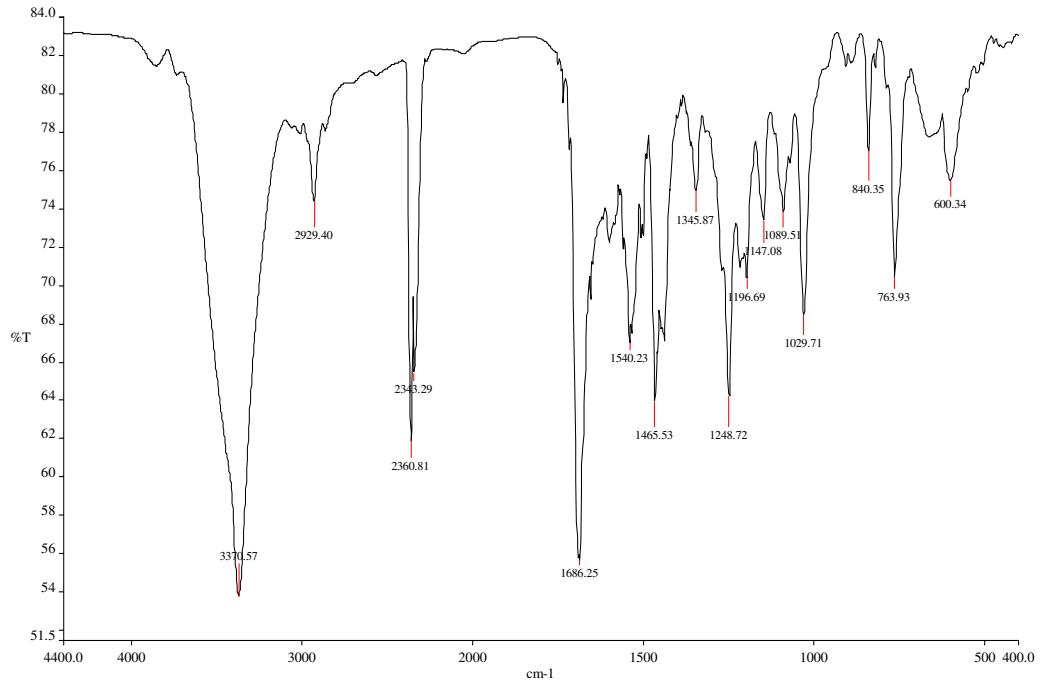
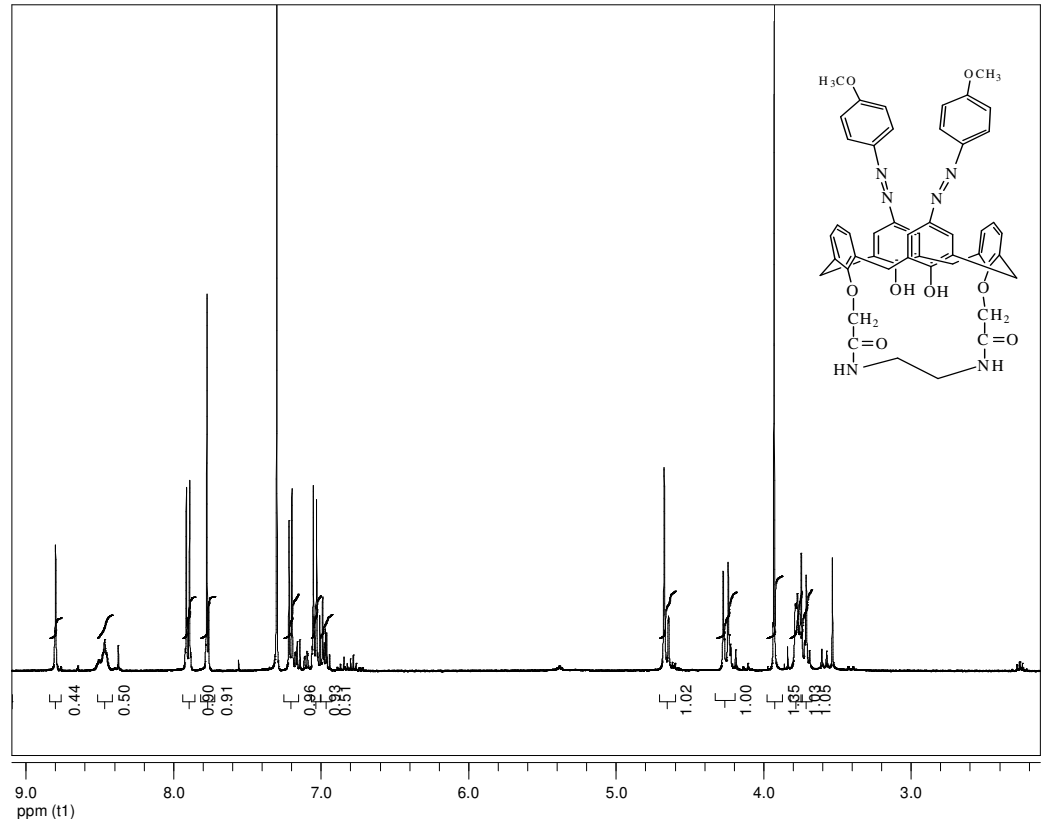
Şekil A.7 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo)kaliks[4]arenin (**1a**)  $^1\text{H}$ -NMR ve IR Spektrumu



Şekil A.8 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromofenilazo) kaliks[4]arenin (1b) <sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu

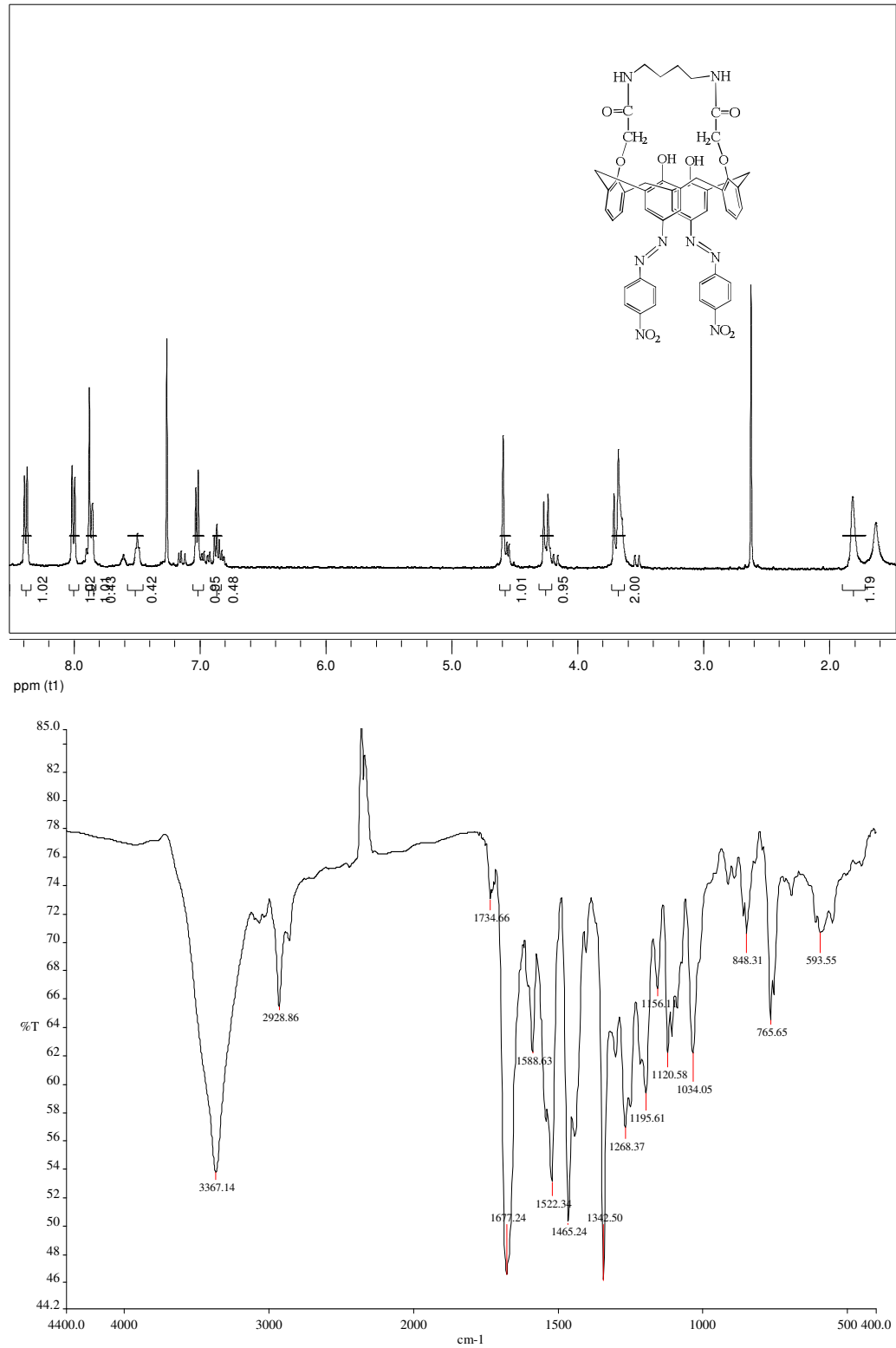


Şekil A.9 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**1c**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu

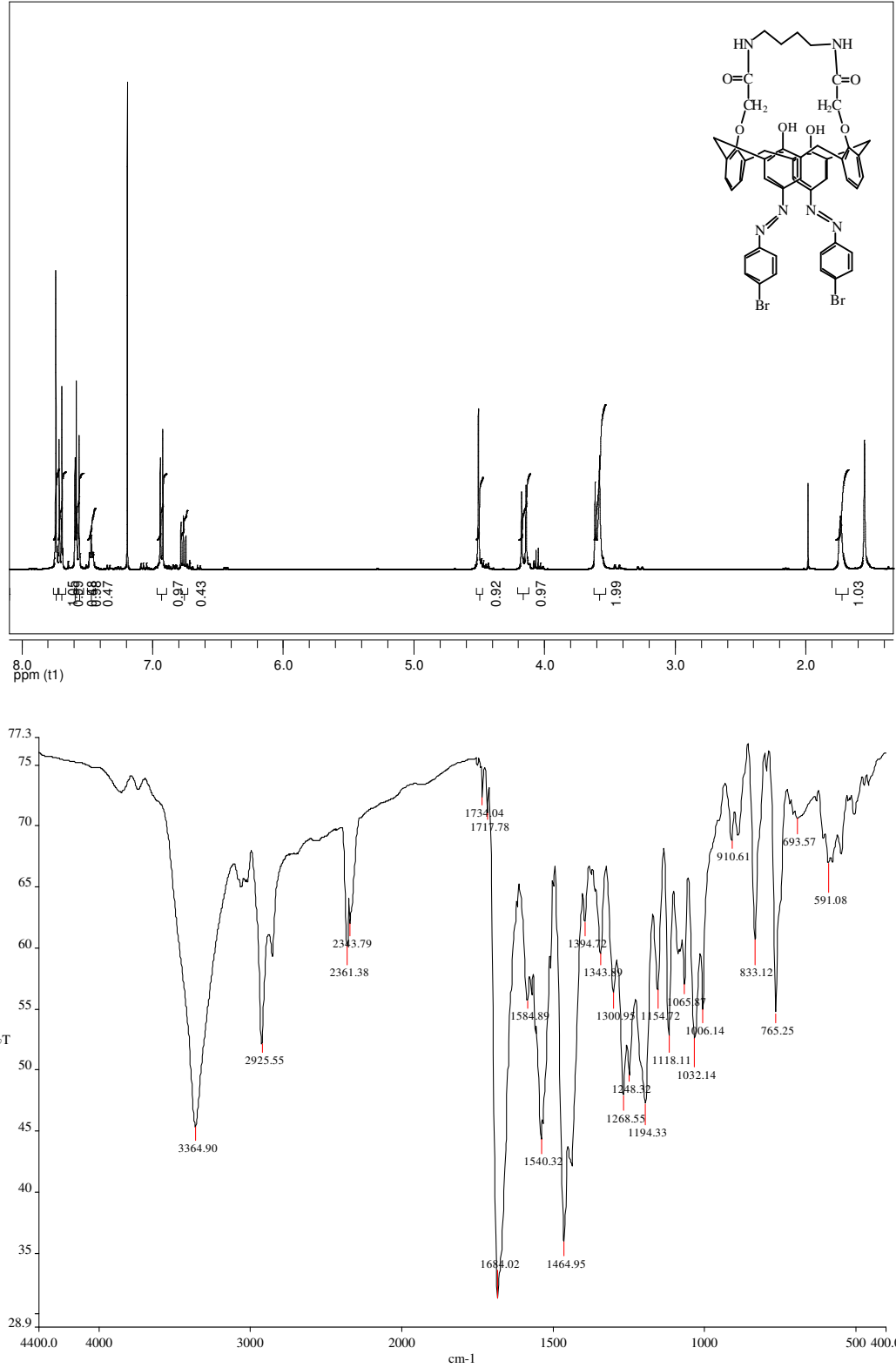


Şekil A.10 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]arenin (**1d**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR Spektrumu

