

**“KONVERJENT YAKLAŞIM METODU
KULLANILARAK KROMOFOR UÇ GRUP TAŞIYAN
POLİ(ARİL ETER) DENDRİTİK KALİKSARENLERİN
SENTEZİ”**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma KEZER

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL 2008

“Bu tez çalışması TÜBİTAK TBAG-HD/259 (107T259) nolu proje ile desteklenmiştir”

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**“KONVERJENT YAKLAŞIM METODU KULLANILARAK
KROMOFOR UÇ GRUP TAŞIYAN POLİ(ARİL ETER) DENDRİTİK
KALİKSARENLERİN SENTEZİ”**

Fatma KEZER

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL 2008

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK danışmanlığında

Fatma KEZER tarafından hazırlanan

“KONVERJENT YAKLAŞIM METODU KULLANILARAK KROMOFOR UÇ
GRUP TAŞIYAN POLİ(ARİL ETER) DENDRİTİK KALİKSARENLERİN
SENTEZİ”

başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

... / ... /

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek lisans tezi olarak

değerlendirilerek oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan : Doç.Dr. İbrahm EROL

Danışman : Yrd. Doç. Dr Meltem DİLEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sait BULUT

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜRLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Dendrimerler	3
2.1.1 Tarihi gelişimi	3
2.1.2 Dendrimerlerin yapısı	4
2.1.3 Dendrimerleri diğer polimerlerden ayıran özellikler	5
2.2 Dendrimerlerin Sentezi	6
2.2.1 Diverjant Metot	6
2.2.2 Konverjant Metot	8
2.3 Fonksiyonel Dendrimerler	9
2.3.1 Blok Dendrimerler	10
2.3.1.1 Tabaka Blok Dendrimerler	11
2.3.1.2 Segment Blok Dendrimerler	12
2.3.1.3 Yüzey Blok Dendrimerler	13
2.3.2 Biyoloji Ve Tıp Açısından Dendrimerler	14
2.3.3 Dendritik Katalizörler	15
2.4 Dendrimerlerin Işık Toplama ve Enerji Transfer Etme Özellikleri	16
2.5 Kaliksarenler	17
2.5.1 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	19
2.5.2 <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin sentezi	20
2.5.3 Kaliksaren Sentezinde Verime Etki Eden Faktörler	21
2.5.3.1 Çözücü	21

2.5.3.2 Sıcaklık	22
2.5.3.3 Katyon Çapı	22
2.5.4 Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizmaları	22
2.5.5 Kaliksarenlerin Konformasyonları	25
2.5.6 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması	27
2.5.6.1 Kaliksarenlerin Fenolik OH Üzerinden Fonksiyonlandırılması	28
2.5.7 Dendritik Kaliksarenler	29
3. MATERYAL ve METOD	30
3.1 Materyal	30
3.1.1 Enstrümental Teknikler	30
3.1.2 Kimyasal Sentezler	30
3.2 Metod	31
3.2.1 4-Metil-7-hidroksikumarin sentezi	31
3.2.2 G-0, G-1 dendritik yapıların sentezi	31
3.2.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün sentezi	31
3.2.2.2 (c) ₂ -(G-1)-OH 'ın sentezi	32
3.2.2.3 (c) ₂ -(G-1)-OSO ₂ CH ₃ 'ün sentezi	33
3.2.3 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren	34
3.2.4 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-4-(4-metil kumarin-7-il-oksimetil) benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin sentezi	35
3.2.5 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-(c) ₂ -(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren ' in sentezi	36
3.2.6 Kromofor grup olarak kullanılan 4-metil-7-hidroksikumarinin, dendritik yapıların [(5), (7), (8)] kaliksaren ve dendritik kaliksarenlerin [(10), (11)] absorpsiyon ve emisyon Özelliklerinin incelenmesi	37

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 4-Metil-7-hidroksikumarin sentezi ile ilgili bulgular	39
4.2 G-0, G-1 dendritik yapıların sentezi ile ilgili bulgular	40
4.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün sentezi ile ilgili bulgular	40
4.2.2 (c) ₂ -(G-1)-OH ' nin sentezi ile ilgili bulgular	43
4.2.3 (c) ₂ -(G-1)-OSO ₂ CH ₃ ' ün sentezi ile ilgili bulgular	47
4.2.4 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arene ait bulgular	50
4.2.5 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren sentezi ile ilgili bulgular	52
4.2.6 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-(c) ₂ -(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren sentezi ile ilgili bulgular	55
4.3 Sentezlenen yapıların absorpsiyon ve emisyon değerlerinin belirlenmesi ile ilgili bulgular	58
5. SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
EKLER	
Özgeçmiş sayfası	xii

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KONVERJENT YAKLAŞIM METODU KULLANILARAK KROMOFOR UÇ GRUP TAŞIYAN POLİ(ARİL ETER) DENDRİTİK KALİKSARENLERİN SENTEZİ

Fatma KEZER

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK

Bu çalışmada konverjent (yüzeyden çekirdeğe doğru) sentez metodu kullanılarak, yüzeyinde 4-metil-7-hidroksikumarin ve odak noktasında 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren taşıyan sıfıncı (G-0) ve birinci (G-1) jenerasyon sayısında poli(aril eter) dendritik yapılar ve dendritik kaliks[4]arenler Williamson eter sentezi yöntemiyle sentezlendi.

Sentezlenen dendritik yapılar ve dendritik kaliksarenlerin yapıları kromatografik tekniklerle saflaştırıldıktan sonra elemental analiz ve spektroskopik yöntemler (FTIR, ¹H NMR, ¹³C-NMR) kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen dendritik yapıların absorpsiyon ve emisyon özelliklerine jenerasyon sayısının etkisi incelenmiştir. Jenerasyon sayısı arttıkça dendritik yapının yüzeyindeki kromofor grup sayısı arttığından söz konusu yapıların molar absorptivite katsayıları ve emisyon şiddetlerinin de orantılı olarak arttığı tespit edildi.

2008, Sayfa: 72

Anahtar Kelimeler: Dendrimer, dendron, kaliks[4]aren, kromofor, enerji transferi, ışık hasat etme

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS OF CHROMOPHORE END GROUP CONTAINING POLY(ARYL ETHER) DENDRITIC CALIXARENES USING CONVERGENT APPROACHES

Fatma KEZER

Afyon Kocatepe University
Faculty of Science and Arts
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Meltem DİLEK

In this study, by using convergent (from the surface to the nucleus) synthesis method, poly(aryl ether) dendritic structures and dendritic calix[4]arenes carrying 4-methyl-7-hydroxycoumarin (3) on the surface and 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (9). At the focal point with zeroth (G-0) and first (G-1) generation number were synthesis by Williamson ether synthesis method.

Synthesized dendritic structures, after being purified by chromatographic techniques, were proved by spectroscopic methods (FTIR, ¹H NMR, ¹³C-NMR) and elemental analysis.

The effect of the generation number on the absorption and emission properties of the synthesized dendritic structures was investigated. Because of the fact that chromophore group number of the structure increased molar absorptivity coefficients and emission intensities of the structure mentioned were determined to increase.

Key words: Dendrimer, dendron, calix[4]arene, chromophore, energy transfer, light harvesting

TEŐEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmamın seçimi, planlanması ve yürütölmesi sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoŐgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK' e sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Tez çalıŐmalarım boyunca bana laboratuvar imkânı sağlayan baŐta Kimya bölüm baŐkanı Doç. Dr. İbrahim EROL olmak üzere tüm kimya bölümü öğretim elemanlarına teŐekkürü bir borç bilirim.

Sentezlenen yapıların emisyon değerlerlerinin ölçölmesinde yardımcı olan Pamukkale Üniversitesi Biyoloji bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Alaattin Ően'e ve aynı üniversitede alıŐan AraŐ. Gör. Aslı Semiz'e teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teŐekkür ederim.

Fatma KEZER

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

nm	Nanometre
Å^0	Angstron
λ	Dalga boyu
λ_{ex}	Uyarılma dalga boyu
λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
l	Çözeltinin konulduğu hücrenin kalınlığı
ϵ	

2. Kısaltmalar

s	Singlet
d	Dublet
t	Triplet
m	Multiplet
Ar	Aromatik
CH_2Cl_2	Diklormetan
K_2CO_3	Potasyum karbonat
NaHCO_3	Sodyum bikarbonat
NaOH	Sodyum hidroksit
MgSO_4	Magnezyumsülfat
NEt_3	Trietilamin
PAMAM	Poli-amidoamin
G	Jenerasyon sayısı
C	Çekirdek
S	Yüzey
G-0	Sıfırıncı jenerasyon dendron
G-1	Birinci jenerasyon dendron
G-2	İkinci jenerasyon dendron
(c)	4-Metil-7-hidroksikumarin
PD	Polidispersite
NMR	Nükleer magnetik rezonans

UV	Ultraviyole
FTIR	Fourier transformu kırmızı ötesi spektroskopisi
MS	Kütle spektrometresi
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
Ark	Arkadaşları
Vd.	Ve diğerleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Bir dendrimer şekli	2
Şekil 2.2 Dendrimerler ve dendronların şematik gösterimi	4
Şekil 2.3 Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi	5
Şekil 2.4 Diverjent metodun şematik olarak gösterilişi	7
Şekil 2.5 Konverjent dendritik büyümenin şematik olarak gösterilişi	8
Şekil 2.6 Fonksiyonel dendrimerler	10
Şekil 2.7 Blok dendrimerlerin çeşitleri	11
Şekil 2.8 Sentezlenen ilk tabaka blok dendrimeri	11
Şekil 2.9 Segment blok dendrimerin sentezi	13
Şekil 2.10 Bir yüzey blok dendrimeri	14
Şekil 2.11 Fenol birimlerinin birbirlerine metilen köprüleriyle bağlanmasıyla oluşan <i>p-t</i> -bütilkaliks[4]aren	18
Şekil 2.12 Kaliks[4]arenin farklı yapı modelleri	18
Şekil 2.13 3, 4, 6, 8 fenolik birimden oluşan kaliks[n]arenler	19
Şekil 2.14 Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin numaralandırılması	20
Şekil 2.15 <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]arenin sentezi	20
Şekil 2.16 <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]arenin oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi	21
Şekil 2.17 Hidroksimetil fenol oluşumu	22
Şekil 2.18 Lineer oligomer oluşumu	23
Şekil 2.19 Dibenzil eter oluşumu	23
Şekil 2.20 Ara ürün karışımları	24
Şekil 2.21 Kaliks[8]arenin kaliks[4]arene dönüşümü: Moleküler bölünme	24
Şekil 2.22 <i>p-tert</i> -Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve ¹ H NMR spektrumları	26
Şekil 2.23 Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve <i>p</i> - köşelerinin gösterimi	27
Şekil 2.24 Kaliks[4]arenin fonksiyonlandırılması	28
Şekil 4.1 4-Metil-7-hidroksikumarinin IR spektrumu	40
Şekil 4.2 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün IR spektrumu	41
Şekil 4.3 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün ¹ H NMR spektrumu	42

Şekil 4.4 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün ^{13}C -NMR spektrumu	43
Şekil 4.5 $(\text{c})_2-(\text{G}-1)\text{-OH}'$ in IR spektrumu	44
Şekil 4.6 $(\text{c})_2-(\text{G}-1)\text{-OH}'$ in ^1H NMR spektrumu	45
Şekil 4.7 $(\text{c})_2-(\text{G}-1)\text{-OH}'$ in ^{13}C -NMR spektrumu	46
Şekil 4.8 $(\text{c})_2-(\text{G}-1)\text{-OSO}_2\text{CH}_3'$ ün IR spektrumu	47
Şekil 4.9 $(\text{c})_2-(\text{G}-1)\text{-OSO}_2\text{CH}_3'$ ün ^1H NMR spektrumu	48
Şekil 4.10 $(\text{c})_2-(\text{G}-1)\text{-OSO}_2\text{CH}_3'$ ün ^{13}C -NMR spektrumu	49
Şekil 4.11 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren bileşiğinin IR spektrumu	50
Şekil 4.12 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	51
Şekil 4.13 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin IR spektrumu	52
Şekil 4.14 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	53
Şekil 4.15 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	54
Şekil 4.16 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di- $(\text{c})_2-(\text{G}-1)$ -benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin IR spektrumu	55
Şekil 4.17 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	56
Şekil 4.18 5,11,17,23-Tetra- <i>tert</i> -bütil-25,27-di- $(\text{c})_2-(\text{G}-1)$ -benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	57
Şekil 4.19 Dendritik yapıların [(5), (7), (8)] absorpsiyon spektrumu	58
Şekil 4.20 [(9), (10), (11)] yapılarının absorpsiyon spektrumları	59
Şekil 4.21 Dendritik yapıların [(5), (7), (8)] emisyon spektrumları	60
Şekil 4.22 Dendritik kaliks[4]arenlerin [(10), (11)] emisyon spektrumları	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kaliks[4]aren konformasyonlarının ¹HNMR spektrumları

Sayfa No
25

1. GİRİŞ

Polimerler alanındaki yeni gelişmelerin en önemlilerinden bir tanesini dendrimerler oluşturmaktadır. Nanomateryal bilimi, nano boyutta katmanlar halinde sentezlenen ve polimerik tekrar üniteleri içeren sentetik makromoleküllere dendrimer adını vermektedir.

Dendrimerler üç boyutlu, nanoskalada sentetik makromoleküller olup iç boşluğa ve çok sayıda yüzey gruplarına sahiptirler. Bir dendrimerin yüzeyi genellikle dendrimer ve dış dünya arasındaki ilişkinin ilk noktasıdır. Bu yüzden yüzey fonksiyonlaşmasını hedef analitler için seçimli ev sahibi olarak hizmet eder (Trinchi ve Muster 2007).

Dendrimerler, olağan dışı kimyası, fiziksel özellikleri ve geniş bir potansiyel uygulama alanları olduğundan dolayı son zamanlarda pek çok bilim adamının ilgisini çekmiştir (Trinchi ve Muster 2007). Dendrimerler, supramoleküler kimyaya yenilik katmıştır (Frechet vd. 2002, Bosman vd. 1999, Zeng ve Zimmerman, 1997).

Formaldehit ve p-alkil fenollerin bazik ortamdaki kondenzasyonundan sentezlenen makrosiklik bileşikler olan kaliksarenler de supramoleküler kimyanın önemli bir bölümünü teşkil etmektedir. Kaliksarenler moleküler tanınmada çok popüler yapı bloklarıdır. Bu yapıların kolay karakterize edilebilmesi ve kapsamlı araştırmaları cesaretlendirmesi nedeniyle; çeşitli konuk moleküllerle kompleks yapabilmekte, aynı zamanda kolay fonksiyonlandırılmaları, kalikscrown, kalikskriptanlar gibi sofistike türevlerinin yapılmasında kullanılmalarına imkan sağlamaktadır.

Supramoleküler kimya alanında, uygun fonksiyonel gruplar bulunduran makromoleküllü bileşiklerin sentezi için değişik metotlar geliştirilmiştir. Dendritik kaliksarenler bunlardan bir tanesidir (Casnati vd. 2001, Pulpoka vd. 2002, Reinhoudt vd. 1987, Groenen vd. 1992).

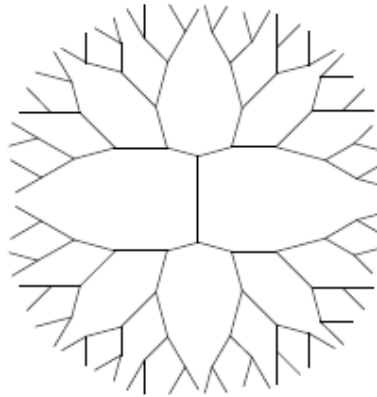
Bu çalışmada, konverjent sentez metodu kullanılarak yüzeyinde 4- metil-7- hidroksikumarin ve odak noktasında 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren içeren sıfırıncı, birinci jenerasyon sayısında poli(aril eter) dendritik kaliks[4]arenler sentezlemek amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Dendrimerler

Dendrimerler polimerler alanındaki yeni gelişmelerin başlıcalarından bir tanesini oluşturmaktadır. Bu oldukça dallanmış ve iyi tanımlanmış makromoleküller kovalent bağlı nanopartiküllerden oluşan genel olarak küresel ve orijinal tipi üç boyutlu yapılardır. Dendritik polimerler rastgele hiperdallı, dendrigraft, dendron ve dendrimer olarak dört alt sınıfa ayrılabilirler. Küresel şekilleri, eşsiz yapıları ve özellikleri nedeniyle dendritik polimerlere ilgi şaşırtıcı derecede artmaktadır. Bu alandaki yayınların sayısı 20 yıldan beri üstel olarak artmıştır. Tipik bir dendrimer çekirdek, dallanmalar ve perifer olmak üzere üç farklı bölümden oluşur. Dendrimerler, çok iyi belirlenmiş yapı ve şekillere sahip olacak şekilde kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Bir çekirdek yapı üzerine eklenen dallar ve bu dallara ilave edilen son gruplar aracılığıyla istenilen yapıya ve işleve sahip dendritik moleküllerin sentezi mümkündür. Nanobilimin elinde bulunan yapı taşlarından düzenli sentetik polimerler geliştirilmesini tanımlayan bu yaklaşıma “lego kimyası” adı da verilmektedir.

Fréchet (2001), J.M.J. dendrimerlerin düzenli bir şekilde dallanmalarından dolayı bunları üç boyutlu makromoleküller olarak tanımlamıştır.



Şekil 2.1 Bir dendrimer şekli

Dendritik moleküllerin büyüklüğü aşağı yukarı düşük ve yüksek molekül ağırlıklı türlere bağlı olabilir.

2.1.1 Tarihi Gelişimi

Dendrimerler adını Yunanca' da “δενδρον”/ dendron (ağaç)' dan ve bunun eş anlamlısı olan arborol ile çağlayan (cascade) terimlerinden alır.

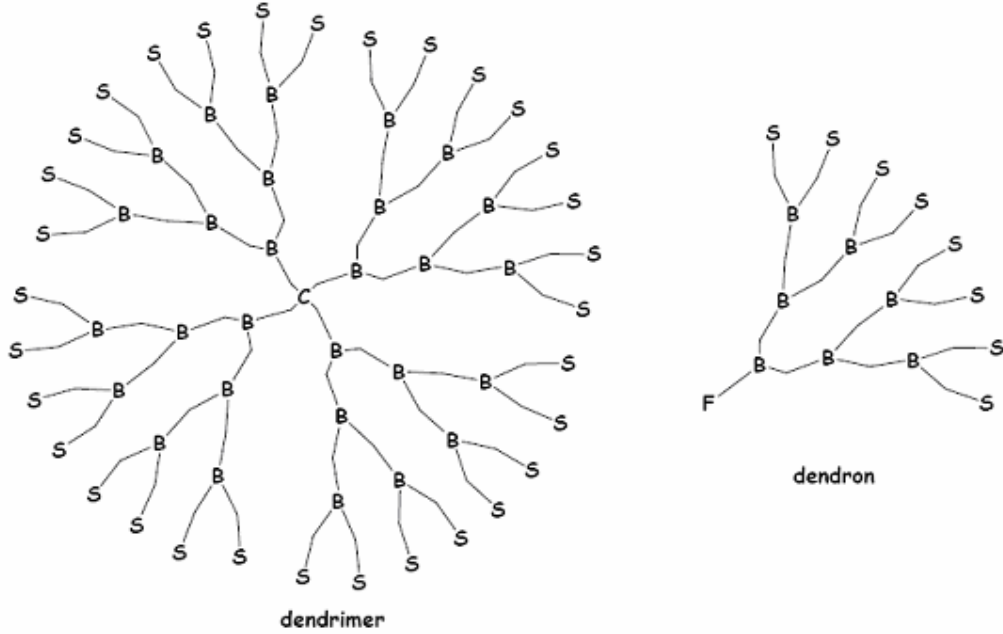
İlk dendrimer sentezi 1970' in sonlarına doğru Vögtle tarafından yapıldı (Buhleier vd.1978). Vögtle tekrarlamalı bir yöntem kullanarak elde ettiği bu molekülü 'cascade molekülü' olarak adlandırdı. Ancak önceleri bu molekül dallanmış bir şekle sahip olmasından dolayı büyük bir ilgi çekmedi. Birkaç yıl sonra Denkewalter ve ark. dallanma birimleri olarak α ve ϵ amino gruplarını kullanarak L-lysine dendrimerlerini sentezleyerek üç patent aldılar (Denkewalter 1981, 1982, 1983).

Tomalia PAMAM olarak kısaltılan poliamidoamin dendrimerini sentezleyerek dallanmış yapıları ilk kez 'dendrimer' olarak adlandırdı (Tomalia vd. 1985). Yine aynı yıllarda Newkome ve arkadaşları her bir jenerasyonda üç dallanma noktasına sahip olan 'arborol' olarak bilinen moleküllerin sentezini gerçekleştirdi. Bu iki makromolekül detaylı bir şekilde karakterize edilmesinden dolayı büyük bir ilgi çekmiş ve bu yıllardan itibaren dendrimerler konusu bilim dünyasına resmen katılmıştır (Newkome vd. 1985).

Dendronlar ve dendrimerlerin en önemli özellikleri mevcut reaktif uç gruplarının nanoskalada çok çeşitli fonksiyonel gruplara (yüzeyle) dönüştürülebilme yeteneğidir. Dendrimerler makromolekülün yüzeyindeki multi-fonksiyonolite nedeniyle biyolojik hücrelere farklı moleküllerin taşınması, ışık hasat etme sistemleri gibi çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulmuştur.

2.1.2 Dendrimerlerin Yapısı

Dendrimerler, çok fonksiyonlu bir çekirdek (**C**), dallanma birimleri (**B**) ve yüzey grupları (**S**) (S, aynı zamanda periferel gruplar olarak da isimlendirilmektedir) olmak üzere üç ana kısımdan oluşur (Şekil 2.2).



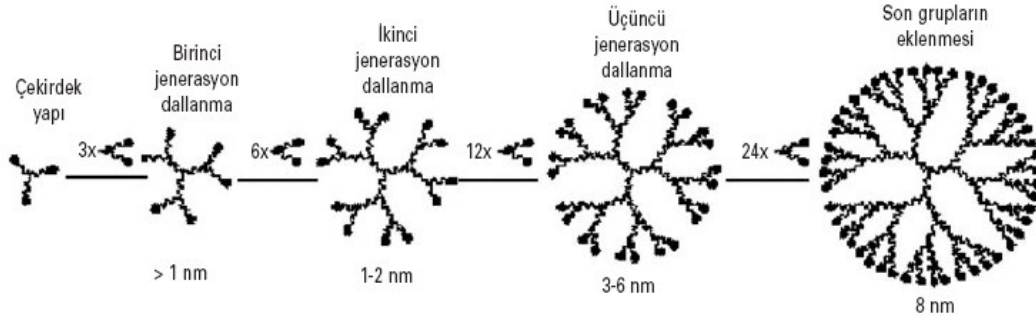
Şekil 2.2 Dendrimerler ve dendronların şematik gösterimi.

(C: çekirdek, B: dallanma birimleri, S: yüzey grupları, F: odak noktası)

Dendrimerlerin çeşitliliği (Poli(aril eter), PAMAM gibi) çekirdek etrafındaki fonksiyonel gruplarla sağlanır. Dallanma birimleri ise dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlar. Dendrimerlerin düzenli bir şekilde dallanmaları bu birimlerin dendritik şekillerini oluşturur.

Dendron dendrimerlerin üçgen şeklinde büyüyen parçalarına verilen addır. Dendronlar dendritik parça dilimi olarak da ifade edilmektedir. Dendronlar çekirdek yerine çoğu kez bir çekirdekle dendrimer oluşturmak için kimyasal olarak aktif bir odak noktası içeren yapılardır (Şekil 2.2).

Dendrimerlerin büyüklüğü, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünün sayısını ifade eden jenerasyon sayısı (G) kavramıyla belirtilir. Jenerasyon sayısı çekirdekten dış yüze doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile kolayca tespit edilebilir (Şekil 2.3). Dallanma noktası dendrimer büyümesi ile orantısız bir artış göstermektedir. Örneğin bağlanma noktası olmayan bir dendrimer sıfırıncı jenerasyon (G-0) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.3 Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi

2.1.3 Dendrimerleri diğer polimerlerden ayıran özellikler

Estetik görünüşlü ve ilgi çekici yapıya sahip olan dendritik polimerler iki özelliği ile normal polimerlerden ayrılır. Birincisi, lineer polimerleri oluşturan AB monomerlerinin yerine AB_n (n; genellikle 2 veya 3) monomerlerinin gelmesidir. İkincisi ise tekrarlamalı metot ile sentezlenmiş olmalarıdır. Bu iki özelliğin birleşmesi ile monomer birimlerinin sayısı tekrar eden her bir basamakta bir önceki basamağa göre iki veya üç kat artarak lineer olmayan basamaklı bir büyüme oluşmaktadır.

