

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLAR TAŞIYAN  
KALİKS[4]AREN VE POLİMER DESTEKLİ  
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE EKSTRAKSİYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CIHANGİR CEBECİ**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEMMUZ 2007**

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLAR TAŞIYAN  
KALİKS[4]AREN VE POLİMER DESTEKLİ TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
EKSTRAKSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**CİHANGİR CEBECİ**

**DANIŞMAN**  
**YRD. DOÇ. DR. GÜLDEREN UYSAL AKKUŞ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEMMUZ 2007**

## ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ danışmanlığında, Selma ASLAN tarafından hazırlanan “Farklı Fonksiyonel Gruplar Taşıyan Kaliks[4]aren ve Polimer Destekli Türevlerinin Sentezi ve Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca ...../...../2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Unvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Prof. Dr. Mustafa YILMAZ	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ (Danışman)	
Üye	Doç. Dr. İbrahim Erol	

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun  
...../...../ 2007 tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Emine SOYTÜRK  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>2</b>
2.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi .....	2
2.2 Kaliksarenlerin Adlandırılması.....	3
2.3 <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi.....	4
2.4 Kaliksarenlerin Oluşumuna Etkiyen Faktörler.....	5
2.4.1 Çözücü Etkisi.....	5
2.4.2 Baz Etkisi.....	5
2.4.3 Sıcaklık Etkisi.....	6
2.4.4 Katyon Çapının Etkisi.....	6
2.5 Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri.....	7
2.5.1 Erime noktası.....	7
2.5.2 Çözünürlük.....	7
2.6 Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri.....	9
2.7 Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması.....	10
2.8 KALİKS[4]AREN'LERİN KONFORMASYONLARI.....	12
2.8.1 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	15
2.8.1.a Kaliksarenlerin Fenolik – OH (Narrow Rim) Üzerinden Fonksiyonlandırılması.....	16

2.8.1.b Kaliksarenlerin p- pozisyonundan Fonksiyonlandırılması.....	17
<b>2.9. KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI.....</b>	<b>18</b>
2.9.1 Kaliksarenlerin Reseptör (Host) Olarak Kullanılması.....	18
2.9.1.a Çevresel Atıklardan Ağır ve Değerli Metallerin Geri Kazanılması...31	
2.9.1.b Radyoaktif Atıkların Uzaklaştırılması.....	33
2.9.2 Enzim-mimik olarak kaliksarenler.....	34
2.9.3 Sensor (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kaliksarenlerin kullanımı.....	36
2.9.4. Kolon dolgu maddesi olarak kaliksarenlerin kromatografide kullanılması.	39
2.9.5 Faz Transfer Reaksiyonlarında Katalizör olarak kullanılması.....	40
2.9.6 Kaliksarenlerin Sıvı Kristal Sistemleri olarak Kullanımı.....	42
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>43</b>
3.1 Materyal.....	43
3.1.1 Enstrümental Teknikler.....	43
3.2 Metod.....	44
3.2.1 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren.....	44
3.2.2 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25-(4-nitrobenzyloxy)-26,27,28- trihydroxycalix [4]arene.....	45
3.2.3 Bis-(3-phthalimidoethoxy)5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25-(4-nitro benzyloxy) - 26,27,28-trihydroxycalix[4]arene.....	45
3.2.4 3 numaralı bileşiğin indirgenmesi.....	46

3.2.5	4 numaralı bileşimin akriloil klorür ile etkileştirilmesi.....	47
3.2.6	5 numaralı bileşimin kopolimeri.....	48
3.3	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları.....	48
<b>4.</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>49</b>
4.1	Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi.....	49
4.2	Polimer sentezi.....	53
4.3	Faz-Transfer Çalışmaları.....	54
4.3.1	Metal katyonları ekstraksiyonu.....	54
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>58</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>68</b>

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KÜKÜRT VEYA OKSİJEN TAŞIYAN KALIKSCROWN OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARINDA KULLANILMASI

Cihangir CEBECİ

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ

Bu çalışma ftalimit grubu taşıyan kaliks[4]aren, ve bunların uygun polimerlerinin sentezlenmesini ve bu bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını içermektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, <sup>1</sup>H NMR), element analizi ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) ile aydınlatıldı.

Sentez çalışmalarında, literatürde belirtilen metodlardan yararlanarak 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren **1** sentezlendikten sonra, bu bileşik yine literatüre göre asetonitrilin çözücü olduğu ortamda K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beraberinde p-nitrobenzil bromür ile etkileştirilerek bileşik (**2**) sentezlendi. Daha sonra 2 nolu bileşik susuz asetonitrilin çözücü olduğu ortamda K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve KI beraberinde N-(3-bromoetil)-ftalimit ile etkileştirilerek 3 nolu bileşik elde edildi. Daha sonra yapıdaki NO<sub>2</sub> grubu etanollü ortamda SnCl<sub>2</sub> ile etkileştirilerek amino grubuna indirgendi. Elde edilen kaliks[4]arenin amino türevi pridin varlığında kloroformlu ortamda akriloilklorür ile etkileştirilerek monomer **4** elde edildi. Son olarak bu monomer radikal bir başlatıcı varlığında toluenli ortamda stiren ile etkileştirilerek kopolimer elde edildi.

Sentezlenen bütün bu bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini görmek için bazı alkali (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve Cs<sup>+</sup>) ve geçiş metal (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) pikrat çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.

2007, 69 sayfa

**Anahtar kelimeler:** kaliksaren, kopolimer, çözücü ekstraksiyonu, geçiş metal

## ABSTRACT

Ms. Sci Thesis

### Synthesis of Various Calix[4]arene and Their Polymer Supported Derivatives And Investigation of Their Extraction Properties

Cihangir CEBECİ

Afyonkarahisar Kocatepe University

Faculty of Science and Arts

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Gülderen Uysal AKKUŞ

The study comprises synthesis of calix[4]arene which contains phtalimide groups on lower rim and their suitable polymer and their liquid-liquid extraction studies. Structures of these compounds were characterized by spectroscopic techniques (FTIR,  $^1\text{H}$  NMR), elemental analysis and GPC (gel permeability chromatography).

Synthetic work was carried out according to the methods described in the literature. 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-hydroxycalix[4]-arene (**1**) was synthesized. Compound **2** was synthesized by treatment with *p*-nitrobenzylbromide in acetonitrile in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Then compound **3** was obtained by means of treating compound **2** with *N*-(3-bromoethyl)-phtalimide in acetonitrile in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and KI. Then nitro groups in this compound were reduced into amino groups by treatment of this compound with  $\text{SnCl}_2$  in ethanol. The monomer **4** was obtained by treatment amino derivative of calix[4]arene with acryloyl chloride in  $\text{CHCl}_3$  in the presence of pyridine. Finally the copolymer was obtained by treatment of this monomer with styrene in toluene in the presence of radical initiator.

All of the compounds were used in liquid-liquid extraction studies in order to observe their ion transport properties and the metal cations used in these studies were some alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cs}^+$ ) and transition metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ ) cations.

2007, 69 pages

**Keywords:** calixarene, copolymer, solvent extraction, transition metal



## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur. Ayrıca bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma Fonu (031 FED.05) ve TÜBİTAK (105T433) tarafından desteklenmiŐtir.

Tezimin hazırlanmasında ve çalıŐmamın her safhasında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ'a, sonsuz, saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Tez çalıŐmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm BaŐkanı Sayın Doç. Dr. İbrahim Erol'a deneysel çalışmalarda yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Meltem Dilek hocama ve yüksek lisans öğrencisi Selma ASLAN'a teşekkür ederim.

Yoğun çalıŐmalarımda manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Cihangir CEBECİ

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

$\delta$	Kimyasal kayma değeri
g	Gram
M	Molarite
mL	Mililitre
mmol	Milimol
-p-	Para
pH	Asitlik Derecesi
<i>tert-</i>	Tersiyer
$\text{cm}^{-1}$	Dalga sayısı birimi
nm	Nanometre
<i>o -</i>	Orto
brs	Broad singlet
brt	Broad triplet
brm	Broad multiplet

## 2. Kısaltmalar

MeOH	Metil alkol
E.N.	Erime noktası
Bü <sup>t</sup>	Tersiyel bütül
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-VIS	Ultraviole Visible Spektroskopisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
<b>Şekil 2.1</b> Kaliks[n]arenlerin Yapısı	2
<b>Şekil 2.2</b> <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri	3
<b>Şekil 2.3</b> <i>p</i> -alkilkaliks[n]arenlerin numaralandırması	4
<b>Şekil 2.4</b> <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren'in sentezi	4
<b>Şekil 2.5</b> <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]aren'in oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi	6
<b>Şekil 2.6</b> Suda çözünen kaliksarenler	8
<b>Şekil 2.7</b> Ön ürünün (precursor) bileşimleri	11
<b>Şekil 2.8</b> Kaliks[8]arenin kaliks[4]arene dönüşümü: "Moleküler Mitosis"	12
<b>Şekil 2.9</b> Kaliks[4]arenin konformasyonları	13
<b>Şekil 2.10</b> <i>p-t</i> -bütikaliks[4]aren'in konformasyonları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları	14
<b>Şekil 2.11</b> <i>p-t</i> -bütikaliks[4]aren'in konformasyonları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları	15
<b>Şekil 2.12</b> <i>p</i> -alkil kaliks[4]aren' in "lower rim" ve "upper rim" gösterimi	16
<b>Şekil 2.13</b> <i>p-t</i> -bütikaliks[4]aren'in lower rim ve upper rim üzerinden Fonksiyonlandırılması	17
<b>Şekil 2.14</b> <i>p-t</i> -bütikaliks[n]aren' lerden <i>t</i> -bütıl gruplarının giderilmesi	17

<b>Şekil 2.15</b>	p-alkilkaliks[4]aren' in kompleks oluşturma mekanizması	<b>18</b>
<b>Şekil 2.16</b>	Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı	<b>19</b>
<b>Şekil 2.17</b>	Kaliksaren – Fulleren kompleksleri	<b>19</b>
<b>Şekil 2.18</b>	Alkali metal katyonlara karşı seçicilik gösteren kaliks[4]aren - crown bileşikleri	<b>21</b>
<b>Şekil 2.19</b>	Hg <sup>2+</sup> seçici biskaliks[4]aren türevleri	<b>21</b>
<b>Şekil 2.20</b>	Alfieri' nin sentezlediği ilk kalikscrown bileşiği	<b>22</b>
<b>Şekil 2.21</b>	Kaliksarenin bis-crown türevleri ve seçici olarak Cs <sup>+</sup> iyonunu tutması	<b>22</b>
<b>Şekil 2.22</b>	Kaliksarenin üre türevlerinin anyonlarla yaptığı kompleks mekanizması	<b>23</b>
<b>Şekil 2.23</b>	Kaliksaren metakrilat yapısı	<b>24</b>
<b>Şekil 2.24</b>	Polimer yapıdaki kaliksaren bileşiği	<b>24</b>
<b>Şekil 2.25</b>	Silika-bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit kolon dolgu maddesi	<b>25</b>
<b>Şekil 2.26</b>	Poliallilamin bağlı kaliks[4]aren tetrakarboksilik asit polimeri	<b>25</b>
<b>Şekil 2.27</b>	Polimerik yapıdaki <i>p</i> -ter-bütilkaliks[4]aren triketon türevi	<b>26</b>
<b>Şekil 2.28</b>	Kaliks-crown iyonoforları ve oligomerleri	<b>26</b>
<b>Şekil 2.29</b>	Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler	<b>27</b>
<b>Şekil 2.30</b>	Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-A kopolimerleri	<b>27</b>

<b>Şekil 2.31</b>	Kitosan-bağlı <i>p-ter</i> -bütilkaliksaren	<b>28</b>
<b>Şekil 2.32</b>	<i>o</i> -Vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden kaliks[4]aren reçinesi	<b>28</b>
<b>Şekil 2.33</b>	Tekstil üzerine bağlanan kaliks[6]aren türevi	<b>29</b>
<b>Şekil 2.34</b>	Dikromat anyonu ekstraksiyonu için kullanılan polimerik kaliksaren	<b>29</b>
<b>Şekil 2.35</b>	Polimer 6,7,8' in gösterimi	<b>30</b>
<b>Şekil 2.36</b>	Türevlenmiş <i>p-tert</i> -bütilcalix[4]arene	<b>30</b>
<b>Şekil 2.37</b>	Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör	<b>31</b>
<b>Şekil 2.38</b>	Kaliksaren türevlerinin Ag, Pd, Pt ile yapmış olduğu kompleksler	<b>32</b>
<b>Şekil 2.39</b>	Bis-kaliks[4]aren – UO <sub>2</sub> kompleksi	<b>34</b>
<b>Şekil 2.40</b>	Fonksiyonlaştırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi	<b>34</b>
<b>Şekil 2.41</b>	<i>N</i> -benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyonu için katalizörler	<b>35</b>
<b>Şekil 2.42</b>	<i>p-ter</i> -Bütilkaliks[6]aren imidazol türevinin sentezi ve Cu <sup>2+</sup> iyonu ile biyomimetik etkileşimi, (R <sub>1</sub> = Metil, R <sub>2</sub> = Etil)	<b>35</b>
<b>Şekil 2.43</b>	Kaliks[4]aren bazlı Na <sup>+</sup> -seçimli bir floresent monolayeri	<b>36</b>
<b>Şekil 2.44</b>	Tiyosiyanat elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi	<b>37</b>
<b>Şekil 2.45</b>	Organik aminler için kuartz kristal sensör için kullanılan kaliksaren türevleri	<b>37</b>
<b>Şekil 2.46</b>	Sıvı membran olarak kullanılan oligomerik kaliks[4]arenin nitril türevi	<b>38</b>

<b>Şekil 2.47</b>	Katı membran olarak kullanılan kaliks[4]aren-biscrown-6 polisiloksan reçinesi	<b>38</b>
<b>Şekil 2.48</b>	Kalikscrown telomerleri	<b>39</b>
<b>Şekil 2.49</b>	Suda çözünen vitaminlerin ayrılması için kullanılan kolon dolgu maddesi	<b>39</b>
<b>Şekil 2.50</b>	Faz transfer reaksiyonu katalizörü olan kaliksaren türevleri	<b>40</b>
<b>Şekil 2.51</b>	Cs <sup>+</sup> katyonu için yüksek seçimli ligandlar	<b>41</b>
<b>Şekil.2.52</b>	Sıvı membran olarak kullanılan biskaliks[4]aren'in nitril türevleri	<b>41</b>
<b>Şekil.2.53</b>	p- <i>t</i> -bütilkaliks[4]aren' in tripodal azacrown eter türevi ve iyon çifti ile yaptığı kompleksin mekanizması	<b>42</b>
<b>Şekil.2.54</b>	Sıvı kristal fazları olarak kaliksarenler	<b>43</b>
<b>Şekil.4.1</b>	5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -bütilkaliks[4]aren	<b>49</b>
<b>Şekil 4.2</b>	2 nolu bileşiğin IR spektrumu	<b>50</b>
<b>Şekil 4.3</b>	3 nolu bileşiğin IR spektrumu	<b>51</b>
<b>Şekil 4.4</b>	4 nolu bileşiğin IR spektrumu	<b>52</b>
<b>Şekil 4.5</b>	5 nolu bileşiğin IR spektrumu	<b>52</b>
<b>Şekil 4.6</b>	6 nolu bileşiğin IR spektrumu	<b>53</b>
<b>Şekil 4.7</b>	2,3,4 ve 6'ın metal pikrat ekstraksiyonu	<b>56</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1</b>	280 ve 288 nm dalga boyunda bazı kaliksarenlerin absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon_{\text{max}}$ , 1/mol.cm)	<b>9</b>
<b>Çizelge 2.2</b>	Kaliks[4]aren' in Ar-CH <sub>2</sub> -Ar protanlarının <sup>1</sup> H NMR spektrumları	<b>14</b>
<b>Çizelge 4.1</b>	Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri	<b>55</b>



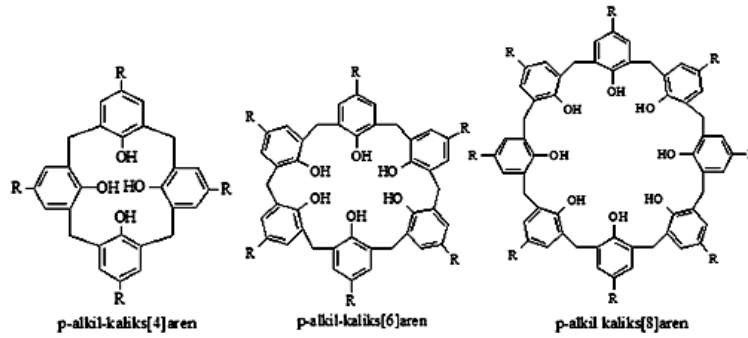
## 1. GİRİŞ

İnsanlar, toplumsal yaşam ilişkiler içerisinde doğal kaynakları kullanarak, teknoloji geliştirerek, ekonomik faaliyetlerde bulunurlar. Bu faaliyetlerin gelişimi ile insanlar kendilerine yapay çevre oluştururlar. Toplumlar, yapay çevre içindeki yaşam koşullarını geliştirirken doğa ile sürekli bir ilişki içindedir. İnsan ve doğa arasındaki bu ilişki, ekolojik sistemin bir parçasıdır. İnsanoğlu'nun yeryüzünde yaşamaya ve kendisine ait yapay çevre oluşturmaya başlamasından bu yana insan ve doğa arasındaki denge, insan aleyhine devamlı olarak bozulmuştur. Özellikle son yıllarda ekolojik denge süratle bozularak çevre kirliliği artmaya başlamıştır. Çoğu bilim adamı çevre kirliliğine neden olan toksik katyon ve anyonların buldukları ortamdan giderilmesine yönelik değişik metotlar geliştirilmiştir. En çok kullanılan metotlar adsorpsiyon ve nanofiltrasyon-komplekleşme metodudur. Bu metotlarda kullanılan adsorban veya ligant olarak siklodekstrinler ve crown eterlerden sonra sentez bakımından kolaylıkla fonksiyonlandırabilen bir fenol formaldehit oligomeri olan supramoleküler kimyada üçüncü bir bileşik kabul edilen “kaliksaren” kullanılmaktadır. Kaliksarenler, kolaylıkla anyon, katyon ve organik moleküllerle konuk-konak kompleksi oluşturduklarından dolayı bilim adamları son yıllarda çok sayıda makaleler yazmışlardır.

## 2. GENEL BİLGİLER

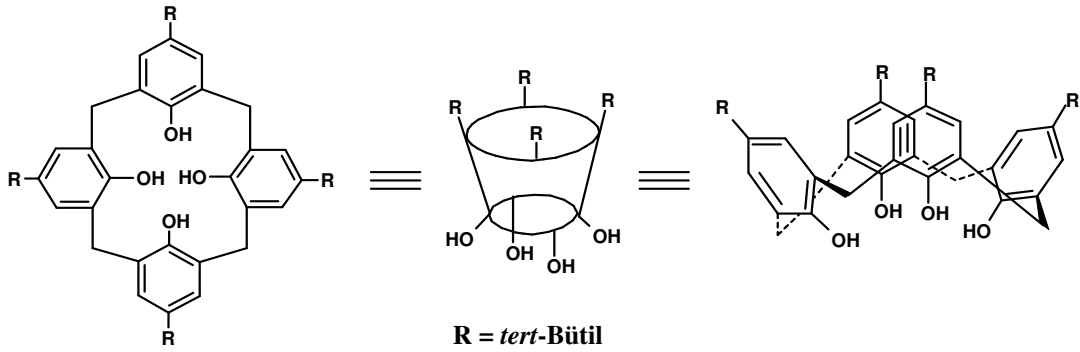
### 2.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi

Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamda kondensasyonu ile oluşturulan halkalı esnek yapıda makrosiklik bileşiklerdir. Fenolik reçinelerin oluşturulması oldukça eskilere dayanmaktadır. 1872 yılında Adolph von Baeyer sulu formaldehit ve fenolü ısıtarak oldukça sert reçinemsî ve kristallenmeyen bir ürün elde etmiş fakat bu ticari ve teknik olarak kullanılmamıştır. 1905 -1909 yılları arasında Leo Hendrick Baekland fenol- formaldehitten ticari öneme sahip “bakalit” olarak bilinen plastiği elde etmeyi başarmıştır. 1909’de piyasaya çıkan bu reçineler, ilk geniş çaptaki sentetik plastik üretiminin temelini oluşturmuş fakat bu reçinelerin yapıları hala aydınlatılmamıştı. Kimya Profesörü Alois Zinke’nin çalışma arkadaşı Erich Zeigler 1944’de *p-ter*-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon ürünü olan bir halkalı tetramerik yapı önermiştir (Zinke 1944). 1970’lerde C. David Gutsche’nin öncülüğünü yaptığı çalışma ise, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilginin yenilenmesine yol açmış ve bu ürünler kaliksarenler (calixarenes) olarak isimlendirilmiştir (Gutsche 1981). Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde ‘calix’ kelimesi Yunanca ‘vazo’ anlamına gelirken ‘arene’ kelimesi ise aromatik halkaların varlığına göstermektedir. Kaliks (calix) ve aren (arene) arasında parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir. Aromatik halkalara bağlı substitüentler, uygun örneklerle açık bir şekilde belirtilmektedir (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2)



Şekil 2.1 Kaliks[n]arenlerin Yapısı

Kaliksarenler halkalı yapıda buldukları için metal katyonlarını taşıma özelliğine sahiptirler (Gutsche1989a). Ayrıca boşluklu yapılarında nötral organik (toluen, kloroform, metanol, v.b.) bileşikleri tutabilmekte, metal (alkali, toprak alkali ve geçiş) katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Bu özellikleriyle kaliksarenler birçok araştırmacının dikkatini üzerinde toplamış ve son otuz yılda yüzlerce makale yayınlanmıştır (Gutsche 1990a, Gutsche 1989b).