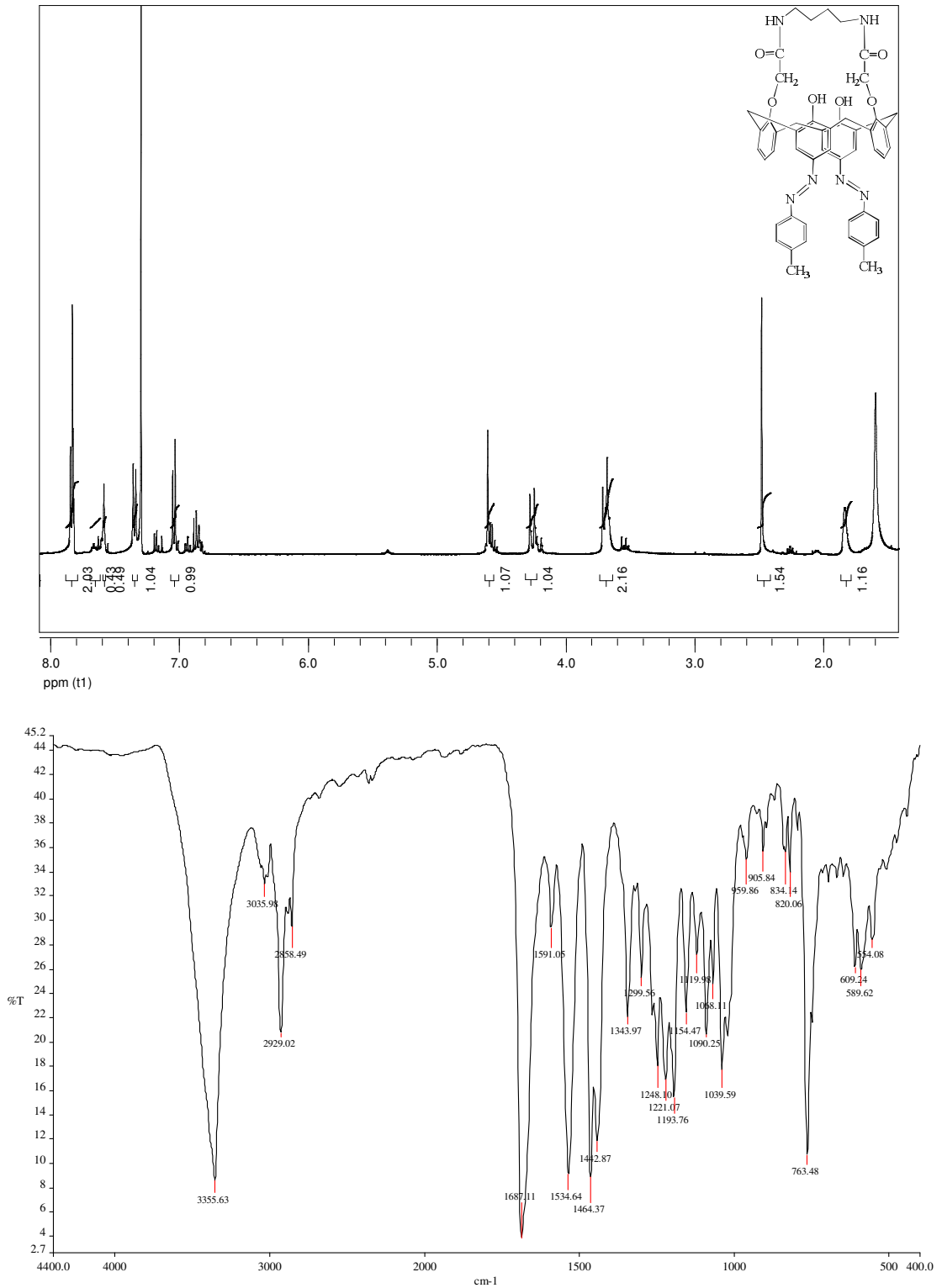




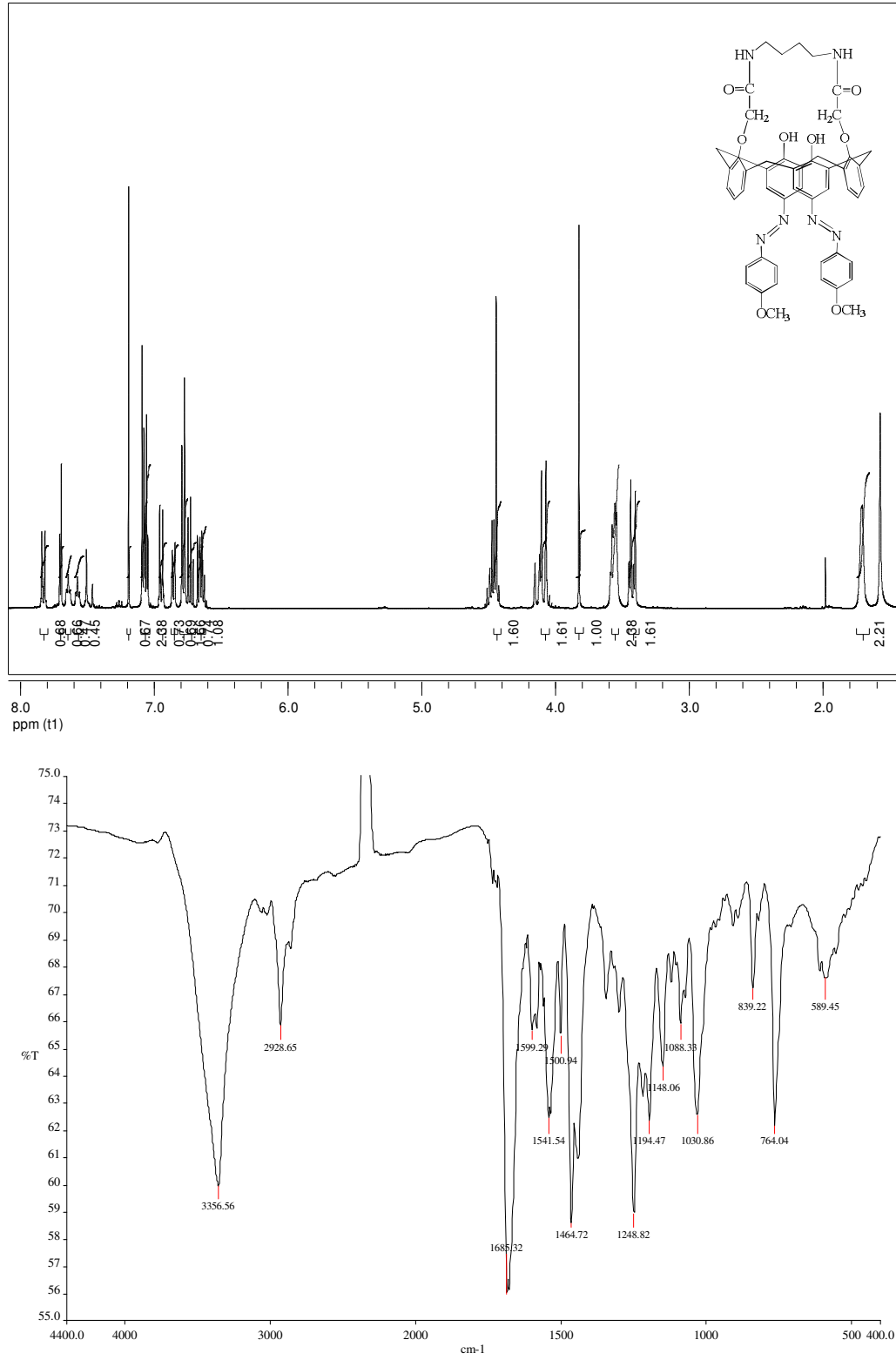
Şekil A.11 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]arenin (**2a**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu



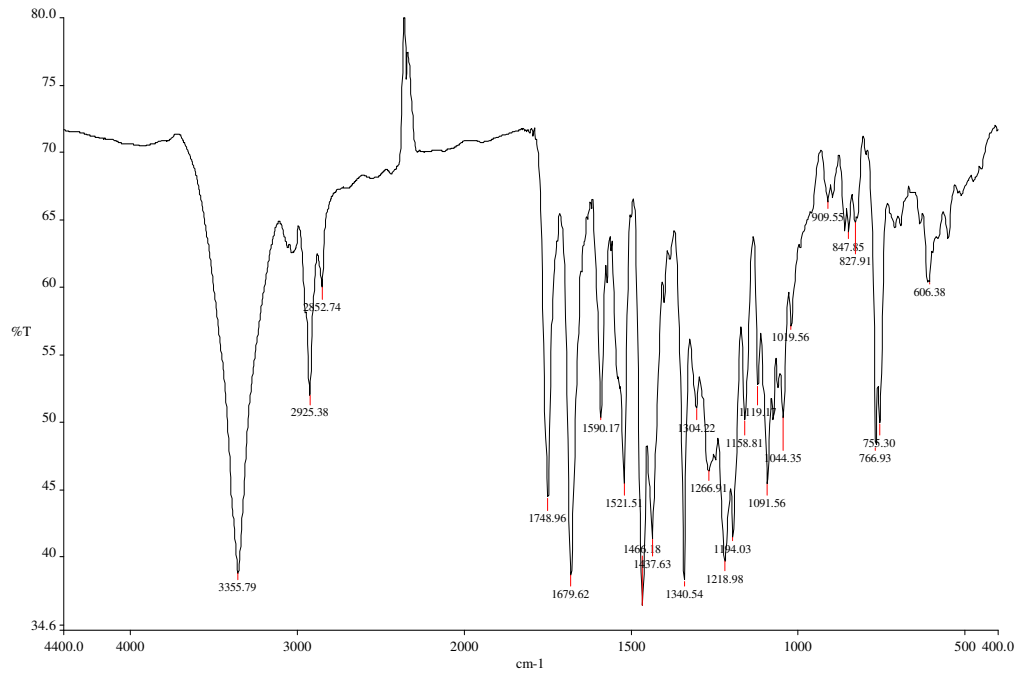
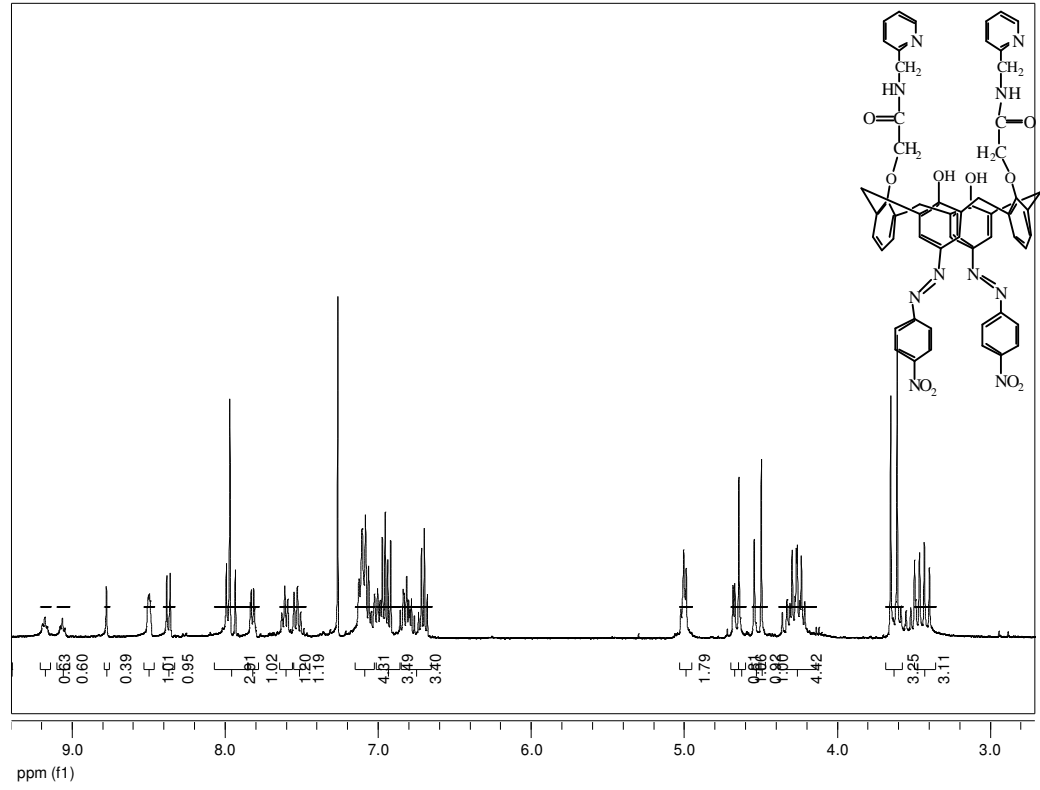
Şekil A.12 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromofenilazo) kaliks[4]arenin (**2b**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu



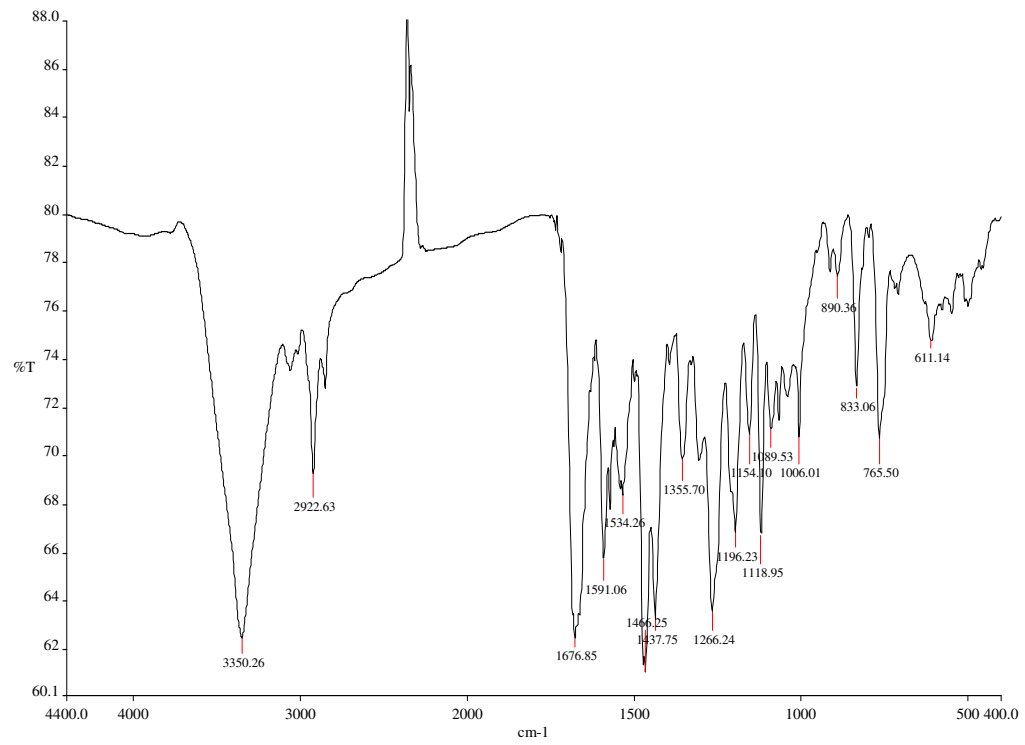
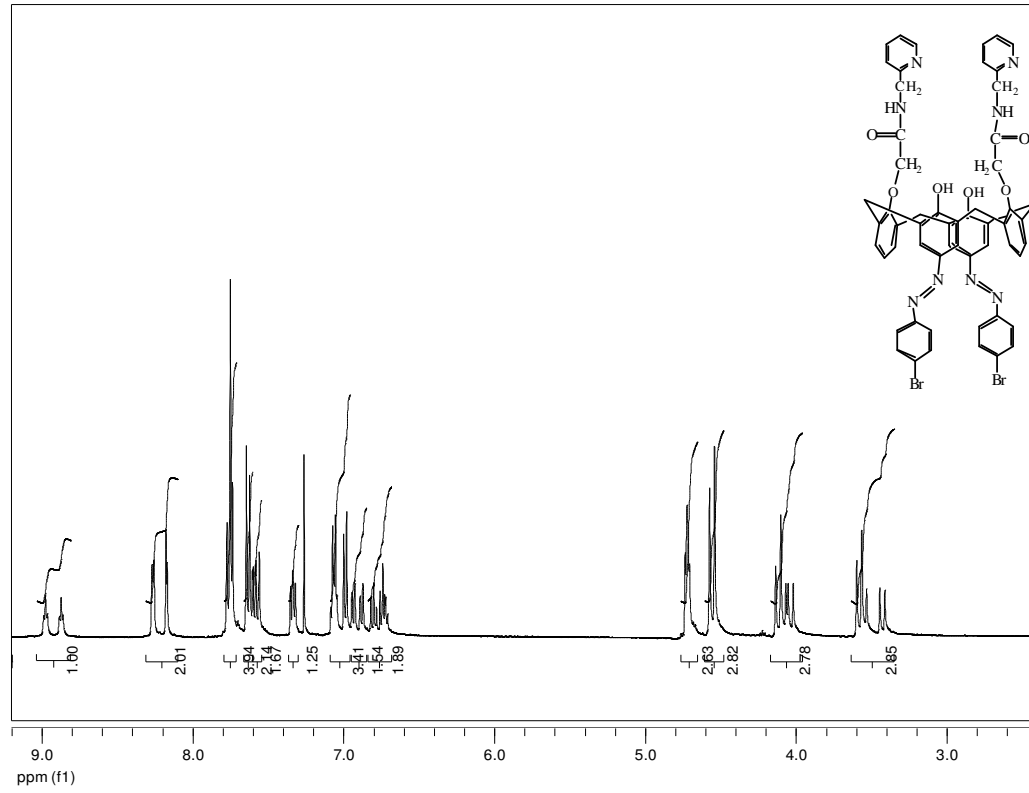
Şekil A.13 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**2c**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu



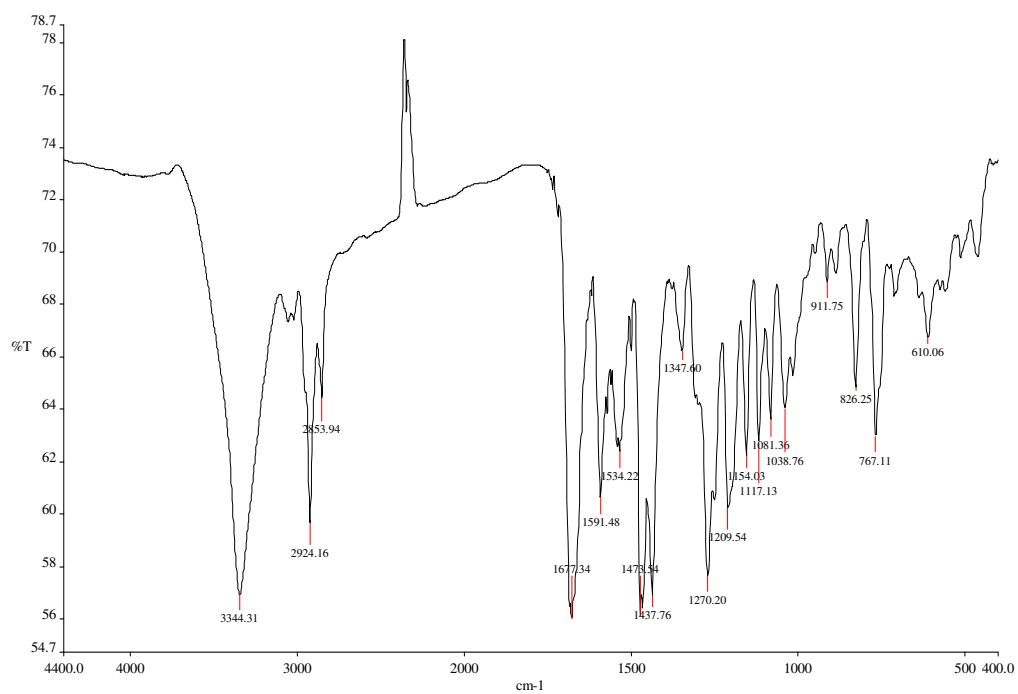
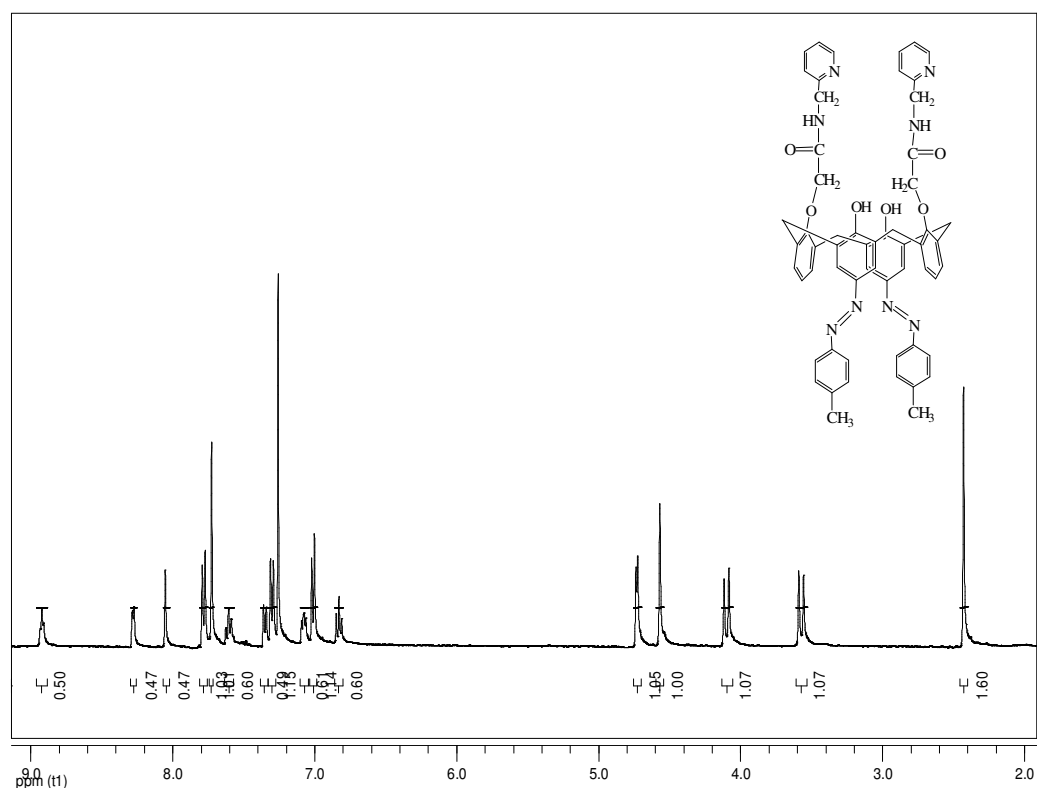
Şekil A.14 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]arenin (**2d**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu



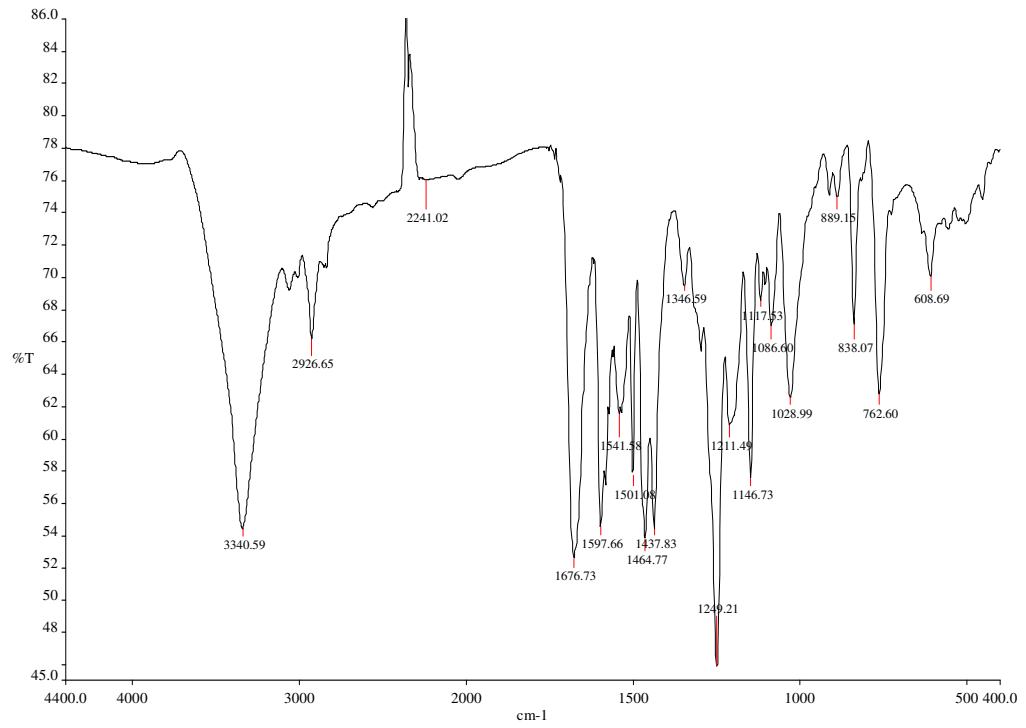
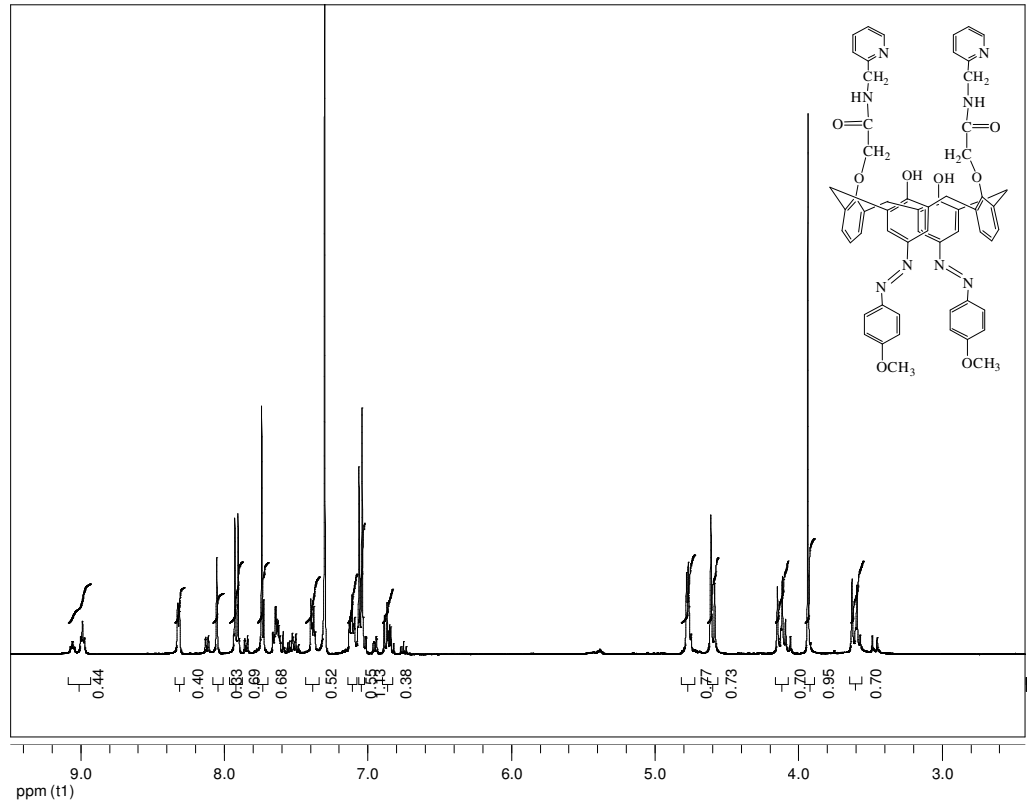
Şekil A.15 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-nitrofenilazo) kaliks[4]arenin (**3a**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu



Şekil A.16 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromofenilazo) kaliks[4] arenin (**3b**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu

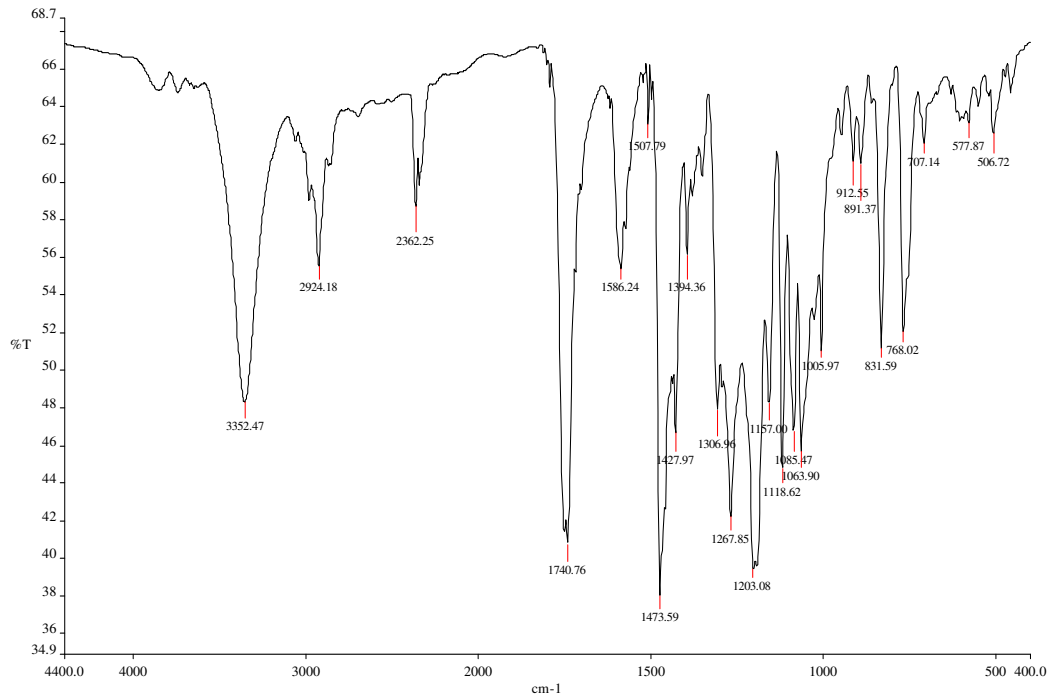
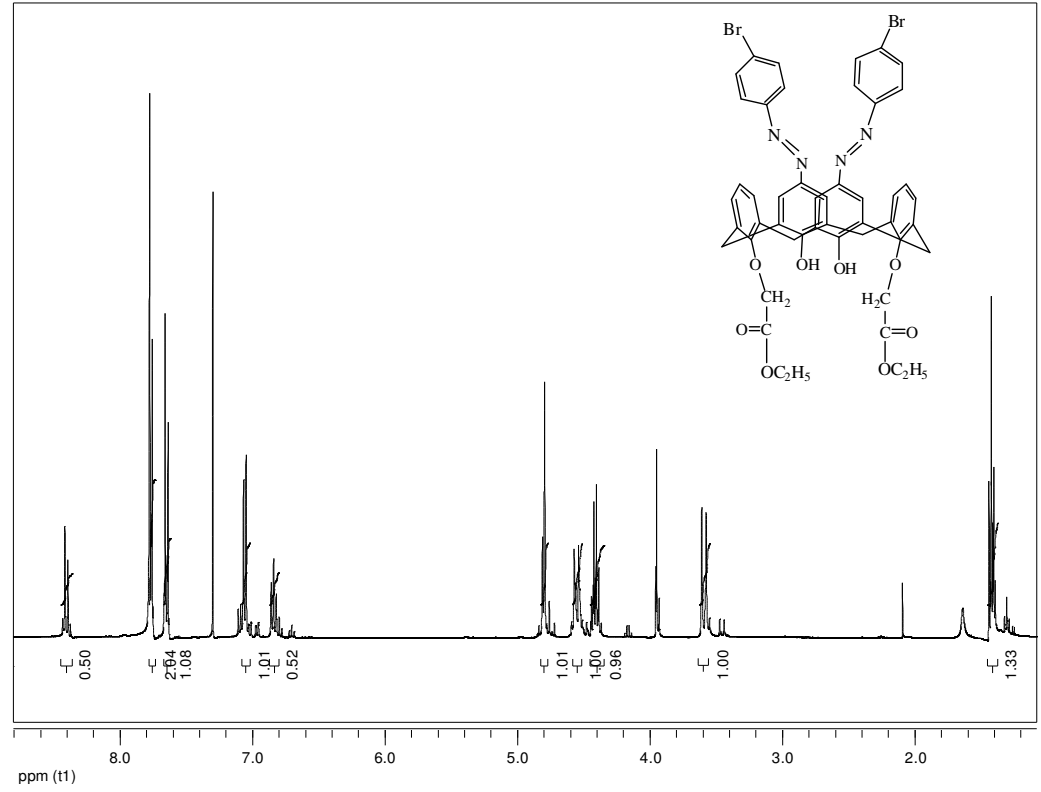