Aktive edilmiş olan AB_n monomeri tek bir basamakta polimerleştirilebilir. Fakat oluşan polimer benzer dendrimerlere göre yüksek bir polidispersiteye (PD) ve düşük dallanma derecesine sahip olmaktadır (Kim 1992). Bu tür makromoleküler hiperdallanmış polimerler olarak bilinirler. Fakat bu metodlar yüksek verim ve saflıkta bağlanabilen alt birimlerin sayısı ile sınırlıdır. Dendrimer sentezinin üstünlüğü kontrollü bir şekilde yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin çok daha dar molekül ağırlığı dağılımıyla sentezlenebilir olmalarından kaynaklanmaktadır (Freeman vd 2000). Küçük molekül ağırlıklı dendrimerler (örneğin, MA=850-4000 g/mol) genellikle kısa sentezlerle elde

edilebilir ve karışım halinde değil, tek bileşik olarak (PD=1,0) ele geçerler. Buna karşılık büyük moleküllü dendrimerler birkaç ekstra basamakla sentezlenebilmektedir. Bu nedenle, 83 000 g/mol' ün üzerinde molekül ağırlığına sahip olan ve 1-100 nm aralığında moleküler boyutlara sahip dendrimerler, daha küçük dendrimerler kadar homojen bileşikler olmamalarına rağmen kolayca oluşturulabilirler.

Dendritik polimerler, lineer polimerlere göre yüzeylerinin farklı olmasından kaynaklanan bir farklılık gösterirler. Bu farklılıklar viskozite, reaktivite, çözünürlük ve termal davranışlarında görülmektedir. Bu yapılar 30-100 Å çapında partiküllerdir ve polimerin yüzeyinde yer alacak fonksiyonel grupların yeri, sayısı ve cinsini kontrol etme yeteneği, bu yapıların modifikasyonunda bir çok değişikliğe izin verir (Hawker ve Fréchet 1990).

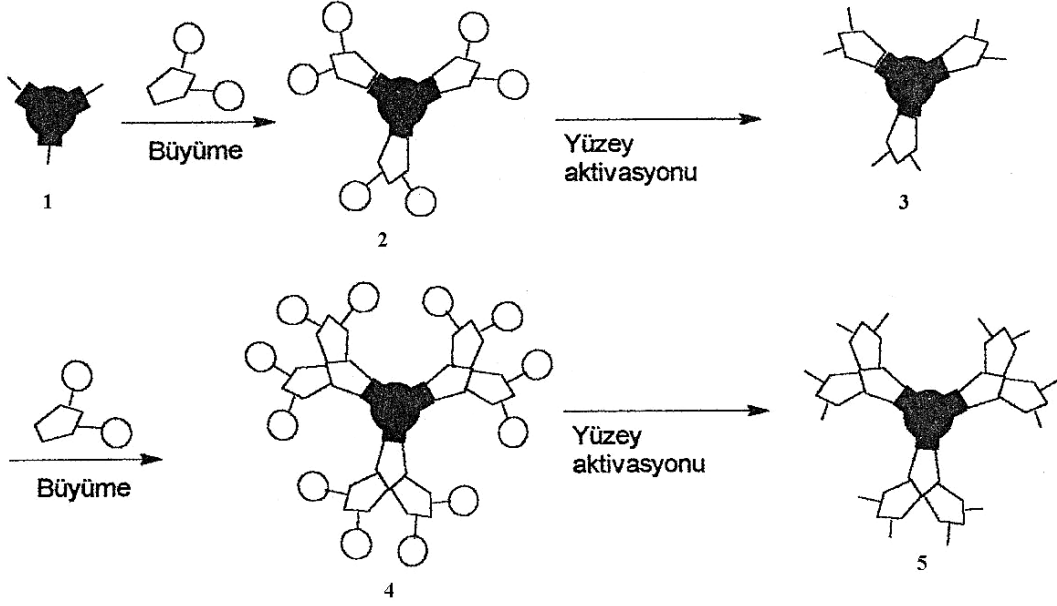
2.2 Dendrimerlerin Sentezi

Dendrimer sentezlerinin çoğu büyüme ve aktivasyon reaksiyonlarının karşılıklı tekrarlanması ile gerçekleştirilir. Genellikle bu reaksiyonlar aynı molekül üzerinde birçok uçta aynı anda gerçekleştirilir. Bir çekirdek yapı üzerine eklenen dallar ve bu dallara ilave edilen son gruplar aracılığı ile istenilen yapıya ve işleve sahip dendrimerik moleküllerin sentezi mümkündür.

Dendrimerler 'diverjent' ve 'konverjent' metotları kullanılarak sentezlenirler. İlk olarak dendrimerlerin sentezinde diverjent metodu uygulanmıştır. Diğer metod olan konverjent metod ilerleyen yıllarda ortaya çıkmıştır. Konverjent ve diverjent metotları aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.

2.2.1 Diverjent Metot

Diverjent metotta dendrimer sentezi çekirdekten başlar. Monomerin aktif grupları ile çekirdeğin yüzeyindeki fonksiyonel grupların reaksiyonu yeni dallanma noktalarının oluşumu ile sonuçlanır.



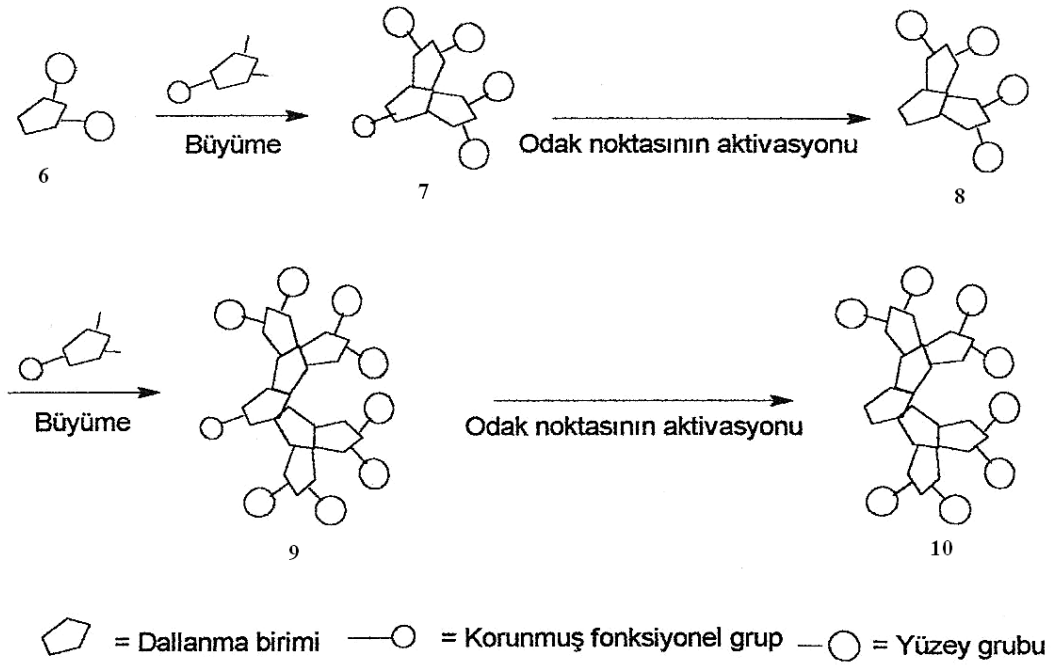
Şekil 2.4 Diverjent metodun şematik olarak gösterilişi

Reaktif çekirdek (1)'den başlayarak, birinci jenerasyon ürününü (3) elde etmek için iki basamak gereklidir. Birinci basamakta, çekirdeğin fonksiyonlu grupları ve monomer birimleri arasındaki reaksiyonlar ile jenerasyon büyür. Bu yaklaşım metodu yüzeyinde reaktif olmayan gruplar (korunmuş reaktif uç gruplar) içeren (2)'yi verir. Bu gruplar; dendrimer (3)'ü vermek için ikinci basamakta aktive edilebilir. Bu iki basamağın tekrarlanması ile ikinci jenerasyon dendrimer (4) sentezlenir. Aktivasyon ve birleşme basamaklarının sırayla (alternating) kullanılmasıyla daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerler elde edilir (Aydınlı 2003).

Diverjent metot ile dendrimerlerin sentezinde her bir jenerasyon ile bağlanma reaksiyonlarının sayısı üstel olarak arttığından tamamlanmamış fonksiyonolizasyon neticesinde oluşan yan reaksiyonlar artar. Diverjent metotta her bir jenerasyonun eklenme basamağında, dendrimerlerin molekül ağırlığı katlanarak arttığından dolayı, dendrimerlerin büyük miktarlarda üretimi için bu metot çok uygundur. Örneğin PAMAM dendrimeri diverjent metoda göre sentezlenmektedir. Diverjent metodunun en büyük dezavantajı polidispers yapılar oluşması ve aşırı miktarda monomer tüketilmesidir.

2.2.2 Konverjent Metot

Diverjent sentez yöntemindeki bazı dezavantajlar nedeniyle diverjent sentez yönteminin bulunuşundan birkaç yıl sonra konverjent metot geliştirilmiştir. 1990' da Fréchet ve Hawker konverjent metodu bilim dünyasına tanıtmışlardır (Hawker ve Fréchet 1990). Konverjent sentez metotda dendrimerin yüzeyinde başlar ve yüzey birimlerine monomer bağlanması ile kademeli olarak çekirdeğe doğru yürür. Her bir jenerasyon büyümesi için iki reaksiyon (aktivasyon ve büyüme) gereklidir.



Şekil 2.5 Konverjent dendritik büyümenin şematik olarak gösterilişi

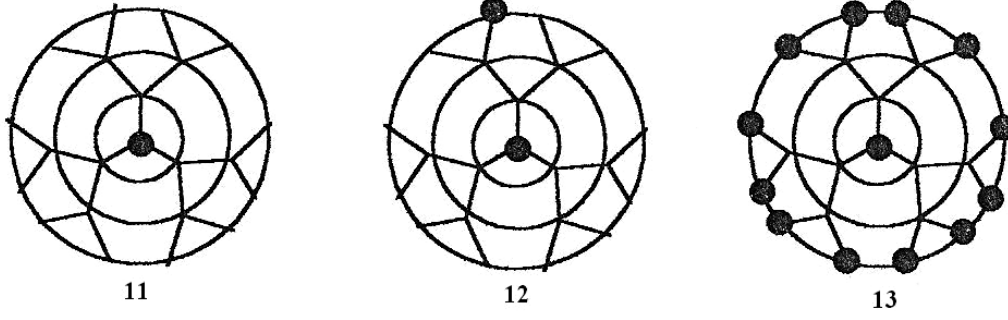
İlk basamakta, iki veya daha fazla yüzey birimi içeren dendron (6, 8) ile tek bir dendritik dallanma birimi olan monomerin reaksiyonu sonucu, reaktif olmayan (korunmuş) odak noktasına sahip ürün (7, 9) elde edilir. İkinci basamak ise odak noktasının aktivasyonunu (10) oluşturmak için gereklidir. Jenerasyon sayısının artışıyla yeterince büyüyen dendronların birkaçı amaca bağlı olarak uygun bir çekirdeğe bağlanarak dendrimer elde edilebilir (Aydınlı 2003).

Konverjent metodu; büyük çapta üretim için uygun olmamasına rağmen yan ürünlerinden ayrılabilen ideal olarak dallanmış dendrimerleri laboratuvar miktarlarında sentezlemek için avantaj sağlamaktadır (Tomalia, Esfand 1997). Aynı zamanda büyüme reaksiyon ürünlerinin daha kolay saflaştırılabilmesi nedeniyle maliyeti daha düşüktür. Bununla beraber konverjent sentez yönteminde bir takım istenmeyen yönleri vardır. Büyük yapıları oluşturmak için gerekli büyüme basamaklarının sayısı diverjent yaklaşım ile karşılaştırıldığında azalmamıştır. Ancak çok fazla başlangıç materyali gereklidir. Konverjent yöntem aynı zamanda büyük yapıların sentezinde düşük verim verir.

2.3 Fonksiyonel Dendrimerler

Günümüzde dendrimer kimyasındaki araştırmalar; dendrimerlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra fonksiyonolize dendritik moleküllerin pratik yararların keşfedilmesi ile basit fonksiyonel birimlerin (örneğin foto-aktif, redoks-aktif veya katalitik) dendritik matrikse bağlandığında fotofiziksel/fotokimyasal, elektro kimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerindeki değişmelerin incelenmesi üzerinde odaklanmıştır (Tomalia vd 1990, Chow vd 1994, Chow vd 1996, Aydınlı 2003).

Dendritik yapıları basit organik bileşiklere bağlamak için birkaç yöntem kullanılabilir (Şekil 2.6). İlk yöntemde; fonksiyonlu grup dendrimerin iç kısımlarına (11) bağlanarak fonksiyonel grup dendritik örtü ile kaplanır ve böylece fonksiyonel grubun özelliğindeki değişme gözlenir. Dendrimerin dış yüzeyi üzerine fonksiyonel grupların (12) kimyasal olarak bağlanması diğer bir alternatif yol olarak bilinmektedir. Dendritik makromolekülün yüzeyine birden fazla fonksiyonel grubun (13) bağlanmasıyla oluşan molekül; bu fonksiyonel birimler arasında işbirliği veya farklı sterik etkileri çalışmak için ideal bir model olacaktır (Chow vd 1996), (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Fonksiyonel dendrimerler

- (11) Fonksiyonel grup dendrimerin merkezinde
 (12) Fonksiyonel grup dendrimerin yüzeyinde
 (13) Çok sayıda fonksiyonel grup dendrimerin yüzeyinde

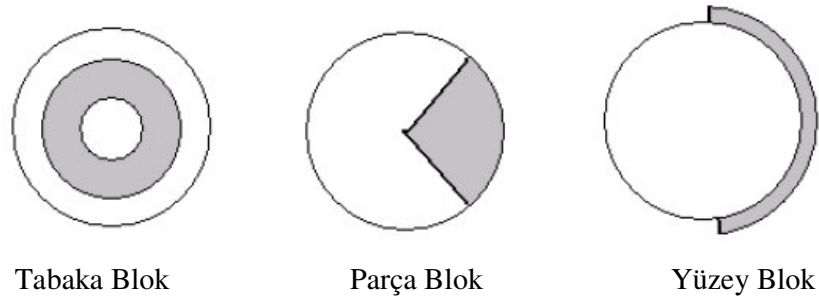
Fonksiyonel dendrimerler hazırlamak için uygun bir dendritik yapı seçimi önemlidir (Chow vd 1996, Aydınlı 2003).

Önemli birkaç seçme kriteri şu şekilde olmalıdır;

- Dendritik yapı, ilgili deney koşullarında kararlı ve inert olmalıdır.
- Fonksiyonel birimin kimyasal olarak bağlanabilmesi için bir bağlanma noktası olmalıdır.
- Dendritik yapının sentezi, yüksek verimde çalışmak için uygun olmalıdır.
- Sentez yöntemi; yüzey fonksiyonların modifikasyonuna imkan sağlamalıdır.

2.3.1 Blok Dendrimerler

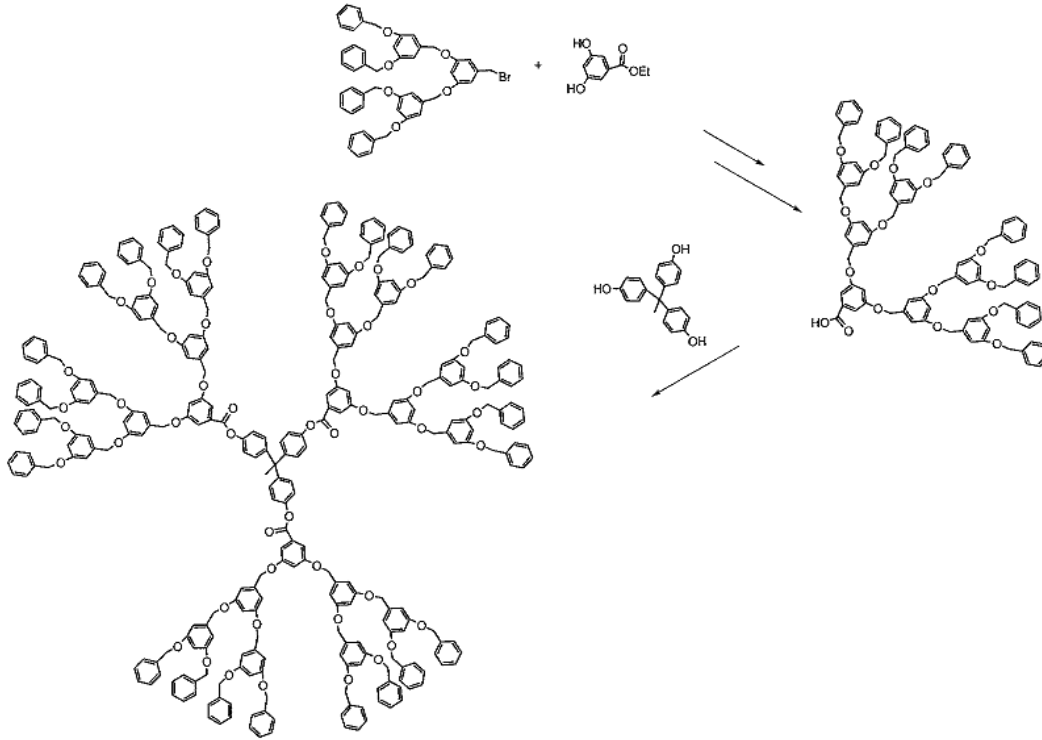
Dendrimerler, mükemmel yapısı ve dış yüzeylerinde bir çok fonksiyonel gruba sahip olmalarından dolayı pek çok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Dendrimerler farklı yapı bloklarından sentezlenebilirler. Bu tip dendrimerlere dendritik kopolimerler veya blok dendrimerler denir. Blok dendrimerlerin üç temel grubu vardır: tabaka blok, parça blok, yüzey blok.



Şekil 2.7 Blok dendrimerlerin çeşitleri

2.3.1.1 Tabaka Blok Dendrimerler

Tabaka blok dendrimerler, dendrimerin çekirdeğinden dışa doğru tekrarlanan birimlerin oluşturduğu tabaka halinde bir yapıya sahiptir. Bunlar bir dendronun yüzeY grupları ile başka dendronun çekirdeğinin etkileşmesi ile de sentezlenebilir. Böylece genişleyen dendronların aynı çekirdeğe bağlanması ile sentezlenen geniş yüzeYli gruplar meydana gelir. Tabaka blok dendrimerler hem konverjant hem de diverjant yöntemle sentezlenebilir.

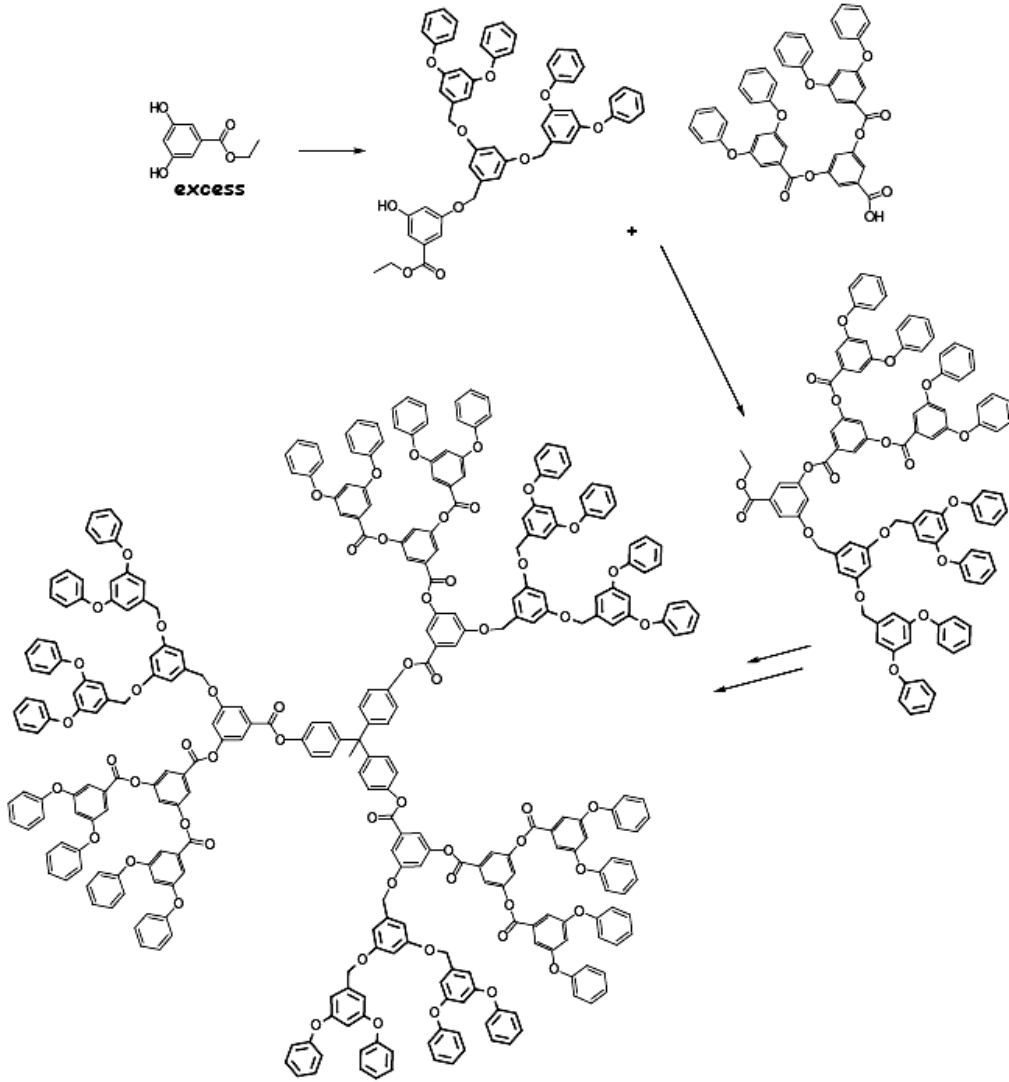


Şekil 2.8 Sentezlenen ilk tabaka blok dendrimeri

İlk tabaka blok dendrimer 1992’ de Hawker ve Fréchet tarafından çalışılmıştır (Şekil 2.8). Bu çalışmada önceden oluşturulan poli(benzil eter) dendronların ester türevi monomere konverjent metotla bağlandıktan sonra yapının trifenolik çekirdeğe bağlanmasıyla sentez gerçekleştirilmiştir (Hawker ve Fréchet 1992, Şeber, 2006, Gökmen, 2006).

2.3.1.2 Segment Blok Dendrimerler

Segment blok dendrimerler simetrik olmayan dendritik yapı üzerinde farklı tipte dendronlardan oluşan hibrit moleküllerdir (Gökmen 2006). Tabaka-blok dendrimerlere benzemezler. Segment-blok dendrimerler segmentlerin sayısına bağlı olarak farklı yüzey gruplarına sahiptirler. İki veya daha fazla dendronun ayrıca sentezlenebilmesinden ve daha sonra bağlanabilmesinden dolayı konverjent yaklaşım metodu sentezleri için daha uygundur. Simetrik olmayan segment blok dendrimeri Hawker ve Fréchet tarafından sentezlenmiştir (Şeber 2006, Gökmen 2006) (Şekil 2.9).

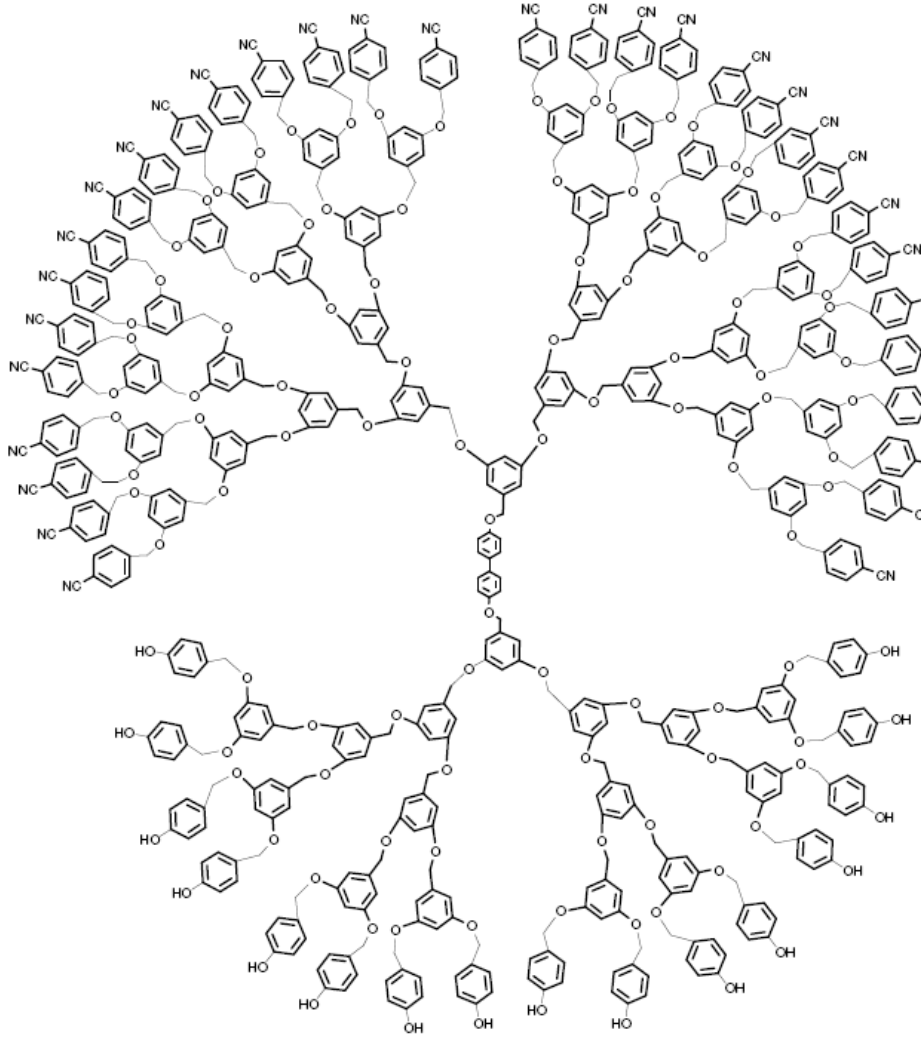


Şekil 2.9 Segment blok dendrimerin sentezi

2.3.1.3 Yüzey Blok Dendrimerler

Bu tip dendrimerler segment blok dendrimerlere benzerler. Tek fark segment blok dendrimerlerde farklı dendronlar aynı çekirdeğe bağlanırken, yüzey blok dendrimerlerde aynı dendronun yüzeyi modifiye edilmiş versiyonları, simetrik olmayan dendrimerleri elde etmek için çekirdeğe bağlanır. Yüzey blok dendrimerleri dendrimerin iç yapısında homojeniteye sahiptir.