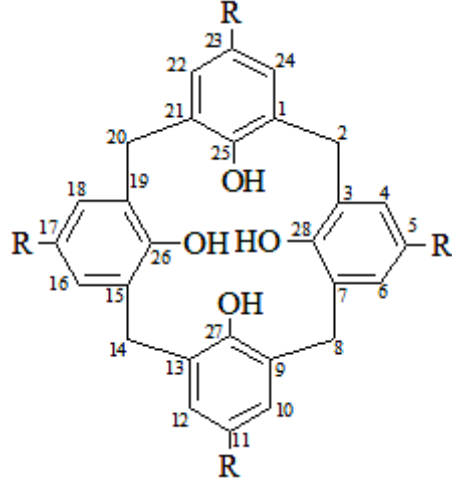


**Şekil 2.2** *p-tert* -Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

## 2.2 Kaliksarenlerin Adlandırılması

Bu bileşikler ilk defa Gutsche tarafından pratik bir yolla isimlendirilmiştir. Bu isimlendirme tarzı IUPAC tarafından da kabul edilmiştir. Kaliksarenler siklik tetramer yapıda, fenolik halkaların metilen gruplarıyla birbirine bağlanması sonucu oluşan taç şeklinde bir yapıdadır. Grek alfabesinde “kaliks(chalice)” taç, aren de organik kimyada aromatik halkayı ifade ettiğinden Gutsche bunları “kaliks[n]aren” olarak adlandırmıştır (Gutsche ve ark. 1978). Makrosikliğin büyüklüğü, yani aromatik halka sayısı kaliks ve aren ifadelerinin arasındaki “n” ile gösterilmektedir. Farklı süstitüe grupların bağlı olduğu kaliksarenler isimlendirilirken fenolün süstitüe kısmı kaliksaren ifadesinden önce yazılır. Örneğin; *p*-alkilfenolden oluşan dört üyeli siklik tetramer yapıdaki kaliksaren, daha sistematik olarak 5, 11, 17, 23 - tetraalkil – 25, 26, 27, 28 –

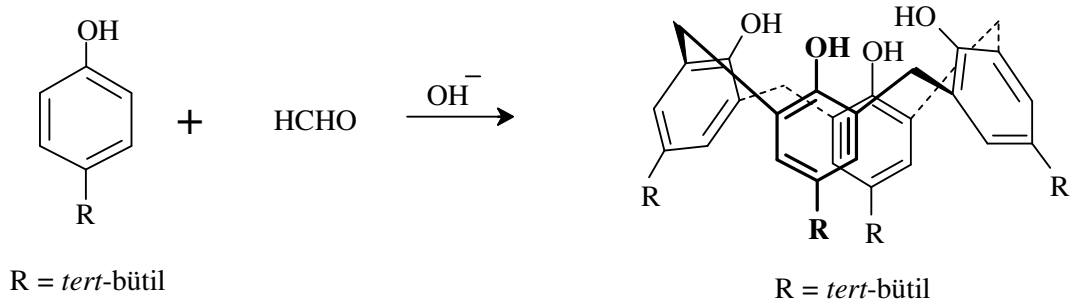
tetrahidroksi kaliks[4]aren şeklinde veya kısaca p- alkil kaliks[4]aren şeklinde isimlendirilir.



Şekil-2.3 p-alkilkaliks[n]arenlerin numaralandırması

### 2.3 p-tert-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

Kaliks[n]arenlerden literatürde daha fazla çalışılan ve kaliks[n]arenlerin temeli sayılan p-tert-bütilkaliks[4]arenin sentezini ele alacağız. (Şekil.2.4).



Şekil.2.4 p-tert-Bütilkaliks[4]aren'in sentezi

p-tert-Bütilkaliks[4]aren'in sentezinin sırrı yıllardır tam olarak çözülememiştir. Ancak farklı sıcaklıklarda, kullanılan baz katalizörünün farklı miktarlarının etkisi

araştırılmış ve bu kaliksarenlerin kolay sentezlenebilmesi için önemli bir ipucu sağlamıştır (Gutsche 1990).

*p-tert*-Bütikaliks[4]aren'in ilk sentezi için Zinke tarafından bir prosedür ortaya atıldı. Daha sonra Cornforth ve Gutsche bu prosedürü daha da geliştirdiler (Zinke 1944, 1948, Gutsche 1986, 1990) Gutsche'nin metoduna göre *p-tert*-bütifenol, %37'lik formaldehit ve fenole bağlı olarak 0,045 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda sodyum hidroksit karışımı, 2 saat 110-120 °C'de ısıtılmasıyla elde edilen ilk ürün (precursor) koyu, yapışkan katı bir maddedir. Daha sonra bu ürün, bir geri soğutucu altında su toplama başlığı takılarak difenil eterle 2 saat kaynatılır (halkalaştırma işlemi). Soğutulan reaksiyon karışımından ham ürün süzülerek ayrılır ve toluenden kristallendirilerek %50 verimle parlak, beyaz kristaller elde edilir. Bu rombik kristallerin erime noktası 342-344°C'dir.

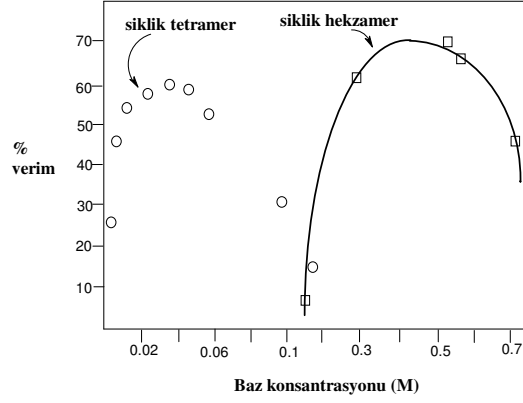
## **2.4 Kaliksarenlerin Oluşumuna Etkiyen Faktörler**

### **2.4.1 Çözücü Etkisi**

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

### **2.4.2 Baz Etkisi**

Burada Şekil.2.5'de gösterildiği gibi *p-tert*-bütikaliks[4]arenin sentezi için uygun sodyum hidroksit miktarları incelenmiştir. Grafikten görüldüğü gibi maksimum ürün verimi, baz oranının yaklaşık 0,03-0,04 eşdeğer oranda olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır.



**Şekil-2.5** *p-tert*-Bütikaliks[4]aren'in oluşumunda bazın konsantrasyonunun etkisi

Bu oranlardan uzaklaştıkça ürün veriminde azalma görülmektedir. Bazın az veya fazla olması siklik tetramerin verimini sıfıra kadar düşürebilir. Eğer baz ilavesine devam edilecek olursa ürün artık siklik heksamer olmaya başlar. Siklooligomerizasyon prosesinde bazın miktarı, verimi önemli ölçüde etkiler. Siklik tetramerin eldesi için katalitik miktarda, siklik heksamer için ise stokiometrik oranda baz kullanımı tercih edilir (Dhawan 1987). IA grubu katyon içeren bazların aşağıda gösterildiği gibi önemli etkileri vardır:

- NaOH, siklik tetramer ve oktamerin eldesinde daha çok kullanılır.
- KOH, RbOH, ve CsOH siklik heksamerin daha yüksek verimle oluşmasını sağlar (template etkisi).

### 2.4.3 Sıcaklık Etkisi

Siklik oktamer ve siklik heksamer için düşük sıcaklık tercih edilirken ( $\sim 140^{\circ}\text{C}$ ), siklik tetramer için ise yüksek sıcaklık gereklidir. ( $\sim 256^{\circ}\text{C}$ )

### 2.4.4 Katyon Çapının Etkisi

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

## 2.5 Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri

### 2.5.1 Erime noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-ter*-Bütil kaliks[4]aren  $\sim 344^{\circ}\text{C}$ ' de, *p-tert-bütil*kaliks[6]aren  $\sim 380^{\circ}\text{C}$ ' de ve *p-ter-bütil* kaliksaren ise  $\sim 412^{\circ}\text{C}$ 'de erir. Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin: *p-fenil*kaliks[4]aren  $\sim 408^{\circ}\text{C}$ ' de, *p-fenil*kaliks[8]aren ise  $450^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde erimektedir. Kaliksarenlerin ester ve eter türevleri kendini oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela, *p-tert-bütil*kaliks[4]arenin tetrametil ve tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla  $\sim 228^{\circ}\text{C}$  ve  $\sim 230^{\circ}\text{C}$ ' dir (Gutsche 1989, Gutsche vd., 1990c).

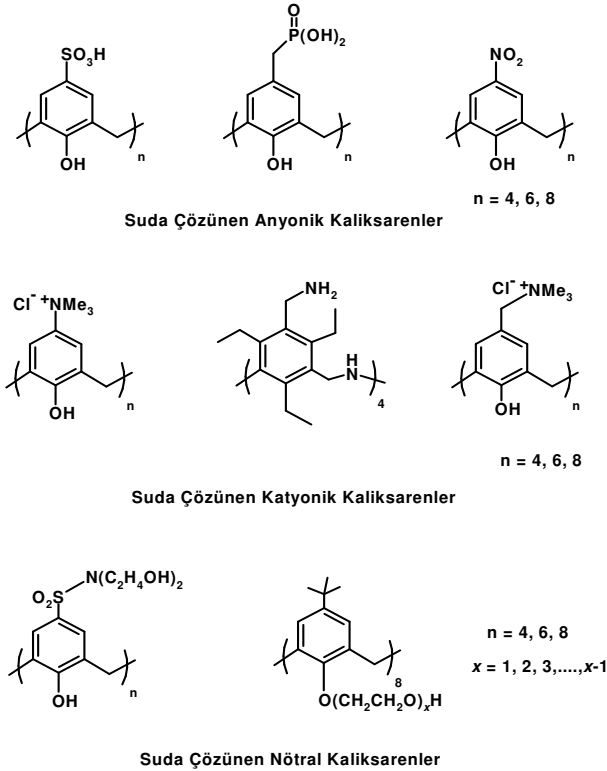
### 2.5.2 Çözünürlük

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfürde yeteri kadar çözünür. Para köşesindeki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı  $^1\text{H-NMR}$  çalışmalarında *p-oktil* bileşiklerini *p-tert-bütil* bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır (Gutsche 1989a, Gutsche 1987).

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

Kaliksarenler doğal olarak suda çözünmezler. Bu durum onları sulu çözeltilerde meydana gelen substrat-bağlanma çalışmaları için uygunsuz kılmaktadır. Bu nedenle suda çözünen kaliksaren türevlerinin sentezi, kullanım alanlarını genişletmek için gereklidir. *p-ter* -Bütilkaliks[4]arenin tetrakarboksilik asit türevi, 1984'te Ungaro ve arkadaşları tarafından ilk sentezlenen suda çözünen kaliksaren örneği olmuştur (Arduini

1984). Bu çalışmada lower rim (fenolik-O) pozisyonunda dört karboksil grubu bulunduran kaliksaren bileşiğinin sulu çözeltildeki özellikleri incelenmiştir. Aynı yıl Shinkai de yine suda çözünen bir kaliksaren olan *p*-sülfonato kaliks[6]arenin sentezini gerçekleştirmiştir (Shinkai 1984). Sülfonatlı tetramer ve oktamerin (Shinkai 1987) sentezinin ardından nitro (Shinkai 1985), fosfonik asit (Almi 1989, Arimura 1989) ve karboksil (Gutsche 1988) uçlu başka anyonik suda çözünen türevler de ortaya çıkmıştır. Shinkai ve ark. (1989), ayrıca hem anyonik guest molekülleriyle kuvvetli bağ yapabilen hem de enzim-mimik aktivitesi gösteren ilk katyonik suda çözünen kaliksareni sentezlemiştir. Diğer katyonik kaliksarenler ise tetraalkilamonyum grupları ve primer aminleri bulundurmaktadırlar (Arimura 1989, Nikura 1999). Spesifik olmayan bağlanmaları (Steed 1995) veya iyonik grupların uzaklaşmasını engellemek için sülfonamidler (Shinkai 1990) ve hidroksil grubu içeren amitler (Newkome 1991), şekerler (Marra, 1994), polioksietilen (Shi, 1994) ve polialkoller (Grote 1997) bulunduran nötral kaliksaren türevleri de sentezlenmiştir. İyonik ve nötral suda çözünen kaliksaren örnekleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



**Şekil 2.6** Suda çözünen kaliksarenler



## 2.6 Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri

Kaliks[n]arenlerin özelliklerinden biri de IR spektrumlarındaki gerilimleridir. Siklik tetramerin OH gerilimleri  $3150 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen ve diğer kaliksarenlerde de bu bölge civarında gözlenen bant, bunların molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptığını gösterir. Bütün kaliksarenelerin  $900\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi, yani parmak izi bölgesi birbirinin aynısıdır. Kaliksarenler tek başına incelendiğinde  $762 \text{ cm}^{-1}$ 'de siklik heksamere,  $600\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ 'de siklik oktamere ait bantlar gözlenir. Kaliks[4]aren alkil eterleri  $850 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve kaliks[6]arenin alkil eterleri  $810 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli titreşim bandına sahiptir.

Halkalı ve doğrusal fenol-formaldehit oligomerleri, UV bölgede  $280\text{-}288 \text{ nm}$ 'de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptirler. Absorlanma kapasitesi halka sayısına bağlıdır (çizelge 2.1) ( Gutsche 1989a ).

**Çizelge 2.1**  $280$  ve  $288 \text{ nm}$  dalga boyunda bazı kaliksarenlerin absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon_{\text{max}}$ ,  $1/\text{mol.cm}$ )

R (grup)	Halka Sayısı	280 nm	288 nm	Çözücü
<i>tert</i> -Bütil	4	9800	7700	$\text{CHCl}_3$
Metil	4	10500	8300	Dioksan
Metil- <i>tert</i> -Bütil	5	14030	14380	Dioksan
<i>tert</i> -Bütil	6	15500	17040	$\text{CHCl}_3$
<i>tert</i> -Bütil	8	23100	32000	$\text{CHCl}_3$

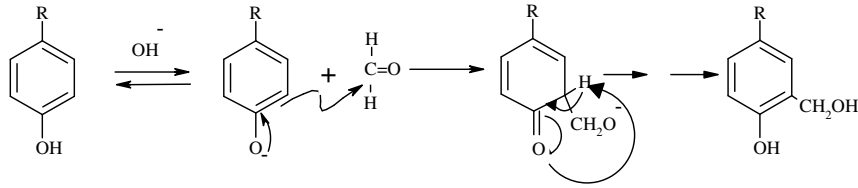
$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, *p-tert*-bütilkaliks[4]arenlerin simetrik olarak para köşesinde taşıdıkları *p-tert* grupları singlet pik verir. Aromatik halkalar arasındaki metilen hidrojenleri yüksek sıcaklıkta singlet verirken, düşük sıcaklıkta ise bir çift dublet verirler. Bu durum kaliks[4]arenlerin sıcaklık konformasyonlarının da değişeceğini gösterir ( Gutsche 1989a ).

Kaliksarenlerin molekül kütlelerinin ölçümleri bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli rol oynar. Kaliksarenlerin düşük çözünürlüklerinden dolayı

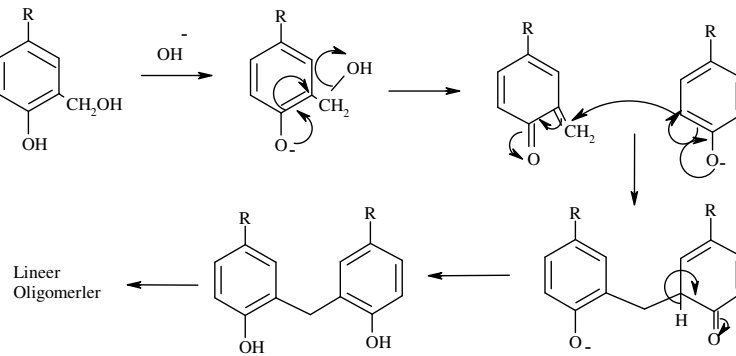
ebüliyoskopik ve krisyoskopik ölçümlerle molekül ağırlıklarını tayin etmek zordur. Bununla beraber osmometrelerde molekül kütleleri az bir hatayla tayin edilebilmektedir. Molekül kütleleri daha sağlıklı olarak kütle spektrofotometresi (MS) ile belirlenir. Siklik tetrametik yapı için m/e oranı 648 olarak sinyal verir. Fakat bu bileşiğin oktatrimetil sillil türevi için m/e oranı 1872'de bir sinyal, sonrada ikinci olarak m/e 936'da sinyal vermesi bu bileşiğin iki eşit iyona parçalandığını göstermektedir.

## 2.7 Kaliksarenlerin reaksiyon mekanizması

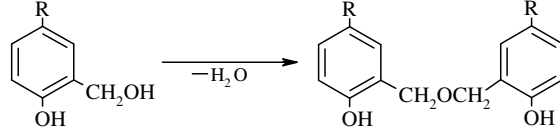
Fenol-formaldehit'in baz katalizli reaksiyonunun mekanizması yıllardır çalışma konusu olmuştur. İlk basamak bir karbon nükleofili olarak rol oynayan fenoksit iyonunun oluşumudur. Bu nükleofil, formaldehitin karbonil karbonu ile kolaylıkla reaksiyona girer:



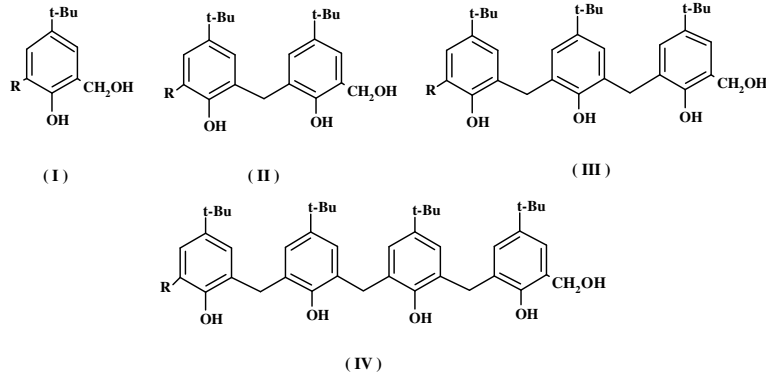
Uygun koşullar altında reaksiyon bu basamakta durdurulabilir ve hidrokümetil fenoller izole edilip karakterize edilebilirler. Biraz daha etkin şartlarda ise reaksiyon, muhtemelen Michael prosesindeki gibi fenolat iyonları ile o-kinonmetit ara ürünlerinin reaksiyona girmesi sonucu diarilmetil bileşiklerinin oluşması şeklinde ilerler;



Bütün oligomerlerin oluşumunda o-kinonmetitlerin ara ürün olarak ortaya çıkacağı uzun zaman öncesinde vurgulanmıştı (Gutsche 1989). Hidroksimetil fenollerin diğer bir reaksiyonu da diarilmetanların yerine, dibenzil eterlerin dehidratasyonla oluşum reaksiyonudur.