Şekil A.17 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**3c**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu

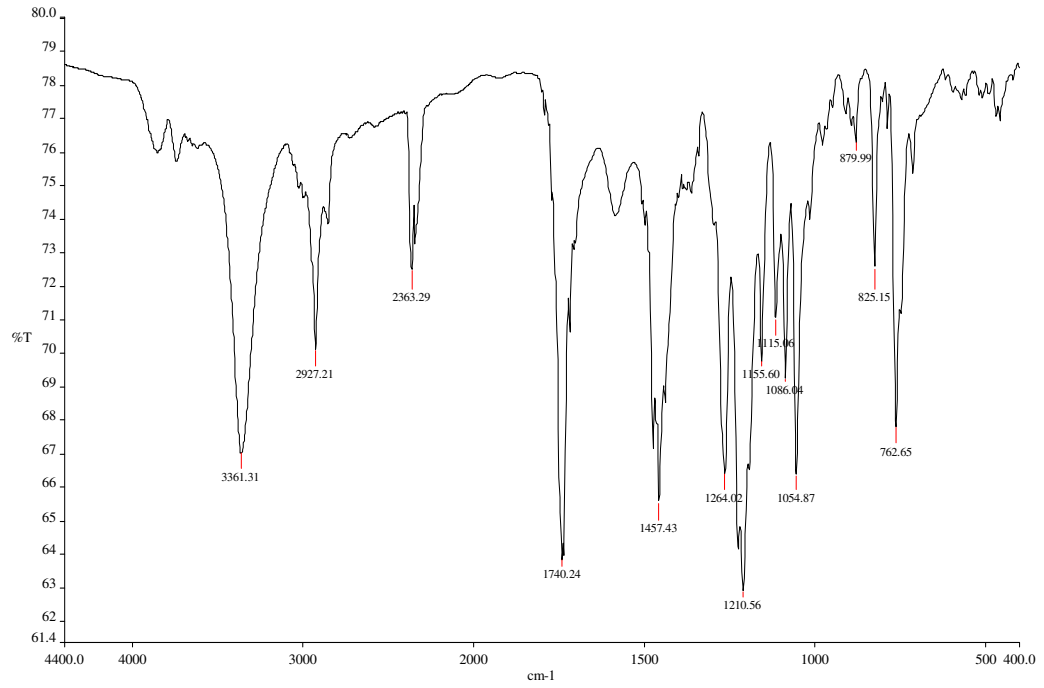
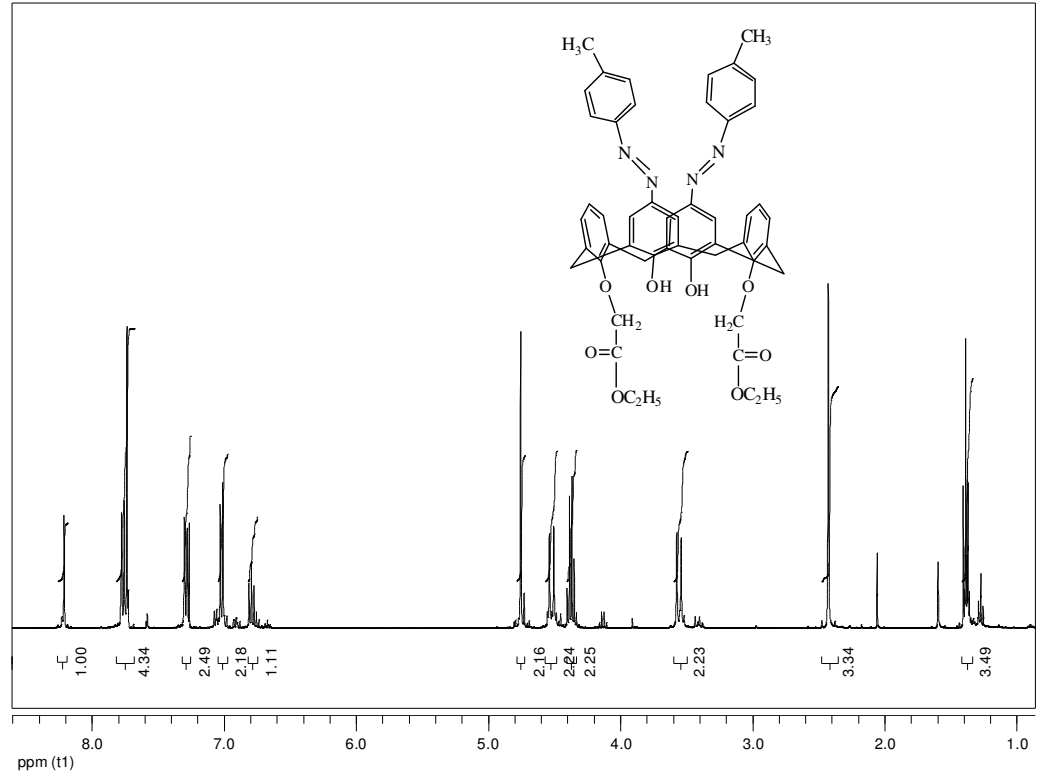


Şekil A.18 : 25,27-Bis(piridilamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metoksifenilazo) kaliks[4]arenin (**3d**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu

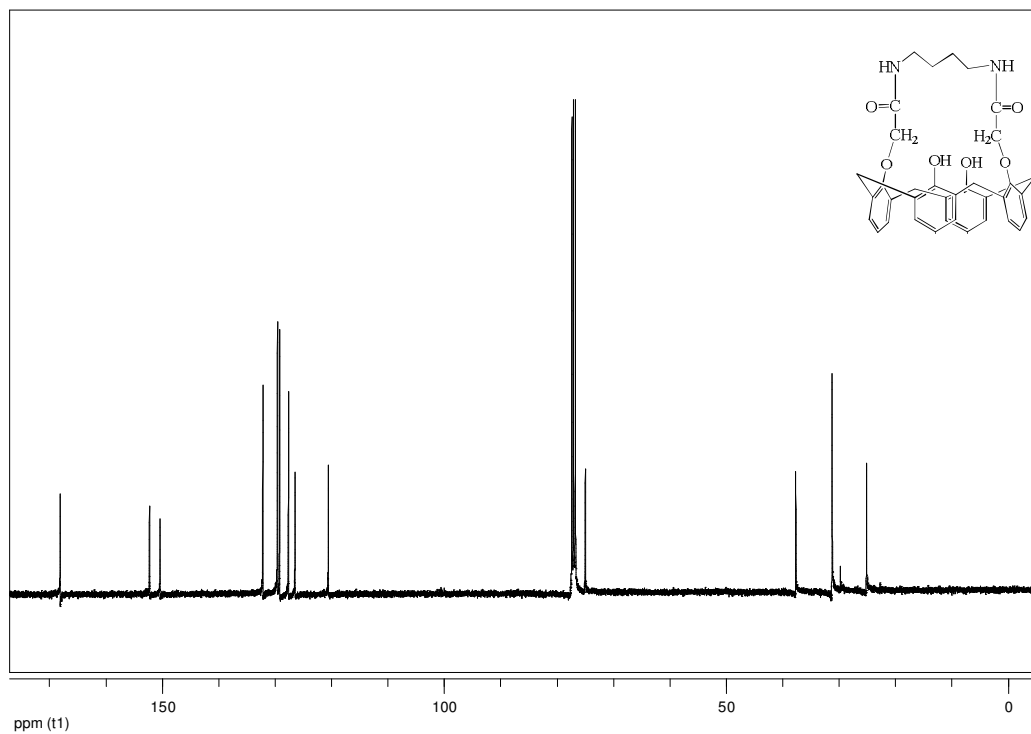




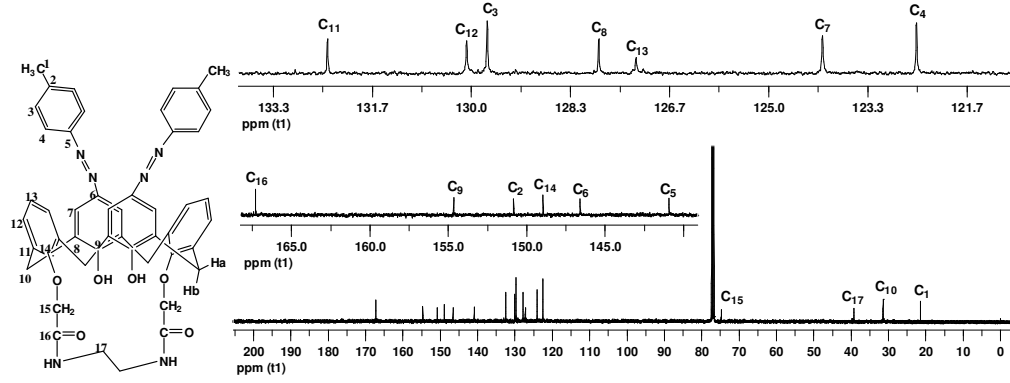
Şekil A.19 : 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-bromfenilazo) kaliks[4]arenin (**B**) <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumu



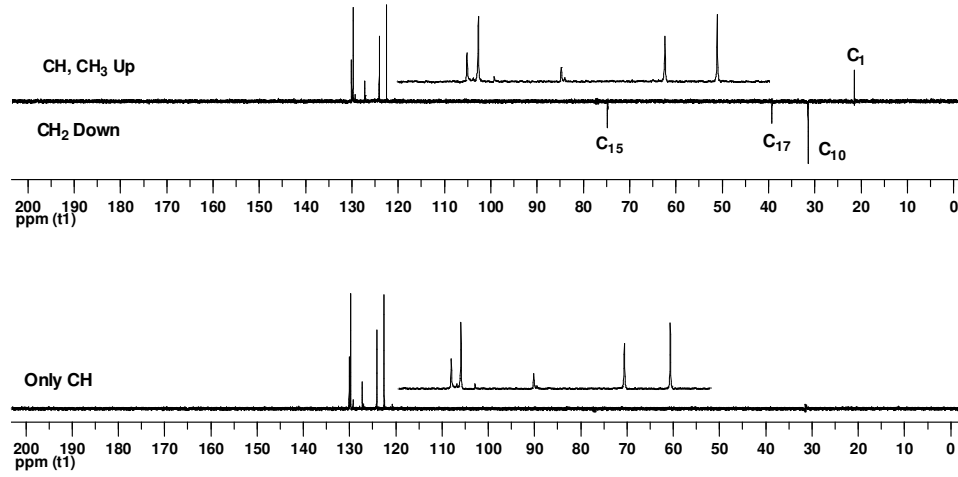
Şekil A.20 : 25,27-Diethylasetoksi-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (C)  $^1\text{H-NMR}$  ve IR spektrumu