Wooley ve ark. (1993), bir yarım dairede p-siyano fenil elektron çekici grupları ve diğer yarım dairede 3,5-bis(benziloksi)fenil elektron verici grupları içeren yüzey blok dendrimerleri sentezlediler (Şeber 2006).



Şekil 2.10 Bir yüzey blok dendrimeri

2.3.2 Biyoloji Ve Tıp Açısından Dendrimerler

Dendrimerler büyüklükleri, iç boşlukları yüzey kanalları gibi çeşitli özellikleri ve proteinlerin, enzimlerin, virüslerin ideal sentetik benzerleri olması, ayrıca kolayca fonksiyonize olmasından dolayı biyoloji ve tıpta büyük ilgi çekmiştir.

PAMAM dendrimerler (üçüncü jenerasyondan yedinci jenerasyona kadar) biyolojik olarak değerlendirildiğinde bunların in vivo toksikliği oldukça düşükken büyük dendrimerlerde ise toksik etkinin artığı görülmüştür.

Dendrimerler teşhis amaçlı kontrast görüntü oluşturma ajanları, aşı, ilaç nakli ajanları olarak kullanılmaktadır (Matthews vd 1998). Dendrimerler gen terapisinde de kullanılmıştır. Kusurlu bir genin, genlerin hücre duvarından çekirdeğe transferi ile değiş tokuşunu sağlamak için vektörler uygulanır. Bunun için başlıca virüsler ve lipozomlar kullanılsa da PAMAM dendrimerleri de denenmiştir. Bunların etkin transfer ajanı oldukları ve genetik materyali memeli hücrelerine transfer ettikleri bulunmuştur (Fischer ve Vögtle, 1999).

Dendrimerler, biyosensör olarak kullanıldığı gibi, 2003 yılında geliştirilen PAMAM dendrimerleri, hidrofobik ve hidrofilik katmanlar halinde hazırlanarak katalitik özellikleri olan yapılar, ilaç salınım sistemleri, özgül hücre ve doku tanıma özelliklerine sahip nanomakineler olarak tasarlanmıştır (Tomalia vd. 2007).

Dendrimerlerin yapay enzimler olarak hazırlanmaları ve işlev görmeleri de mümkündür. Dendrimerler aracılığıyla doku ve organa özgü radyokontrast görüntüleme takibi de mümkündür (Kobayashi ve Brechbiel 2003).

Dendrimerler yapılarını iyi tanımlanması, sıkı küresel şekilde ve monodispers olmaları, yüzey fonksiyonlarının kontrol edilebilmesi gibi bir takım özelliklere sahip olmaları, ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilmelerine imkân sağlar. Uygun bir şekilde tasarlanmış dendritik yapının iç boşlukları, sonraki kontrol edilmiş serbest bırakma ihtimali ile, ilaçların tutulması için kullanılabilir (Liu vd. 1999).

2.3.3 Dendritik Katalizörler

Dendrimerlerin katalizör veya biyokatalitik sistemlere benzetilerek kullanılma düşüncesi uzun bir geçmişe dayanır. Dendrimerlerde bulunan geçici boşluk veya kanalların dinamik doğası; enzimatik kataliz için gerekli konformasyonel esnekliğin

belirli derecede olmasını sağlar (Matthews vd. 1998). Katalizörün aktif ucunun bağlanma özelliklerinin bilinmesi etkili bir katalizör oluşturmak için gerekmektedir. Katalitik dendrimerlerin birçok örneğinde, hız ve seçiciliği artırmak için yardımcı olarak dendrimerler kullanılmıştır.

2.4 Dendrimerlerin Işık Toplama ve Enerji Transfer Etme Özellikleri

Kromofor grup taşıyan polimerler ve farklı moleküllerin düzenlenmesi ile oluşan yapılarda enerji depolanması ve transferi konusu bir çok bilim adamının ilgisini çekmiştir (Steward vd. 1996). Dendritik polimerlerin farklı moleküler yapısına sahip olması, redoks-aktif fonksiyonlara destek için uygun bir iskelet sağlar. Bunun nedenleri;

- Oldukça dallı bu polimerin küresel şekli birçok lineer polimerde meydana gelen zincir karışıklığını engeller (Frechet 1994).
- Dendrimerlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri, benzer kompozisyon ve molekül ağırlıkta lineer polimerlerden daha fazladır (Frechet 1994).
- Dendritik yapı, donor, akseptör oranı ile bunların sayılarının değişmesine, redoks aktif kromoforlar arasına sınırlı sayıda ara bağlantı elemanlarının (spacer) eklenmesine imkan sağlamaktadır.

Doğal fotosentetik sistemlerde, karmaşık klorofil toplulukları güneşten aldığı fotonları absorbe eder ve bunların enerjisini reaksiyon merkezine iletir. Bu enerjiden yük ayrımı yapmada ve sonuç olarak adenzin trifosfat = ATP' nin oluşumunda yararlanır (Wasielewski 1992, Adronov vd. 2000). Bu kromofor topluluklarında herhangi bir kromofor tarafından absorplanan enerji, nanometreden daha büyük mesafelerden, %90' dan daha büyük verimle reaksiyon merkezine hızla transfer edilir (Fetisova vd. 1988, Webber 1990).

Bu türden ışık toplayan sistemler güneşten aldığı ışını daha faydalı olan yakıt kaynaklarına dönüştürmektedir. Bu bilgiler ışığında organik, organometalik, supramoleküler, polimerik ve dendritik kromofor topluluklarının birçoğu, doğal ışık

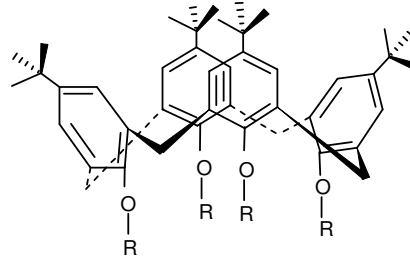
toplama makinelerini taklit ederek geliştirilmiştir (Belser vd. 1993, Xu ve Moore 1994, Devadoss vd. 1996, Steward ve Fox 1996).

Dendrimerin dış yüzeyinde oluşabilecek bazı olaylar makromolekülün çekirdeğini de etkileyebilir (Bar-Haim vd. 1997). Bu düşünceden yola çıkan Gilat ve ark. (1999), birbirleriyle etkileşen uygun kromofor gruplar ile fonksiyonlanmış dendrimer tarafından ışık absorplayan çok sayıda uç grup oluşturmanın mümkün olduğunu kanıtlamıştır. Kromofor uç grup taşıyan dendritik yapının; floresans özellikte çekirdeğe bağlandığında çok sayıda kromofor uç gruplar yardımıyla absorpladığı enerjiyi dendritik yapıdan bağımsız bir mekanizmayla yüksek oranda çekirdeğe transfer ettiğini tespit etmişlerdir. Odak noktasındaki kromofor grup, sınırlandırılmış bir uçta alınan enerjinin emisyon sinyallerini araştırmak için floresans rol oynar. Aynı zamanda uç kromoforlar ve odak noktasındaki kromoforun her ikisi bütün makromolekülün absorpsiyonuna katkıda bulunur. Çünkü her biri farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmakta, bütün makromoleküllerin absorpsiyonu özellikle geniş ve odak noktasındaki boyar maddenin tek başına kapladığı spektral alandan daha geniştir.

Förster teorisine göre dış yüzeyden merkeze doğru enerji transferi büyük bir olasılıkla dipol-dipol etkileşimleri yardımı ile olup etkili bir enerji transferi, kromofor gruplar arasındaki uzaklığın 6. kuvveti ile ters orantılıdır (Stryer 1978).

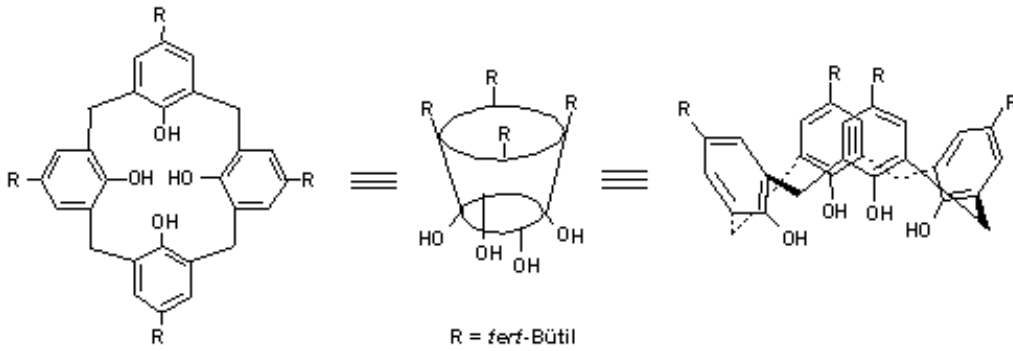
2.5 Kaliksarenler

Kaliks[n]arenler, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, formaldehit ile *p*-süstitüe fenollerin bazik ortamdaki reaksiyonu ile oluşturulan makrosiklik oligomer bileşikleridir (Gutsche 1997). Grek alfabesinde “kaliks” taç, aren ise aromatik halkayı ifade etmesinden yola çıkan Gutsche bu bileşikleri pratik bir yolla ilk kez “kaliks[n]aren” olarak isimlendirilmiştir (Gutsche ve Mukhukrishnan 1978). Daha sonra IUPAC tarafından da bu isimlendirme kabul edilmiştir. Her bir kaliksaren, tekrarlanabilir fenol birimleri ve metilen köprüleriyle bir makrosiklik yapı oluşturur (Gutsche ve Alam 1990).



Şekil 2.11 Fenol birimlerinin birbirlerine metilen köprüleriyle bağlanmasıyla oluşan *p-tert*-Bütikaliks[4]aren

Fenolik gruplar arasında bulunan köprüler, çeşitli dönme konformasyonlarına neden olmaktadır. Kaliksarenlerin konformasyonu geniş ağızlı bardağa benzemektedir.



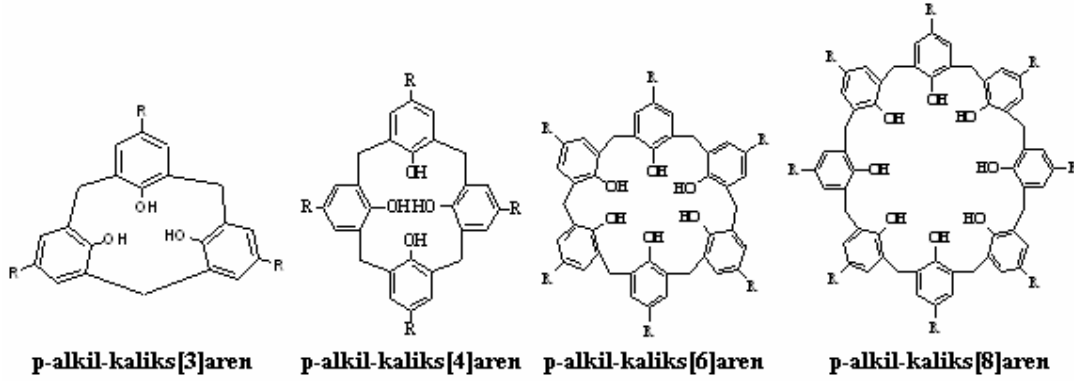
Şekil 2.12 Kaliks[4]arenin farklı yapı modelleri

Halkalı yapıdaki fenolik bileşikler ilk olarak Rashing tarafından 1912' de belirtilmiştir (Gutsche vd. 1987). Ancak elde edilen ürünlerin bir çoğunun yapısı aydınlatılamamış, Zinke ve Ziegler' in *p*-süstitüe fenoller ile formaldehitin baz katalizli kondenzasyonundan sentezledikleri ürünlerin siklik yapıda olduğunu gösterinceye kadar yaklaşık 70 yıl geçmiştir (Zinke vd. 1958).

Gutsche ve grubu 1970' lerde saf *p-tert*-butil-kaliks[n]aren sentezi için yüksek verimli bir metot keşfetmiştir (Gutsche ve Iqbal 1990). 1980' lerde ise 4, 5, 6, 7, 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri (Şekil 2.15) sentezleyerek ayrı ayrı izole etmeyi

başarımlardır (Gutsche ve Iqbal 1990). Günümüzde 3 ile 20 aromatik birimden oluşan kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Mc Mahon vd. 2002).

Kaliksaren yapılarının halkalı olması ve farklı büyüklükte molekül boşlukları oluşturabilmesi nedeniyle, anyon, katyon ve nötral bileşiklerin taşıyıcısı olarak kullanılmalarına imkân sağlamıştır (Böhmer 1995).



Şekil 2.13 3, 4, 6, 8 fenolik birimden oluşan kaliks[n]arenler

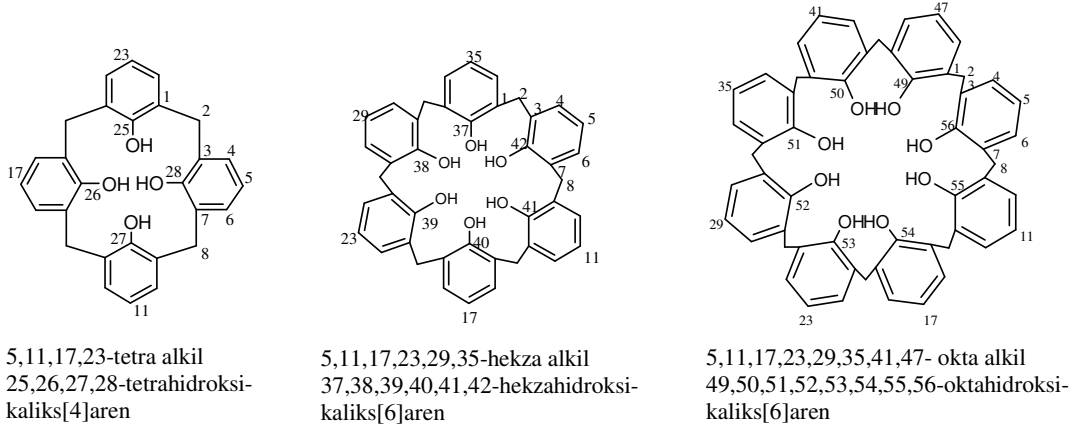
2.5.1 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenleri ilk sentezleyen Zinke ve arkadaşları bu bileşikleri "halkalı çok çekirdekli metilen fenol bileşikleri" şeklinde adlandırmıştır.

IUPAC kongresinde David Gutsche kaliksarenlere daha kısa olan bir isimlendirme önermiş ve bu isimlendirme kabul edilmiştir. Buna göre Gutsche, *p-tert*-bütil fenol ve formaldehitten oluşmuş siklik tetramer olan kaliksareni 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren olarak isimlendirirken altı üyeli olan siklik hekzameri ise 5,11,17,23,29,35-hekza-*tert*-bütil-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-kaliks[6]aren olarak adlandırmıştır.

Kaliks[n]aren, köşeli parantez içindeki aromatik halkaların sayısını gösteren 'n' ve organik kimyada aromatik halkayı ifade eden 'aren' kelimelerinin birleşmesiyle meydana gelmiştir. Bileşiklerin isimlendirilmesinde fenolün süstitüe kısmı ile fenolik

birim miktarını ifade eden isimlendirme şekli olan siklik tetramer *p-tert*-bütilkaliks[n]aren olarak adlandırılır.

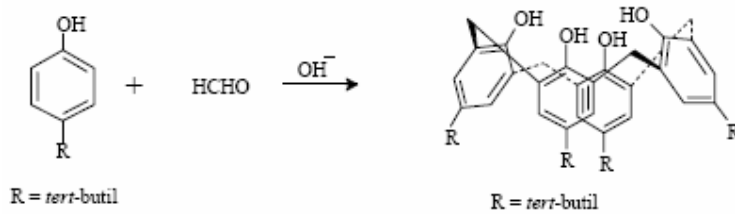


Şekil 2.14 Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin numaralandırılması

2.5.2 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

p-tert-Bütilkaliks[4]arenin sentezi ilk olarak Zinke tarafından ortaya atılmış olup, daha sonra Cornforth ve Gutsche bu sentezi geliştirmişlerdir (Zinke, 1944, 1948, Gutsche ve Iqbal, 1986, 1990).

p-tert-Bütilfenol, %37' lik formaldehit ve fenole bağlı olarak 0,045 eşdeğer oranındaki sodyum hidroksit karışımı öncelikle 2 saat 110-120 °C' de ısıtılır. Elde edilen koyu, jelimsi yapışkan ürün 2 saat difenil eterle geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan karışımdan ham ürün süzülerek ayrılır. Toluenden kristallendirilerek saflaştırılan parlak beyaz renkteki kristallerin erime noktası 342-344 °C, verimi ise %50' dir.

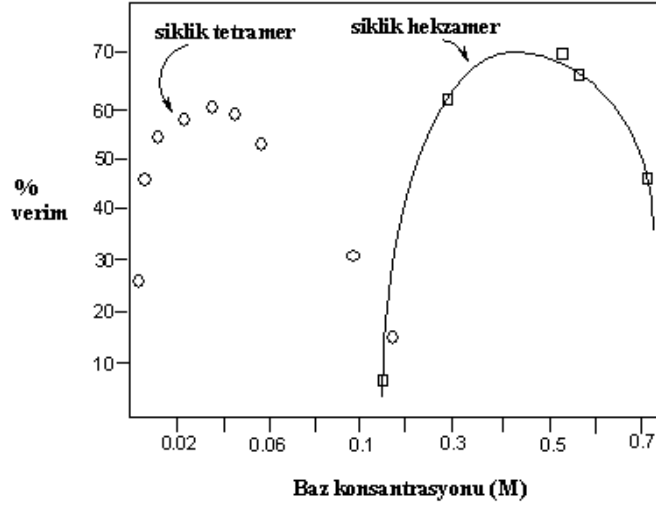


Şekil 2.15 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

Siklooligomerizasyon reaksiyonunda kullanılan bazın miktarı, verim için son derece önemlidir (Gutsche vd. 1981, Dhawan vd. 1987). Kaliks[4]aren ve kaliks[8]arenin

sentezlenmesinde kullanılan baz katalitik miktarda alınırken, kaliks[6]aren için stokiometrik oranda alınır.

Tetramer veriminin baz oranının 0.03-0.04 eşdeğer oranında maksimuma ulaştığı bunların dışında ise azaldığı bildirilmiştir. Kullanılan bazın az ya da çok olması siklik tetramer verimini azaltır. Baz oranının artırılması durumunda ise siklik hegzamer oluşumu başlar.



Şekil 2.16 *p-tert*-Bütikaliks[4]arenin oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi

Baz miktarının önemi kadar kullanılan bazın türü de önemlidir. Genellikle halkalı tetramer için NaOH tavsiye edilirken, diğer şartlar aynı olmak koşuluyla halkalı hegzamerin daha yüksek verimle elde edilmesi için KOH, RbOH ve CsOH önerilir.

2.5.3 Kaliksaren Sentezinde Verime Etki Eden Faktörler

2.5.3.1 Çözücü

Apolar çözücüler (ksilen, difenileter, tetralin) kaliksaren oluşumu için tercih edilirken, polar çözücüler (kinolin) kaliksaren oluşumunu engellediği için tercih edilmemektedir.

2.5.3.2 Sıcaklık

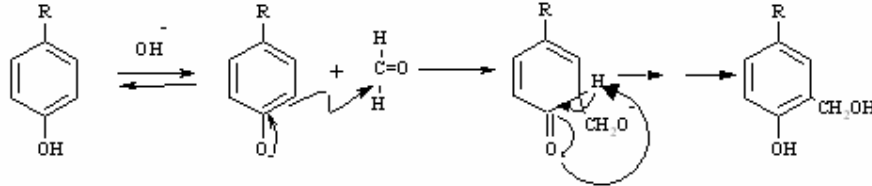
Siklik oktam ve siklik heksamer için düşük sıcaklık (~ 140 °C) tercih edilirken, siklik tetramer için daha yüksek sıcaklıklar (~ 256 °C) gerekmektedir.

2.5.3.3 Katyon Çapı

Siklik oktam ve siklik tetramer için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, siklik heksamer için büyük çaplı (KOH, RbOH, CsOH) katyonlar tercih edilmektedir.

2.5.4 Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizmaları

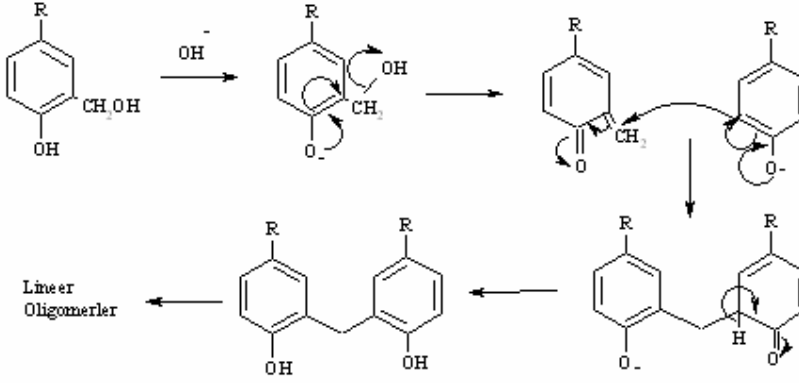
Fenol ve formaldehitin baz katalizli mekanizmasında ilk basamak asidik olan fenol hidrojeni ile bazın reaksiyonu sonucu fenoksit iyonunun oluşumuyla başlar. İkinci basamakta ise oluşan karbon nükleofili formaldehitin karbonil karbonu ile kolaylıkla reaksiyona girer.



Şekil 2.17 Hidroksimetil fenol oluşumu

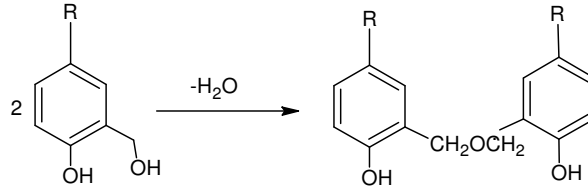
Uygun koşullarda reaksiyon bu basamakta durdurulabilir ve oluşan hidroksimetil fenoller izole edilip karakterize edilebilirler (Gutsche 1989).

Üçüncü basamakta elde edilen bu hidroksimetil fenolün bazik ortamda *o*-kinonmetil ara ürününe dönüşmesi ve fenolat iyonu ile reaksiyonu sonucu diarilmetil bileşiklerinin oluşmasını takip eder.



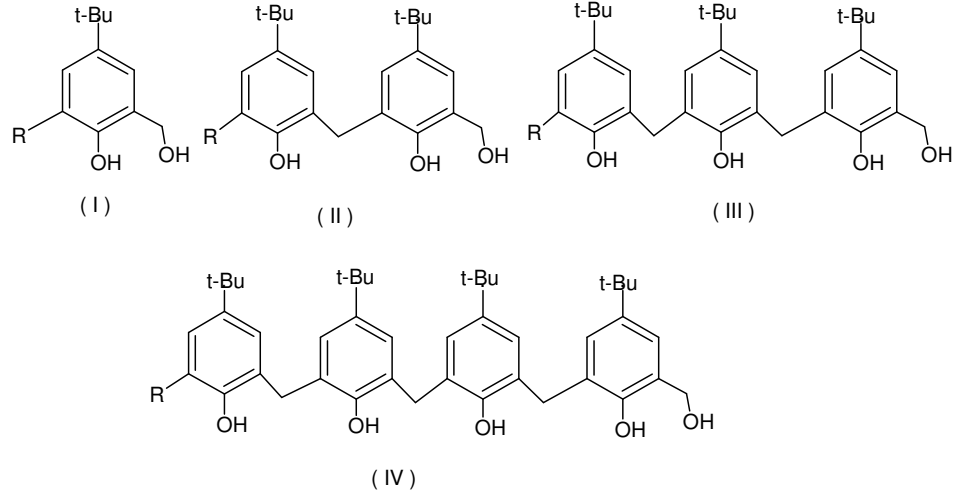
Şekil 2.18 Lineer oligomer oluşumu

Hidroksimetil fenollerin diğer bir reaksiyonu da diarilmetanların yerine, dibenzil eterlerin dehidratasyonla oluşum reaksiyonudur.