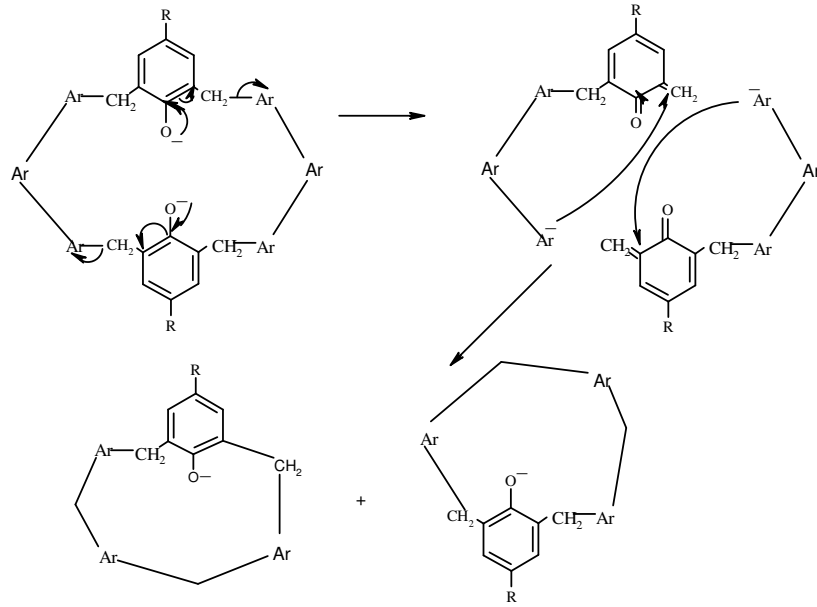
Bundan dolayı meydana gelen kaliksaren karışımı oligomerizasyonun farklı aşamalarında oluşan difenil metan türü ve dibenzil eter türü bileşikler içerir. Şekil 2.7’de gösterilen I-IV bileşiklerin (R=H ve CH<sub>2</sub>OH) hepsi, bir dizi özel şartlar altında tamamen benzer ürün karışımlarını verir (Dhawan 1987).



**Şekil-2.7** Ön ürünün (precursor) bileşimleri

Yani *p-tert*-bütilfenol ve sulu formaldehitin karışımı, bazla muamele edilip oluşan ön ürün yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığı zaman kaliksarenlere dönüşür.

Oluşan *p-tert*-bütilkaliks[8]aren veya *p-tert*-bütilkaliks[6]aren’in %75 kadarının yüksek verimlerle *p-tert*-bütilkaliks[4]en görülmüştür (Gutsche 1986, Dhawan 1987). Bu proses ısı ve baz etkisiyle, Gutsche tarafından “Molecular Mitosis” olarak karakterize edilmiştir. Gutsche, Şekil 2.8’de anlatıldığı gibi siklik oktamerin oluştuğunu ve daha sonrada bu bileşiğin bir çift siklik tetramere dönüştüğünü iddia etmiştir.



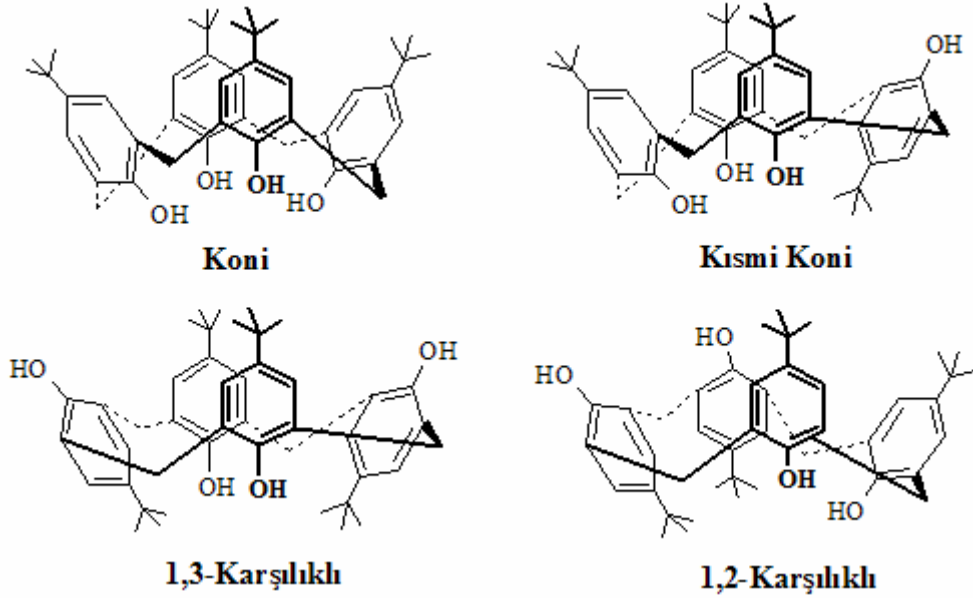
**Şekil-2.8** Kaliks[8]arenin kaliks[4]arene dönüşümü: “Moleküler Mitosis”

Bu dönüşümler hem siklik hem de lineer oligomerlerdeki hidrojen bağlarıyla açıklanabilir.

## 2.8 KALIKS[4]ARENLERİN KONFORMASYONLARI

Kaliks[n]arenlerin temeli olması ve konformasyonları daha kolay izole edilebildiğinden burada sadece kaliks[4]arenin konformasyonundan bahsedilecektir.

Kaliks[4]aren’lerde konformasyonel izomeri ihtimali, ilk olarak Zinke tarafından açıklanmış, Cornforth tarafından da dört farklı konformasyon olabileceği ortaya atılmıştır. Gutsche ve arkadaşları ise bu dört formun “koni (cone)” , “kısmi koni (partial cone)” , “1,2 karşılıklı (1,2 alternate)” , “1,3 karşılıklı (1,3 alternate)” şeklinde olduğunu göstermiştir (şekil 2.9).



**Şekil.2.9** Kaliks[4]arenin konformasyonları

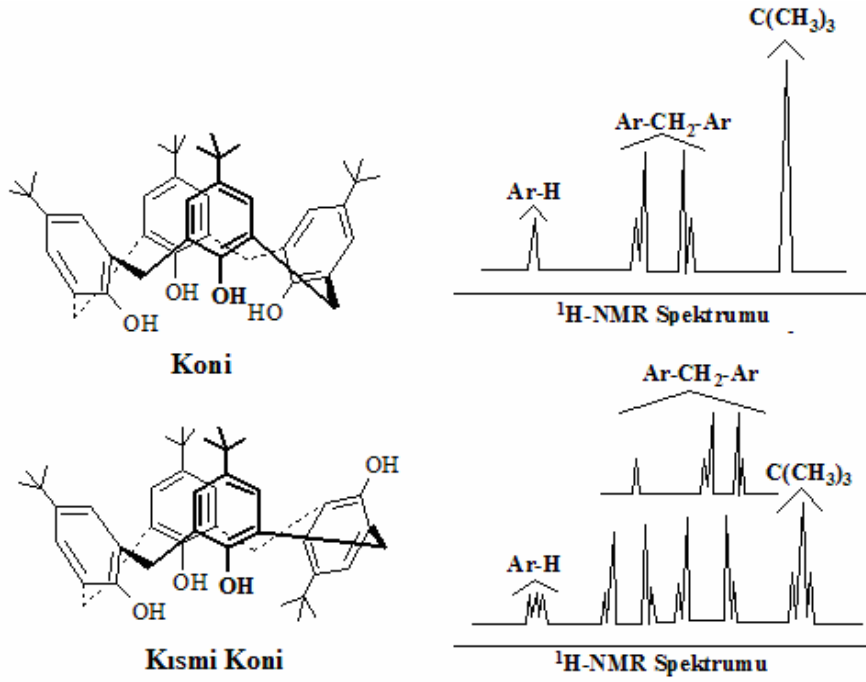
Kaliks[4]aren bileşiği kristal yapıda incelendiği zaman koni konformasyonu sahip olduğu görülmüştür. Ancak süstitüe olmamış kaliks[4]aren'ler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde konformasyonel olarak hareketlidir. Burada konformasyonel hareketliliğin azaltılması için ya fenolik – O üzerinden ve para pozisyonunda hacimli gruplar bağlamak ya da her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak gerekir. Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızına süstitüentler çok az etki ederler. Ancak çözücü daha fazla etki etmektedir.

Kloroform, toluen, brom, benzen ve karbondisülfür gibi apolar çözücüler konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bu da çözücünün kaliksarenlerle kompleks oluşturduğunu gösterir. Aseton, asetonitril ve piridin gibi polar çözücülerden bilhassa piridin molekül içi hidrojen bağlarını bozması sebebiyle konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir. Konformasyonel dönüşüm aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır. Örneğin; *p-tert*-bütilkaliks[4]aren'in koni konformasyonunda metilen grupları yaklaşık 10° C' de bir çift dublet verirken 60° C' de keskin bir singlet verir (Gutsche 1985).

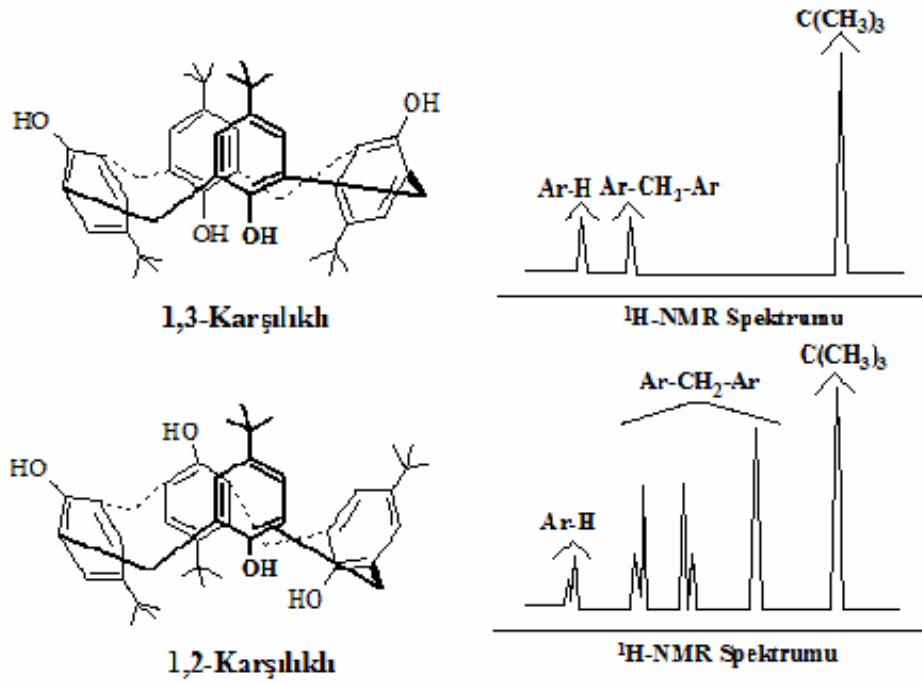
Kaliks[4]aren'lerin konformasyonları, metilen köprüsünün protonlarının (Ar – CH<sub>2</sub> – Ar), <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına bakılarak birbirlerinden ayırt edilebilir. Bu durum çizelge 2.2 ve şekil 2.10 ve şekil 2.11'de görülmektedir.

**Çizelge 2.2** Kaliks[4]aren' in Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protanlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumları

Konformasyon	<sup>1</sup> H NMR SPEKTRUMU
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



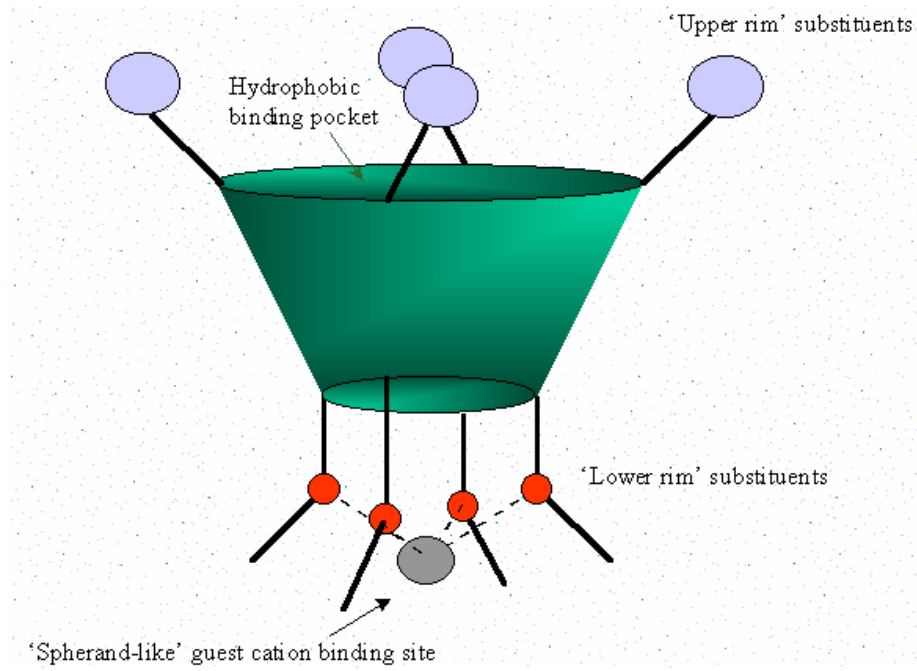
**Şekil 2.10** p-*t*-bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları



Şekil.2.11 p-t-bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları

### 2.8.1 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin, crown eterler ve siklodekstrinlere göre organik sentezde daha çok tercih edilen makrosiklik bileşik sınıfı olmasının nedeni çok kolay fonksiyonlandırılabilmesidir. Koni biçimindeki kaliksarenlerin fenolik -OH gruplarının bulunduğu dar olan kısmına "lower rim (narrow rim)" , aril halkalarının para pozisyonunun bulunduğu geniş olan kısmına "upper rim (wide rim)" adı verilmiştir (Şekil 2.12).



**Şekil.2.12** p-alkil kaliks[4]aren' in "lower rim" ve "upper rim" gösterimi

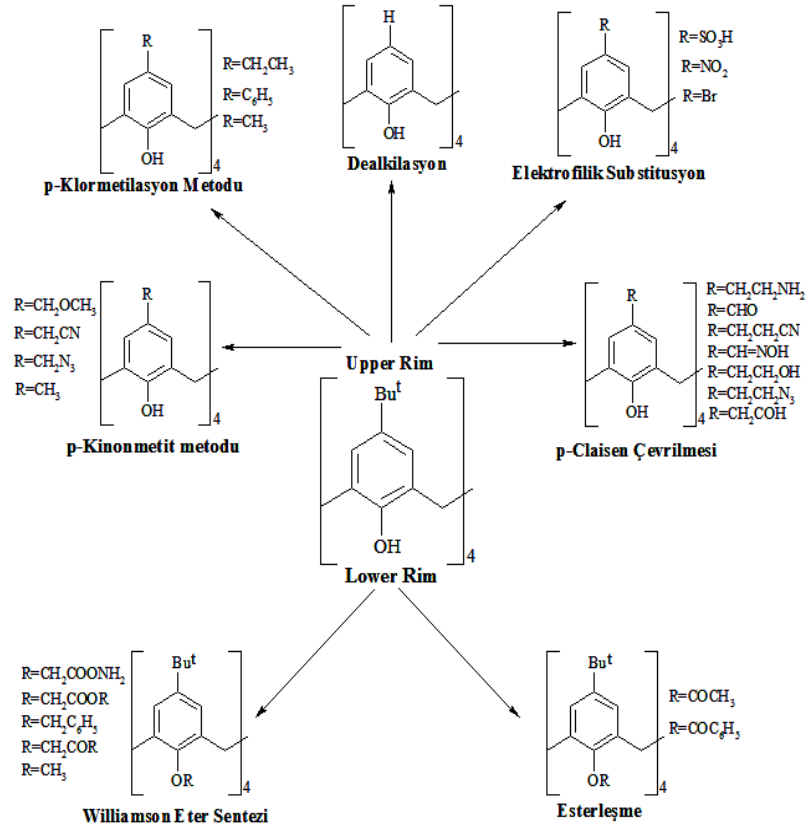
Kaliksarenlerin yapısı pekçok bakımdan fenollerin kimyasını içerir. Fenoller elektrofilik aromatik yerdeğiştirmeyi kolayca verirler ve bu, kaliksarenlerin sentezinde bir anahtardır.

### 2.8.1.a Kaliksarenlerin Fenolik – OH (Narrow Rim) Üzerinden

#### Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin Fenolik -OH gruplarına ester ve eter grupları kolaylıkla bağlanabilir. Oluşturulan bileşiklerin çıkış maddelerine göre, düşük erime noktalı ve daha çok çözünür olması, bunların üzerinde çok çalışılmasına sebep olmuştur. Ayrıca hareketli konformasyonları olan kaliksarenler, bu grupların bağlanmasıyla hareketsiz yapılar oluşturabilirler. Bu konudaki ilk çalışma Gutsche tarafından Fenolik –O' ne eter, ester, keton fosfin, imin, oksim, ve nitril gruplarının bağlanmasıyla 1998 de yapılmıştır.

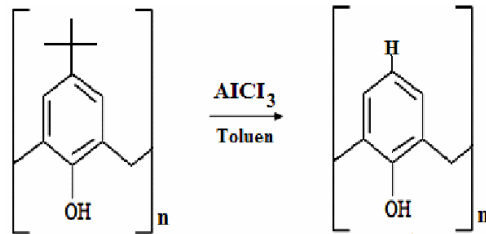




**Şekil .2.13** p-*t*-bütilkaliks[4]aren'in lower rim ve upper rim üzerinden Fonksiyonlandırılması

### 2.8.1.b Kaliksarenlerin p- pozisyonundan Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerdeki alkil gruplarının giderilmesi yani dealkilasyonu, kaliksaren kimyası için daha iyi imkanların doğması demektir. Toluenin çözücü olduğu bir ortamda  $\text{AlCl}_3$ 'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının çoğunun giderilebildiği bilinmektedir (şekil 2.14).



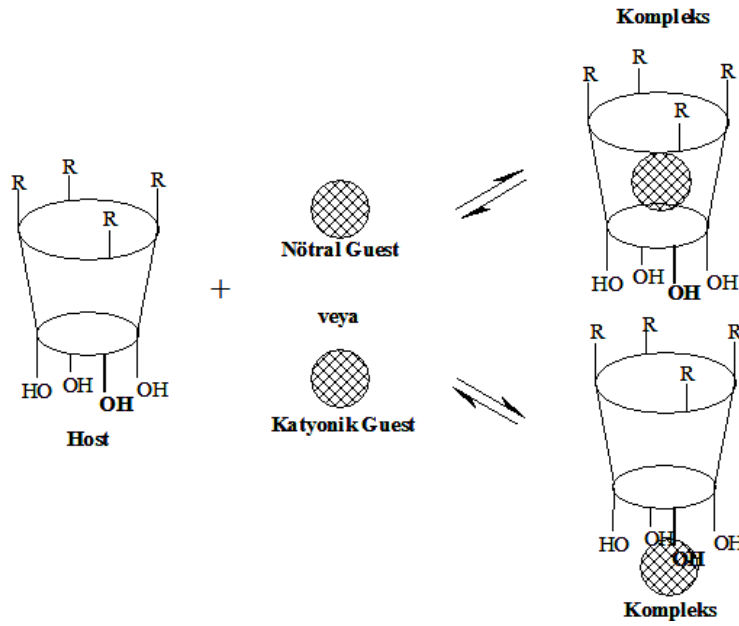
**Şekil 2.14** p-*t*-bütilkaliks[n]aren'lerden t-bütil gruplarının giderilmesi

Kaliksarenlerin p- pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırma çalışmalarının çoğu, bromlama (Gutsche 1985, Hamada 1990), iyotlama (Arduni 1990), sülfolama (Gutsche 1985, Shinkai 1986), klorosülfolama (Marzherin 1993), açılme (Gutsche 1986), diazolama (Shinkai 1989, Deligöz 2002), gibi elektrofilik “kinon - metit” süstitüsyon reaksiyonlarıdır.

## 2.9 KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI

### 2.9.1 Kaliksarenlerin Reseptör (Host) Olarak Kullanılması

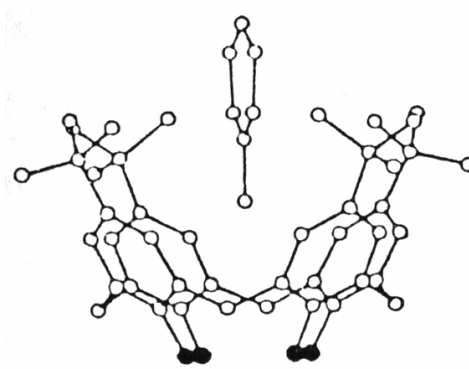
Kaliksarenler, yapılarında bulunan halka boşluğundan dolayı farklı yapıdaki birçok molekül veya iyonlarla kompleks yapma özelliğine sahiptir. Bu yüzden kaliksarenler molekül ve iyon taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 2.15’de gösterildiği gibi endo- ve ekzo- kompleks şeklindedir.