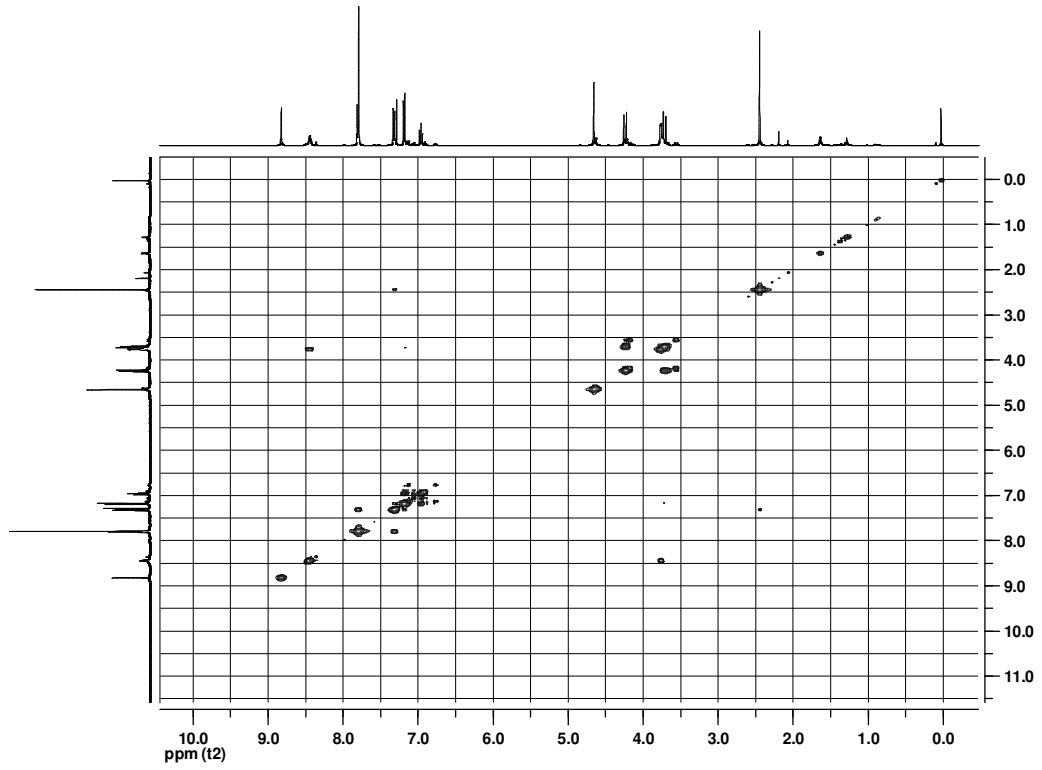
Şekil A.21 : 25,27-(Bisamido)-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo) kaliks[4]arenin (**3**)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



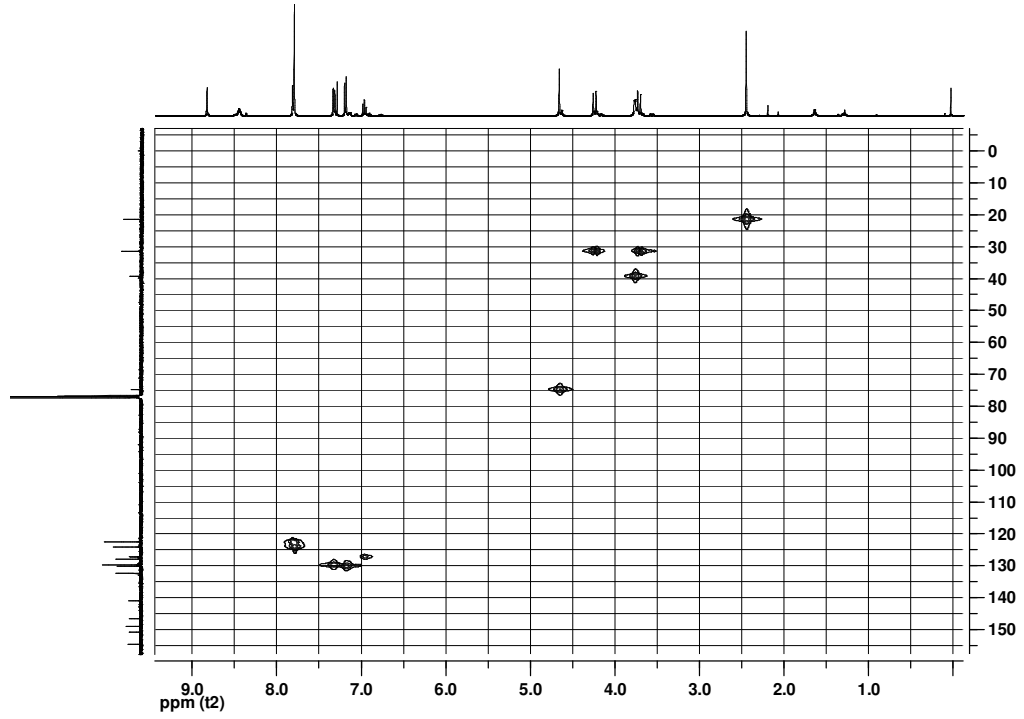
Şekil A.22 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



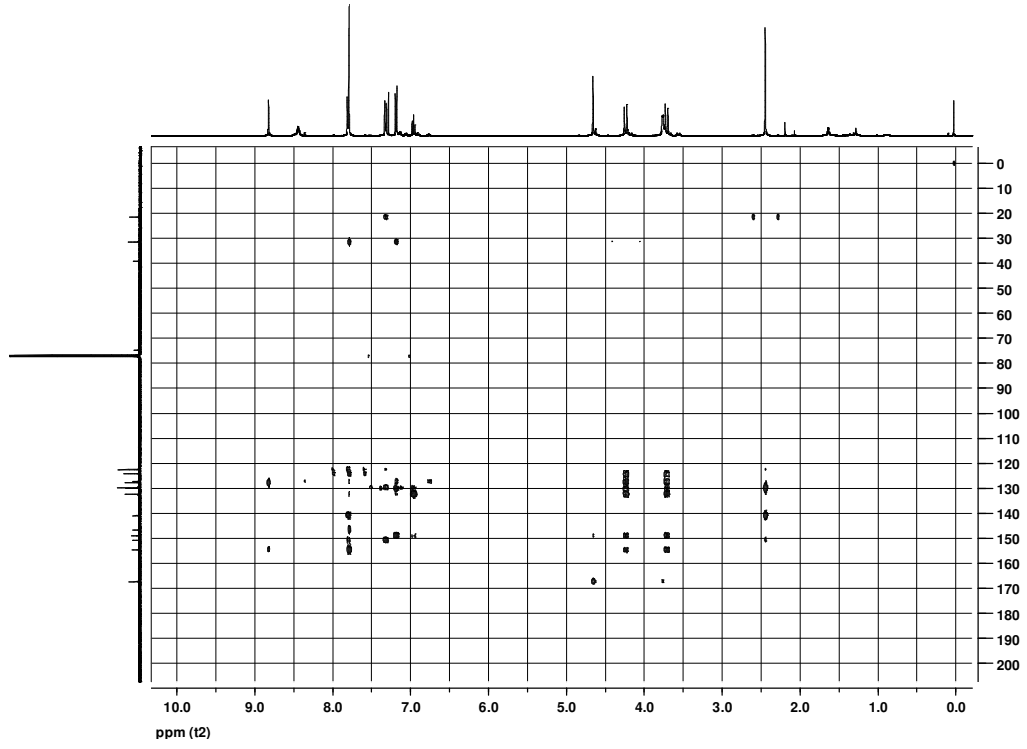
Şekil A.23 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) DEPT spektrumları



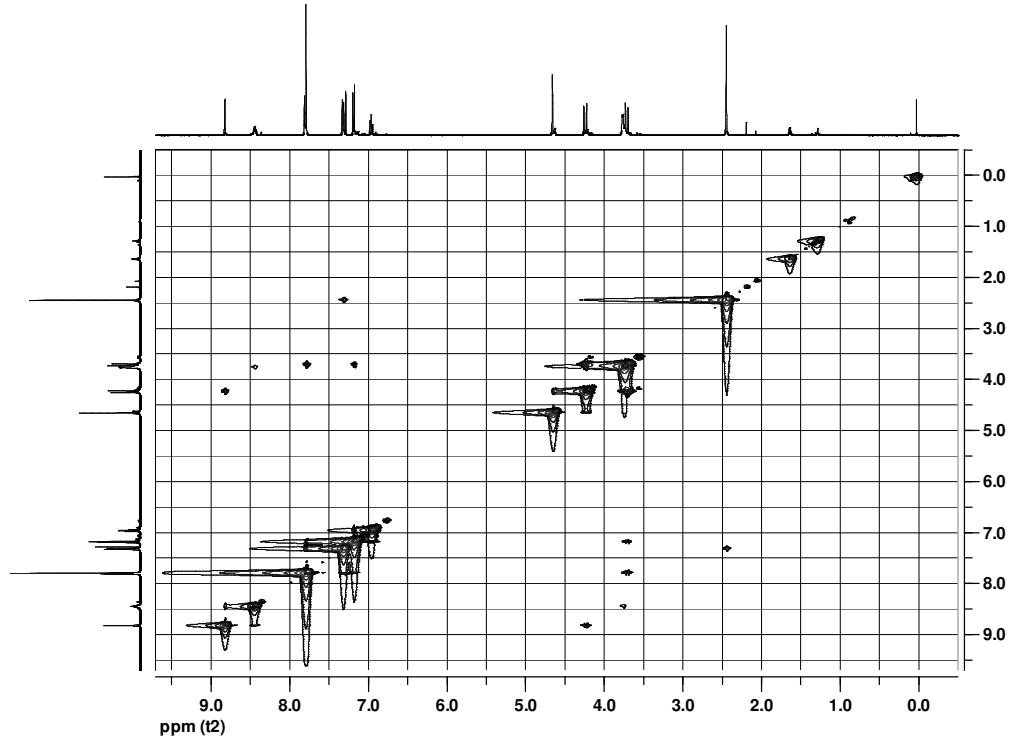
Şekil A.24 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) COSY spektrumu



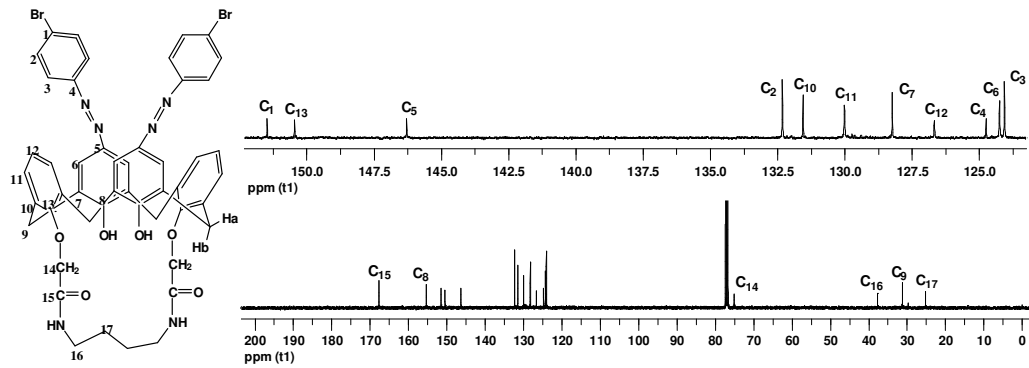
Şekil A.25 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) HMQC spektrumu