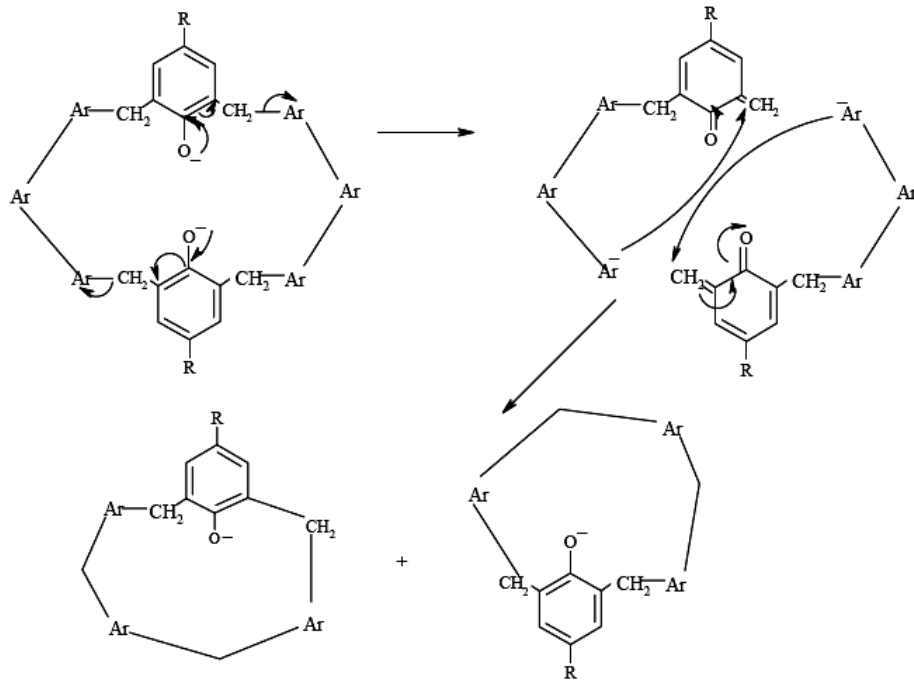
Şekil 2.19 Dibenzil eter oluşumu

Dördüncü basamakta ise dimerik yapının tepkimeye devam etmesi sonucu trimer ve tetramer yapılar oluşur. Bu nedenle meydana gelen kaliksaren karışımı (I-IV), oligomerizasyonun farklı basamaklarında oluşan difenil metan türü ve dibenzil eter türü bileşikler içermektedir. Ara ürün olarak oluşan bu farklı bileşikler özel şartlar altında tamamen benzer ürün karışımlarını verir (Dhawan vd. 1987). Yani *p-tert*-bütilfenol ve sulu formaldehitin karışımı, bazla etkileştirilip oluşan ara ürün yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında kaliksarenlere dönüşürler.



Şekil 2.20 Ara ürün karışımları

p-*tert*-bütilkaliks[8]aren veya *p*-*tert*-bütilkaliks[6]arenin % 75 gibi yüksek bir verimle *p*-*tert*-bütilkaliks[4]arene dönüştüğü görülmüştür (Gutsche vd. 1986, Dhawan vd. 1987).



Şekil 2.21 Kaliks[8]arenin kaliks[4]arene dönüşümü: Moleküler bölünme

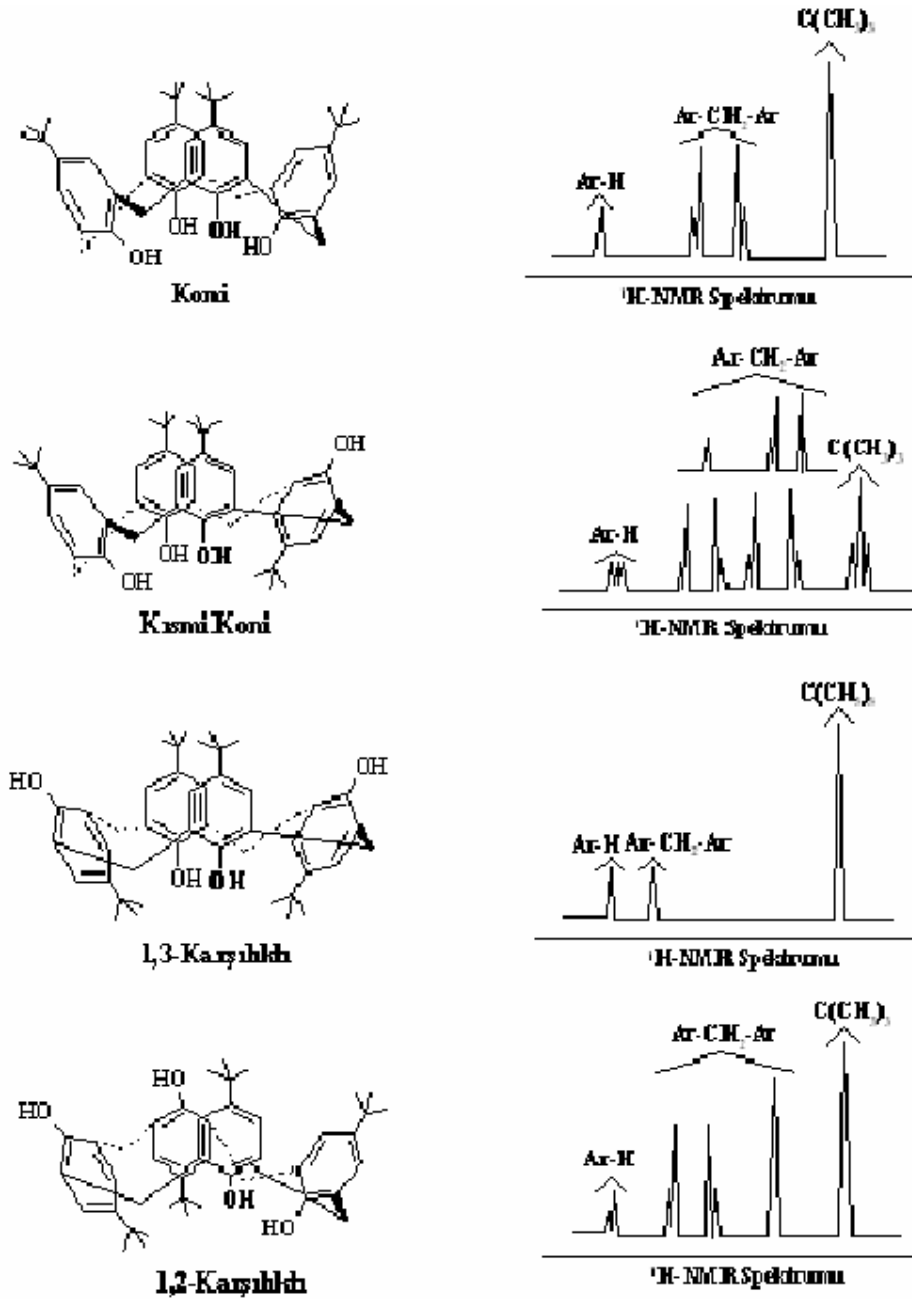
2.5.5 Kaliksarenlerin Konformasyonları

Süstitüe olmamış kaliksarenlerin oda sıcaklığında ve çözelti içinde farklı konformasyonları vardır. Bu özellik kaliksarenlerin yapısında bulunan aril halkalarının “yukarı” ve “aşağı” doğru yönelmelerinden kaynaklanır. Kaliks[4]aren bu özellikten dolayı “koni(cone)”, “kısmi koni(partial cone)”, “1,3-karşılıklı(1,3 alternate)”, 1,2-karşılıklı (1,2 alternate)” olmak üzere dört farklı konformasyona sahiptir (Gutsche 1989).

Kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin, metilen köprüsünün protonlarının (Ar-CH₂-Ar), ¹H NMR sinyallerine bakılarak anlaşılabilir (Gutsche 1989).

Çizelge 2.1 Kaliks[4]aren konformasyonlarının ¹H NMR spektrumları

<i>Konformasyon</i>	<i>¹H NMR Spektrumu</i>
Koni	Bir çift dublet.
Kısmi Koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2-Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3-Karşılıklı	Bir singlet



Şekil 2.22 *p*-*tert*-Bütikaliks[4]arenin konformasyonları ve ¹H NMR spektrumları

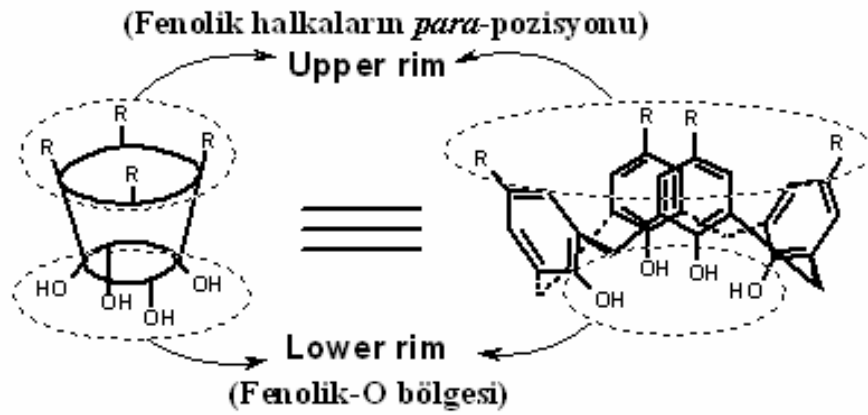
Aseton, asetonitril gibi polar çözücüler ve özellikle piridinin molekül içi hidrojen bağlarını bozmaları sebebiyle konformasyonel dönüşümde büyük bir etkisi vardır (Gutsche vd. 1981). Konformasyonel dönüşüm sıcaklığa bağlı olarak da değişmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda (60 °C) aromatik halka arasındaki metilen hidrojenleri singlet pik verirken düşük sıcaklıklarda (10 °C) bir çift dublet verir (Gutsche ve Bauer 1985).

2.5.6 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliks[n]arenler alt kenarlarında (lower-rim) fenolik oksijen atomlarını, üst kenarlarında ise aromatik halkanın para pozisyonlarını (upper rim) bulundurmaktadırlar. Böylece her iki kenarına farklı fonksiyonel grupların bağlanması ile fonksiyonlandırılabilirler.

Kaliksarenlerin fenolik oksijenlerine eter ve ester grupları kolaylıkla bağlanabilir. Bu grupların bağlanmasıyla kaliksarenlerin hareketli olan konformasyonları, hareketsiz yapılar haline gelir.

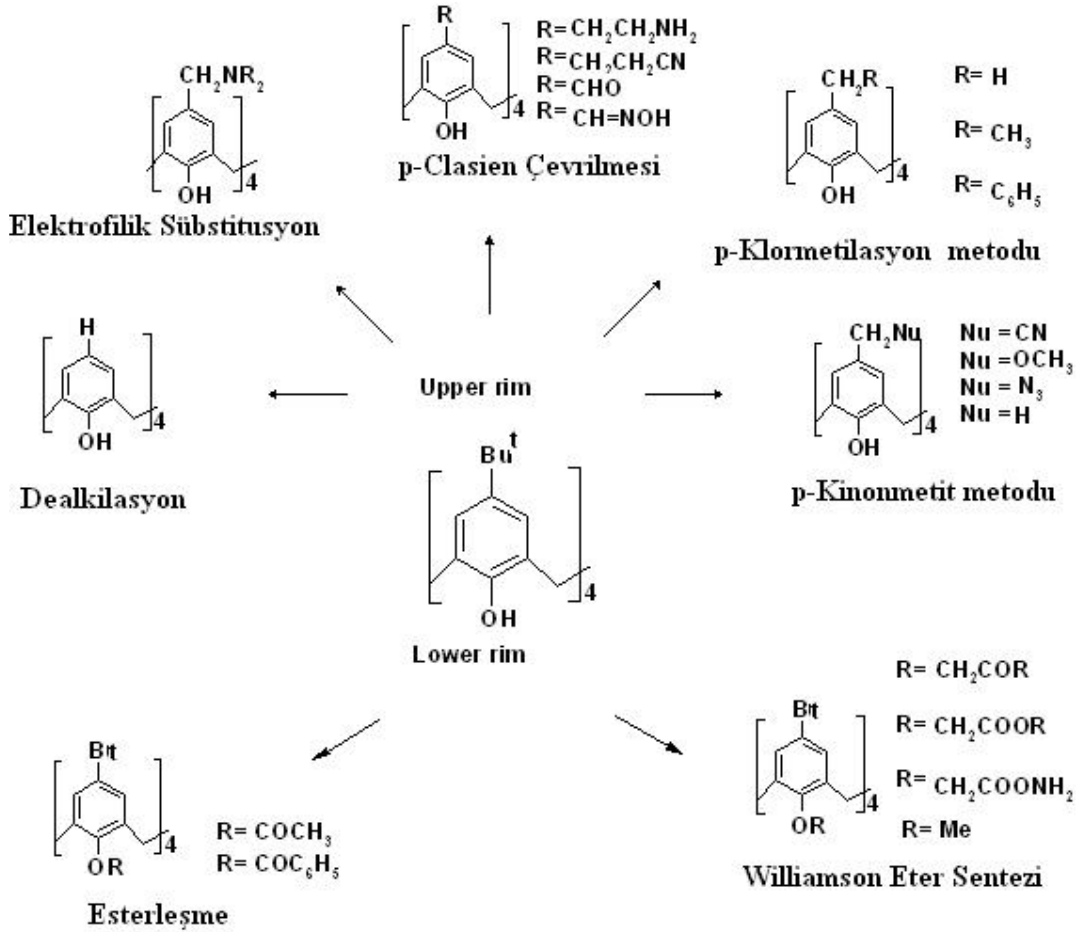


Şekil 2.23 Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve *p*- köşelerinin gösterimi

Kaliksarenlerdeki olağanüstü gelişme bu sınıf moleküllerin yapısal ve fonksiyonel modifikasyonları ile ilgilidir. Özellikle kaliksarenlerin yapılarının konformasyonel olarak kontrol edilebilmesi sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemleri ve katı fazda iyon tanıma ve tespit etme çalışmalarında kullanılabilirlerine imkân sağlamıştır (Memon 2001-a, 2001-b).

2.5.6.1 Kaliksarenlerin Fenolik OH Üzerinden Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler fenolik -OH üzerinden kolaylıkla fonksiyonlandırılmaktadır. Kaliksarenlerin eter türevleri NaH katalizörlüğünde THF-DMF içerisinde alkil halojenürlerle reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Bu metod kullanılarak kaliksarenlerin metil, etil, allil ve benzil eterleri oluşturulabilmektedir (Gutsche ve Dhawan 1983).



Şekil 2.24 Kaliks[4]arenin fonksiyonlandırılması

2.5.7 Dendritik Kaliksarenler

Son yıllarda kimyasal ayırma tekniklerine ve metal iyonları için seçici yeni iyonoforların sentezine olan ilgi büyük oranda artmaktadır. Bu nedenle çekirdek grup olarak kaliksarenleri kullanmak orijinal bir fikir olduğu kadar aynı zamanda dendrimerlerle kaliksarenlerin üstün özelliklerini bir molekülde buluşturarak yeni yapısal ev sahibi (konak) moleküller sentezlenmiş olacaktır. Literatürde kaliksarenlerle dendrimerlerin bir arada kullanıldığı birkaç çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmaların bazılarında kaliksarenler dendritik yapının çekirdek kısmına bağlanmış, bazılarında ise dallanma birimi olarak kaliksarenler kullanılmıştır. Bu durumda yapıda ciddi anlamda sterik etki nedeniyle sadece birinci jenerasyonda dendrimerler sentezlenebilmiştir.

Dendrimerleri sentezlemek için kaliksarenlerin kullanılmasına ilişkin ilk çalışma Lhotak ve Shinkai tarafından 1995 yılında gerçekleştirilmiştir. Alifatik zincirler yardımıyla (lower rim-lower rim birleşmesi) fenolik oksijenlerden bağlı oligokaliksaren serilerini sentezlemişlerdir. Başlangıç molekülü olarak O-tripropil süstitüe olmuş kaliks[4]arenin monobromoalkil türevlerini kullanmışlardır. Sentezlenen tüm kaliksaren yapıları koni konformasyonu göstermiştir. Bu kaliksarenlerin metal katyonlarına (Na^+ , Li^+) bağlanabildiği tespit edilmiştir (Lhotak ve Shinkai 1995).

Nagasaki ve arkadaşları 1997 yılında çekirdek olarak kaliks[4]arenin 1,3-karşılıklı konformasyonunu ve dal olarak da azo benzen birimlerini taşıyan fotokromik dendrimerleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen yapılar ilaç keşfi sistemlerinde potansiyel uygulamalar için ümit verici olmuştur (Nagasaki vd. 1997).

Kellerman ve arkadaşları hidrojen bağı ile yedi molekülün bir arada olduğu tamamen uniform yapısal olarak misellere benzeyen amfifilik dendro-kaliks arenleri sentezlediler. Bu tip yapıları apolar moleküllerin taşınması için kullanmışlardır (Kellerman ve ark. 2004).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Enstrümental Teknikler

NMR spektrumları, TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz laboratuvarında BRUKER DPX-400 High Performance Digital FT-NMR (^1H için 400 MHz, ^{13}C için 100 MHz) ve Atatürk Üniversitesi GEMINI VARIAN (^1H için 200 MHz, ^{13}C için 60 MHz) spektrometreleri kullanılarak alındı. Elementel analizler, elementar vario EL III cihazı ile yapıldı. Erime noktası tayinleri, Barnsted / Electrothermal marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. IR spektrumları, KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum BX spektrofotometresinden alındı. UV-visible ölçümlerinde Shimadzu UV-1700 pharma cihazı kullanıldı. Emisyon ölçümleri, Pamukkale Üniversitesinde Varian Cary Eclipse floresans spektrometresi ile alındı. TLC analizleri DC Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) ile yapıldı. Kolon kromatografisinde silika jel olarak 60 (0.040-0.063 mm) (Merck) kullanıldı. Başlangıç maddeleri ve reaktifler Sigma, Merck, Aldrich ve Fluka' dan hazır alınıp herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

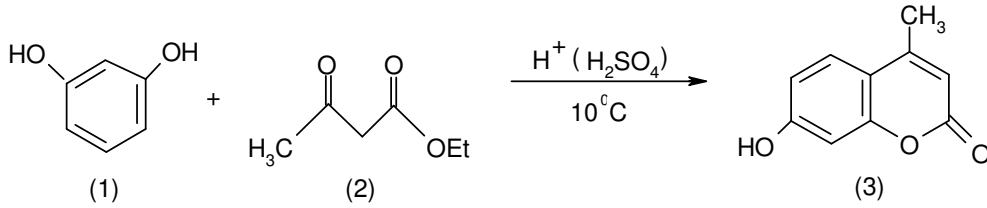
3.1.2 Kimyasal Sentezler

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler literatürdeki metotlara göre geliştirilerek elde edilmiştir. Bu sentez metotları ile sentezlenen bileşikler (**1-11**) aşağıda verilmiştir.

3.2 Metot

3.2.1 4-Metil-7-hidroksikumarin sentezi (3)

500 mL' lik behere 100 mL konsantre H₂SO₄ konularak beher buz banyosunda bekletilerek sıcaklığın 10 °C' nin altına düşmesi sağlandı. Bu sıcaklıkta 10 g (90,82 mmol, 1 eşd.) rezorsinolün (1) 13,4 g (13,05 ml, 102,95 mmol) etil asetoasetatta (2) hazırlanan çözeltisi ayırma hunisi yardımıyla eklendi. İlave işlemi sırasında kap magnetik karıştırıcı ile hızlıca karıştırılıp bu süre içerisinde sıcaklık 10 °C' nin altında muhafaza edildi. Reaksiyon karışımı yaklaşık olarak 18 saat oda sıcaklığında tutulup daha sonra bu karışım 200 g kırılmış buz ve 300 mL su karışımına hızlıca karıştırarak eklendi. Oluşan çökelti tromp yardımı ile süzülerek 20 mL soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen 4-metil-7-hidroksikumarin (3) etüvde 100 °C' de kurutuldu. Ürün etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentezlenen saf bileşik 4-metil-7-hidroksikumarin (3) renksiz, iğne şeklinde kristalik yapıda olup maddenin E.N.: 184-185 °C' dir (Furniss vd 1989). Sentez %66 verimle (6,6 g madde) gerçekleştirildi.



4-Metil-7-hidroksikumarin (3) sentezi

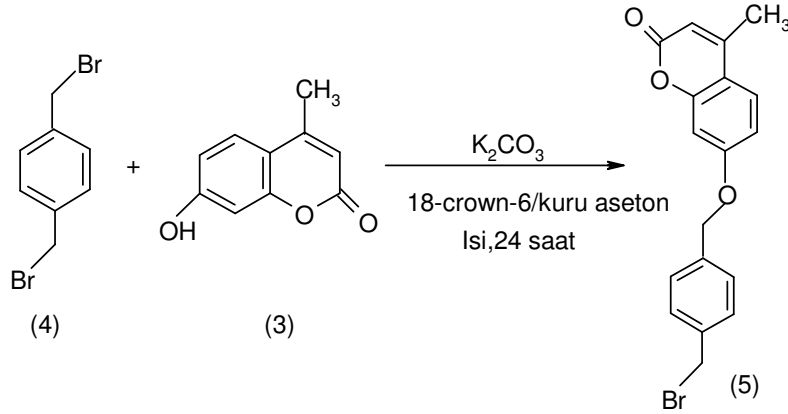
3.2.2 G-0, G-1 dendritik yapıların sentezi

3.2.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün (5) sentezi

500 mL' lik iki boyunlu balona 6 g (22,73 mmol, 1 eşd.) 1,4-bis(bromo-metil)benzen (4), 4 g 4-metil-7-hidroksikumarin (3) (22,73 mmol, 1 eşd.), 3,924 g susuz K₂CO₃ (28,39 mmol, 1,25 eşd.) ve faz transfer katalizörü olarak 0,6 g 18-crown-6 (2,27 mmol, 0,1 eşd.) konularak üzerine 200 mL kuru aseton ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile

karıştırılan karışım su banyosunda azot atmosferinde 48 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi çözücü olarak CH₂Cl₂ kullanılarak TLC ile kontrol edildi.

Reaksiyon süresi sonunda karışım soğutulularak 800 mL su içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çökelti tromp yardımı ile süzülerek yaklaşık 250 mL saf su ile yıkanarak kurutuldu. Ürün kolon kromatografisi ile silikajel 60 (70-230 mesh) üzerinden diklormetan/hekzan (2:1) ile ayrıldı. %41 verimle, 2,46 g, 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) elde edilmiş olup beyaz toz halinde olan maddenin E.N.: 116-117 °C olarak bulundu (Aydınlı ve ark., 2003, 2005).



4-(4-Metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün (5) sentezi

3.2.2.2 (c)₂-(G-1)-OH (7)'ın sentezi

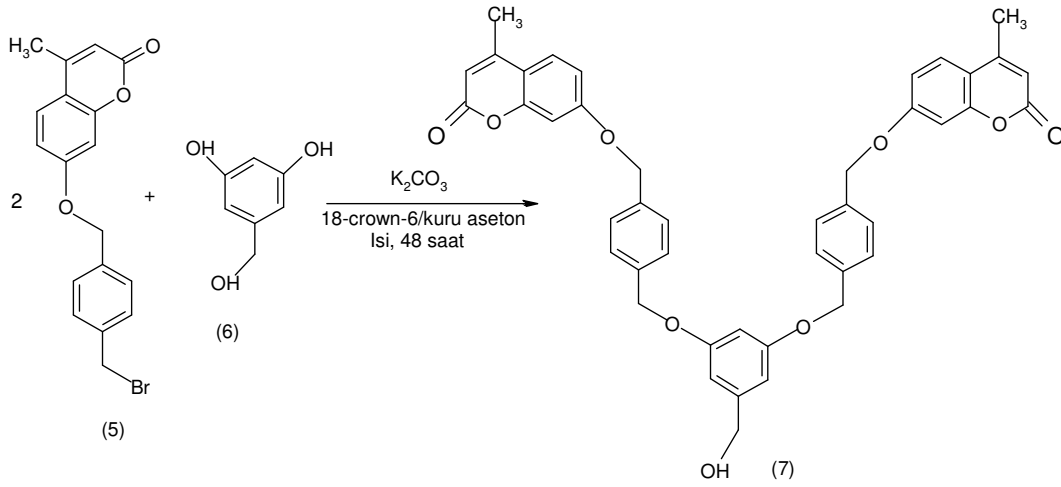
c : 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

500 ml' lik dibi yuvarlak iki boyunlu balona sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil) benzil bromürden (5), 2 g (5,5675 mmol, 2 eşd.), 0,39 g (2,7829 mmol, 1 eşd.) 3,5-dihidroksibenzilalkol (6), 0,975 g (6,96 mmol, 2,5 eşd.) susuz K₂CO₃ ve faz transfer katalizörü olan 0,15 g (0,5676 mmol, 0,2 eşd.) 18-crown-6 konulduktan sonra çözücü olarak 150 mL kuru aseton ilave edilmiştir. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan

karışım azot atmosferinde 48 saat refluks edildi. Reaksiyon ilerleyişi TLC' de çözücü sistemi olarak diklor metan/metanol (100:2) kullanılarak kontrol edildi. Daha sonra karışımın üzerine 75 mL saf su ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile 10-15 dakika karıştırıldıktan sonra sulu faz CH₂Cl₂ (4x50mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra çözücü destilasyonla uzaklaştırıldı.