Şekil 2.15 p-alkilkaliks[4]aren’ in kompleks oluşturma mekanizması

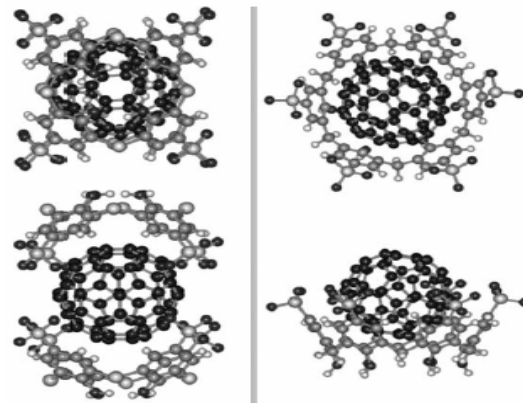
Andretti ve ark. yaptıkları bir çalışmada p-tert-bütül kaliks[4]aren, benzen, p-ksilen, kloroform, toluen, anisol gibi konuk moleküllerle 50:50 oranında karıştırarak

seçimli kompleks yapısında (şekil 2.16), bir konuk – konak kombinasyonu oluşturmuşlardır (Andreotti, Pochini ve Ungaro 1981).



**Şekil 2.16** Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks yapısı

Kusagi ve ark. bu konuyla ilgili bir çalışmada, tiyokaliks[4]aren(1) ve kaliks[6]aren (2) sodyum sülfat tuzunun  $C_{60}$  fulleren ile vermiş olduğu şekil 2.17’de gösterilen, kompleks yapısını kuantum kimyasal metotlar ile araştırmış, tiyokaliks[4]aren / fulleren kompleksinin stokiyometrisinin 2:1 ve kaliks[6]aren / fulleren kompleks stokiyometrisinin ise 1:1 olduğunu bulmuşlardır. Birinci komplekste  $C_{60}$  fulleren iki yarım kapsül arasında, ikinci komplekste ise  $C_{60}$  fulleren topu bir boşluğun içine yerleşmiş şekilde görülmektedir. Bu durum  $C_{60}$  fullerenin büyük olasılıkla negatif yüklü sülfanat gruplarına tutunarak bir kapsüldeki top biçiminde şekillenmesine neden olmuştur (Kusagi ve ark. 2003).



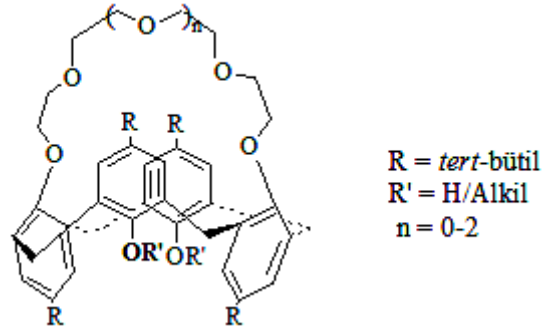
**Şekil 2.17** Kaliksaren – Fulleren kompleksleri

Fullerenlerin, redoks enzimlerindeki gibi elektron tutma aktifliklerinin olduğunu biliyoruz ve birçok fullerene türevi, insanların (HIV) virüslerine karşı bağışıklık sistemlerini geliştirmektedir. Fullerenlerin çözünürlüğü çok az olduğundan, klinik çalışmalarda sulu çözeltilerle yapılan çalışmaları çok azdır. Buna karşın birçok çalışmada kaliksarenlerle yapılan fullerene türevlerinde sudaki çözünürlüklerinin arttığı görülmektedir.

Sonuç olarak, kaliksarenler hem katı fazda, hem de çözelti ortamında küçük organik molekül ve çözücülerle kompleks yapma yeteneğine sahiptirler. Böylece suyun organik kirleticilerden arıtılması başarılabılır. Ancak kaliksarenlerin nötral organik bileşikler için reseptör olarak kullanılmasıyla ilgili çok fazla çalışma bu güne kadar yapılmamıştır.

Kaliksarenler hem polar hem de apolar bölgeler içeren bir makromolekül grubudur. Kaliksarenlerin polar bölgesi, amidler, alkoller, esterler veya eter gruplarının oksijenleri arasına metal iyonlarını bağlayabilen boşluktan oluşur. Bu sayede kaliksarenlerin metal iyonlarının kompleksleşmesi üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Bazı durumlarda bu kompleksler de iyon seçiciliğine sahip olmaktadır. Bu konuda bilinen ilk çalışma Izatt ve arkadaşları tarafından 1985 yılında yapılmıştır. Izatt, alkali metal katyonlarından özellikle  $Cs^+$  iyonunun, fonksiyonlandırılmamış kaliksarenleri kullanarak sulu fazdan organik faza taşınması ile ilgili çalışma yapmıştır.

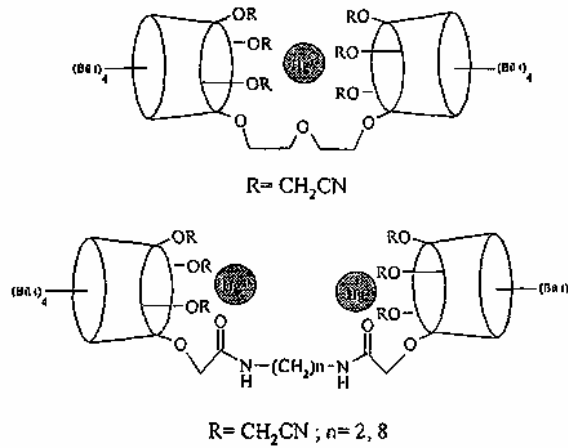
Kaliksarenler, genellikle alkali metaller, toprak alkali metaller, geçiş metaller ve lantanitlerle kompleks yapabilirler. İyon seçiciliğinde özellikle konformasyon ve halka büyüklüğünün etkisi çok önemlidir. Şekil 2.18'de gösterildiği gibi fonksiyonlandırılmış kaliks-crown eterlerinin metal iyonları ile seçimli kompleksleşmesi, halka büyüklüğüne ve kaliksaren'nin konformasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir.



**Şekil.2.18** Alkali metal katyonlara karşı seçicilik gösteren kaliks[4]aren - crown bileşikleri

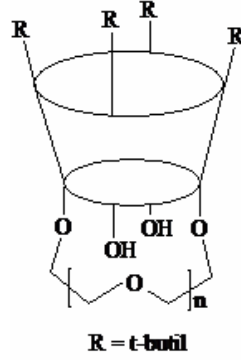
Örneğin kısmi koni konformasyonundaki kaliks[4]-crown-5,  $K^+$  iyonu ile seçimli olarak kompleks oluşturmaktadır (Dijkstra 1989). Küçük halka büyüklüğüne sahip kaliks[4]-crown-4,  $K^+$ 'dan ziyade  $Na^+$  'a karşı bir seçimlik göstermesine rağmen, daha büyük halka taşıyan kaliks[4]-crown-6 (özellikle 1,3-karşılıklı konformasyonu)  $Cs^+$  'a karşı seçimlilik gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır (Yamamoto 1994).

Memon ve arkadaşları (2000) fenolik  $-O$  üzerinden farklı köprü gruplarıyla bağlanan biskaliks[4]aren' in nitril türevlerini sentezlemişler ve sıvı – sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yaparak bu bileşiğin yüksek seçicilikte  $Hg^{2+}$  'yi taşıdığını gözlemişlerdir (şekil 2.19).



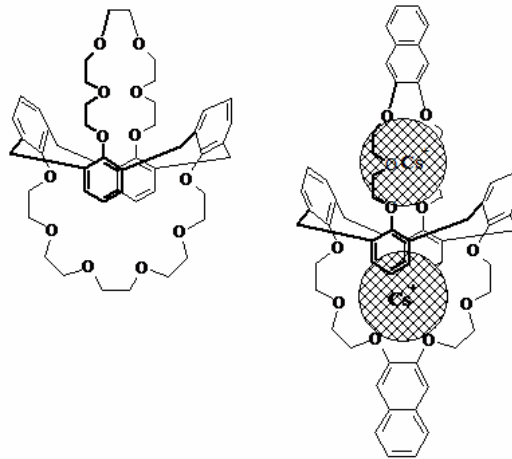
**Şekil.2.19**  $Hg^{2+}$  seçici biskaliks[4]aren türevleri

Kaliksarenlerin n-etilen glikol ditosilatlar ile fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen kalixcrown'larda crown halkasının etkisiyle boşluk sayısı artırılabilmiştir (Alfieri ve ark. 1983).



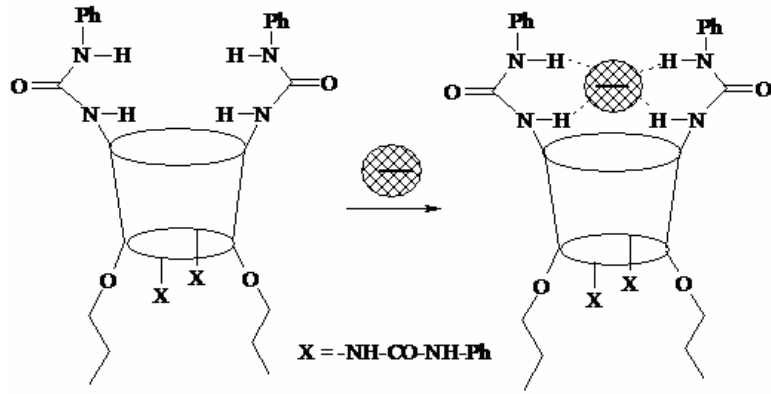
**Şekil.2.20** Alfieri' nin sentezlediği ilk kalixcrown bileşiği

Benzer reaksiyonlar, şekil 2.21'de gösterilen 1,3 karşılıklı konformasyonda bis-crown eter türevlerini sentezlemek için de kullanılmıştır(Asfari, 1992). Böylece kaliksaren çatısına iki crown halkası bağlanarak boşluk sayısı artırılmış olur. Asfari ve arkadaşları tarafından sentezlenen bis-crown-6 türevi de yine Cs<sup>+</sup>u seçimli olarak tutmaktadır.



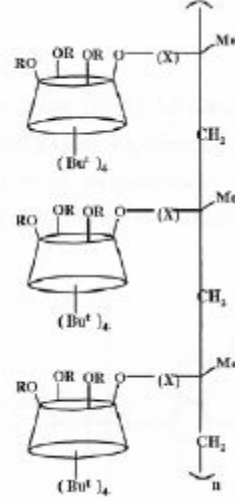
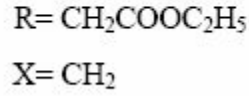
**Şekil.2.21** Kaliksarenin bis-crown türevleri ve seçici olarak Cs<sup>+</sup> iyonunu tutması

Kaliksarenlerin katyonlarla yaptığı kompleksler ile ilgili çok fazla çalışma yapılmasına rağmen anyonlar üzerinde çok az çalışma yapılmıştır. Kompleks yapmada anyonun büyüklüğü ve bağlayıcı özellikleri etkilidir. Üre ve tiyoüre türevlerinin anyon tutma yetenekleri üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Nam, 1999). Böhmer ve arkadaşları molekül için hidrojen bağlarının oluşumunu artırmak için upper rimde 4 tane birbirine bağlı koni konformasyondaki kaliksaren türevlerini anyon reseptör olarak kullanmışlardır (1996). Budka ve arkadaşları ise (2001) 1,3-karşılıklı konformasyondaki kaliksaren üre türevini sentezlemişler ve halejenür iyonları ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ile yaptığı kompleksleşme reaksiyonları sonucu 1:1 oranında kompleks yaptıklarını bulmuşlardır.



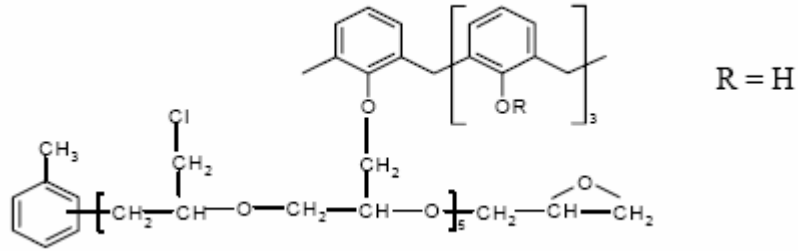
**Şekil.2.22** Kaliksarenin üre türevlerinin anyonlarla yaptığı kompleks mekanizması

Haris ve ark(1991). *p-tert*-bütilkaliks[4]areni serbest radikalik yollarla polimerleştirerek yeni bir kaliksaren metakrilat polimeri sentezlemişlerdir. Polimerin ortalama zincir uzunluğunun altı tane kaliks[4]aren biriminden oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu polimerle yapılan ekstraksiyon çalışmasında, bu polimerin  $\text{Na}^+$  katyonuna karşı seçici davrandığını gözlemlemişlerdir.



**Şekil 2.23** Kaliksaren metakrilat yapısı

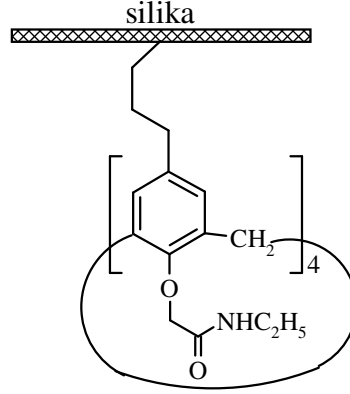
Deligöz ve Yılmaz(1994) kaliksarenlerle metal iyonlarının kompleksleşmesiyle ilgili bir çalışma yapmışlardır. Burada polimer yapıdaki kaliksaren sentezlenerek bazı metal katyonlarının ekstraksiyon çalışmasında kullanılmış ve sonuçta bu bileşiğin  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının varlığında pH 2,2'de  $\text{Fe}^{+3}$ 'ü seçimli olarak ekstrakte ettiği gözlenmiştir( şekil 2.24 ).



**Şekil 2.24** Polimer yapıdaki kaliksaren bileşiği

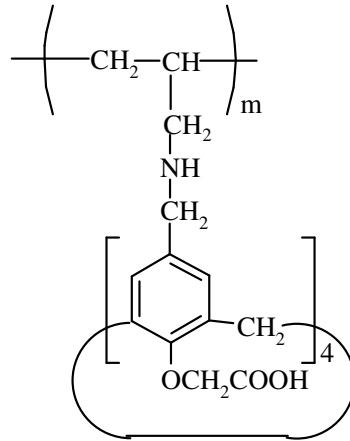
Glennon ve ark. (1996), silika bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit (Şekil 2.25) kolon dolgu maddesi hazırlayarak bu madde ile yaptıkları kromatografi çalışmasında diğer alkali metal katyonları içerisinde  $\text{Na}^+$  iyonuna,  $\text{Mg}^{2+}$  varlığında  $\text{Ca}^{2+}$  iyonuna karşı kromatografik seçiciliğe sahip olduğunu gözlemişlerdir.





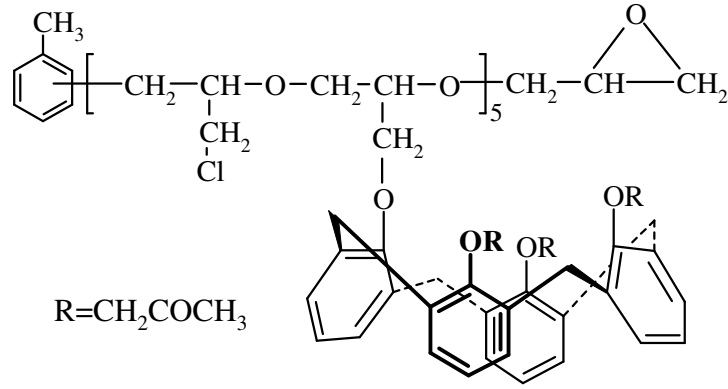
**Şekil 2.25** Silika-bağlı bir kaliks[4]aren-tetraetilamit kolon dolgu maddesi

Ohto ve ark. (1997), *p-tetra*-(klormetil)kaliks[4]arenin tetra-karboksilik asit türevini poliallilamine bağlamışlar ve elde edilen kaliks[4]aren bazlı polimeri (Şekil 2.26) çinko ve kurşunun adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır. Sonuçta çinko varlığında kurşunun önemli oranlarda ayrıldığını gözlemişlerdir.



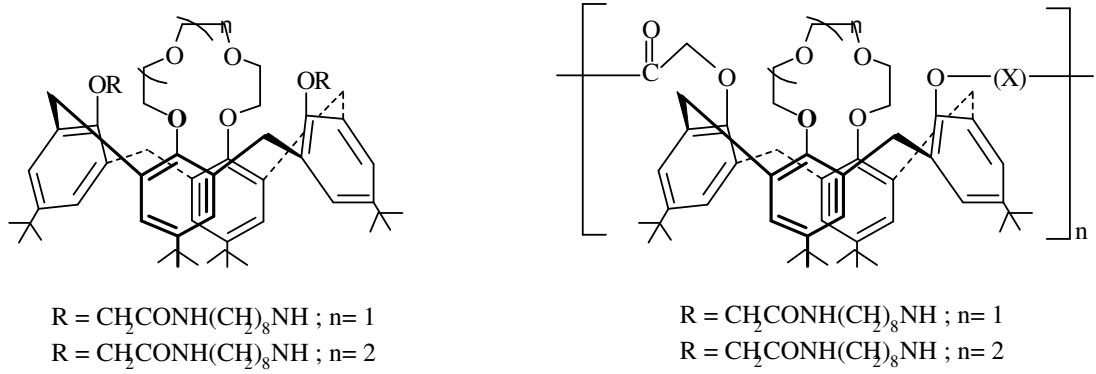
**Şekil 2.26** Poliallilamin bağlı kaliks[4]aren tetrakarboxilik asit polimeri

Yılmaz (1999), yaptığı bir çalışmada birden fazla *p-ter* -bütilkaliks[4]aren triketon biriminin bir arada bulunduğu oligomerik yapıda bir bileşik (Şekil 2.27) sentezlemiş ve bu bileşiğin iyon taşıma özelliklerini inceleyerek  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  katyonları varlığında  $\text{Li}^+$  için bir seçicilik gösterdiğini tespit etmiştir.



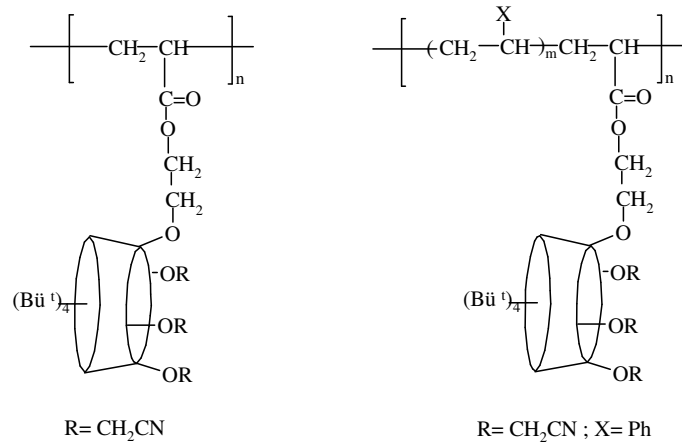
**Şekil 2.27** Polimerik yapıdaki *p-ter*-bütilkaliks[4]aren triketon türevi

Memon ve ark. (2001) yaptıkları diğer bir çalışmada kalikscrown iyonoforlarını ve bunların oligomerlerini (Şekil 2.28) sentezleyerek metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri oligomerlerin metal katyonu taşıma kabiliyetlerinin monomerlerine göre daha fazla olduğunu gözlemişlerdir.