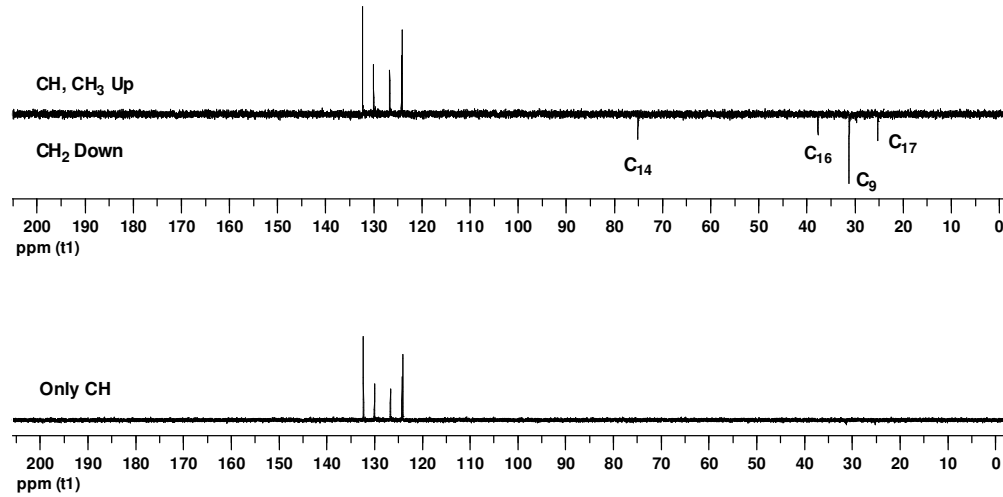
Şekil A.26 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) HMBC spektrumu



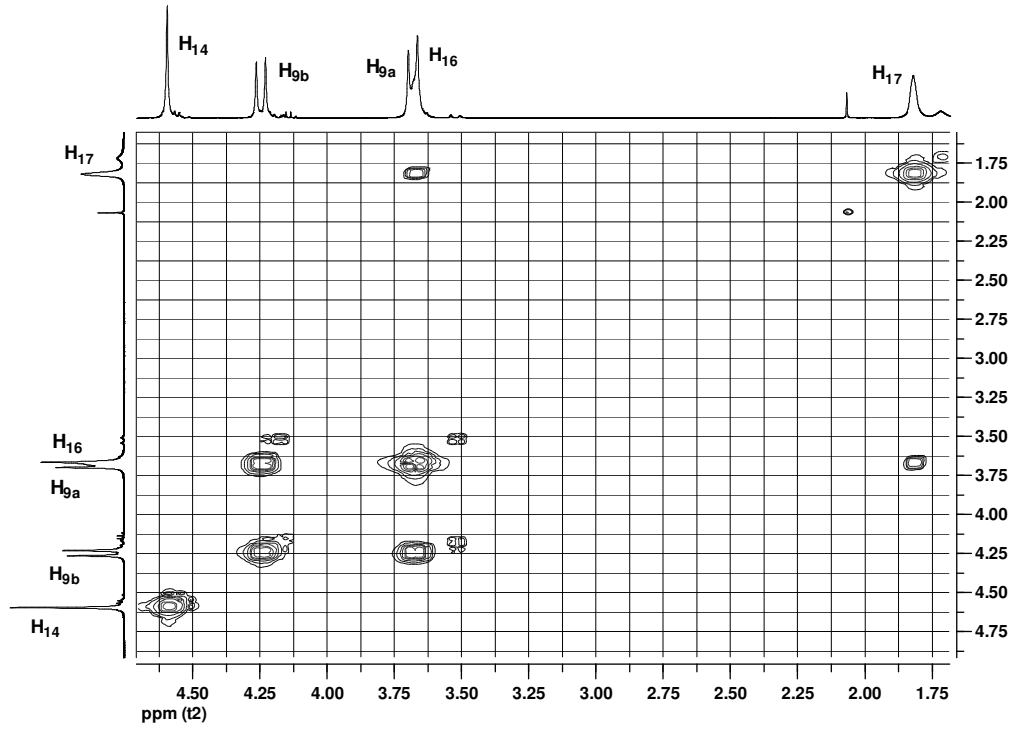
Şekil A.27 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**1c**) NOESY spektrumu



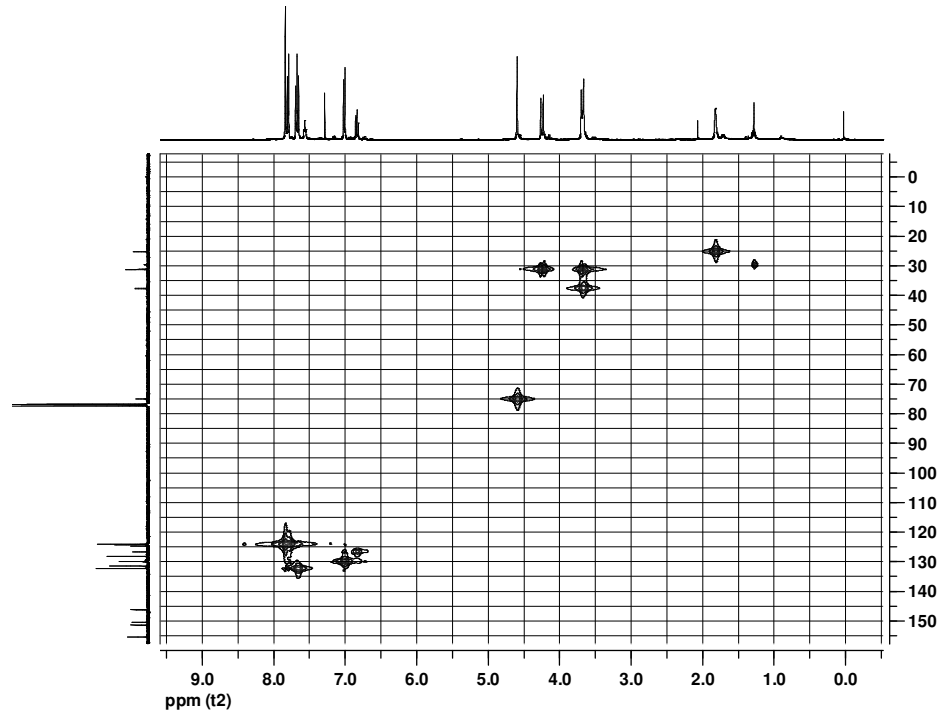
Şekil A.28 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil A.29 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) DEPT spektrumları

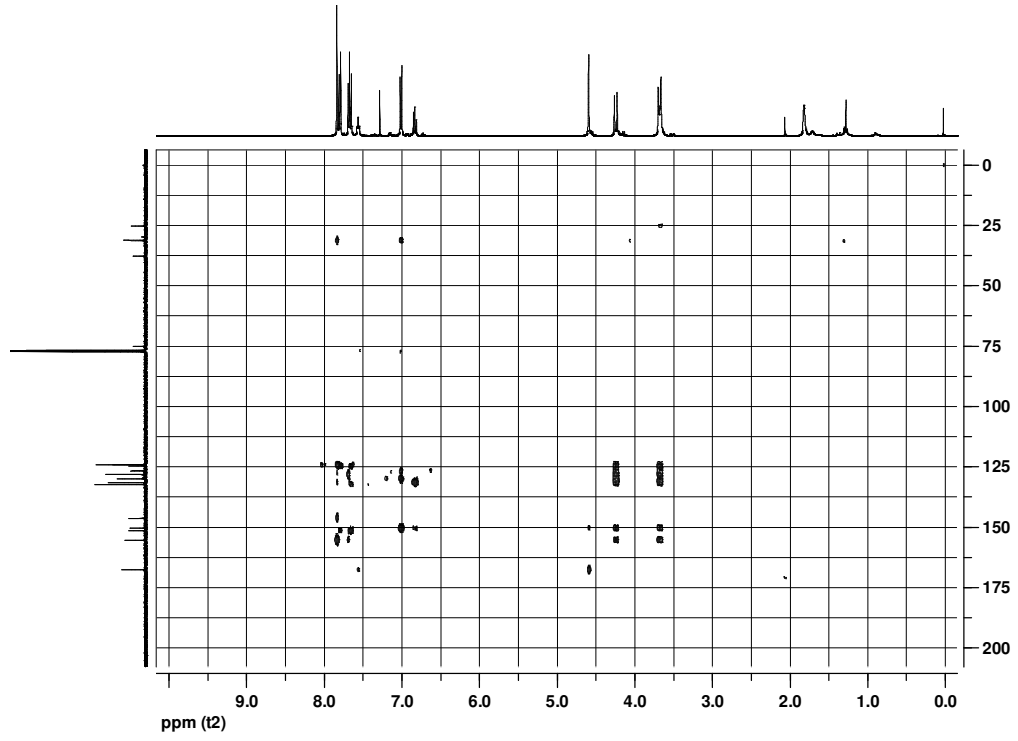


Şekil A.30 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis (4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) COSY spektrumu

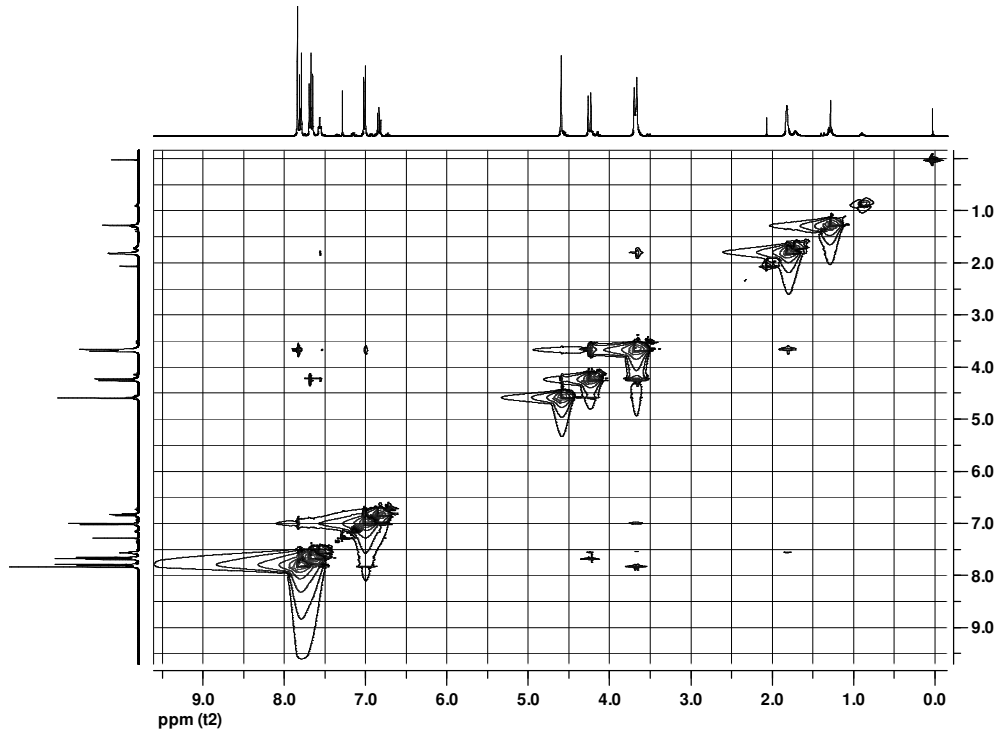


Şekil A.31 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17-bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) HMQC spektrumu