Ürün; kolon kromatografisi ile silikajel 60(70-230 mesh) üzerinden diklor metan/metanol (100:1) ile ayrıldı. %68 verimle 1,36 g (c)₂-(G-1)-OH (7) elde edildi. Beyaz toz halinde olan maddenin erime noktası 142 °C olarak gözlemlendi (Aydınlı ve ark., 2003, 2005).



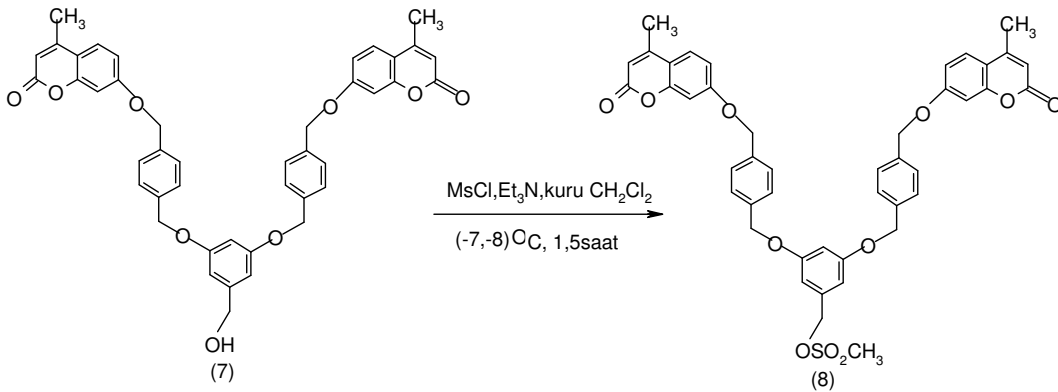
(c)₂-(G-1)-OH (7)'ın sentezi

3.2.2.3 (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8)'ün sentezi

c : 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,
G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

Üç boyunlu 250 ml' lik dibi yuvarlak balona 1 g (1,4352 mmol, 1 eşd.) (c)₂-(G-1)-OH (7) ve 1,0872 g (10,764 mmol, 7,5 eşd.) NEt₃ ve 100 mL kuru CH₂Cl₂ konuldu. Reaksiyon balonu -7,-8 °C' deki tuz buz banyosuna konulup yaklaşık on dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti

karışımına; ayırma hunisi yardımıyla 0,9868 g (8,61 mmol, 6 eşd.) metansülfonil klorürün 25 mL kuru CH₂Cl₂' deki çözeltisi 15 dakika içinde eklendi. Yarım saat aralıklarla reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek 1,5 saatin sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. TLC' de çözücü sistemi olarak diklormetan/dietileter (100:9) kullanıldı.. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyon kabı buz banyosundan çıkarılarak karışıma 50 mL CH₂Cl₂ ve 100 g kırılmış buz eklenerek sulu faz ile organik fazlar birbirinden ayrıldı. Daha sonra sulu faz 4x50mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek 100 mL doyun NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanarak MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra çözücüsü destilasyon ile uzaklaştırıldı. Kalıntı, çok az CH₂Cl₂' de çözülüp dietileter ile çöktürülerek 2 kez yeniden kristallendirildi. %78 verimle, 0,78 g (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (**8**) elde edildi. Beyaz toz halinde olan maddenin E.N.: 152,5-153 °C' dir (Aydınlı ve ark., 2003, 2005).

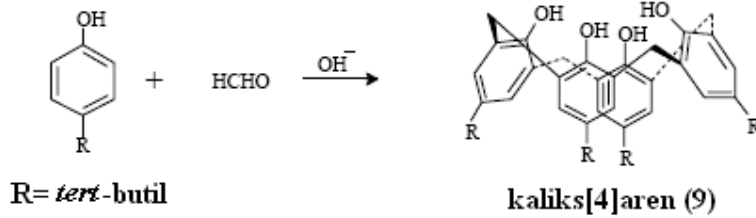


(c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (**8**)'in sentezi

3.2.3 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**9**)

1 L'lik bir balona, *p-tert*-bütilfenol (100 g, 0.665 mol), 37 %'lik formaldehit (62.3 mL, 0.83 mol), ve NaOH (1.2 g, 0.03 mol) az bir miktar suda çözülerek eklendi. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı 110-120 °C'da sabit tutularak bir geri soğutucu altında 1.5-2 saat ısıtıldı. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra katı sarı bir kütleye dönüştü. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 800-1000 mL difenil eter ile süspanse edilip balona mekanik bir karıştırıcı, azot girişi ve bir ksilol başlığı takıldı ve balon ısıtılarak suyun

ortamdan uzaklaştırılması sağlandı. Su çıkışı tamamlandığında ve çökelti oluşmaya başladığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1.5-2 saat kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, 1 L etil asetatla muamele edilerek 15-30 dak. karıştırıldı ve 30 dak. kendi halinde bekletildi. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla ve bir kez de 200 mL asetik asitle yıkandı ve asetik asit kokusu gidinceye kadar su ile yıkandı. Kurutulan 66.5 g (% 62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 61.6 g parlak beyaz kristalli erime noktası 342-344 °C (lit: 344-346 °C) (Gutsche, 1990) olan **9** elde edildi. (Erol 2005, Sayın 2008, Kanbak 2007, Memon 2001)

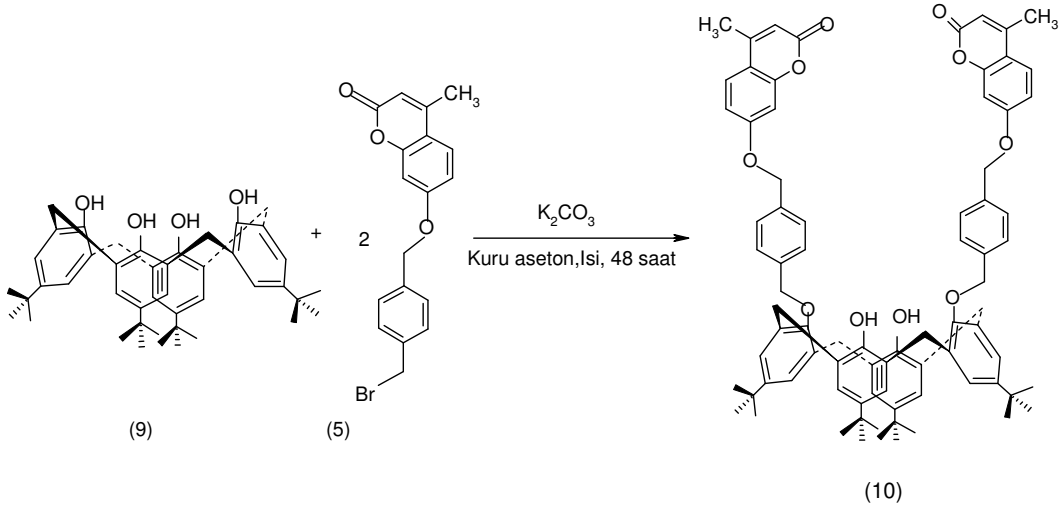


5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (9)'un sentezi

3.2.4 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benziloksi- 26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (10) bileşiğinin sentezi

500 mL' lik dibi yuvarlak iki boyunlu balona 3.2.2.1' de sentezlenen 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürden (**5**) 1 g (2,7860 mmol, 2 eşd.), 0,9039 g (1,3930 mmol, 1 eşd.) *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (**9**), 0,4813 g (3,4825 mmol, 2,5 eşd.) susuz K₂CO₃, çözücü olarak 150 mL kuru aseton ilave edildi. Karışım azot atmosferinde 48 saat refluks edildi. Reaksiyon ilerleyişi TLC' de çözücü sistemi olarak diklor metan/metanol (100:7) kullanılarak kontrol edildi. Daha sonra karışımın üzerine 75 mL saf su ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile 10-15 dakika karıştırıldıktan sonra sulu faz CH₂Cl₂ ile (4x50mL) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kuruduktan sonra çözücü destilasyonla uzaklaştırıldı. Ürün; kolon kromatografisi ile silikajel 60(70-230 mesh) üzerinden etil asetat/hekzan (2,5/1) ile ayrıldı. %45 verimle 0,7553 g 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benziloksi-26,28-

dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) elde edildi. Beyaz toz halinde olan maddenin E.N.: 295-297 °C'dir.



5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil) benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) bileşğinin sentezi

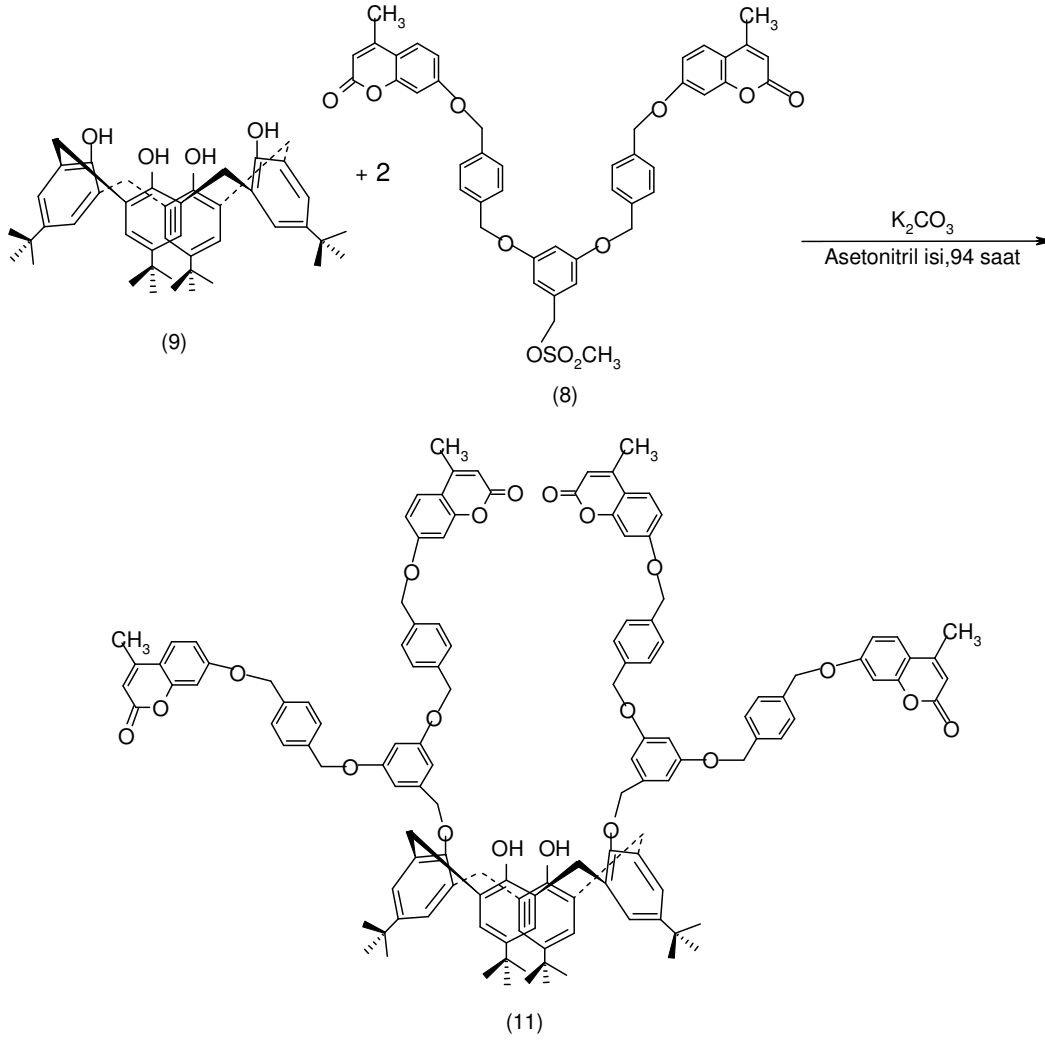
3.2.5 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**11**)' in sentezi

c: 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

250 mL' lik dibi yuvarlak iki boyunlu balona 3.2.2.3' de sentezlenen (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (**8**) 0,2386 g (0,3082 mmol, 2 eşd.), 0,1 g (0,1541 mmol, 1 eşd.) *p*-tert-bütütkaliks[4]aren (**9**), 0,0532 (0,3852 mmol, 2,5 eşd.) susuz K₂CO₃, 0,0256 g (0,1541 mmol, 1 eşd.) KI konulup, çözücü olarak 100 mL asetonitril ilave edildi. Karışım azot atmosferinde 48 saat refluks edildi. Reaksiyon ilerleyişi TLC' de çözücü sistemi olarak diklor metan/metanol (100:7) kullanılarak kontrol edildi. Daha sonra karışımın üzerine 75 mL saf su ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile 10-15 dakika karıştırıldıktan sonra sulu faz CH₂Cl₂ ile (4x50mL) ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutulduktan sonra çözücü destilasyonla uzaklaştırıldı. Ürün; kolon kromatografisi ile silikajel 60 (70-230 mesh) üzerinden diklormetan/metanol (100/1) ile ayrıldı. % 47

verimle 0,147g (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ *p*-*tert*-bütilkaliks[4]aren (**11**) elde edilmiştir. Beyaz toz halinde olan maddenin E.N.: 142 °C'dir.



5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**11**)' in sentezi

3.2.6 Kromofor grup olarak kullanılan 4-metil-7-hidroksikumarinin (3), dendritik yapıların [(5), (7), (8)] kaliksaren (9) ve dendritik kaliksarenlerin [(10), (11)] absorpsiyon ve emisyon özelliklerinin incelenmesi

4-Metil-7-hidroksikumarinin etil alkolde, diğer dendritik yapılar [(5), (7), (8)] ve dendritik kaliksarenlerin [(10), (11)] diklor metanda hazırlanan stok çözeltilerinin

absorpsiyon spektrumlarının alınmasında 4×10^{-6} M'lık çözeltileri hazırlandı. Dalga boyu değişimine karşı absorpsiyon grafikleri çizilerek λ_{\max} (Maksimum absorpsiyon dalga boyu) tespit edildi.

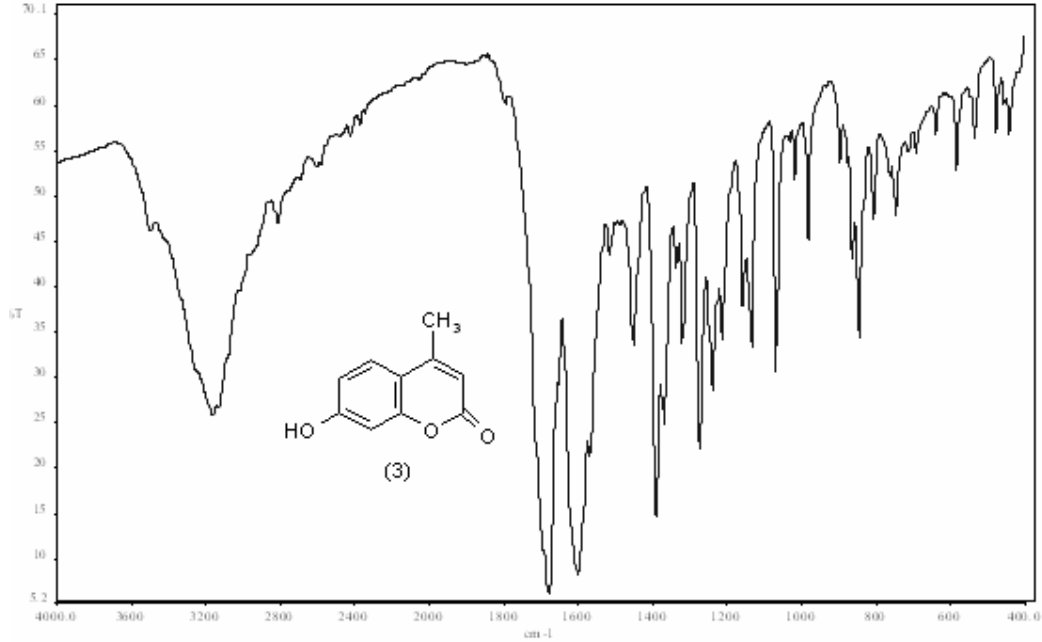
Emisyon spektrumlarının alınmasında 4-metil-7-hidroksikumarinin (**3**) etil alkolde, dendritik yapıların [(**5**), (**7**), (**8**)] ve dendritik kaliksarenlerin [(**10**), (**11**)] diklormetanda 2×10^{-7} M'lık çözeltileri hazırlandı. $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm seçilerek tüm yapıların emisyon dalga boyları tespit edildi (Aydınlı 2003, 2005).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Dendrimerler ve hiperdallı moleküller farklı yapısal özellikleri ve tekrarlamalı metotla elde edilmesi nedeniyle çok fazla dikkat çekmektedir. Dendrimerler ve hiperdallı moleküllerin nanoteknoloji alanında, biyokimyasal ve medikal uygulamalarda yeni fonksiyonel materyaller olarak kullanılmasına ilişkin çok fazla çalışma yapılmaktadır. Aynı zamanda kaliksarenlerin, çok sayıda reaktif uç grupları konformasyonel olarak engellenmiş seçimli fonksiyonolizasyonda kullanılmaktadır. Makrosiklik yapı iskeleti bu gibi modüler sentezler için substrat olarak görev yapmaktadır. Bu çalışmada, konverjent (yüzeyden çekirdeğe doğru) sentez metodu kullanılarak yüzeyinde 4- metil-7-hidroksikumarin ve odak noktasında 5,11,17,23-tetra-tert-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren içeren sıfırıncı (G-0), birinci (G-1) jenerasyon sayısında poli(aril eter) dendritik kaliks[4]arenler sentezlendi.

4.1 4-Metil-7-hidroksikumarin (3) Sentezi İle İlgili Bulgular

Çalışmaya önce başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-metil-7-hidroksikumarin **3** sentezlenerek başlandı (Furniss vd. 1989). Literatüre uygun olarak %66 verimle sentezlenen bileşiğin (3) E.N: 185 °C olarak bulunmuştur.



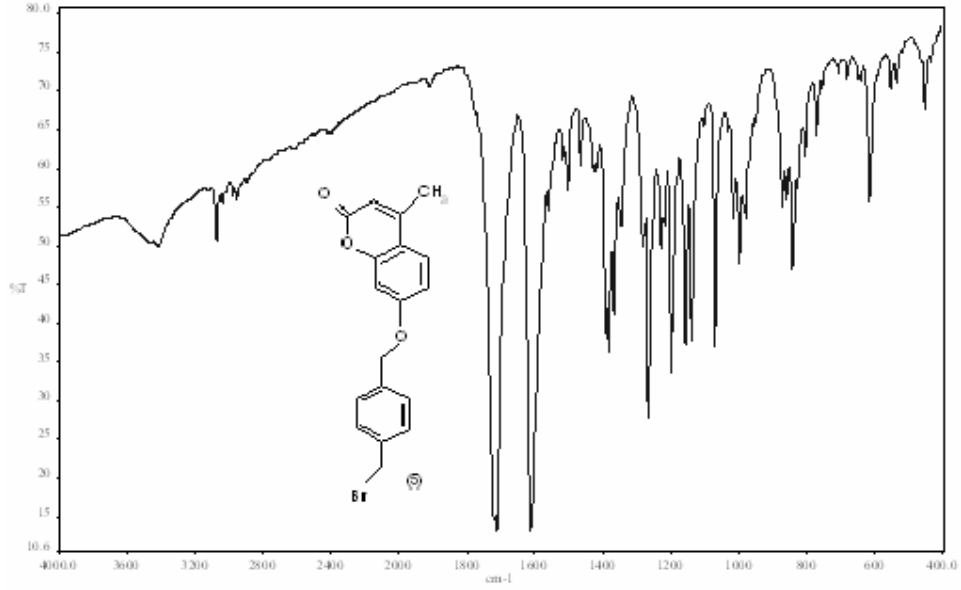
Şekil 4.1 4-Metil-7-hidroksikumarinin **3** IR spektrumu

Bileşiğin (3) IR spektrumu Şekil 4.1’ de verilmiş olup spektrumda görülen absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3164 cm^{-1} O-H gerilme, 3016 cm^{-1} C-H gerilme (aromatik), 1682 cm^{-1} C=O gerilme, 1601 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1390 cm^{-1} -CH₃ grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1273 cm^{-1} C-O-C ester asimetrik gerilme, 1159 cm^{-1} C-O-C ester simetrik gerilme bileşikten beklenen bantlarla uyum içerisindedir. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile aynıdır (Furniss vd. 1989).

4.2 G-0, G-1 dendritik yapıların sentezi ile ilgili bulgular

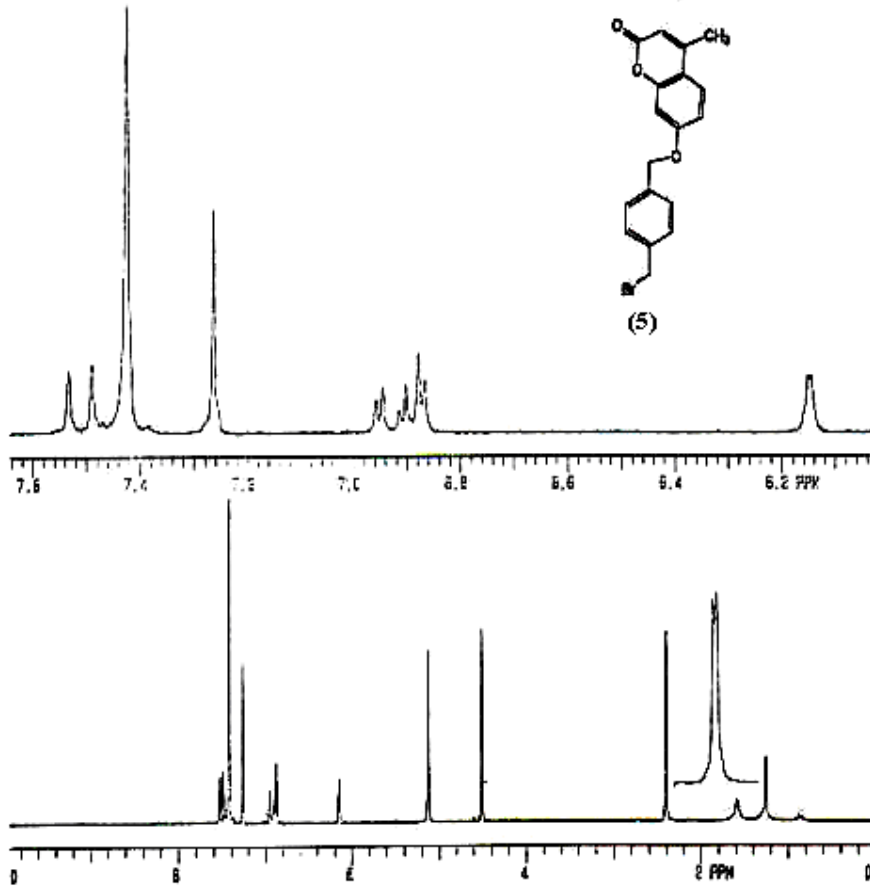
4.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün (5) sentezi ile ilgili bulgular

Konverjent metot kullanılarak Williamson eter sentezi yöntemi ile G-0 dendron (5) sentezlendi. Bileşik (5) %41 verimle elde edilerek erime noktası 116-117 °C olarak bulundu (Aydınlı 2003, 2005).