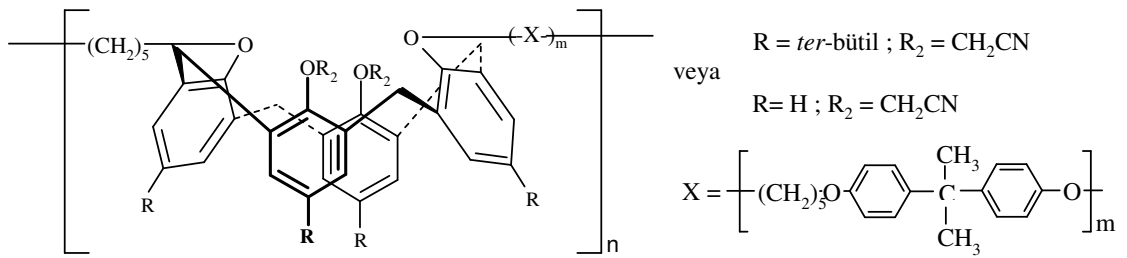
**Şekil 2.28** Kaliks-crown iyonoforları ve oligomerleri

Uysal ve ark. (2001), yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]arenin fenolik-O'den polimer iskeletine bağlanan nitril türevli kaliks[4]arenleri (Şekil 2.29) sentezleyerek bu polimerlerin özelliklerini belirlemekle birlikte sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yaparak kompleksleşme özelliklerini de incelemişlerdir. Sonuçta, her iki polimerin de  $\text{Hg}^{2+}$  katyonuna karşı seçicilik gösterdiklerini bulmuşlardır.



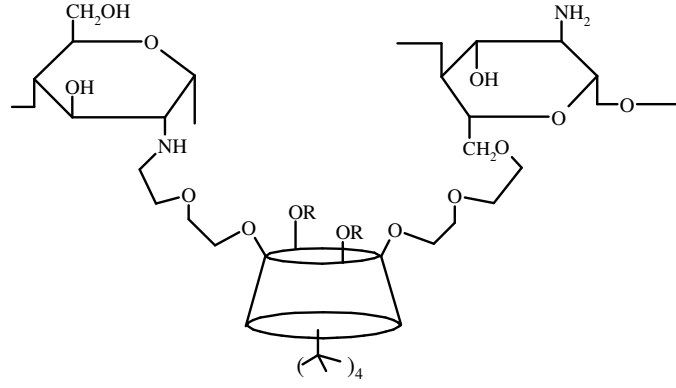
**Şekil 2.29** Nitril türevli polimer yapıdaki kaliks[4]arenler

Memon ve ark. (2002) yaptıkları diğer bir çalışmada nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla 5,11,17,23-*tetra-ter*-bütil-25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren veya 25,27-bis(siyanometoksi)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren ile 1,5-dibromopentan ve bisfenol-A' yı etkileştirerek iki yeni kopolimer (Şekil 2.30) sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri kopolimerlerin faz transfer özelliklerini incelemişlerdir.



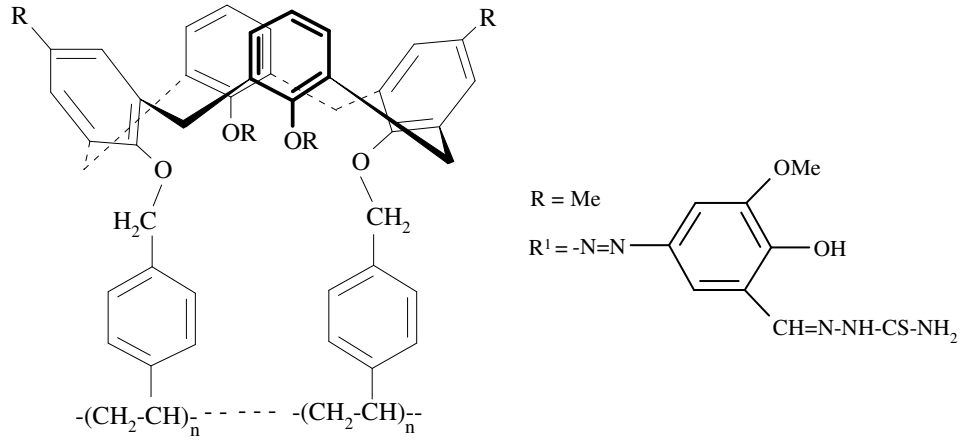
**Şekil 2.30** Nitril grupları bulunduran kaliks[4]aren-bisfenol-A kopolimerleri

Li ve ark. (2003) ise kitosanı 1,3-bis-kloroetoksietoksi-2,4-dihidroksi-*p-ter*-bütilkaliks[4]arene bağlamışlar ve bu kitosan-bağlı kaliks[4]areni (Şekil 2.31)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Pd}^{2+}$  iyonları için adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.



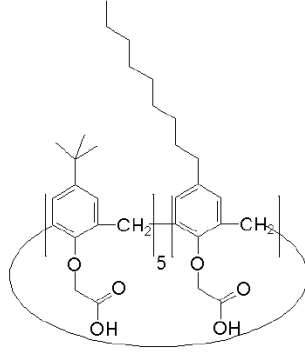
**Şekil 2.31** Kitosan-bağlı *p-ter* -bütilkaliksaren

Jain ve ark. (2004), *o*-vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden bir kaliks[4]aren reçinesi (Şekil 2.32) sentezlemişler ve bu reçineyi detaylı adsorpsiyon çalışmaları yaparak uygun parametreleri tespit ettikten sonra doğal su numunelerindeki  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının tayininde adsorban olarak kullanmışlardır.



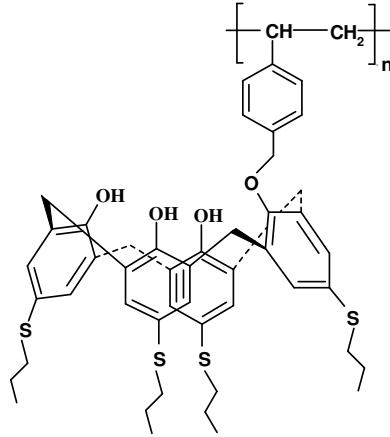
**Şekil 2.32** *o*-Vanilintiyosemikarbazon grubu ihtiva eden kaliks[4]aren reçinesi

Schmeide ve ark. (2004), tekstil materyali üzerine bir kaliks[6]aren türevini (Şekil 2.33) bağlayarak elde ettikleri kaliks[6]aren bağlı tekstil materyali ile  $\text{U}^{6+}$  iyonunu adsorpsiyon yoluyla sulu fazdan ayırmayı başarmışlardır.



**Şekil 2.33** Tekstil üzerine bağlanan kaliks[6]aren türevi

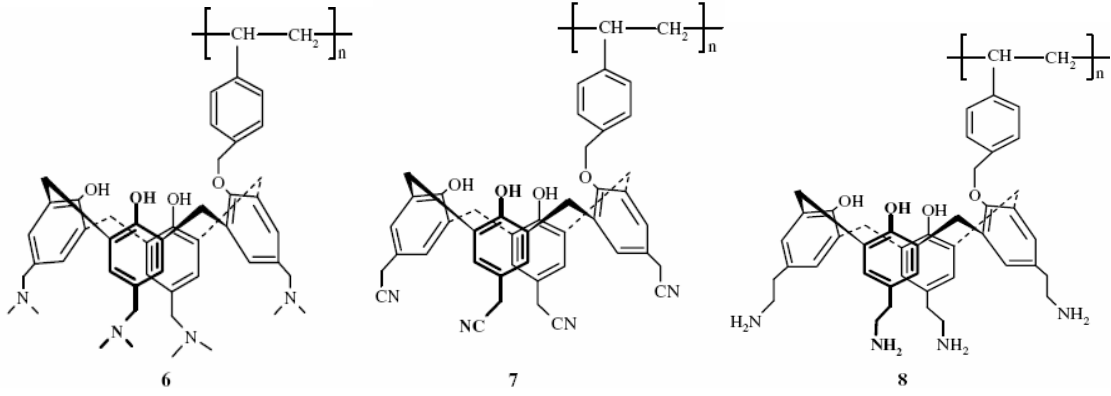
Memon ve ark. (2005), *p*-pozisyonundan kaliks[4]arenin tiyoalkil türevini sentezleyip daha sonra fenolik-O üzerinden Merrifield reçinesi ile polimerleştirdikten sonra yaptıkları ekstraksiyon çalışmaları sonucu elde edilen polimerin (Şekil 2.34) dikromat anyonu için etkili bir ekstraktant olduğunu gözlemişlerdir.



**Şekil 2.34** Dikromat anyonu ekstraksiyonu için kullanılan polimerik kaliksaren

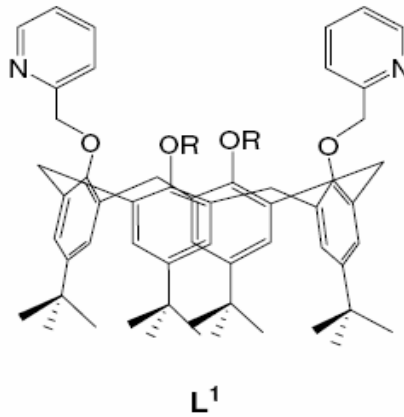
Memon ve ark (2006) polimerik reçinenin(6,7 ve 8), üç yeni kaliksaren 5,11,17,23-tetrakis-(N,N-dimetilamino)metil]-25,26,27,28-tetrahidrosocalix[4]arene3, 5,11,17,23-tetrasiyanometil-25,26,27,28-tetrahidrosocalix[4]arene 4 ve merrifield reçine de dahil olmak üzere nukleofilik substitüsyon reaksiyonlarla sentezlemişlerdir. Dikromat anyon ekstraksiyonunu farklı bir anyon ekstraksiyonu etkisiyle  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve karışımları kullanılarak gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar, bu kaliksaren bazlı polimerik

reçinelerin kendi monomerleriyle karşılaştırılarak  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ' ye doğru yüksek ekstraksiyon olduğunu göstermişler ve aynı zamanda dikromat anyonunun değişik anyonların varlığına rağmen yüksek oranlarda ekstrakte edildiğini görmüşlerdir. (Şekil 2.35)



Şekil 2.35 Polimer 6,7,8' in gösterimi

Juan (2006) yaptığı bir çalışmada bispicolil-*p*-tert-butilcalix[4]arene ( $\text{L}^1$ ) nın reaksiyonu fenolik pozisyonunda hibrit organik-inorganik polimer oluşumundaki dimerik bakır(II) asetat sonucuyla birlikte fonksiyonelize etmiştir (Şekil 2.36). Katı durumda iki bakır parçaları asimetrik üitedeki bir tetrahidrofuran molekülüyle birlikte bidentante ligant  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\mu\text{-L}^1)\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]_n$  tarafından köprülendiğini göstermiştir.

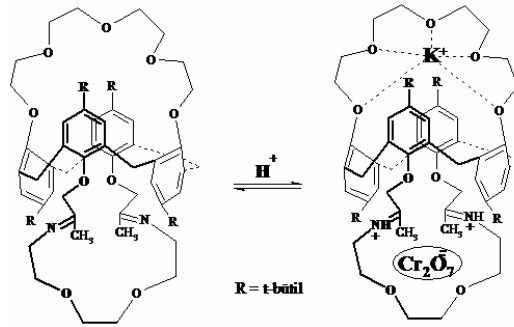


Şekil 2.36 Türevlenmiş *p*-tert-bütılcalix[4]arene

### 2.9.1.a Çevresel Atıklardan Ağır ve Değerli Metallerin Geri Kazanılması

Günümüzde endüstrinin gelişmesiyle birlikte çevreye bırakılan ve insanoğlu için bir tehlike arz eden endüstriyel atıklardan, toksik ve ağır metallerle değerli metallerin geri kazanılması ile ilgili çalışmalar hızla artmaktadır. Çevreye bırakılan endüstriyel atıklardaki ağır metaller toprak ve suya geçerek kirletmekte ve bunlar da vücuda çeşitli yollarla alınarak insan sağlığı için tehlikeli boyuta ulaşmaktadır. Vücuda alınan ağır ve toksik metaller, enzimlerle etkileşir, proteinlerin yapısını bozar ve dokularda birikerek salgılarda azalmaya yol açar. Tüm bu sebeplerden dolayı hem toprak ve suyu kirleticilerden arındırmak hem de ağır metalleri geri kazanmak için kaliksarenler gibi makrosiklik bileşikler kullanılmaktadır (Erol, 2005)

Metal iyonlarını tutmak için aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değiştirici reçinelerin kullanımı, çöktürme gibi çeşitli metodlar geliştirilmesine rağmen en geçerli olanı çözücü ekstraksiyonu çalışmalarıdır. Çözücü ekstraksiyonu (faz transfer) çalışmalarında organik faz olarak genellikle  $CH_2Cl_2$  ve  $CHCl_3$  kullanılır. Çünkü kaliksarenler bu çözücülerde iyi çözünür. Diğer faz ise katyonun bulunduğu sulu fazdır. Ekstraksiyon işlemi sulu fazda bulunan metalin organik bir ligandla etkileştirilerek organik faza transfer edilmesiyle gerçekleştirilir. Metaller ekstraksiyon çalışmalarında genellikle pikratları veya tiyosiyonatları şeklinde kullanılır. Kaliksaren çatısına çeşitli fonksiyonel grupların bağlanmasıyla elde edilen türevleri ile metalin kompleksleşmesi sağlanabilir. Ayrıca kaliksaren çatısı bis-crown şekline dönüştürülerek boşluk sayısı artırılabilir ve böylece sulu fazda tuzu halinde bulunan metal bir boşlukta tutunurken anyonları diğer bir boşlukta tutunabilir (şekil 2.37) ( Memon ve Yılmaz, 2001 ).



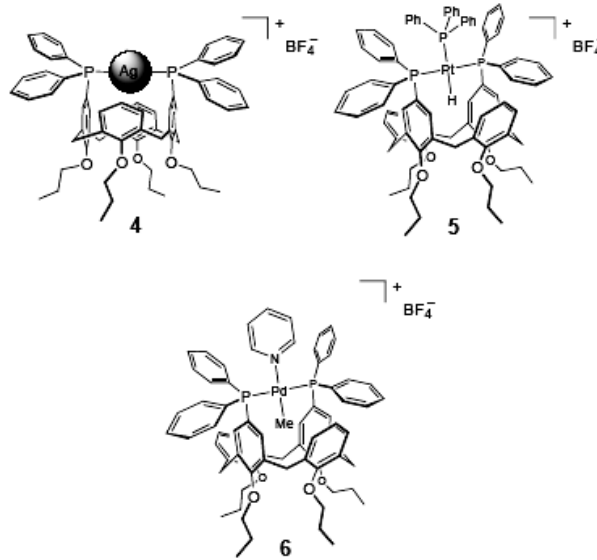
Şekil.2.37 Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör

Kaliks-crown eter ve azacrown eter türevleri çevresel atıklardan metallerin geri kazanılması çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Kalikscrownlar, alkali ve toprak alkali metalleri ile kompleks yaparken bunların yanısıra Hg, Pb, Zn, Au, Ag, Pt, Pd gibi geçiş metalleri ile kompleks yapma eğilimindedir.

Catherine Wieser ve arkadaşları (1998) ise yaptıkları çalışmada, kaliks[4]arenden elde edilen ve geniş bir boşluğa sahip olan difosfan - kaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşiği  $\text{AgBF}_4$  ile bir ekivalent miktarda etkileştirerek  $^{13}\text{C}$  - NMR sonuçlarına göre  $\text{C}_2$  simetrisine sahip olan Ag - kompleksini elde etmeyi başarmışlardır.

Bu bileşiğin  $[\text{PtH}(\text{thf})(\text{PPh}_3)_2]^+$  ile reaksiyonu sonucunda ise platinyum(II) kompleksi oluşturulmuştur. Oluşan bu kompleks çözelti içerisinde cis/trans izomerizasyonuna sahiptir.

Daha sonra büyük metal parçalarını da kaliksaren boşluğunda tutmayı amaçlamışlar ve  $[\text{PdMe}(\text{cod})(\text{thf})]\text{BF}_4$  ile kaliksareni etkileştirerek alkil palladyum kompleksini oluşturmuşlardır (şekil 2.38).



**Şekil.2.38** Kaliksaren türevlerinin Ag, Pd, Pt ile yapmış olduğu kompleksler



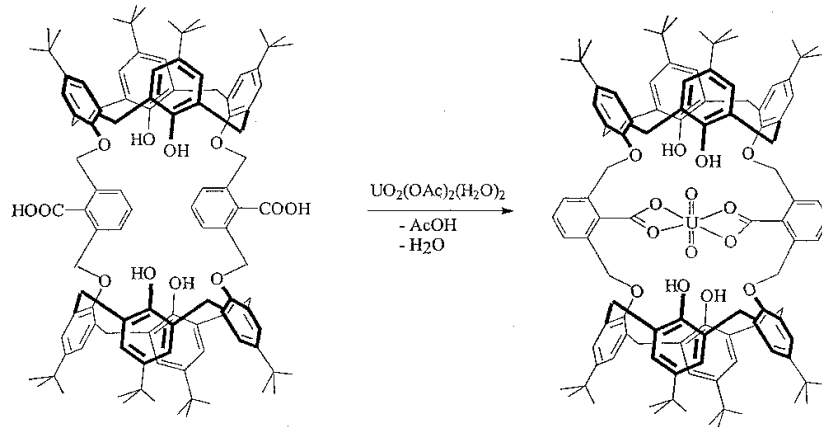
### 2.9.1.b Radyoaktif Atıkların Uzaklaştırılması

Radyoaktif çekirdeklerin yaydığı ışınlar canlılar için çok zararlı ve hatta bazen öldürücü olabilir. Çünkü bu radyoaktif çekirdekler sindirim ve solunum sistemine geçer ve orada oldukça uzun süre kalarak ışın yaymaya devam ederler. Yayılan bu ışınlar canlı dokularına büyük zarar verir. Zararın derecesi, radyoaktif çekirdeğin cinsine, miktarına, vücutta kalma süresine ve kana karışıp karışmadığına bağlıdır(Erol,2005).

Bazı radyoaktif çekirdekler yer kabuğunda doğal olarak bulunur. Bugün için üzerinde en çok durulan ve yer kabuğunda bulunan madde uranyumdur. Uranyumun yarılanma ömrü milyonlarca yıldır. Yarılanma ömrü çok büyük olmasına rağmen, radyoaktif çevre kirlenmesi bakımından üzerinde en çok durulan element uranyumdur. Bunun sebebi uranyumun elde edilmesinin zor olması ve çeşitli yerlerde kullanılmasıdır.

Uranyum cevherleri genellikle binde 1-2 kadar  $U_2O_3$  ihtiva eder. Verilen rakamdan da anlaşılacağı gibi kullanılabilir miktarda uranyum elde edebilmek için tonlarca uranyum cevherinin işlenmesi gerekir. Uranyum cevherinden uranyum bileşiği çeşitli tekniklerle alındıktan sonra, geriye uranyum atığı kalır. Sadece Colorado' da (ABD) 12 milyon ton uranyum atığının biriktiği tahmin edilmektedir. Bu atıklar çok önemli bir çevre sorunu yaratır. Zira içlerinde hem uranyum, hem de uranyumdan türeyen diğer radyo aktif maddeler bulunur. Bunlardan iki tanesi toryum ( $Th^{230}$ ) ve Radium ( $Ra^{226}$ ) 'dur. Birincisinin yarılanma ömrü 80 yıl, ikincinin yarılanma ömrü 1600 yıldır. Bunlar yağmur sularıyla çözünerek içme suyu barajlarına, denizlere kadar sürüklenir. Hem toryum(Th) hemde radyum(Ra) kimyasal özellikleri bakımından kalsiyuma çok benzer. Bu nedenle kirlenmiş sular içildiğinde, kemiklerde toplanır. ( Tabakçı,2006)

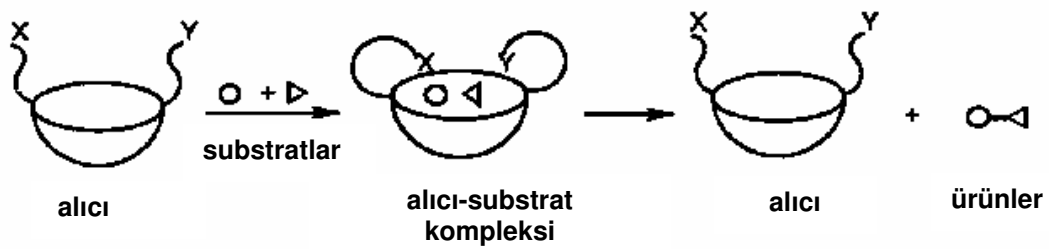
Bu sorunlara çözüm bulabilmek amacıyla Wonda Sliwa (2002) bis-kaliks[4]aren'le  $UO_2^{+2}$  uranil katyonunu seçimli ekstraksiyonla uzaklaştırmayı başarmıştır (şekil 2.39).