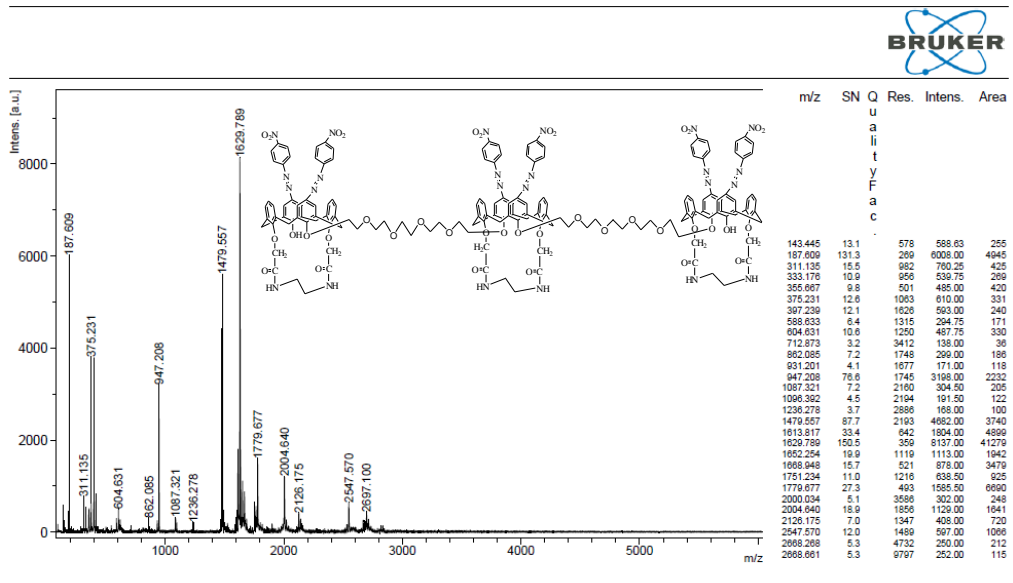




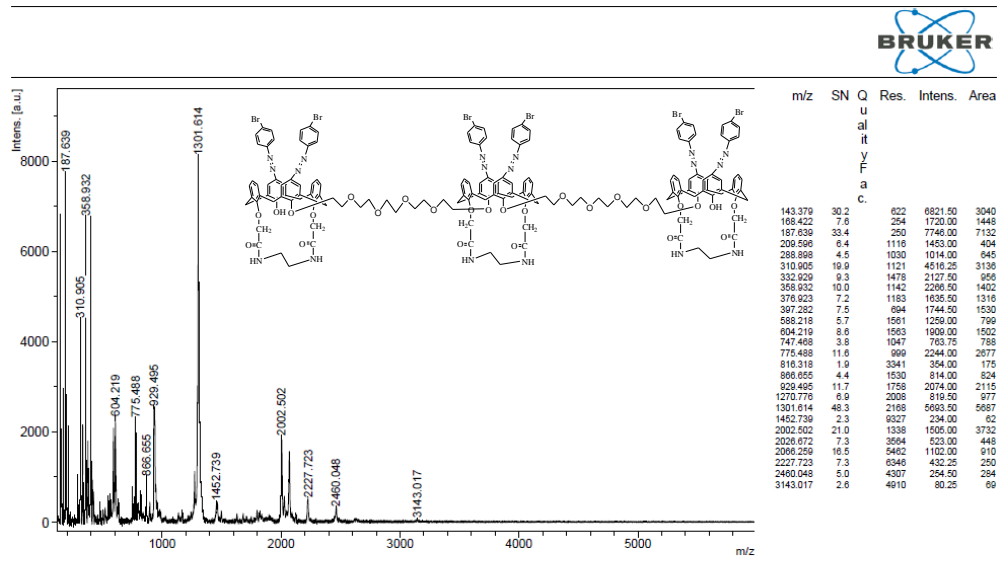
Şekil A.32 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17 bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) HMBC spektrumu



Şekil A.33 : 25,27-[Bis(etilenaminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi-5,17 bis(4-metilfenilazo)kaliks[4]arenin (**2b**) NOESY spektrumu



Şekil A.34 : Telomer 1t' nin kütle spektrumu



Şekil A.35 : Telomer 2t' nin kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad: Özlem Özen KARAKUŞ**

**Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli 03.10.1979**

**Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kınıklı  
DENİZLİ**

**Lisans : Pamukkale Üniversitesi**

## MAKALELER

1. Deligöz, H., **Özen, Ö.**, Koyundereli, G. and Çetişli, H., “A Study on the Thermal Behaviours of Parent Calix[4]arenes and Some Azocalix[4]arene Derivatives”, **Thermochimica Acta**, 426(1-2), 33-38, **2005**
2. Deligöz, H., **Özen, Ö.**, and Çılgı, G.K., “Structural Analysis and the Thermal Decomposition of Parent Calix[n]arenes-Iron(III) Complexes (n=4,6,8)”, **Journal of Coordination Chemistry**, 10(1), 73-83, **2007**
3. **Karakuş, Ö.Ö.**, and Deligöz, H., “Azocalixarenes.8: Synthesis and Investigation of The Absorption Spectra of Di-Substituted Azocalix[4]arenes Containing Groups”, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 61, 289-296, **2008**
4. Kara, İ., Kart, H.H., Kolsuz, N., **Karakuş, Ö.Ö.**, and Deligöz, “Ab initio studies of NMR chemical shifts for calix[4]arene and its derivatives”, **Structure Chemistry**, 20, 113–119, **2009**
5. **Karakuş, Ö.Ö.**, and Deligöz, H., “Efficient and Selective Extraction of Fe<sup>3+</sup> by Mono- and Di- Azocalix[4]arene Derivatives”, **Analytical Letters**, 43: 768–775, **2010**
6. **Karakuş, Ö.Ö.**, Kazaz, C., and Deligöz, H., “Synthesis and structure elucidation of 25,26,27,28-tetramethylcalix[4]arene tetraketone using 1D and 2D NMR spectroscopies”, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 75: 3, 1018-1023, **2010**
7. Uygun, A., Yavuz, A.G., Şen, S., Deligöz, F., **Karakuş, Ö.Ö.**, Deligöz, H., “Characterization of polypyrrole/azocalix[4]arene salts: Electrical properties and thermal stability”, **Journal of Applied Polymer Science**, 115(5), 2697-2702, **2010**

8. **Karakuş, Ö.Ö.** and Deligöz, H., “*Ester and Ketone Groups Substituted Mono- and Di- Azo-coupled Azocalix[4]arenes: New Extraction Sorbents for  $Hg^+$  and  $Hg^{2+}$ , or  $Cr^{3+}$  Cations*”, **Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry**, 47, 1111–1115, **2010**
9. **Karakuş, Ö.Ö.**, and Deligöz, H., “*Azocalixarenes.7: Synthesis and Study of The Absorption Properties of Novel Mono-Substituted Chromogenic Azocalix[4]arenes*”, **Turkish Journal of Chemistry**, 35, 87 – 98, **2011**
10. **Karakuş, Ö.Ö.**, Elçin, S., Yılmaz, M. and Deligöz, H., “*Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Azocalix[4]arene*”, **Desalination and Water Treatment**, 26, 72-78, **2011**
11. **Karakuş, Ö.Ö.** and Deligöz, H., “*Synthesis and Characterization of Tetrakis- Derivatives of Bisphenol-A With 4-Phenylazoaniline and 5-(4-Aminophenylazo)-25,26,27-tribenzoyloxy-28-hydroxycalix[4]arene*”, **Journal of Applied Polymer Science**, in press, (DOI 10.1002/app.34002), **2011**

## ULUSLARARASI BİLDİRİLER

1. Deligöz, H., **Özen, Ö.**, Çılgı, G.K. ve Çetişli, H., “Thermal Stability of Calix[4]arenes and Their Derivatives”, 2nd International Aegean Physical Chemistry Days, p.127, P.103, Balıkesir, **2004**
2. **Karakuş, Ö.Ö.**, Mutlu, L., Binici, S., Aslanbay, H. ve Deligöz, H., “Synthesis of Three New *mono*-Oxime Derivatives of Azocalix[4]arene and Some Metal Complexes”, Pakistan-Türkiye 1. Kimya Günleri, p.36, OKP-28, Konya, **2007**
3. **Karakuş, Ö.Ö.**, Aslanbay, H. ve Deligöz, H., “Synthesis and Characterization of *Tetrakis*- Derivatives of Bisphenol-A With 4-Phenylazoaniline and 5-(4-Aminophenylazo)-25,26,27-Tribenzoyloxy-28-hydroxycalix[4]arene”, Pakistan-Türkiye 1. Kimya Günleri, p.37 , OKP-40, Konya, **2007**
4. **Karakuş, Ö.Ö.**, Kazaz, C. ve Deligöz, H., "Synthesis and structure elucidation of calix[4]arene tetraketone using 1D and 2D NMR spectroscopy", International Conference on Organic Chemistry, ICOC, p.882, OKP-127, Erzurum, **2007**
5. **Karakuş, Ö.Ö.**, Koçak, E., Deligöz, H., "New Azocalix[4]arene Extraction Sorbents for  $Hg^+$  and  $Hg^{2+}$ , or  $Cr^{3+}$  Cations", 6<sup>nd</sup> International Aegean Analytical Chemistry Days, p.240, Pl.178, Denizli, **2008**
6. **Karakuş, Ö.Ö.**, Özen, E., Deligöz, H., "Selective Extraction of  $Fe^{3+}$  by *Mono*- and *Di*- Azocalix[4]arenes", 6<sup>nd</sup> International Aegean Analytical Chemistry Days, p.241, PPl.179, Denizli, **2008**

7. **Karakuş, Ö.Ö.**, Çılgı, G.K., Çetışli, H. and Deligöz, H., "Thermal Behaviours of Azocalix[4]arene Derivatives", Taibah International Chemistry Conference, p.687, POST-540, Medine, **2009**
8. **Karakuş, Ö.Ö.** and Deligöz, H., "Synthesis and Characterization of Three Novel Azocalix[4]arene Schiff Base Derivatives and Their Selective Copper Extraction", **ule2009** / International Workshop on Urbanisation, Land Use, Land Degradation and Environment, p.42, PPI.42, Denizli, **2009**
9. **Karakuş, Ö.Ö.**, Elçin, S., Yılmaz, M. and Deligöz, H., "Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution by Azocalix[4]arene", **ule2009** / International Workshop on Urbanisation, Land Use, Land Degradation and Environment, p.43, PPI.43, Denizli, **2009**
10. **Karakuş, Ö.Ö.** and Deligöz, H., "Synthesis and Characterization of Three Novel Azocalix[4]arenes Ester Derivatives and Their Heavy Metal Sorption", 2<sup>nd</sup> Pak-Turk Seminar on Chemical Sciences (2<sup>nd</sup> PTSCS), p.100, PP-70, Pakistan, **2010**

## ULUSAL BİLDİRİLER

1. **Özen, Ö.** ve Deligöz, H., "Yeni *Mono-* ve *Di-* Azokaliks[n]aren Türevlerinin Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", XIX. Ulusal Kimya Kongresi, p.882, OKP-127, Kuşadası, **2005**
2. Çılgı, G.K., **Özen, Ö.** ve Deligöz, H., "Kaliks[n]aren-Fe(III) Komplekslerinin Termal Davranışları", XIX. Ulusal Kimya Kongresi, p.668, FKP-102, Kuşadası, **2005**
3. **Özen, Ö.** ve Deligöz, H., "Azokaliks[4]arenlerin *Mono* Oksim Türevlerinin Sentezi", XX. Ulusal Kimya Kongresi, OKP-28, Kayseri, **2006**
4. Topçu, Z., Büyükgöze, Ö., **Karakuş, Ö.Ö.**, Özdemir, A., Deligöz, H., ve Şen, A., "Asetilkolin esterase İnhibitörleri Olarak Kaliks[n]arenler", 19. Ulusal Biyoloji Kongresi, p. 628, PZ385, Trabzon, **2008**
5. **Karakuş, Ö.Ö.**, Özütürk, A., Deligöz, H., "*Mono-* and *Di-* Azokaliks[4]arenlerin Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, OKP 87, Gazimagusa, KKTC, **2008**
6. **Karakuş, Ö.Ö.** ve Deligöz, H., "Amido Azokaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, OS-25, Zonguldak, **2010**
7. Koç, Y., Elçin, S., **Karakuş, Ö.Ö.** ve Deligöz, H., "Üçlü Monoazokaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu", XXII. Ulusal Kimya Kongresi, OP-046, Zonguldak, **2010**