Şekil 4.2 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün (**5**) IR spektrumu

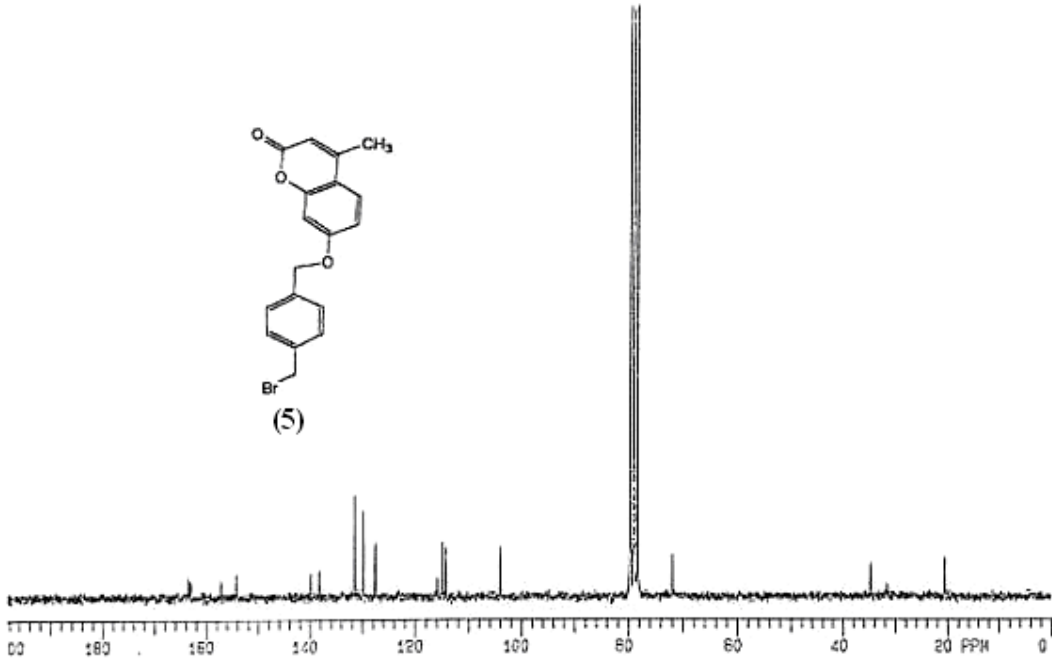
Bileşiğin (**5**) IR spektrumu Şekil 4.2’ de verilmiş olup spektrumda görülen absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu} = 3072 \text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme (aromatik), 1720 cm^{-1} C=O gerilme, 1617 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1390 cm^{-1} -CH₃ grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1279 cm^{-1} C-O-C ester asimetrik gerilme, 1156 cm^{-1} C-O-C ester simetrik gerilme, 1263 cm^{-1} Ar-O-C asimetrik gerilme, 1070 cm^{-1} Ar-O-C simetrik gerilme, 841 cm^{-1} di ve tri sübstitüe benzen bileşikden beklenen bantlarla uyum içerisindedir.



Şekil 4.3 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün (5) ^1H NMR spektrumu

Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) bileşiğine ait spektral bulgular:

Bileşik (5)'in ^1H NMR spektrumu Şekil 4.3'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler: ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 2,4 (s; 3H, CH_3), 4,51 (s; 2H, ArCH_2Br), 5,13 (s; 2H, OCH_2Ar), 6,15 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$ kumarin), 6,88 (s, 1H; ArH kumarin), 6,93 (d, $J=8,0$ Hz, 1H, ArH kumarin), 7,43 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{ArHCH}_2$), 7,51 (d, $J=8,0$ Hz, 1H, ArH kumarin) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



Şekil 4.4 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün (5) ^{13}C -NMR spektrumu

Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.4’de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=20,53, 34,77, 72,02, 104,04, 114,23, 114,83, 115,92, 127,55, 129,79, 131,39, 138,19, 139,96, 154,26, 157,27, 163,03, 163,54 bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 55,96; %H= 4,11) hesaplanan (%C= 55,179; %H= 4,22) değerlerle uyum içerisindedir.

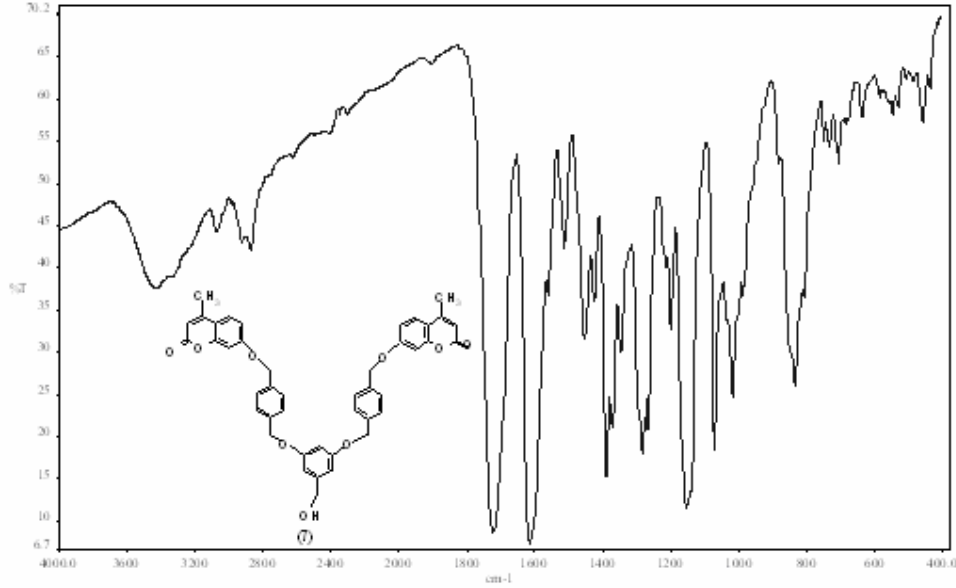
4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) bileşiğinin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile aynıdır (Aydınlı 2003, 2005).

4.2.2 (c)₂ –(G-1)-OH (7)’ nin sentezi ile ilgili bulgular

c : 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

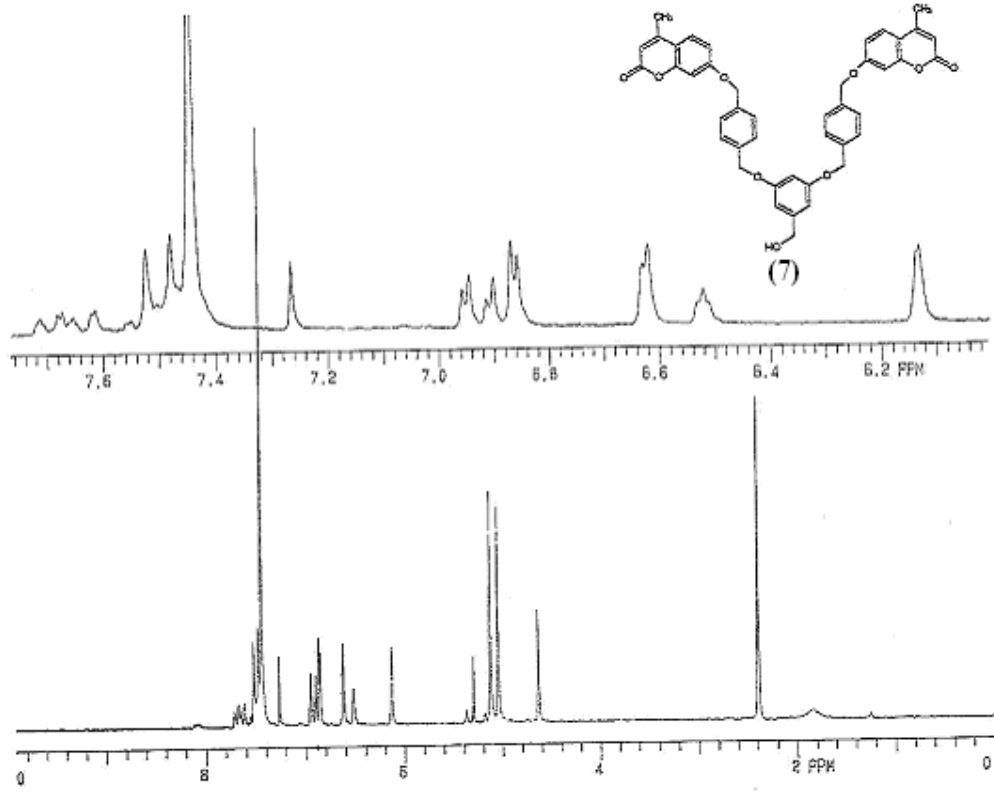
G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

G-0 dendron (5) sentezlendikten sonra konverjent yöntemle G-0 dendron (5) ve 3,5-dihidroksibenzil alkol (6) monomeri reaksiyona sokularak %68 verimle G-1 dendron (7) sentezlenmiştir. Bileşiğin erime noktası 142 °C'dir (Aydınlı 2003, 2005).



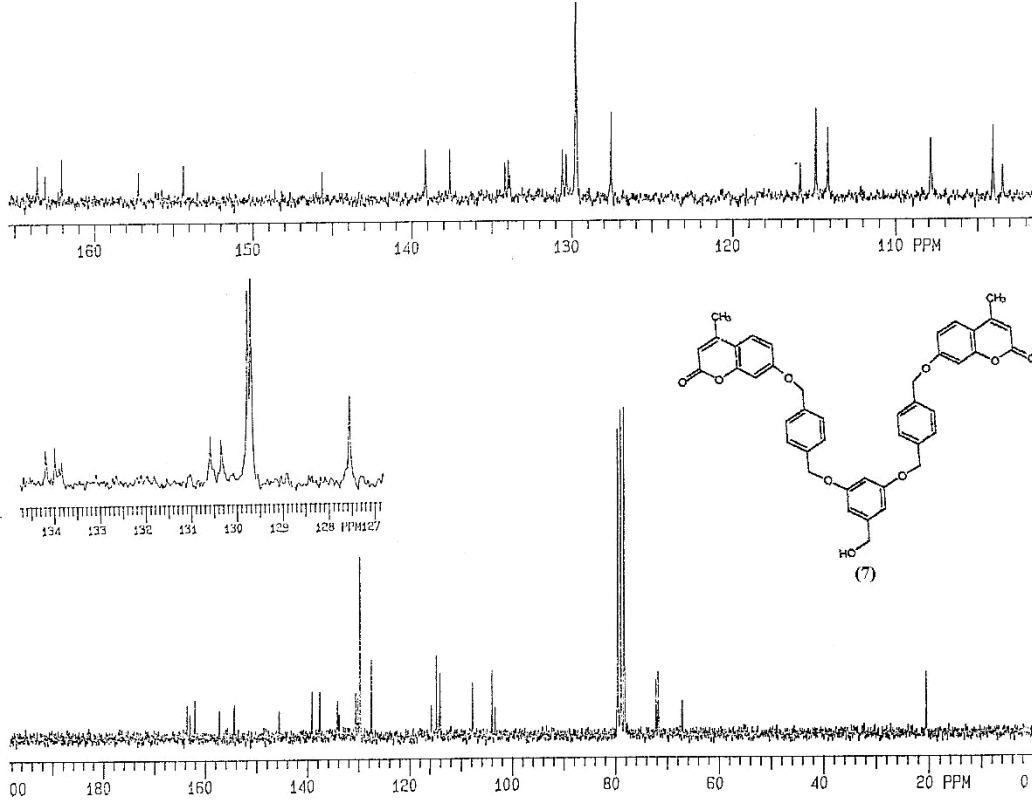
Şekil 4.5 (c)₂-(G-1)-OH (7)' nin IR spektrumu

Bileşik (7)'nin IR spektrumu Şekil 4.5' de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu} = 3424 \text{ cm}^{-1}$ O-H gerilme, $3072, 3029 \text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme (aromatik), $2910, 2867 \text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme (alifatik), 1721 cm^{-1} C=O gerilme, 1616 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1389 cm^{-1} -CH₃ grubun ait C-H simetrik eğilme, 1282 cm^{-1} C-O-C ester asimetrik gerilme, 1153 cm^{-1} C-O-C ester simetrik gerilme, 1264 cm^{-1} Ar-O-C asimetrik gerilme, 1070 cm^{-1} Ar-O-C simetrik gerilme, 835 cm^{-1} di ve tri süstitüe benzen bileşikte beklenen bantlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.6 (c)₂ –(G-1)-OH (7)' nin ¹H NMR spektrumu

Sentezlenen (c)₂ –(G-1)-OH (7) bileşiğine ait spektral bulgular: Bileşik (7)'in ¹H NMR spektrumu Şekil 4.6'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler: ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 2,39 (s; 6H, CH₃), 4,64 (s; 2H, CH₂OH), 5,05 (s; 4H, ArCH₂O), 5,13 (s, 4H, OCH₂Ar), 5,3 (s, 1H, OH), 6,13 (s, 2H, CH=C kumarin), 6,52 (s, 1H, ArH), 6,62 (s, 2H, ArH), 6,86 (s, 2H, ArH kumarin), 6,93 (d, J=10 Hz, 2H, ArH kumarin), 7,44 (s, 8H, CH₂ArHCH₂), 7,50 (d, J= 8,0 Hz, 2H, ArH kumarin) bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



Şekil 4.7 (c)₂ –(G-1)-OH (7)’nin ¹³C-NMR spektrumu

Sentezlenen (c)₂ –(G-1)-OH (7) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.7’de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm)=20,56, 67,18, 71,72, 72,21, 103,42, 104,03, 107,87, 114,13, 114,88, 115,85, 127,55, 129,70, 129,77, 137,63, 139,15, 145,65, 154,37, 157,23, 162,07, 163,13, 163,62 bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü (C₄₃H₃₆O₉) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 63,36; %H= 5,04) hesaplanan (%C= 69,12; %H= 5,22) değerlerle uyum içerisindedir.

(c)₂ –(G-1)-OH (7) bileşiğinin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile aynıdır (Aydınlı 2003, 2005).

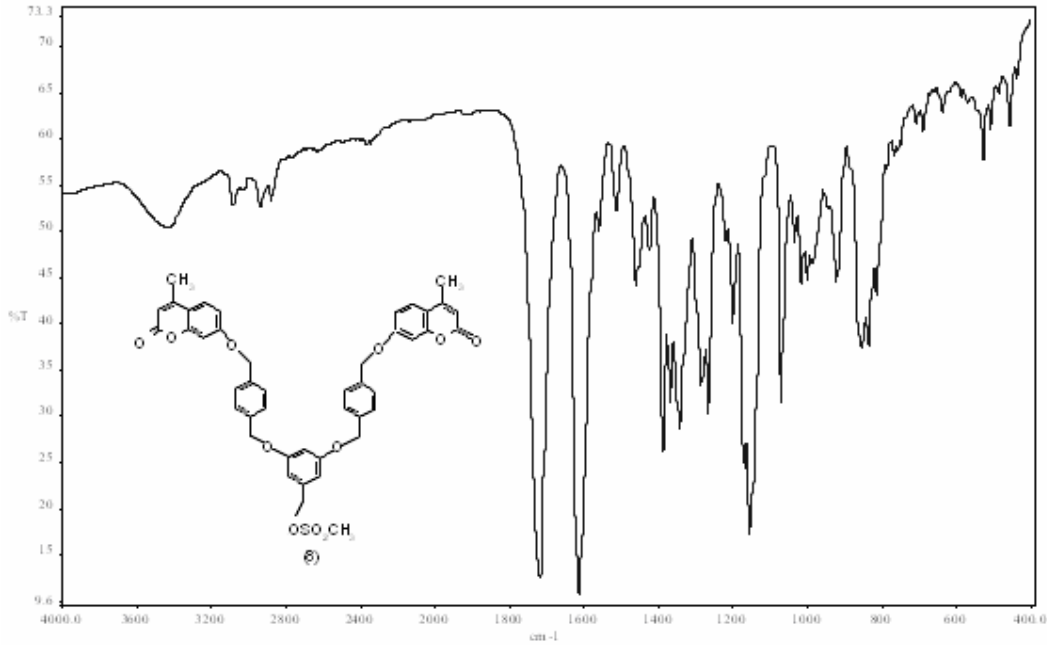
4.2.3 (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8)' un sentezi ile ilgili bulgular

c: 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

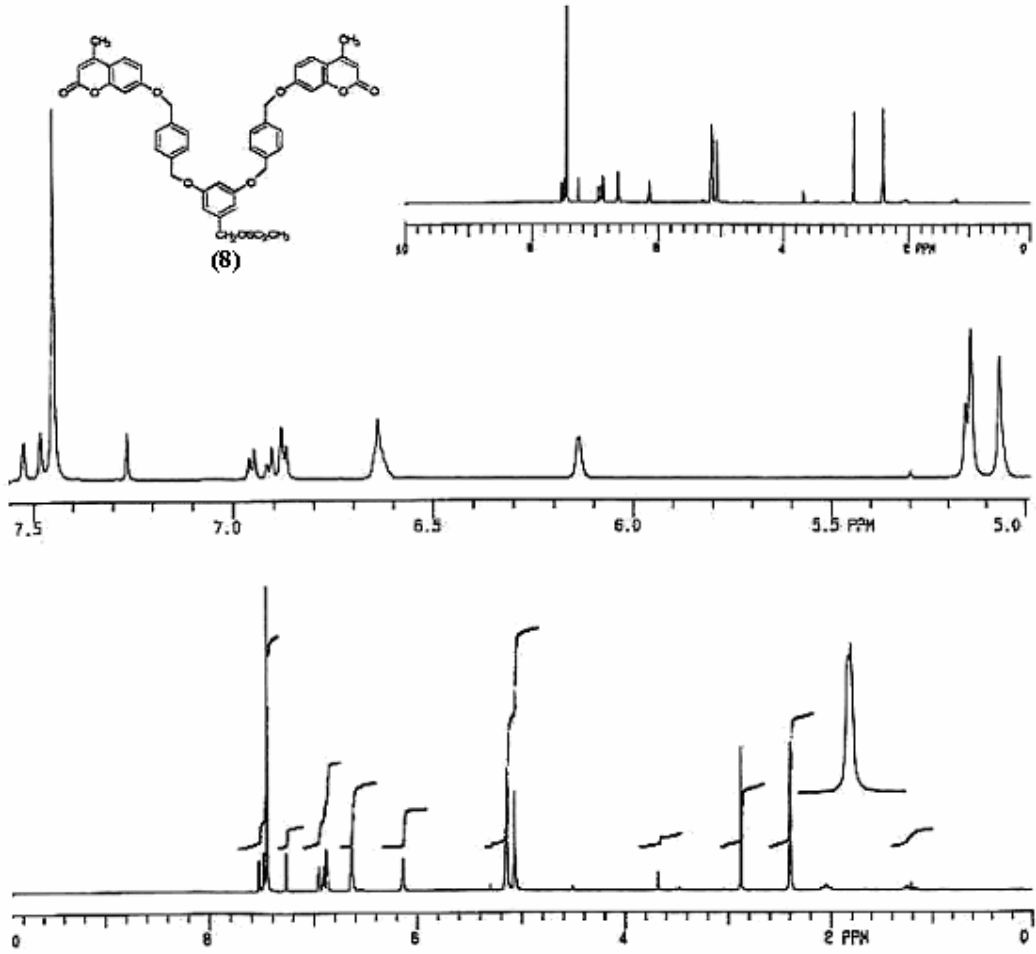
Dendritik yapının odak noktasında bulunan benzil alkol fonksiyonlu grubunu aktive etmek için mesilat aktivasyon metodu kullanıldı. Bozdemir vd. (2007)'nin çalışmasında belirttiği gibi mesilat aktivasyonu ile hem reaksiyon süresi kısaltılmış hem de uzun zaman alan ve çok çözücü kullanılmasını gerektiren kolon kromatografisi tekniğine gerek kalmaksızın kristalizasyon işlemi ile saflaştırma gerçekleştirildi.

Bileşik (7) ve metansülfonil klorürün trietil amin varlığında kuru diklor metan içinde etkileştirilerek (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8) bileşiği %78 verimle sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 152-153 °C' dir (Aydınlı 2003, 2005).



Şekil 4.8 (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8)' un IR spektrumu

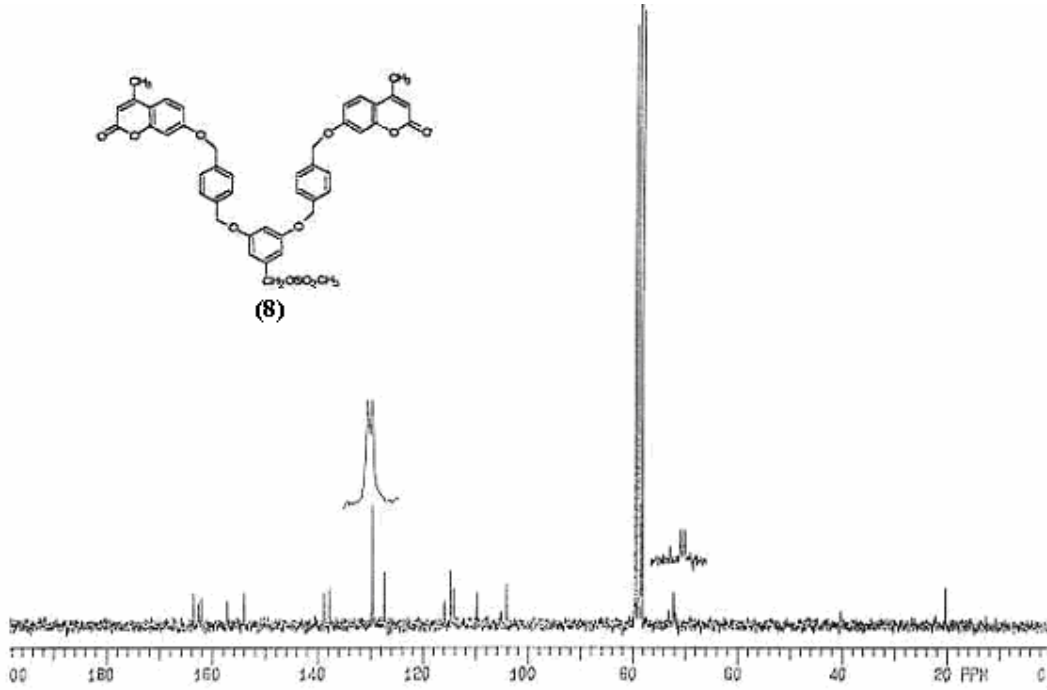
Bileşik (8)' in IR spektrumu Şekil 4.8' de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3088 cm^{-1} C-H gerilme (aromatik), 1721 cm^{-1} C=O gerilme, 1615 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1369 cm^{-1} SO₂ gerilme asimetrik, 1185 cm^{-1} SO₂ gerilme simetrik, 1285 cm^{-1} C-O-C ester asimetrik gerilme, 1154 cm^{-1} C-O-C ester simetrik gerilme, 1266 cm^{-1} Ar-O-C asimetrik gerilme, 1071 cm^{-1} Ar-O-C simetrik gerilme, 845 cm^{-1} di ve tri süstitüe benzen bileşikten beklenen bantlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.9 (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8)' in ¹H NMR spektrumu

Sentezlenen (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8) bileşiğine ait spektral bulgular: Bileşik (8)'in ¹H NMR spektrumu Şekil 4.9'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

^1H NMR (200 MHz, DMSO) δ (ppm)= 2,39 (s; 6H, CH_3 kumarin), 2,88 (s; 3H, SO_2CH_3), 5,06 (s; 4H, ArCH_2O), 5,14 (s, 4H, OCH_2Ar), 5,15 (s, 2H, $\text{ArCH}_2\text{OSO}_2$), 6,13 (s, 2H, $\text{CH}=\text{C}$ kumarin), 6,64 (s, 1H, ArH), 6,65 (s, 2H, ArH), 6,88 (s, 2H, ArH kumarin), 6,91 (d, $J= 4,0$ Hz, 2H, ArH kumarin), 7,45 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{ArHCH}_2$), 7,50 (d, $J= 10$ Hz, 2H, ArH) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



Şekil 4.10 $(c)_2$ -(G-1)- OSO_2CH_3 (**8**)' in ^{13}C -NMR spektrumu

Sentezlenen $(c)_2$ -(G-1)- SO_2CH_3 (**8**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.10'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

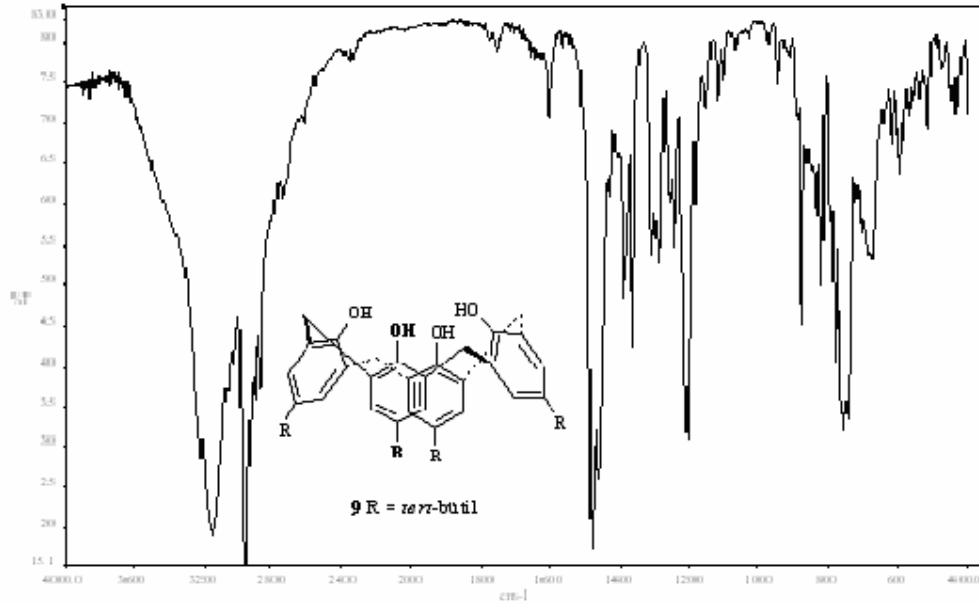
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm)=20,35, 40,3, 71,97, 72,25, 73,08, 104,19, 105,31, 109,88, 114,21, 114,81, 115,95, 127,48, 129,66, 129,71, 137,89, 138,86, 141,0, 154,08, 157,34, 162,27, 162,85, 163,67 bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü ($\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_{11}\text{S}$) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 63,01; %H= 5,77) hesaplanan (%C= 63,2; %H= 4,95) değerlerle uyum içerisindedir.