**Şekil.2.39** Bis-kaliks[4]aren – UO<sub>2</sub> kompleksi

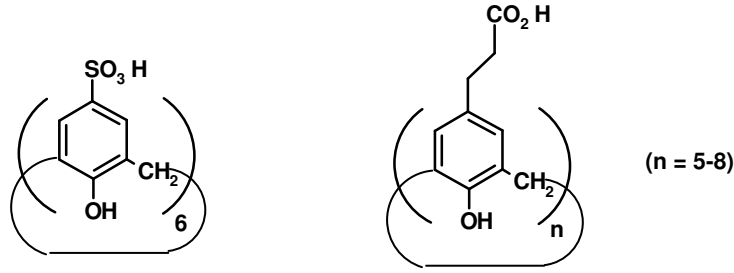
## 2.9.2 Enzim-mimik olarak kaliksarenler

Uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması kaliksarenlere, potansiyel enzim-mimik veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir fikri, Gutsche tarafından 1970'lerde ileriye sürülmüştür (Gutsche 1983). Enzim-mimik yapısının temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır.



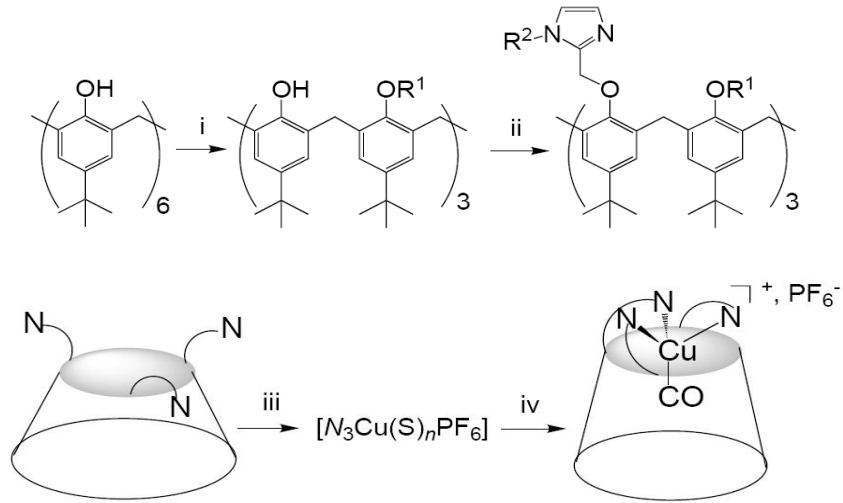
**Şekil 2.40** Fonksiyonlaştırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Kaliksaren-bazlı enzim mimik reaksiyonlarından birisi Shinkai ve ark. (Shinkai 1986) tarafından gerçekleştirilen *p*-sülfonatokaliks[6]arenin katalizlediği *N*-benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyonu. Daha sonra, Gutsche ve ark. (Gutsche ve Alam 1988) aynı reaksiyonu, *p*-(karboksietil)kaliks[*n*]arenleri (*n* = 4-8) katalizör olarak kullanarak incelemiştir (Şekil 2.41).



**Şekil 2.41** *N*-benzil-1,4-dihidronikotinamidin hidrasyonu için katalizörler

Rondelez ve ark. (2000), *p-ter*-bütilkaliks[6]aren imidazol türevini (Şekil 2.42)  $\text{Cu}^{2+}$  katyonu enzim-mimik çalışmalarında kullanmıştır.

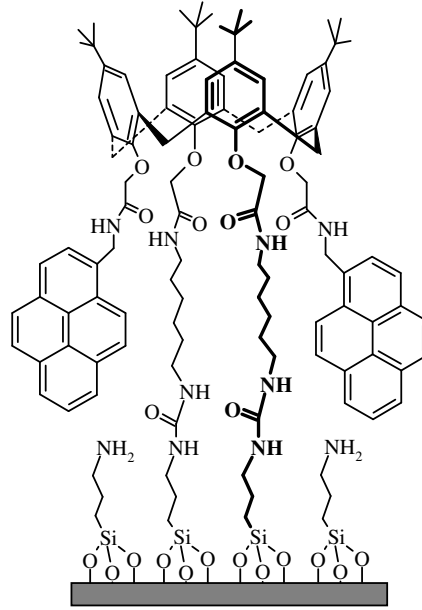


**Şekil 2.42** *p-ter*-Bütilkaliks[6]aren imidazol türevinin sentezi ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ile biyomimetik etkileşimi, ( $\text{R}_1$  = Metil,  $\text{R}_2$  = Etil)

### 2.9.3 Sensor (iyon seçici elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kaliksarenlerin kullanımı

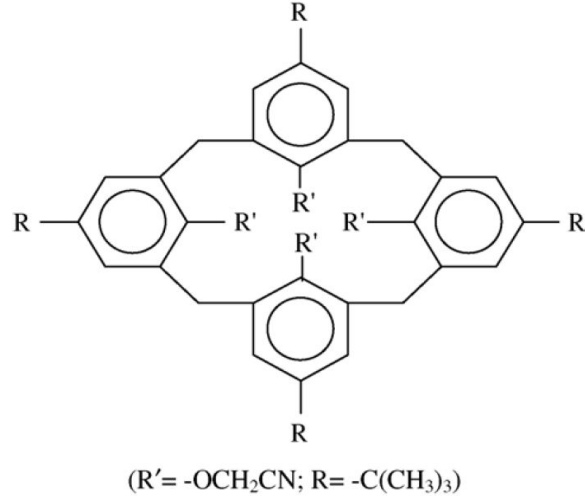
*p*-Pozisyonundan veya fenolik-O'den uygun hidrofilik sübstitüent içeren kaliksaren türevleri sulu fazda yayılma (tabaka oluşturma) özelliğine sahiptir. Bu tip bileşikler çapraz-bağlanma reaksiyonlarıyla mono- ve multi-layer olarak kararlı hale getirilip (Markowitz 1988 ve 1989) Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak uygun taşıyıcılara dönüştürülebilmektedir (Brake 1993, Conner 1993<sup>a</sup>, 1993<sup>b</sup>).

Van der Veen ve ark. (2000), cam yüzeyine bir kaliks[4]aren türevini 3-aminopropiltrioksilan (APTES) vasıtasıyla bağlayarak Na<sup>+</sup>-seçimli bir floresent monolayeri (Şekil 2.43) elde etmişlerdir.



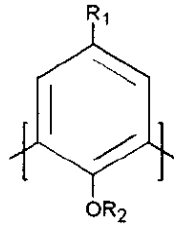
**Şekil 2.43** Kaliks[4]aren bazlı Na<sup>+</sup>-seçimli bir floresent monolayeri

Erden ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada kaliks[4]aren (Şekil 2.44) bazlı hidrojen iyon seçici poli(vinilklorür)klorür membran elektrodu tiyosiyanat elektrot olarak kullanımını incelemişlerdir.



**Şekil 2.44** Tiyosiyanat elektrot olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi

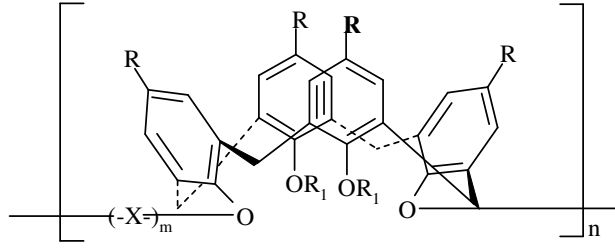
Chen ve ark. (1999), sıvılardaki organik aminlerin tayini için Şekil 2.45'deki kaliksaren türevleriyle kaplanmış bir kuartz kristal sensör geliştirmişlerdir.



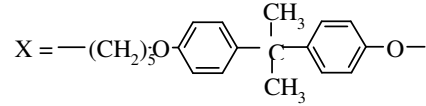
n	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
4	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
6	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
8	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H

**Şekil 2.45** Organik aminler için kuartz kristal sensör için kullanılan kaliksaren türevleri

Alpoğuz ve ark. (2002) hacimli sıvı membran kullanarak oligomerik kaliks[4]aren nitril bileşikleri ile (Şekil 2.46) Hg<sup>2+</sup> kationunun sulu fazdan organik faza taşınma özelliklerini incelemişlerdir.

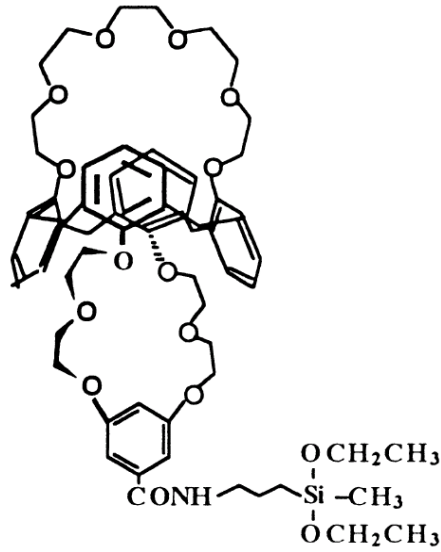


R = *ter*-bütül veya H  
R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>CN



**Şekil 2.46** Sıvı membran olarak kullanılan oligomerik kaliks[4]arenin nitril türevi

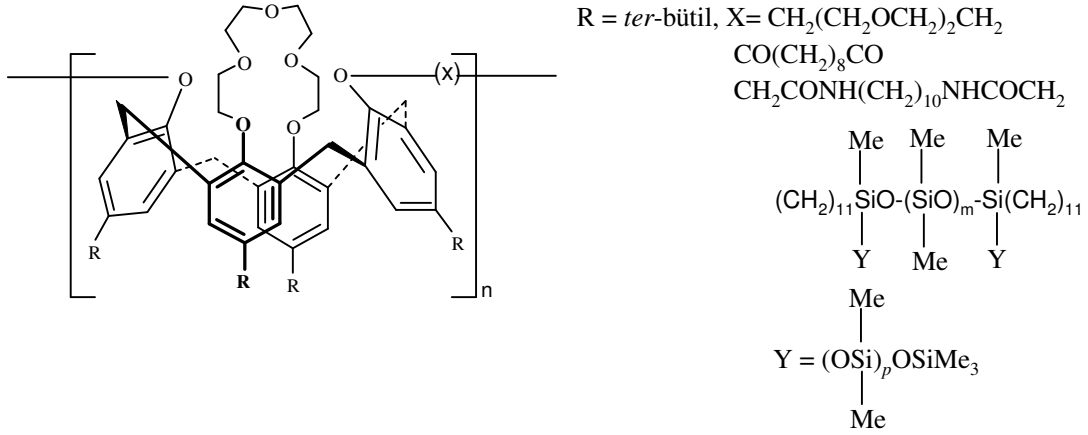
Duhart ve ark. (2001), bir kaliks[4]aren-biscrown-6 polisiloksan reçinesi (Şekil 2.47) hazırlayarak katı membran olarak kullanmış ve nükleer atık çözeltilerinden sezyumun giderilmesi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.



**Şekil 2.47** Katı membran olarak kullanılan kaliks[4]aren-biscrown-6 polisiloksan reçinesi

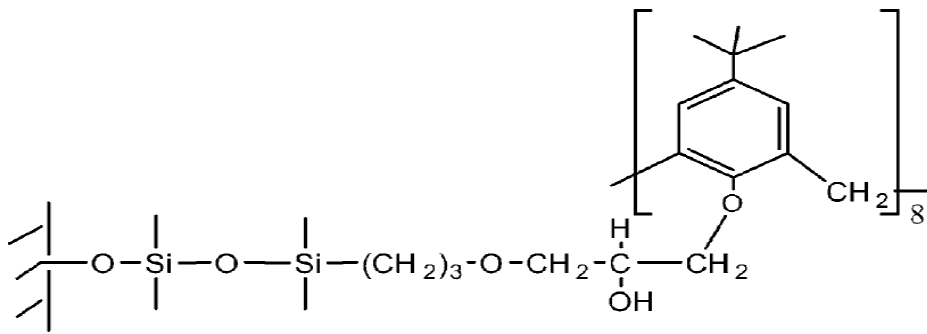
## 2.9.4 Kolon dolgu maddesi olarak kaliksarenlerin kromatografide kullanılması

Zhong ve ark. (1995), kalikscrown telomerlerini (şekil 2.48) sentezleyerek siloksan türevlerini gaz kromatografisinde sabit faz olarak kullanmışlardır.



Şekil 2.48 Kalikscrown telomerleri

Li ve ark. (2004), yaptıkları diğer bir çalışmada *p-tert*-bütülikaliks[8]aren bağlı silikajeli sıvı kromatografisinde dolgu maddesi (Şekil 2.49) olarak kullanmışlar ve suda çözünen vitaminlerin ayrılmasını incelemişlerdir.

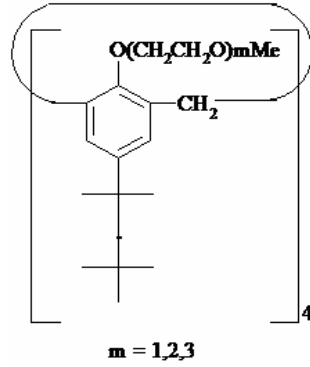


Şekil 2.49 Suda çözünen vitaminlerin ayrılması için kullanılan kolon dolgu maddesi

### 2.9.5 Faz Transfer Reaksiyonlarında Katalizör olarak kullanılması

Bilim adamlarının kaliksarenlere gösterdikleri ilgi, sadece onların boşluklu yapıya sahip olmalarından değil, daha çok faz transfer özellik göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Kaliksarenlerin faz transfer bileşeni olarak uygun olabilmesi, yapılarında fonksiyonel grupların bulunmasına bağlıdır.

Faz transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan bu kaliksaren türevlerini ilk defa Taniguchi ve ark. (1998) bulmuştur. Bunlar kaliks[4]aren' in hekzamerik analogunu sentezleyerek faz transfer reaksiyonlarında kullanmışlardır. Daha sonra Shinkai ve ark(1993). kaliksarenin para pozisyonuna tersiyer bütül grubundan daha lipofilik ve uzun zincirli yapıda olan tersiyer oktil gruplarını bağlamış ve kaliksaren türevlerinin organik çözücüdeki çözünürlüğünü artırmışlardır. Şekil 2.50'de faz transfer reaksiyonlarında kullanılan kaliksaren türevleri gösterilmiştir.

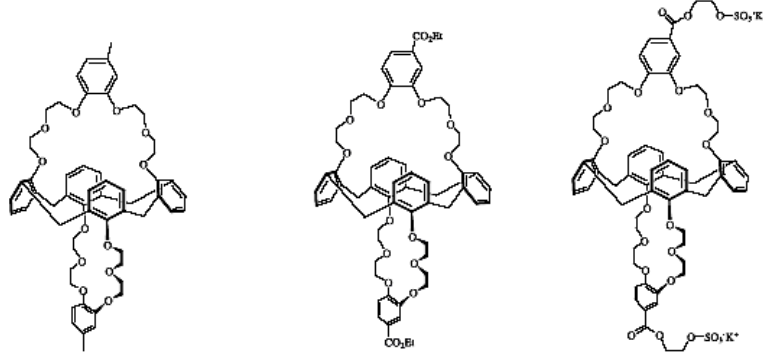


**Şekil.2.50** Faz transfer reaksiyonu katalizörü olan kaliksaren türevleri

Son yıllarda kaliksarenlerin faz-tansfer proseslerinde kullanımı son derece yaygınlaşmıştır. Çeşitli metallerin sulu ortamdan seçimli ekstraksiyonları gerçekleştirilerek, bu metallerin organik faza transferi mümkün olmuştur.



Frederic Chitry ve arkadaşları Kaliks[4]aren-bis(benzocrown-6) bileşiğiyle  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  ayrılmasını sağlamışlar. Kaliks[4]aren-bis(benzocrown-6) ile  $\text{Cs}^+$  kationunu seçimli olarak tutturmuşlardır(2003).

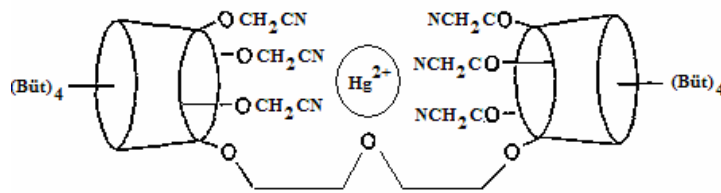


**Şekil.2.51**  $\text{Cs}^+$  kasyonu için yüksek seçimli ligandlar

Arnaud-Neu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise Kaliks[4]aren ester ve keton türevlerinin  $\text{Na}^+$  kationunun kaliks[6]aren ester türevlerinin ise  $\text{Cs}^+$  kationunu seçimli olarak tuttuğu belirtilmiştir (1989).

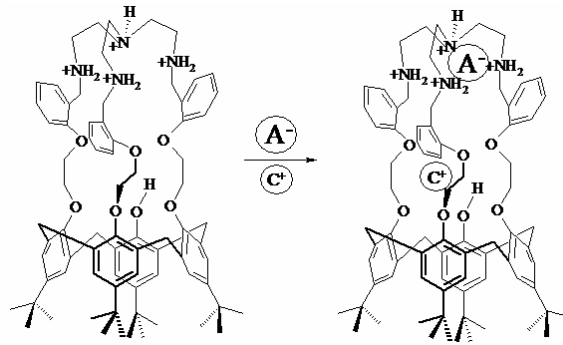
Kaliksaren türevlerinin reaksiyonu katalizlemesi şöyle olur; Metal kationunun tuzu suda çözülür ve metal kasyonu kaliksaren türeviyle kompleks yaparak organik faza geçerken anyonunu da beraberinde organik faza çeker ve burada reaksiyon gerçekleşir.

Alpoğuz ve arkadaşları (2002) hacimli sıvı membran kullanarak şekil 2.52’de gösterilen bis-kaliks[4]aren nitril bileşiği ile  $\text{Hg}^{2+}$  kationunun sulu fazdan organik faza geçişini incelemişlerdir.



**Şekil.2.52** Sıvı membran olarak kullanılan biskaliks[4]aren’in nitril türevleri

Son yıllarda sadece katyon ve anyonların değil her ikisinin de iyon çifti şeklinde kaliksaren boşluğunda tutulması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Çünkü katyonlar genellikle anyonları ile birlikte iyon çifti şeklinde bulunmaktadır. Bu türden bir çalışma Tuntulani ve ark. (2001) tarafından yapılmıştır. Tuntulani ve ark. hem anyon hem de katyon için bağlanma yeri bulunduran tripodal azacrown eter kaliks[4]aren türevlerini (şekil 2.53) sentezlemişler ve bunların iyon çiftleriyle yaptıkları kompleksleri  $^1\text{H}$  – NMR ile incelemişlerdir.



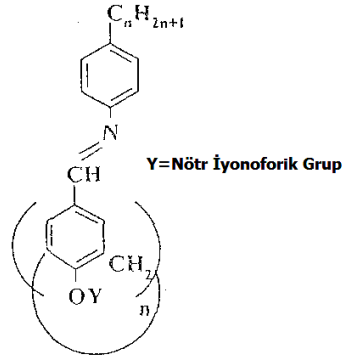
**Şekil.2.53** *p-t*-bütilkaliks[4]aren' in tripodal azacrown eter türevi ve iyon çifti ile yaptığı kompleksin mekanizması

Bu çalışmalar sonucunda Tuntulani ve ark.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  iyonlarının büyüklüklerinin tripodal amonyum birimiyle uyum sağladığını ve burada tutulduğunu, katyonların ise ( $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$ ) crown eter birimiyle kompleks yaptığını göstermişlerdir.

### 2.9.6 Kaliksarenlerin Sıvı Kristal Sistemleri olarak Kullanımı

Sıvı kristaller, sıvılar gibi akışkan ve katılar gibi optik özelliklere sahiptir. Sıvı kristallere en çok organik bileşiklerde rastlanır. Bu bileşiklerin yaklaşık % 0,5'i sıvı kristal özelliği gösterir. Ancak bir bileşiğin sıvı-kristal özelliği gösterebilmesi için silindirik biçimde, molekül ağırlığı 200 – 500 a.k.b. ve uzunluğu, yarıçapının 4 – 8 katı olmalıdır. Kaliksarenlerin ise sıvı kristal özelliği gösterebilen türevleri (şekil 2.54)

üzerinde yapılan bir çalışmada azometin türevli kaliksarenlerin sıvı kristal fazları oluşturduğu gözlenmiştir (Gutsche 2001).



**Şekil.2.54** Sıvı kristal fazları olarak kaliksarenler

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Enstrümental Teknikler

Erime noktası tayinleri, Barnsted / Electrothermal marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı.  $^1\text{H}$  NMR spektrumları  $\text{CDCl}_3$  içinde Bruker Avance DPX 400 MHz spektrofotometre ile alındı.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda standart olarak TMS kullanıldı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları, KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum BX spektrofotometresinden alındı. UV-visible ölçümlerinde Shimadzu UV-1700 pharma spektrometresi kullanıldı. GPS(Jel Geçirgenlik Kromatografisi), Agilent (HP) marka cihaz ile yapıldı. Hareketli faz olarak THF kullanıldı.

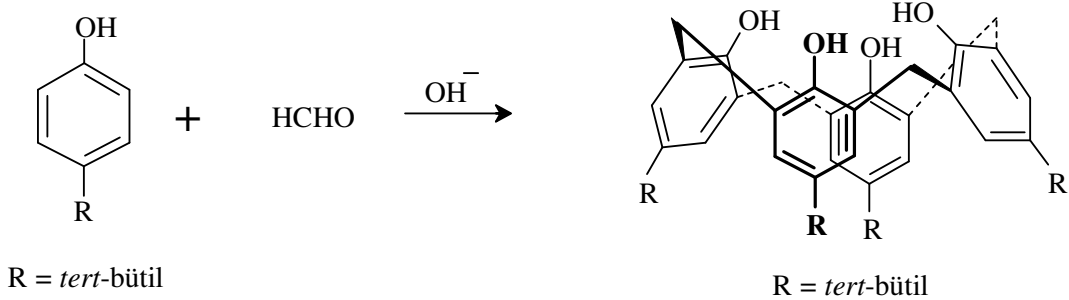
Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla ( $\text{SiO}_2$ , Merck 60 F<sub>254</sub>) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapılmıştır. Maddeleri saflaştırmak için kolon kromatografisi kullanılmıştır.

## 3.2 Metod

Bu çalışmada sentezlenen bazı bileşikler literatürdeki metotlara göre bazıları da yeni sentetik metotlar geliştirilerek elde edilmiştir. Bu bileşiklerin genel sentetik prosedürleri aşağıda verildi.

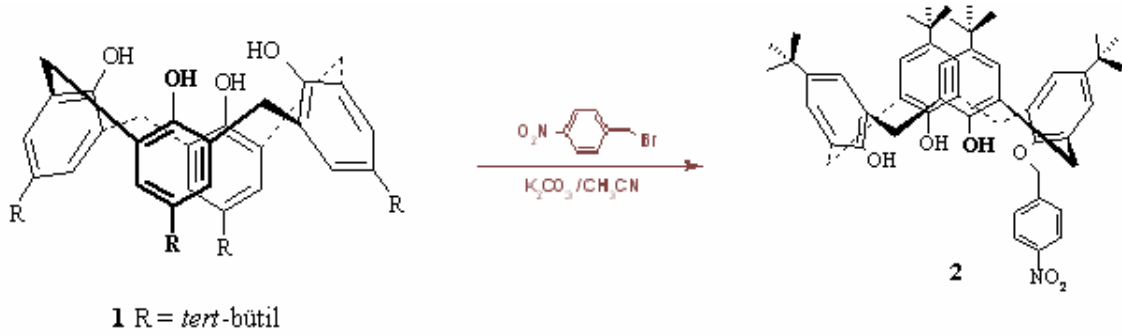
### 3.2.1 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren

1 L 'lik bir balona, p-tert-bütilfenol 100g (0,665mol), 37 %'lik formaldehit 62,3 ml (0,83 mol), ve NaOH 1,2 g (0,03mol) az bir miktar suda çözülerek alınır. Reaksiyon karışımı banyonun (yağ banyosu) sıcaklığı sabit tutularak bir geri soğutucu altında 1.5-2 saat ısıtılır. Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 ml difenil eter ile süspansiyon edilip balona mekanik bir karıştırıcı, azot girişi ve bir ksilol cihazı takılır ve balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında ve çökelti oluşmaya başladığında karışım geri soğutucu takılarak 1.5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, 1 L etil asetatla muamele edilerek 15-30 dak. kendi halinde bekletilir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 ml etil asetatla ve bir kez de 200 ml asetik asitle yıkanır ve asetik asit kokusu gidinceye kadar su ile yıkanır. 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 bileşik elde edilir.



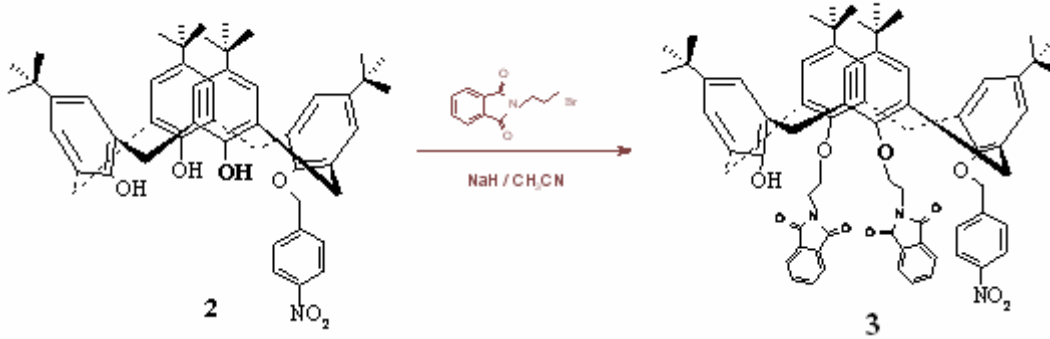
### 3.2.2 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25-(4-nitrobenzyloxy)-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene

*p*-*tert*-bütilkaliks[4]aren (10g, 15.43mmol ) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,13g 15,43mmol) 350 ml asetonitril karışımı karıştırılarak yarım saat ısıtılır. Yarım saat sonra karışıma *p*-nitrobenzil bromür (3,35g 15,43 mmol ) eklenir ve 3 saat reflux edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur ve evaporatörde karışımın çözücüsü uçurulur. Kalan kalıntı 1N HCl asitle etkileştirilerek saf suda çöktürülür. Suda çöken madde süzülür ve süzülen madde metanolle etkileştirilir ve kurutulur. Daha sonra madde 1:4 etilasetat-n-hekzan karışımı ile kolon kromatografisinden geçirilir. Verim: %65. mp: 257 °C IR (KBr): 3192 cm<sup>-1</sup> (OH) ve 1525 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 1.25 (s, 27H, Bu<sup>t</sup>), 1.35 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 3.35 (d, 4H, J = 13 Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.25 (d, 4H, J = 13 Hz), 5.2(s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 7.10 (s, 6H, ArH), 7.35 (s, 2H, ArH), 7.95 (d, 2H, J = 9 Hz, ArH,4-nitrofenil-H<sub>3,5</sub>), 8.25 (d, 2H, J = 9 Hz, ArH, 4-nitrofenil-H<sub>2,6</sub>), 10.4 (s, 3H, ArOH). Hesaplanan: C<sub>51</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>6</sub>: C, 78.13; H, 7.84; N, 1.79. Bulunan: C, 78.45; H, 7.54; N, 1.50.



### 3.2.3 5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25-(4-nitrobenziloxy)-26,28-Bis-(3-ftalimi doetoksi)-27-hidroksikaliks[4]arene

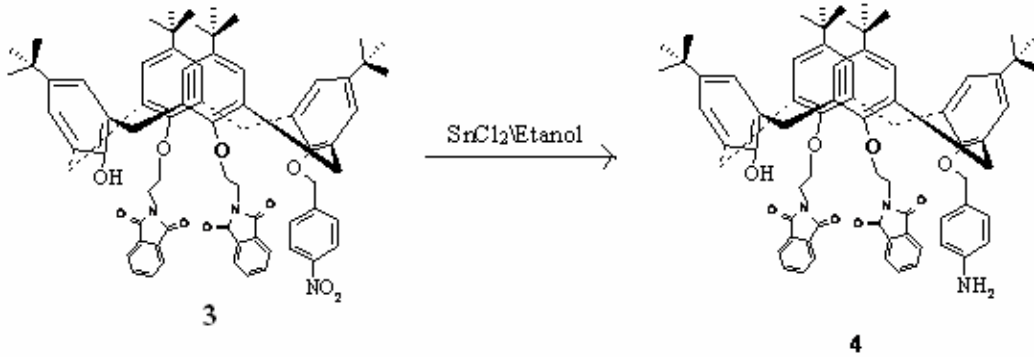
50 ml'lik balon içerisinde bileşik 2 (1,8g 2,35 mmol ) 30 ml asetonitrille çözülür. Karışıma N-(3-bromoetil)-ftalamit(1,25g 4,94 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0,39g 2,82 mmol) ve katalitik miktarda KI eklenir. Reaksiyon ortamı azot gazı altında 60 saat reflux edilir. Daha sonra karışımın çözücüsü kuruluğa kadar evaporatörde uzaklaştırılır ve 100 ml diklormetan içerisinde çözülür. Çözelti (3x30 ml ) 1N NH<sub>4</sub>Cl ile ekstrakte edilir. Organik faza MgSO<sub>4</sub> eklenir . Daha sonra MgSO<sub>4</sub> ortamdan süzülerek alınır. Süzüntü buharlaştırılarak çözücünün çoğu uzaklaştırılır. Kalıntı asetonitrille muamele edilir. Verim: %38. mp: 143 °C .  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  :3420 $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1716  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1524  $\text{cm}^{-1}$  (NO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 0.92 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1.14 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 1.51 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 3.32 (d, 4H, *J*= 13.0 Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.18 (d, 4H, *J*= 13.0 Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.28 (t, 4H *J*= 6.7 Hz, OCH<sub>2</sub> and NCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, 4H, *J*= 6.7 Hz, OCH<sub>2</sub> and NCH<sub>2</sub>), 4.98 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 6.65-6.71 (m, 4H, ArH), 6.79-6.83 (m, 2H, ArH), 6.85 (s, 1H, ArOH), 7.01 (s, 2H, ArH), 7.49-7.54 (m, 4H, Phth-H), 7.67-7.71 (m, 4H, Phth-H), 7.78 (d, 2H, ArH, *J*= 13.2 Hz, 4-nitrofenil), 7.92 (d, 2H, ArH, *J*= 13.2 Hz, 4-nitrofenil). Hesaplanan C<sub>71</sub>H<sub>75</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>: C, 75.44; H, 6.68; N, 3.71. Bulunan: C, 75.61; H, 6.93; N, 3,65.



### 3.2.4 3 numaralı bileşiğin indirgenmesi

Bileşik 3 (3 g, 2.62 mmol) ve SnCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (48.0 mmol, 10.83 g)'ün etanol (120 mL)'deki çözeltisi bir geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Daha sonra soğutulan reaksiyon karışımı buza ilave edilir. NaOH ilavesiyle nötrleştirilir (pH : 7-8) ve iki kez diklormetan ile ekstrakte edilir. Organik faz ayrılıp yıkanır ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir.. Daha sonra çözelti süzülür ve çözeltideki Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alınır. Süzüntünün çözücüsü evaporatörde uçurulur. Kalan kalıntı metanol (75 mL) ile muamele edilir ve

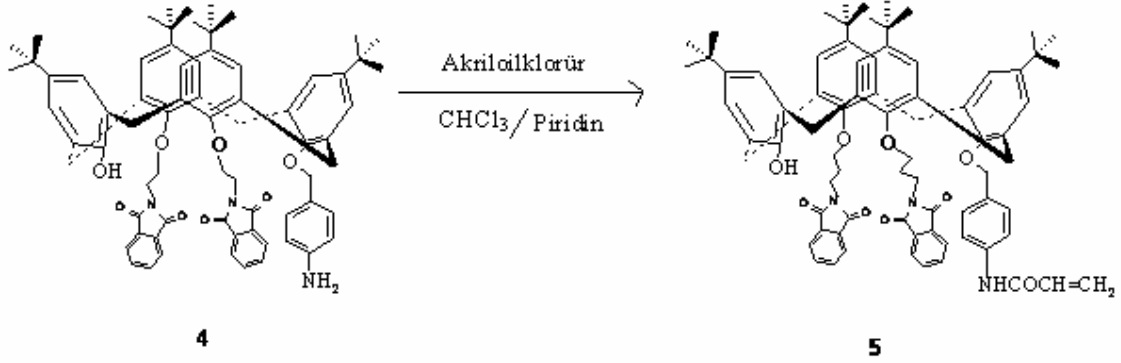
çözünmeyen kısım izopropanolden kristallendirilerek bileşik 4 % 69 verimle elde edilir. m.p: 168 °C.  $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3374 (OH, NH<sub>2</sub>), 1668 (C=O). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.87 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1.21 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1.47 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 1.75-1.98 (brs, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.12 (d, 4H,  $J=13.0$  Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.15-4.29 (brm, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.34 (t, 4H,  $J= 7.0$  Hz, OCH<sub>2</sub> ve NCH<sub>2</sub>), 4.57 (t, 4H,  $J= 7.0$  Hz, OCH<sub>2</sub> ve NCH<sub>2</sub>), 4.73 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 6.59 (s, 4H, ArH), 6.84 (s, 2H, ArH), 6.89 (s, 1H, ArOH), 7.12-7.20 (m, 2H, ArH), 7.34-7.46 (m, 4H, ArH), 7.51-7.60 (m, 8H, Phth-H). Hesaplanan C<sub>71</sub>H<sub>77</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, C, 77.49; H, 7.05; N, 3.83. Bulunan: C, 77.72; H, 6.89; N, 3.68.



### 3.2.5 4 numaralı bileşiğin akriloil klorür ile etkileştirilmesi

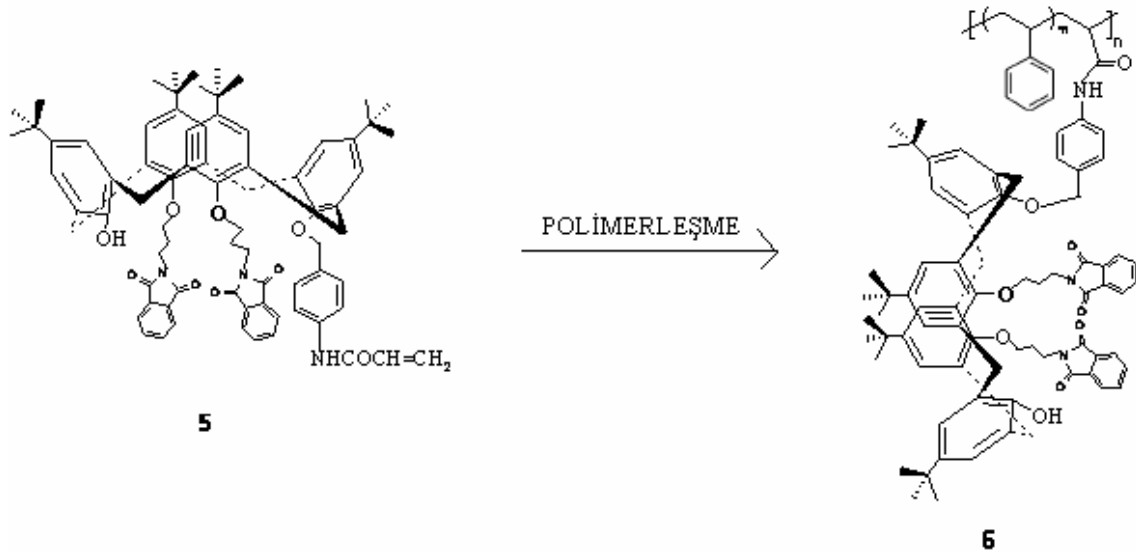
Birine damlatma hunisi takılmış 250ml'lik iki boyunlu bir balona bileşik 4 (1,13g 1,00 mmol ), piridin(0,5 ml) ve CHCl<sub>3</sub> (50ml) alınarak karıştırılır. Sıcaklık buz banyosuyla kontrol edilerek sıcaklık °C'da olacak şekilde akriloil klorit (0,10 ml, 1,20 mmol) CHCl<sub>3</sub>'deki çözeltisi damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon bir saat °C'da bir günde oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonunda reaksiyon karışımına CHCl<sub>3</sub> ve kalan kalıntı kolon kromatografiyle CHCl<sub>3</sub> ve n-hekzan (1:5 ) ile saflaştırılır. 0.9 g seyreltik NaOH çözeltisi ilave edilerek ekstrakte edilir. Suyla yıkanır ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur. Daha sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> süzülerek indirgenmiş basınçta çözücünün çoğu uzaklaştırılır. (verim 86%).  $v_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3470 (OH, NH), 1679 (C=O). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.91 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1.32 (s, 9H, Bu<sup>t</sup>), 1.43 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 3.17 (d, 4H,  $J=13.5$  Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.31 (d, 4H,  $J=13.5$  Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.41-4.57 (m, 8H, OCH<sub>2</sub> and NCH<sub>2</sub>), 4.92 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 6.51-6.77 (m, 4H, HC=CH<sub>2</sub>, OH), 7.19-7.65 (m, 13H, ArH ve NH), 7.71-7.97 (m, 8H, Phth-H).

Hesaplanan:  $C_{74}H_{79}O_9N_3$  , C, 77.49; H, 7.05; N, 3.83.Bulunan: C, 77.72; H, 6.89; N, 3.68.



### 3.2.6 5 numaralı bileşiğin kopolimeri

Bileşik 5 (0,45 0,385 mmol ), 1 ml toluen , 12,5 mg benzoil peroksit ve stiren ( 0,44 ml 3,85 mmol ) karışımından 30 dakika azot gazı geçirilir. Daha sonra 80 °C vakumlu ortamda karışımın polimerleşmesi sağlanır. Polimerleşen katı, ortamdaki kloroform ve metanol yardımıyla alınır ve kurutulur. Ham ürün birkaç defa kloroformdan metanolla çöktürülerek saflaştırılır. Çöken polimer süzülür ve vakumda kurutulur m.p:250 °C  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.93 (s, 36H, Bu<sup>t</sup>), 1.37-1.65 (brs, 4H, CH<sub>2</sub>C); 2.12-2.70 (brs, 2H, CH-C); 3.80-4.41 (m, 18H, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>N, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 6.73-6.85 (brs, 9H, ArH); 7.31-7.80 (brm 18H, Ar-H, NH, OH).