(c)₂ –(G-1)-SO₂CH₃ (**8**) bileşiminin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiminin yapısını doğrulamaktadır. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile aynıdır (Aydınlı 2003, 2005).

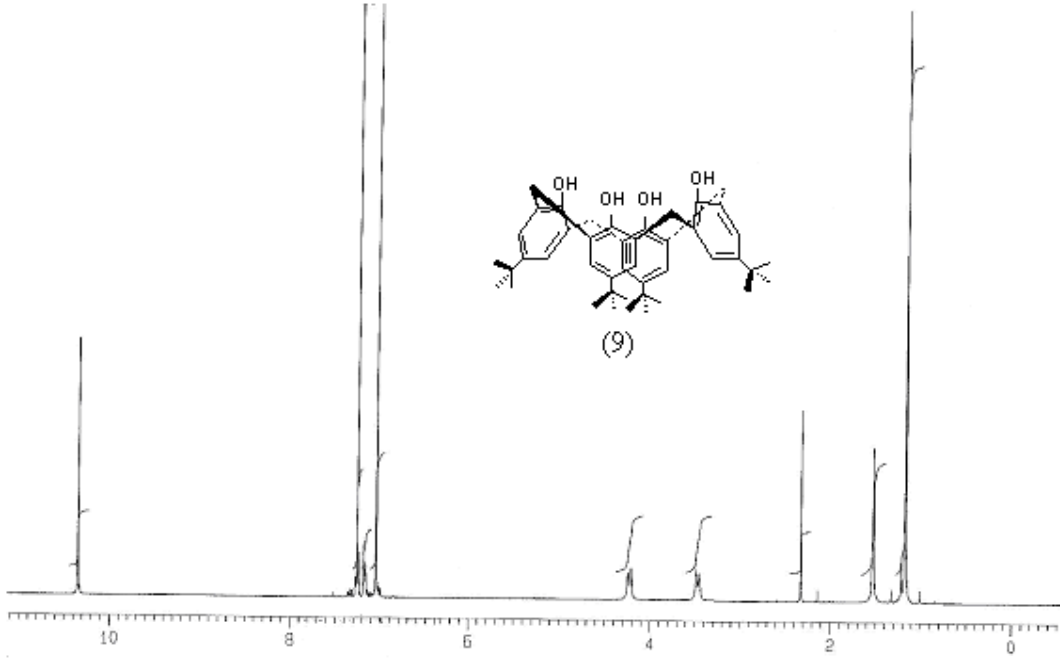
4.2.4 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**9**)’ne ait bulgular

Kromofor grup olarak 4-metil-7-hidroksikumarin taşıyan poli(aril eter) esaslı G-0 ve G-1 jenerasyonlarda dendritik yapılara çekirdek olarak kaliks[4]aren bağlandı. Bu amaç doğrultusunda literatürdeki metotlardan faydalanarak başlangıç maddesi olan 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**9**) sentezlendi. Bileşimin erime noktası 344 °C olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer literatürle uyum içerisindedir. Literatürde aynı maddenin erime noktası 344-346 °C olarak verilmiştir (Gutsche ve Iqbal 1990).



Şekil 4.11 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**9**) ‘un IR spektrumu

Bileşik (9)' un IR spektrumu Şekil 4.11' de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3154 cm^{-1} O-H gerilme, 3059, 3025 cm^{-1} C-H gerilme (aromatik), 1721 cm^{-1} C=O gerilme, 1616 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1393 cm^{-1} -CH₃ grubuna ait C-H simetrik eğilme bileşikten beklenen bantlar ile uyum içerisinde dir



Şekil 4.12 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (9) 'un ¹H-NMR spektrumu

Bileşik (9)'in ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)=1,23 (s, 36H, Bu^t), 3,52 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4,28 (d, 4H, ArCH₂Ar), 7,07-7,28 (m, 8H, ArH), 10,37 (s, 4H, OH) bileşikten beklenen piklerle uyum içerisinde dir.

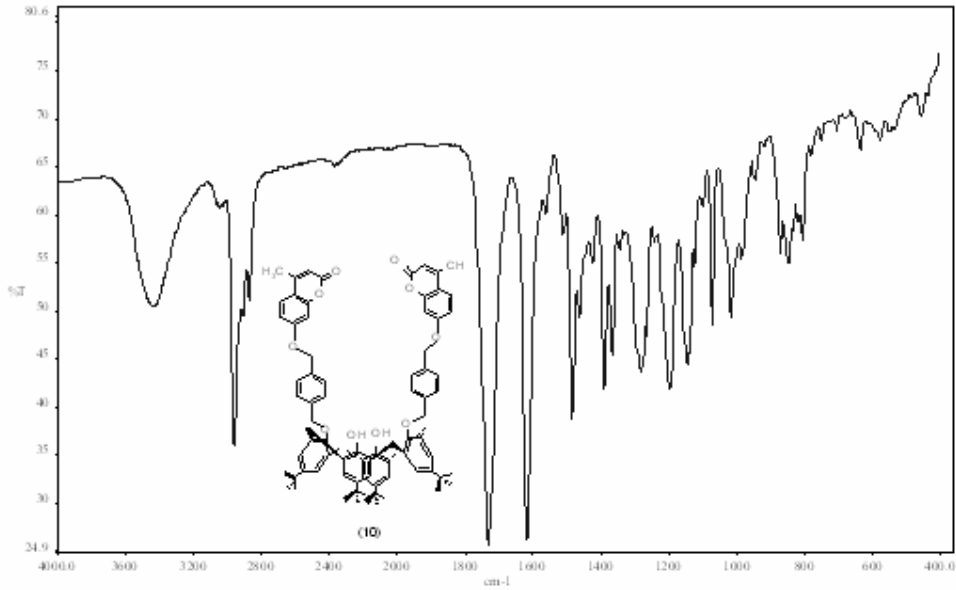
5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (9) bileşiğinin IR, ¹H-NMR spektrumları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu

değerler ilgili literatür değerleri ile aynıdır. (Erol 2005, Sayın 2008, Kanbak 2007, Memon 2001)

4.2.5 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)

benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**)' un sentezi ile ilgili bulgular

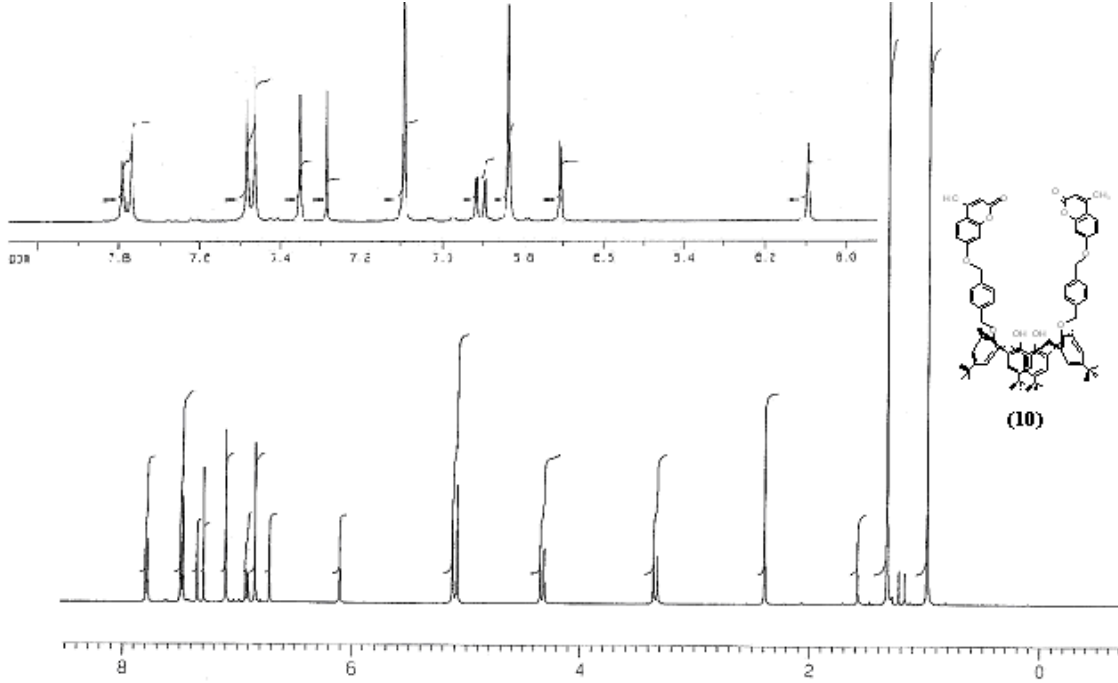
Bileşik (**5**) ve *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (**9**) ve K_2CO_3 ' in varlığında kuru aseton içinde etkileştirilerek bileşik **10** %45 verimle sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 295-297 °C'dir.



Şekil 4.13 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)

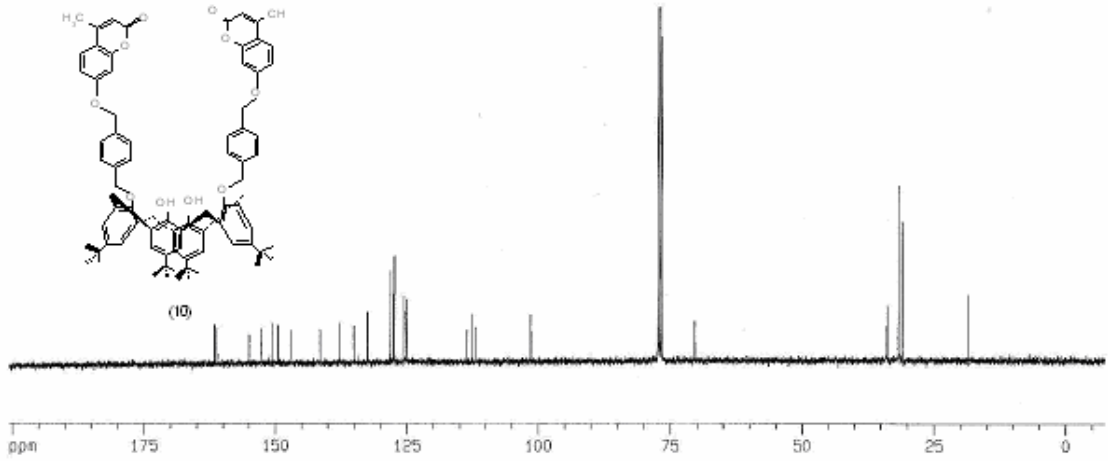
benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) bileşiğinin IR spektrumu

Bileşik **10**' un IR spektrumu Şekil 4.13' de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu} = 3431 \text{ cm}^{-1}$ O-H gerilme, 3048 cm^{-1} C-H gerilme (aromatik), 1732 cm^{-1} C=O gerilme, 1615 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1390 cm^{-1} -CH₃ grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1278 cm^{-1} C-O-C ester asimetrik gerilme, 1144 cm^{-1} C-O-C ester simetrik gerilme, 846 cm^{-1} di ve tri süstitüe benzen bileşikten beklenen bantlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.14 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-4-(4-metilkuarin-7-il-oksimetil) benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) bileşiğinin ¹H-NMRspektrumu

Bileşik (**10**)'un ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.14'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 0,97 (s, 18H, Bu^t), 1,32 (s, 18H, Bu^t), 2,39 (s, 6H, CH₃), 3,34 (d, 4H, *J*= 13,12, ArCH₂Ar), 4,33 (d, 4H, *J*= 13,02, ArCH₂Ar), 5,07 (s, 4H, ArCH₂O), 5,11 (s, 4H, OCH₂Ar), 6,09 (d, 2H, *J*=1,18, CH=C kumarin), 6,71 (d, 2H, *J*= 2,47 Hz ArH kumarin), 6,83 (s, 4H, ArH kaliksaren), 6,89-6,91 (m, 2H, ArH, kumarin), 7,09 (s, 4H, ArH, kaliksaren), 7,35 (s, 2H, OH), 7,47 (d, 8H, *J*= 8,6 Hz CH₂ArHCH₂), 7,78 (d, 4H, *J*=8Hz, CH₂ArHCH₂) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



Şekil 4.15 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Sentezlenen 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.15’de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 18,46, 31,00, 31,66, 31,73, 33,84, 33,96, 70,44, 101,50, 111,94, 112,75, 113,67, 125,03, 125,58, 125,66, 127,41, 127,60, 128,18, 132,52, 135,06, 137,75, 141,47, 147,19, 149,61, 150,72, 152,73, 155,02, 161,14, 161,61 bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü ($\text{C}_{79}\text{H}_{84}\text{O}_{10}$) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 79,09; %H= 6,68) hesaplanan (%C= 78,74; %H= 7,02) değerlerle uyum içerisindedir.

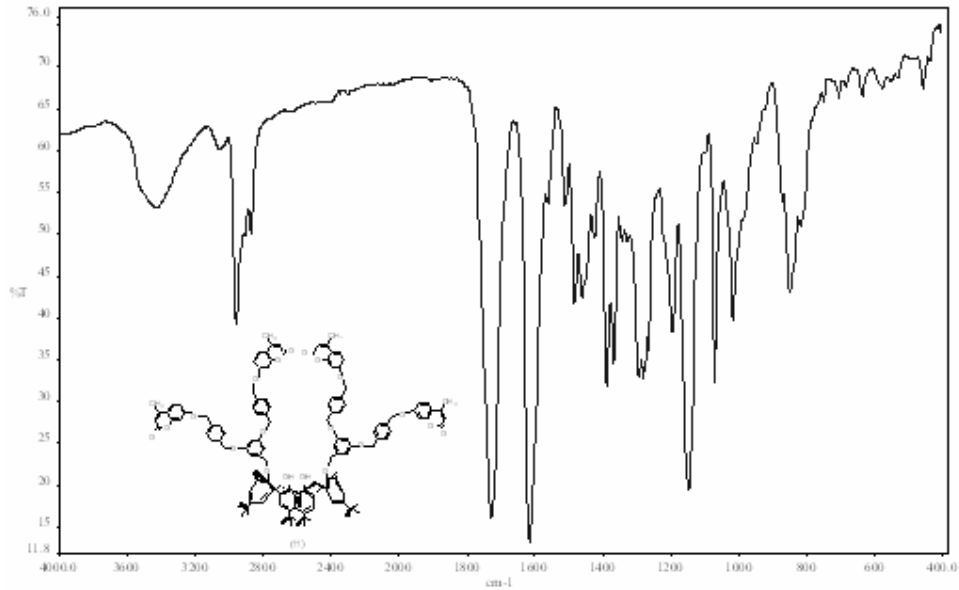
5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**10**) bileşiğinin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

4.2.6 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (11)' in sentezi ile ilgili bulgular

c : 4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil,

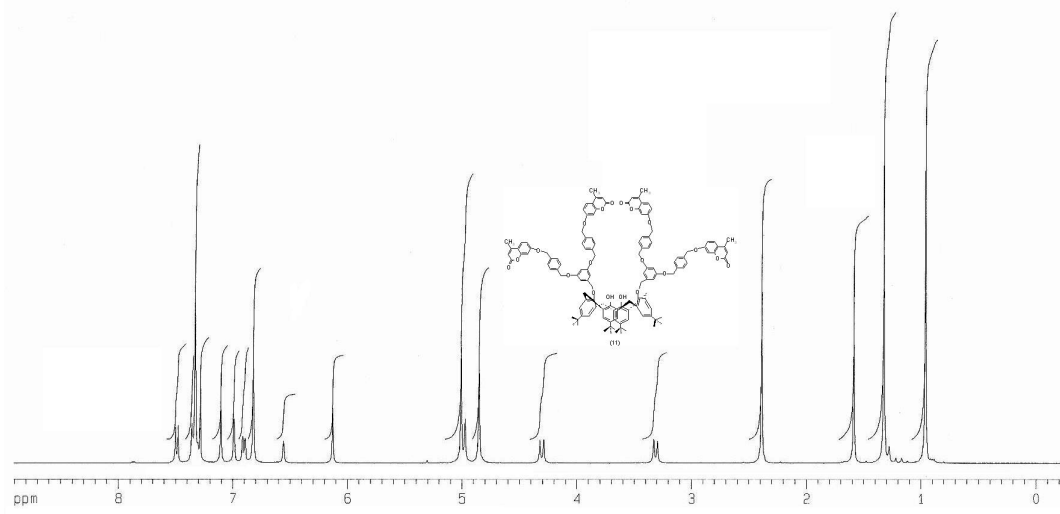
G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

Bileşik (8) ve *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (9)' in ve K₂CO₃' in varlığında kuru aseton içinde etkileştirilerek bileşik (11) %47 verimle sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 142 °C' dir.



Şekil 4.16 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (11) bileşiğinin IR spektrumu

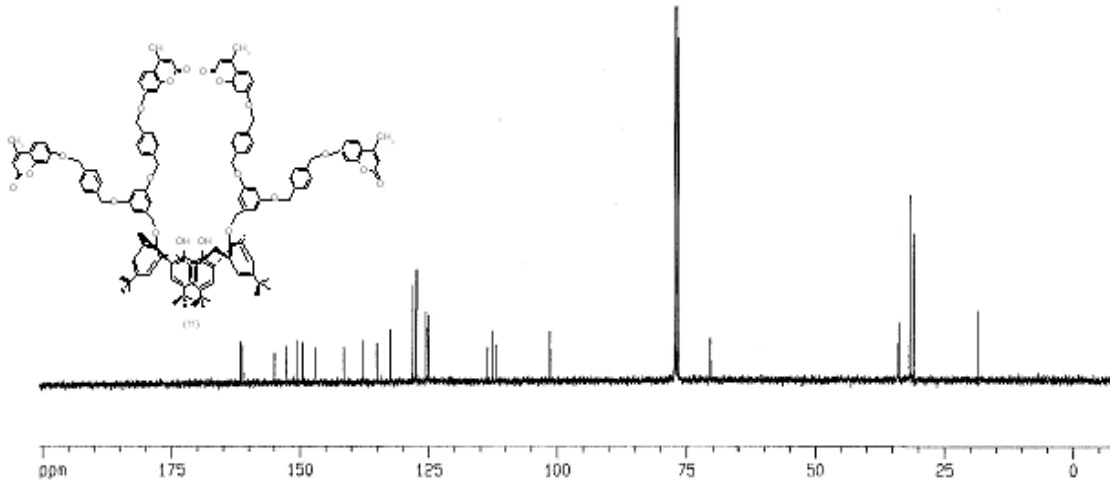
Bileşik (11)' in IR spektrumu Şekil 4.16' da verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr): $\bar{\nu} = 3427 \text{ cm}^{-1}$ O-H gerilme, 3053 cm^{-1} C-H gerilme (aromatik), 1728 cm^{-1} C=O gerilme, 1614 cm^{-1} C=C gerilme (aromatik), 1388 cm^{-1} -CH₃ grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1278 cm^{-1} C-O-C ester asimetrik gerilme, 1145 cm^{-1} C-O-C ester simetrik gerilme, 849 cm^{-1} di ve tri süstitüe benzen bileşikten beklenen bantlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.17 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil) benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**11**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Bileşik (**11**)'un ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.17'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 0,97 (s, 18H, Bu^t), 1,33 (s, 18H, Bu^t), 2,39 (s, 12H, CH₃), 3,32 (d, 4H, J=13 Hz ArCH₂Ar), 4,31 (d, 4H, J= 13 Hz ArCH₂Ar), 4,85 (s, 8H, ArCH₂O), 4,97 (s, 4H, ArCH₂O), 5,01 (s, 8H, OCH₂Ar), 6,13 (s, 4H, CH=C kumarin), 6,56 (s, 2H, OH), 6,83 (s, 8H, ArH kalikaren), 6,89 (d, 2H, J= 1,89 Hz, ArH, kumarin), 6,92 (d, 2H, J= 1,89 Hz, ArH kumarin), 6,99 (s, 4H, ArH kumarin), 7,11 (s, 4H, OArHCH₂), 7,33(s,16 H, CH₂ArHCH₂), 7,36 (s, 2H, OArHCH₂), 7,49 (d, 4H, J=8,8Hz, ArH, kumarin) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



Şekil 4.18 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**11**) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

Sentezlenen 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**11**) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.18'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 18,68, 31,00, 31,31, 31,59, 31,75, 33,89, 33,98, 69,30, 70,16, 101,87, 102,15, 105,28, 112,05, 112,81, 113,77, 125,09, 125,61, 127,57, 127,59, 127,83, 132,50, 135,18, 137,37, 139,58, 141,75, 147,29, 149,49, 150,67, 152,56, 155,16, 160,06, 161,23, 161,63 bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

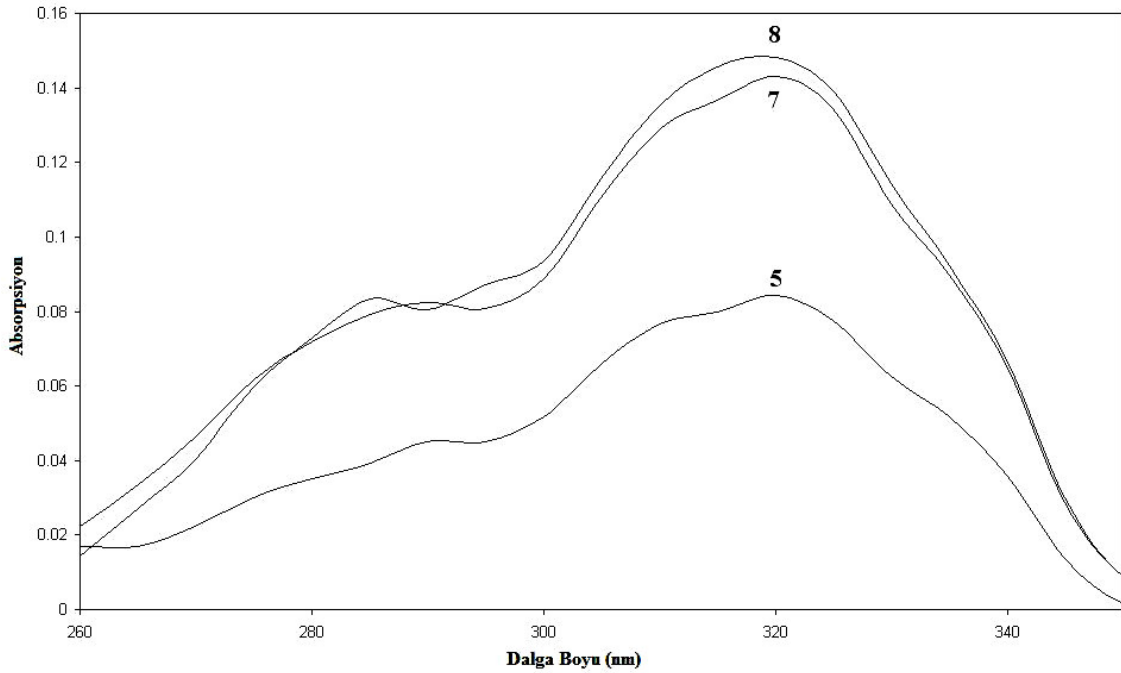
Molekül formülü (C₁₂₉H₁₂₄O₂₀) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 75,23; %H= 5,80) hesaplanan (%C= 76,05; %H= 6,13) değerlerle uyum içerisindedir.

5,11,17,23-Tetra-tert-bütül- 25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi- 26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (**11**) bileşiğinin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

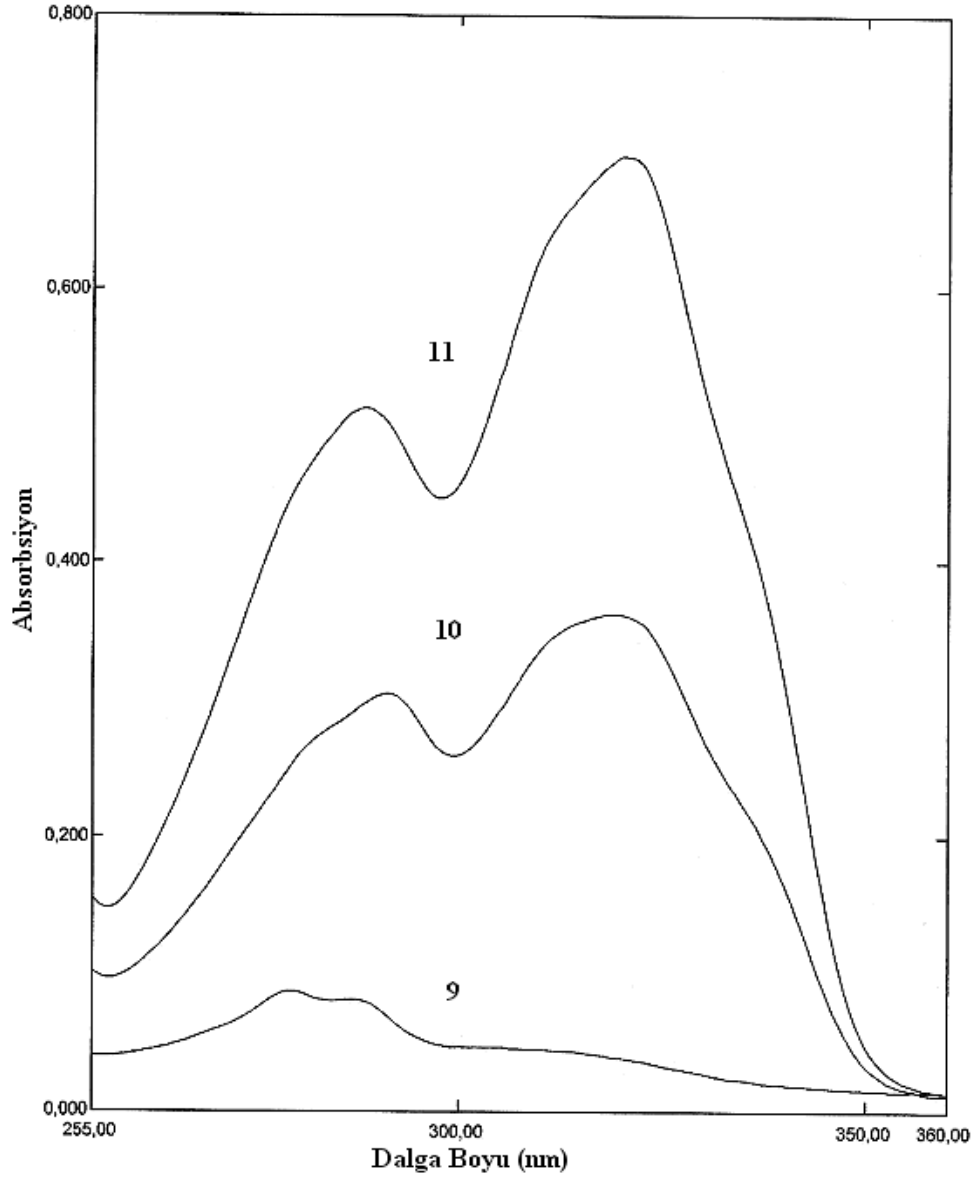
4.3 Sentezlenen yapıların absorpsiyon ve emisyon değerlerinin belirlenmesi ile ilgili bulgular

Dendrimer serilerinin [(5), (7), (8)] absorpsiyon spektrumlarının alınmasında çözücü olarak diklor metan, kromofor grup olarak kullanılan 4-metil-7-hidroksikumarinin absorpsiyon spektrumu alınırken diklor metanda çözünmediğinden çözücü olarak etil alkol kullanılmıştır. Absorpsiyon spektrumlarının ölçülmesinde her bir yapının 4×10^{-6} M'lık çözeltisi kullanılmıştır (Aydınlı 2003-2005).

Çekirdek olarak kullanılan kaliks[4]aren taşımayan dendritik yapıların [(5), (7), (8)] absorpsiyon spektrumu Şekil 4.19' de dendritik kaliks[4] arenlerin [(10), (11)] absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19 Dendritik yapıların [(5), (7), (8)] absorpsiyon spektrumu
(çözücü: CH_2Cl_2 , 4×10^{-6} M)

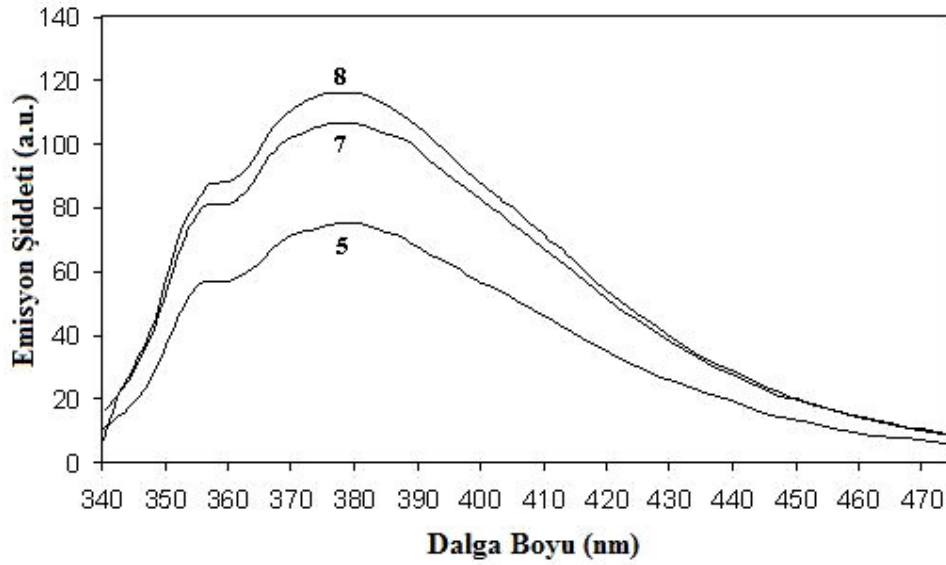


Şekil 4.20 [(9), (10), (11)] yapılarının absorpsiyon spektrumları
(çözücü: CH₂Cl₂, 4x10⁻⁶M)

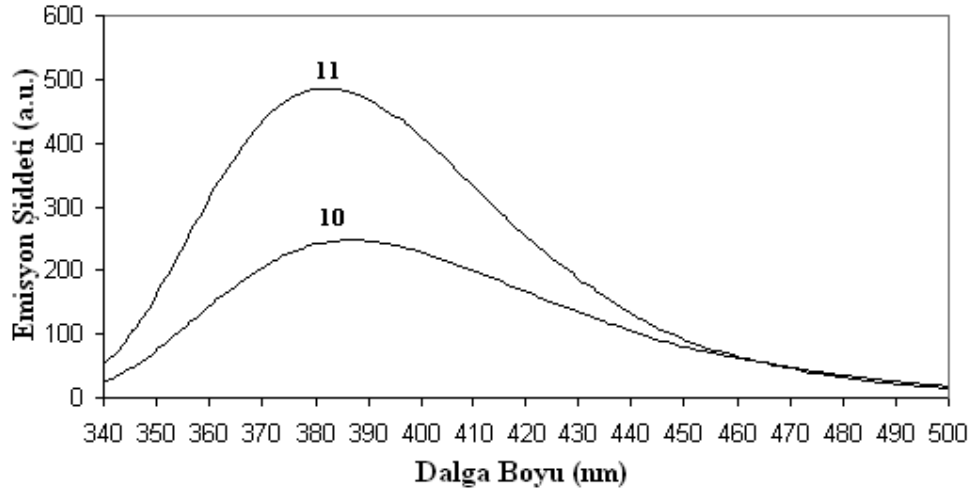
[(5), (7), (8)] Nolu bileşiklerin yüzeyinde donör kromofor grup olarak 4-metil-7-hidroksikumarin bulunması nedeniyle absorpsiyon spektrumlarında (Şekil 4.19) 295-350 nm arasında bir absorpsiyon bandı maksimumu [(10), (11)] nolu bileşiklerde ise; yüzeylerinde donör kromofor grup olarak 4-metil-7-hidroksikumarin ve çekirdek olarak da kaliks[4]aren içermesi nedeniyle 260-350 nm arasında iki ayrı absorpsiyon bandı

görüldü (Şekil 4.20). Bu absorpsiyon bandlarından $\lambda_{\max}= 288$ nm kaliks[4]arene , $\lambda_{\max}= 320$ nm donör kromofor grup olarak kullanılan 4-metil-7-hidroksikumarine ilişkin absorpsiyon bandı maksimumlarıdır.

Çekirdek olarak kullanılan kaliks[4]aren taşımayan dendritik yapıların [(5), (7), (8)] diklor metandaki 2×10^{-7} M çözeltilerinin floresans emisyon spektrumları Şekil 4.21’de (Aydınlı 2003-2005) dendritik kaliks[4]arenlerin [(10), (11)] ise aynı çözücü ve derişimdeki çözeltilerinin emisyon spektrumları Şekil 4.22’ de verilmiştir.



Şekil 4.21 Dendritik yapıların [(5), (7), (8)] emisyon spektrumları



Şekil 4.22 Dendritik kaliks[4]arenlerin [(10), (11)] emisyon spektrumları

Dendrimer serileri [(5), (7), (8)] $\lambda_{ex}= 320$ nm'de (donor kromofor grubun absorpsiyon maksimumu) uyarıldığı zaman en şiddetli emisyon değeri yaklaşık 380 nm'de gözlenirken dendritik kaliks[4]arenlerde ise [(10), (11)] sıra ile yaklaşık 387, 382 nm'de gözlenmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 4-metil-7-hidroksikumarin donör uç kromofor grup taşıyan poli(aril eter) esaslı G-0 ve G-1 jenerasyonlarda dendritik yapılar ve bu yapıların odak noktasına kaliks[4]aren bağlanarak dendritik kaliksarenler sentezlenmiştir.

Dendrimerin yüzeyine bağlanan 4-metil-7-hidroksikumarin kromofor grubu %66 verimle, odak noktasın bağlanan 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**9**) %62 verimle sentezlendi ve yapıların doğruluğu erime noktası ve spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı.

Ara bağlantı elamanı (spacer) 1,4-bis(bromometil)benzen(**4**) ile 4-metil-7-hidroksikumarin(**3**) reaksiyona sokularak sıfırıncı jenerasyonda (G-0) dendritik yapı 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (**5**) %41 verimle sentezlendi. yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen yapı 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (**5**) (G-0) dendritik yapı ile 3,5-dihidroksibenzil alkol monomeri reaksiyona sokularak birinci jenerasyonda dendritik yapı (c)₂-(G-1)-OH (**7**) %68 verimle sentezlendi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen (c)₂-(G-1)-OH (**7**) bileşiğindeki alkol fonksiyonu mesil klorür ile reaksiyona sokularak kolay ayrılan bir grup olan sülfonatına dönüştürülerek %78 verimle (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (**8**) elde edildi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik yöntemler kullanılarak kanıtlandı.

p-tert-bütilfenol ve formaldehit NaOH varlığında reaksiyona sokularak 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (**9**) %62 verimle elde edildi. Yapının doğruluğu spektroskopik yöntemler kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromür (5), çekirdek olarak kullanılan 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arene (9) bağlanarak 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (10) bileşiği %45 verimle sentezlendi. Yapının doğruluğu spektroskopik teknikler kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen (c)₂-(G-1)-OSO₂CH₃ (8) , çekirdek olarak kullanılan 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arene (9) bağlanarak 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(c)₂-(G-1)-benziloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (11) bileşiği %47 verimle sentezlenmiştir. Yapının doğruluğu spektroskopik teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır.

Sentezlenen dendritik yapıların absorpsiyon ve emisyon özelliklerine jenerasyon sayısının etkisi incelenmiştir. Jenerasyon sayısı arttıkça dendritik yapının yüzeyindeki kromofor grup sayısı bir önceki basamağın iki katına çıktığı için yapıların molar absorptivite aktörleri ve emisyon şiddetlerinin de yaklaşık olarak iki kat artığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adronov, A., Gilat, S.L., Frechet, J.M.J., Ohta, K., Neuwahl, F.V.R. and Fleming, G.R., 2000-a, "Light harvesting and energy transfer in laser-dye labeled poly(arylether)dendrimers", J. Am. Chem. Soc., Vol.122, pp. 1175-1185.
- Adronov, A., Malenfant, P.R.L. and Frechet, J.M.J., 2000-b, "Synthesis and steady-state photophysical properties of dye-labeled dendrimers having novel oligothiophene cores: A comparative study", Chem. Mater. Vol.12, pp. 1463-1472.
- Aydınlı, M., 2003, "Kromofor uç grup taşıyan poli(aril eter) dendritik hiperdallı yapıların sentezi ve floresans özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, 112 s., Antalya.
- Aydınlı, M., Tutaş, M., Atasoy, B., Bozdemir, A.Ö., 2005, "Synthesis and characterization of poly(aryl ether) dendritic structures functionalized with coumarin derivatives", Reactive & Functional Polymers, Vol. 65, pp. 317-327.
- Bar-Haim, A., Klafter, J. and Kopelman, R., 1997, "Dendrimers as controlled artificial energy antennae", J. Am. Chem. Soc., Vol. 119, pp. 6197-6198.
- Belser, P., Zelewsky, A.V., Frank, M., Seel, C., Vögtle, F., Cola, L.D., Barigelletti, F. and Balzani, V., 1993, "Supramolecular Ru and/or Os complexes of tris(bipyridine) bridging ligands. Synthesis, absorption spectra, luminescence properties, electrochemical behavior, intercomponent energy and electron transfer", J. Am. Chem. Soc., Vol. 115, pp. 4076-4086.
- Bosman, A.W., Janssen, H.M. and Meijer, E.W., 1999, "About dendrimers: Structure, physical properties and applications", Chem. Rev. Vol. 99, pp. 1665-1688.

- Bozdemir, Ö.A., Dilek M., Tutaş M., 2007, "Convergent synthesis of fluorinated dendrons using the mesylate activation route", *J. Am. Chem.*, Vol. 31, pp. 389-396.
- Böhmer, V., 1995, "Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 34, pp. 713-745.
- Buhleier, E. W., Wehner, W. and Vögtle, F., "'Cascade' and 'non-skip-chain-like' synthesis of molecular cavity topologies" 1978, pp. 155-158.
- Casnati, A., Ungaro, R., Asfari, Z., Vicens, J.: *Calixarenes* 2001; Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, J., Vicens, J., "Water-soluble para-sulfonated 1,2,3,4-calix[4]arene-biscrowns in the cone conformation" Eds.; Kluwer Academic: Dordrecht, Netherlands, 2001.
- Cheriaa, N., Abidi, R., Vicens J., 2004, "Tetrahedron letters hyperbranched molecules based on calixarenes", *Tetrahedron Lett.*, Vol. 45, pp. 7795-7799.
- Chow, H.F., Chan, I. Y-K., Mak, C.C. and NG., M-K. 1996, "Synthesis and properties of new class of polyether dendritic fragments: Useful building blocks for functional dendrimers", *Tetrahedron*, Vol. 52(12), pp. 4277-4290.
- Chow, H.F., Fok, L.F. and Mak, C.C. 1994, "Synthesis and characterization of optically active, homochiral dendrimers", *Tetrahedron Lett.*, Vol. 35, pp. 3547-3550.
- Denkewalter, R. G., Kolc J. and Lukasavage, W. J., Pat, U.S. 4-289, 872, 1981.
- Denkewalter, R. G., Kolc J. and Lukasavage, W. J., Pat, U.S. 4-360, 646, 1982.
- Denkewalter, R. G., Kolc J. and Lukasavage, W. J., Pat, U.S. 4-410, 688, 1983.

- Devadoss, C., Bharathi P. and Moore J. S., 1996, "Energy transfer in dendritic macromolecules: Molecular size effects and the role of an energy gradient", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, pp. 9635-9644.
- Dhawan, B., Chen, S.-I, Gutsche, C. D., 1987, "Calixarenes, Studies of the formation of calixarenes via condensation of p-alkylphenols and formaldehyde", *Makromol. Chem.*, Vol. 188, pp. 921-950.
- Erol, Dilek, 2005, "Farklı Fonksiyonel gruplar ihtiva eden kaliksarenlerin sentezi ve faz transfer reaksiyonlarının incelenmesi" Master Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 47s., Afyonkarahisar.
- Fetisova, Z.G., Freiberg, A.M. and Timpmann, K.E., 1988, "Long-range molecular order as an efficient strategy for light harvesting in photosynthesis", *Nature*, Vol. 334, pp. 633-634.
- Fischer, M. And Vögtle, F. 1999, "Dendrimers: From design to application-a progress report", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 38, pp. 884-905.
- Fréchet, J. M. J., 1994, "Functional polymers and dendrimers: Reactivity, molecular architecture, and interfacial energy", *Science*, Vol. 263, pp. 1710-1715.
- Fréchet, J. M. J., and Grayson S. M. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3819-3867.
- Fréchet, J. M. J., USA 2002, "Cyclodextrin-covered organic nanotubes derived from self-assembly of dendrons and their supramolecular transformation", *Proc. Natl Acad. Sci.*, Vol. 99, pp. 4782-4787.
- Freeman, A.W., Christoffels, L.A.J. and Fréchet, J.M.J. 2000, "A simple method for controlling dendritic architecture and diversity: A parallel monomer combination approach", *J. Org. Chem.*, 65: 7612-7617.

- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W. and Tatchell, A.R., 1989, "Vogel's textbook of practical organic chemistry" Arthur I. Vogel, England.
- Gilat, S.L., Adronov, A. and Frechet, J.M.J., 1999, "Light harvesting and energy transfer in novel convergently constructed dendrimers", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 38(10), pp. 1422-1427.
- Gökmen, M.T., 2006, "Synthesis of segment-block dendrimers via chemical ligation. Master thesis", Boğaziçi Üniversitesi, 110 s., İstanbul.
- Grayson, S.M.; Frechet, J.M.J., 2001, "Novel calixarene-based hyperbranched molecules with N-multidentate chelating sites" *Chem. Rev.*, Vol. 101, pp. 3819-3867.
- Groenen, L.C., Brunink, J.A.J., Iwema-Bakkler, W.I., Harkema, S., Wijmenga, S.S., Reinhoudt, D.N., 1992, "Second generation of a calix[4]-dendrimer with a 'tren' as core", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 1899.
- Gutsche, C. D., 1997, "Calixarenes Revisited", *Monographs in supramolecular chemistry*, series editor; J. Fraser Stoddart, FRS. University of California at Los Angeles, USA.
- Gutsche, C. D., and Mukhukrishnan, R., 1978, "Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produce by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with p-substitued phenols", *J. Org. Chem.*, Vol. 43 (25), pp. 4905.
- Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, "Calixarenes. 13. The conformational properties of calix[4]arenes, calix[6]arenes, calix[8]arenes, and oxacalixarenes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 107, pp. 6052-6059.
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., 1983, "Calixarenes, 10. oxacalixarenes", *J. Org. Chem.*, Vol. 48, pp. 1536-1539.

- Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H., Muthukrishnan, R., 1981, "Calixarenes. 4. The synthesis, characterization and properties of the calixarenes from p-tert-Butylphenol". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 103, pp. 3782-3792.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[4]arene", *Org. Syn.*, Vol.68, pp. 234.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M., Alam, I., 1987, "Calixarenes. 20. The interaction of calixarenes and amines". *J. Am. Chem. Vol.* 109, pp. 4314-4320.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M., Stewart, D., 1986, "Calixarenes. 18. Synthesis procedures for p-tert-butylcalix[4]arene", *J. Org. Chem.*, Vol. 51, pp. 742.
- Gutsche, C., D., Alam, I., 1990, "Calixarenes. 24. Complexation by water-soluble calixarenes". *J. Org. Chem.*, Vol. 55, pp. 4487-4489.
- Gutsche, C.D. and Lin, L.-G., 1986, "Calixarenes. 12. The synthesis of functionalized calixarenes", *Tetrahedron*, Vol. 42 (16), pp. 1633-40.
- Gutsche, C.D., 1989, "Monograph in supramolecular chemistry: Calixarenes", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Hawker, C. J. and Fréchet, J. M. J. 1990, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112(21), pp. 7638-7647.
- Hawker, C. J. and Fréchet, J. M. J., "Dendrimer-Metalloporphyrins: Synthesis and catalysis", *J. Am. Chem. Soc.* 1992, Vol. 114, pp. 8405-8413.
- Hawker, C. J. and Fréchet, J. M. J., 1990, "Control of surface functionality in the synthesis of dendritic macromolecules using the convergent growth approach", *Macromolecules*, Vol. 23, pp. 4726-4729.

- Kanbak, M, Ç, 2007, "Kükürt grubu taşıyan kaliksaren türevlerinin sentezi ve iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi" Master Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 48s., Afyonkarahisar.
- Kellerman, M., Bauer, W., Hisch, A., Scade, B., Ludwiq, Bottcher, C., 2004, *Angew, Chem. Int. Ed.*, Vol. 43, pp. 2959.
- Kim, Y.H. 1992, "Highly branched polymers. *Adv. Mater.*", Vol. 4: pp. 764-766.
- Kobayashi, H., Brechbiel MW., 2003, "Dendrimer-based macromolecular MRI contrast agents: characteristics and application", *Mol Imaging*, Vol. 2, pp. 1-10.
- Lhotak, P. and Shinkai, S., 1995, "Tetrahedron synthesis and metal-binding properties of oligo-calixarenes. an approach towards the calix[4]arene-based dendrimers", Vol. 51, pp. 7681.
- Liu, M, Kono, K. And Fréchet, J.M.Y., 1999, "Water-soluble dendrimer-poly(ethylene glycol) starlike conjugates as potential drug carries", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 38, pp. 3492-3503.
- Matthews, O.A.Shipway, A.N. and Stoddart, J.F. 1998, "Dendrimers-braching out from curiosities into new technologies", *Prog. Poly. Sci.*, Vol. 23, pp. 1-56.
- 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., Yılmaz, M., 2001-a, "Synthesis and binding properties of polymeric calix[4]arene nitriles", *React. Funct. Poly.*, Vol.47, pp. 165.
- Memon, S., Uysal, G., Yılmaz, M., 2001-b, "Synthesis and complexation studies of p-tert-butylcalix[4]crown telomers", *J. Macromol.Sci. Pure Appl. Chem. A* Vol. 38 (2), pp. 173.

- Nagasaki, T., Tamagaki, S. and Ogino, K., 1997, "Syntheses and characterization of photochromic dendrimers including a 1,3-alternate calix[4]arene as a core and azobenzene moieties as branches", *Chem. Lett.*, pp. 717.
- Newkome, G. R., Yao, Z. Q., Baker, G. R. and Gupta, K., 1985, "Cascade molecules: A new approach to micelles. A [27]-arborol" *Vol.50, J. Org. Chem.* pp. 2003-2004.
- Pulpoka, B, Ruangpomvisuti, V., Asfari, Z.; Vicens, J., 2002, "In cyclophane chemistry for the 21st Century", Takemura, H., Ed.; *ResearchSignpost: Kerala, India, Chapter3.*
- Reinhoudt, D.N., Dijkstra, P.J., In't Veld, P.J., Bugge, K.E., Harkema, S., Ungaro, R., Ghidini, E.J., *Am. Chem. Soc.* 1987, Vol. 109, pp. 4761.
- Sayın, S, 2008, "Flavin grubu taşıyan kaliks[4]aren türevinin sentezi", Master Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 67s., Afyonkarahisar.
- Steward, G.M. and Fox, M.A., 1996, "Chromofore-labeled dendrons as light harvesting antennae", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, pp. 4354-4360.
- Stryer, L., 1978, "Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler", *Ann. Rev. Biochem.*, Vol. 47, pp. 819-846.
- Şeber, G., 2006, "Efficient synthesis of block-segmented dendrimers", Master thesis, Boğaziçi Üniversitesi, 156 s., İstanbul.
- Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J.R., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J. and Smith, P. 1985, "A new class of polymers: Starburst- dendritic macromolecules", *Polym, J.*, Vol. 17, pp. 117-132.
- Tomalia, D.A. and Esfand, R. 1997, " Dendrons, dendrimers and dendrigrafts", *Chem. and Ind.*, June 2, pp. 416-420.

- Tomalia, D.A., Naylor, A.M. and Goddard III, W.A. 1990, "Starburst dendrimers: Molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 29, pp. 138-175.
- Tomalia, D.A., Reyna L.A., Svenson S., 2007, "Dendrimers as multipurpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging", *Biochem Soc Trans*, Vol. 35, pp. 61-67.
- Trinchi, A. and Muster, T.M., 2007, "A review of surface functionalized amine terminated dendrimers for application in biological and molecular sensing", *Supramolecular Chem.* Vol. 19(7), pp. 431-445
- Wasielewski, M.R., 1992, "Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis", *Chem. Rev.*, Vol. 2, pp. 435-461.
- Webber, S.E., 1990, "Photon-harvesting polymers", *Chem. Rev.*, Vol. 90, pp. 1469-1482.
- Wooley, K.L., Hawker, C.J. and Fréchet, J.M.J. 1993, "Unsymmetrical three-dimensional macromolecules: Preparation and characterization of strongly dipolar dendritic macromolecules", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, pp. 11496-11505.
- Xu, Z. and Moore J. S., 1994, "Design and synthesis of a convergent and directional molecular antenna", *Acta Polym.*, Vol. 45, pp. 83-87.
- Zeng, F.; Zimmerman, S.C., 1997, "Dendrimers in supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly", *Chem. Rev.* Vol. 97, pp. 1681- 1712.
- Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E., Hössinger, K., 1958, "Zur kenntnis des hartungsprozesses von phenol-formaldehyd-harzen", *Monatsch. Chem.*, Vol. 83, pp. 1213-1228.

Zinke, A., Ziegler, E., Berlin, 1944, "Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-formaldehydharzen, X. Mitteilung", Ber. Dtsch. Chem. Ges., Vol. 77(B), pp. 264.

Zinke, A., Zigeuner, G., Hössinger, K., Hoffmann, G., 1948, "Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-formaldehydharzen", Monatsh Chem., Vol. 79, pp. 438.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma KEZER

Doğum yeri : Ereğli

Doğum tarihi : 08.01.1982

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim durumu

Lise : Ereğli Lisesi (1996-1999).

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Lisans Programı (2002-2006).