### 3.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılır (Pedersen 1967). 10 mL  $2.5 \times 10^{-5}$  M sulu pikrat çözeltisi veya  $1 \times 10^{-4}$  M dikromat çözeltisi 10 mL  $1 \times 10^{-3}$  M kaliksarenin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'deki çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dak. kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda  $25^\circ\text{C}$ 'da 1 saat manyetik olarak karıştırılır. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dak. beklenir. Sulu fazda kalan pikrat iyonunun konsantrasyonu daha önceki çalışmalarda olduğu gibi spektrofotometrik olarak ölçülür. (Deligöz ve Yılmaz 1995<sup>a</sup>). Pikrat ekstraksiyon yüzdesi (% Ekstraksiyon ) sulu fazın pikrat için 372 nm dalga boyunda absorbansının ölçülmesiyle aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

$$\%E = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

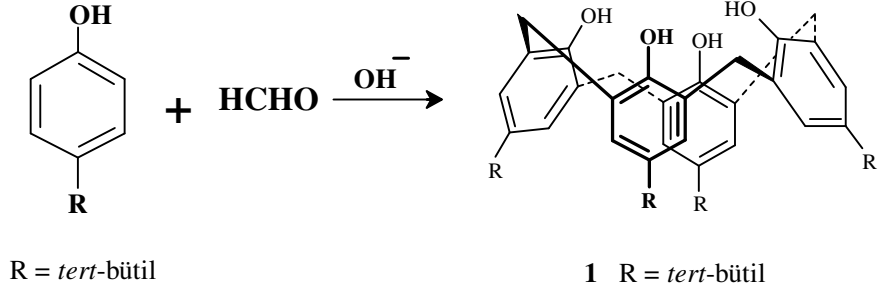
$A_0$  = Başlangıçta sulu fazdaki pikrat katyon konsantrasyonu  
 $A$  = Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki pikrat katyon konsantrasyonu

## 4. BULGULAR

### 4.1. Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi

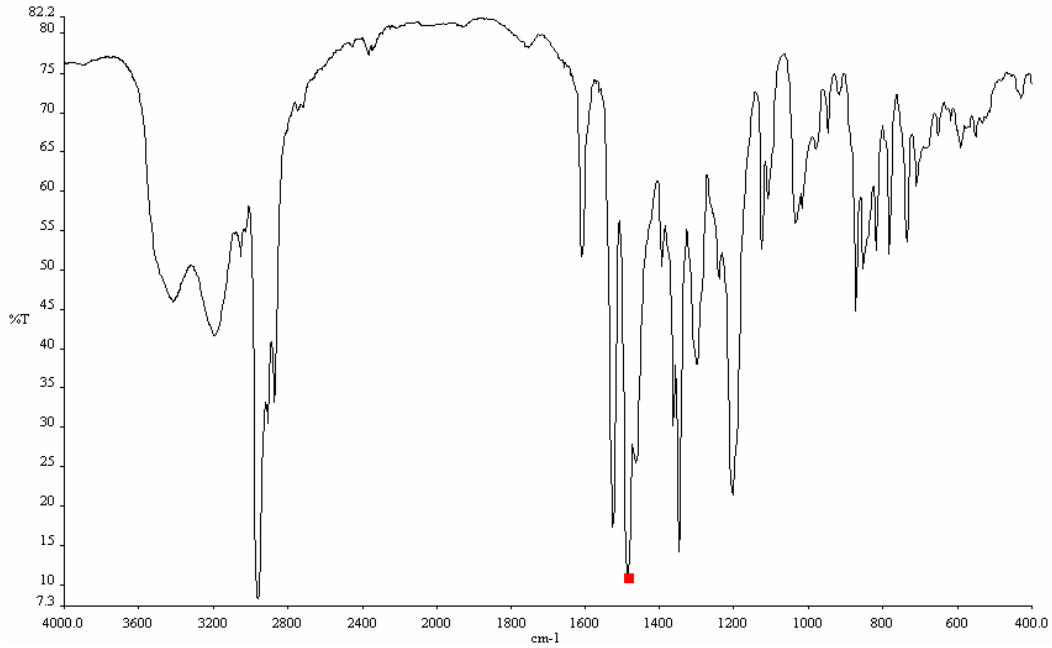
Genellikle crown eterler ve kriptanlarla kıyaslanınca kaliksaren metal katyonlarını daha iyi taşımakta ve onlara karşı daha seçici davranmaktadır. Bunlara ne kadar fonksiyonel grup bağlanırsa bunların ekstraktant özelliği o kadar artmaktadır. Bu çalışmanın esas amacı metal katyonlarıyla ve özellikle da toksik olanlarla kompleks yapabilecek yani kaliksaren türevleri sentezlemektir.

Çalışmaya önce başlangıç maddesi olarak kullanılan 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren 1 literatürdeki (Gutsche 1990) metodlara göre sentezlenerek başlandı.



**Şekil.4.1** 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütüikaliks[4]aren

Daha sonra bu kaliks[4]aren bileşiği fenolik-O'leri üzerinden değişik gruplarla fonksiyonlandırıldı. Bunun için literatürdeki metodların ışığı altında asetonitrilin çözücü olduğu ortamda  $K_2CO_3$ 'ün varlığında p-nitro benzil bromür ile etkileştirilerek 2 nolu bileşik elde edildi. 1:4 etil asetat-n-hekzan karışımı ile kolon kromatoğrafisi yapılarak bileşik saf olarak elde edildi ( verim % 65 ) ( Tabakçı , 2004 ). Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile takip edildi. Ayrıca IR spektrumunda  $1521\text{ cm}^{-1}$ 'de  $NO_2$ 'e ait pikin gözlenmesiyle reaksiyonun gerçekleştiği anlaşıldı.

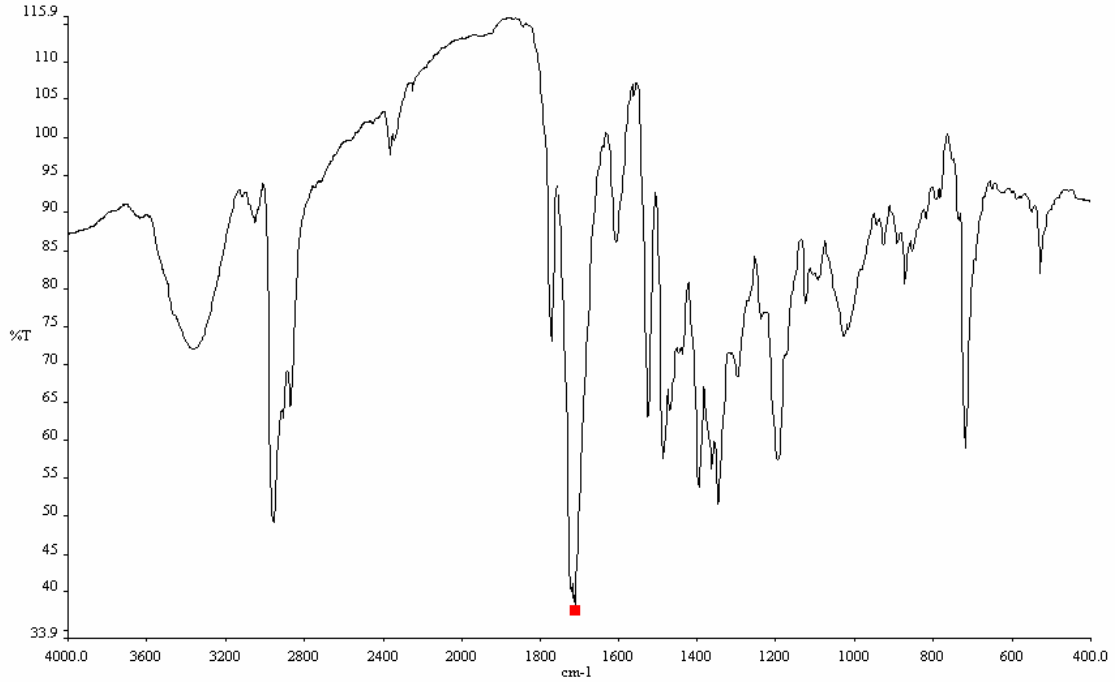


#### Şekil 4.2 2 nolu bileşiğin IR spektrum

Oluşan 2 nolu bileşiğin NMR spektrumu sonuçlarına göre koni konformasyonda olduğu söylenebilir. Sentezlenen bileşiğin bu konformasyonda bulunduğu Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonlarına ait 3,35 ve 4,25’de gözlenen dublet sinyallerinden anlaşılmaktadır.

Daha sonra elde edilen bileşik 2 literatüre uyarlanarak ( Stibor, 2002 ) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>’ın varlığında susuz asetonitrilli ortamda N-(3-bromoetil)-ftalamit ile etkileştirilerek 3 nolu bileşik % 55 verimle elde edildi.

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile izlendi ve ayrıca 3 nolu bileşiğe ait 1660 cm<sup>-1</sup>’deki amit bandı reaksiyonun gerçekleştiğini gösterdi.

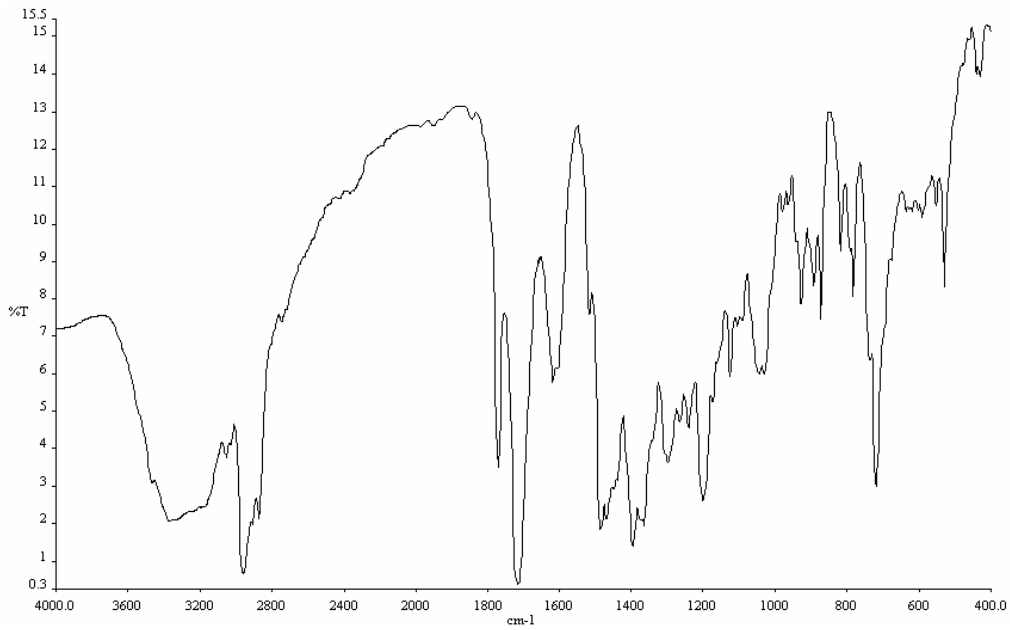


#### Şekil 4.3 3 nolu bileşiğin IR spektrumu

Bu bileşiğin NMR spektrumu sonuçlarına göre koni konformasyonda olduğu söylenebilir. Çünkü sentezlenen bu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda Ar-CH<sub>2</sub>-Ar dublet sinyalleri gözlenmektedir

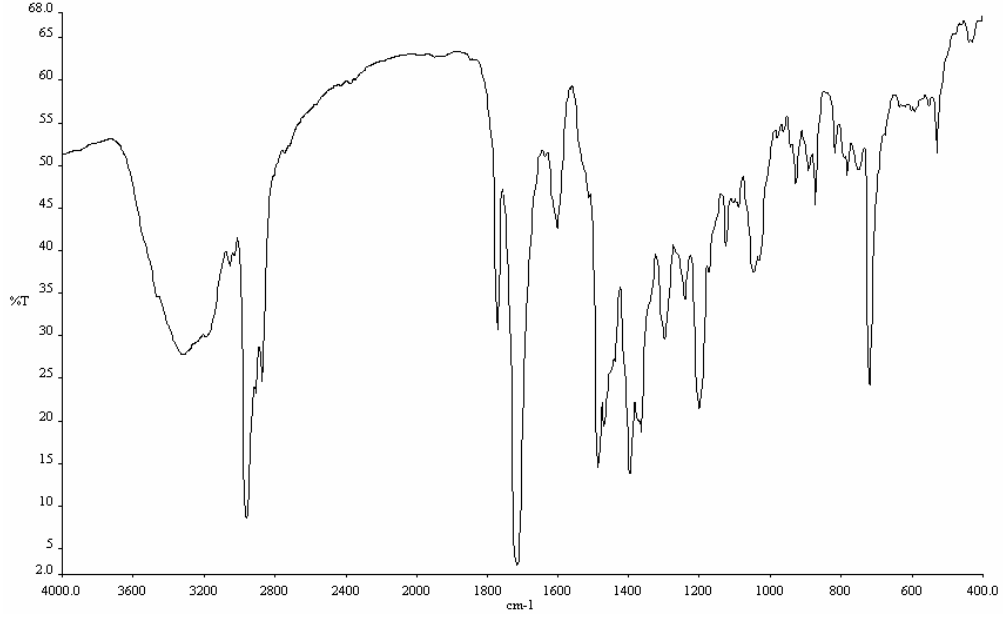
Daha sonra da uygun indirgeyici reaktifler kullanılmak suretiyle **3** nolu bileşğin  $\text{NO}_2$  grupları  $\text{NH}_2$ 'ye indirildi. Bunun için **3** no'lu bileşğin etanoldeki çözeltisine  $\text{SnCl}_2$  ilave edilerek bir geri soğutucu altında kaynatılarak **4** no'lu bileşik % 72 verimle sentezlendi (Akkuş, 2002).

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile izlendi ve ayrıca IR spektrumunda  $1528 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandın ortadan kaybolmasıyla anlaşıldı.



**Şekil 4.4** 4 nolu bileşğin IR spektrumu

4 nolu bileşğin  $\text{CHCl}_3$  ve piridinli ortamda akrilolil klorür ile etkileştirilmesiyle **5** nolu bileşik 1:5  $\text{CHCl}_3$ -n-hekzan karışımı ile kolon kromatografisinden geçirilerek saf olarak ve % 72 verimle elde edildi ( Uysal, 2001 ).

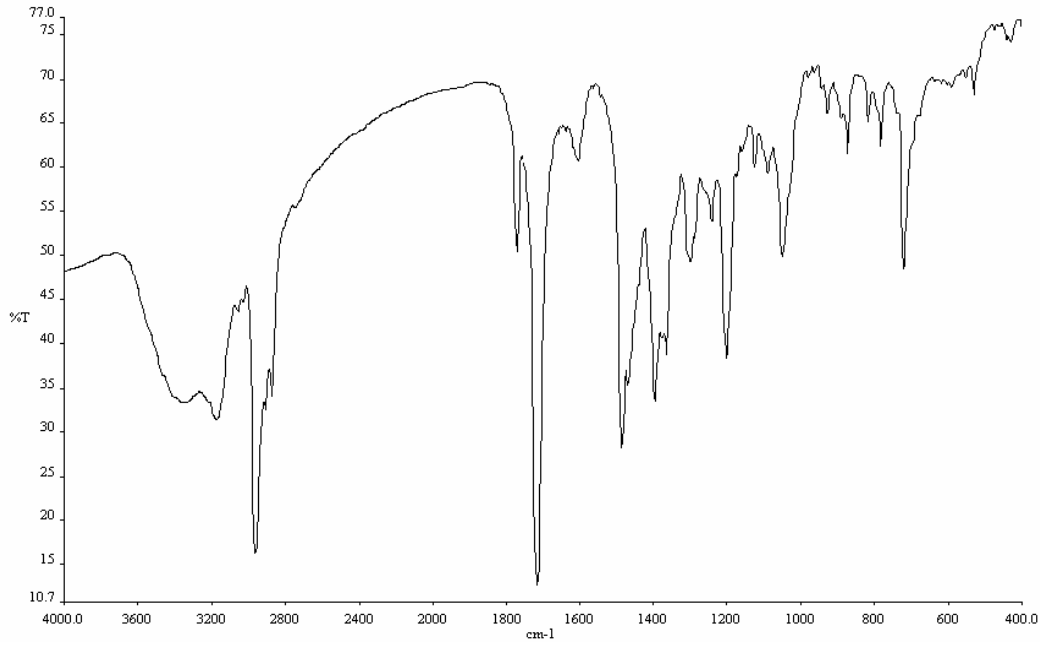


**Şekil 4.5** 5 nolu bileşiğin IR spektrumu

## 4.2 Polimer Sentezi

Bileşik **5** literatür takip edilerek benzoil peroksit peroksit ve stiren varlığında toluenli ortamda azot gazı geçirilerek **6** nolu polimerik yapı % 75 verimle elde edildi ( Tabakçı, 2004 )

Sentezlenen **5** nolu kopolimerin molekül ağırlığı polistiren referans alınarak tetrahidrofuran içinde GPS (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) ile ölçülerek hesaplanmıştır. Buna göre, **5** için ortalama molekül ağırlığı 5765 g/mol olarak bulunmuştur. Böylece bu oligomerlerin 3-4 kaliksaren biriminin tekrarlanmasından oluştuğu sonucuna varıldı. Daha fazla kaliksaren birimin bağlanmamasının nedeni monomerin molekül büyüklüğünün fazla olması ve monomerin sterik engelli bir yapıda olmasından kaynaklanmış olabilir. Benzer bir çalışma Yılmaz ve grubu tarafından yapılmıştır. Bunlar, dialkil-*p-tert*-bütilkaliks[4]aren oligomerlerini sentezleyerek iyon bağlama özelliklerini incelemişler ve sentezledikleri oligomerlerin yaklaşık 5-6 kaliksaren biriminin tekrarlanmasıyla oluştuğunu gözlemişlerdir (Memon ve ark. 2000).



**Şekil 4.6** 6 nolu bileşiğin IR spektrumu

Polimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrum sonucuna baktığımızda, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonlarına ait bölgenin diğer alkil zinciri protonları tarafından perdelenmesi bu bileşiklerin konformasyonu hakkında net bir bilgi edinmemizi zorlaştırmaktadır.

### **4.3 Faz-Transfer Çalışmaları**

#### **4.3.1. Metal katyonları ekstraksiyonu**

Genel olarak kalisarenler crown eterler ve kriptantlara göre metal katyonlarını hem daha iyi taşımakta hem de bunlara karşı seçicilik göstermektedir. Kaliksarenlerin bu ekstraktant özelliği yapılarına farklı fonksiyonel gruplar bağlandıkça daha da artmaktadır. Bu çalışmada esas amaç, metal katyonlarla özellikle de toksik metal katyonlarla kompleks oluşturabilecek yeni kaliksaren bazlı iyonoforlar elde edildikten sonra bunların polimerik türevlerine dönüştürülmesidir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatıldıktan sonra metal katyonlarına karşı seçici olup olmadığını görmek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.

Bu amaçla bazı alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) ve geçiş metallerinin ( $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$ ) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ( $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) ile ligandlarının  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltileri ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) efit hacimlerde etkilefitirildi (Pedersen, 1968). Ekstraksiyon sonunda sulu fazda kalan pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle (UV-vis) tayin edildi. Bilefik 2 ile 4'ün ekstraksiyon sonuçları, izelge 4.1'de özetlenmiştir.

Bu izelgede görüldüğü gibi kaliksarenin nitro türevi(2)'nin ne alkali ne de geçiş metal katyonlarını sulu fazdan-organik faza taşıdığı gözlendi. Bunun ftalimit türevi olan(3)'ün ise metal katyonlarına karşı şu sıralamaya göre:  $\text{Hg}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Co}^{+2}$  bir seçilik göstermektedir.

Geçiş metal katyonları göz alındığında, bu bilefik diğer metal katyonların yanında  $\text{Hg}^{+2}$ 'ye karşı bir seçilik gösterdiği görülmektedir. Bu durum soft bir metal olan  $\text{Hg}^{+2}$  katyonu ile yapıdaki pi bağlarından ileri gelen soft metal-soft donör etkileşmesi sonucu olduğu düşünölmektedir. Benzer bir yorum literatürde de (Yordanov ve ark. 1996) yapılmıştır.

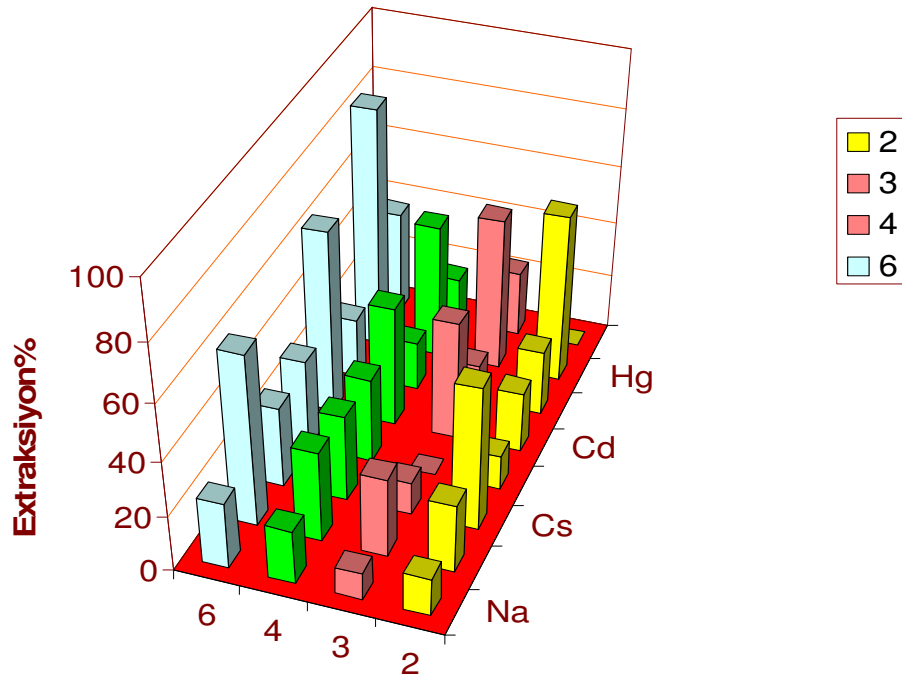
Yapıdaki nitro grubu amino grubuna(4) indirgendiğinde ise ekstraksiyon özelliklerinde bir azalma görölmektedir. Bu durum muhtemelen N-H ve ftalimit grubundaki oksijen atomları arasında molekül içi hidrojen bağının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum literatürle uyum içersindedir. (Gorbunova ve ark. 2003)

Birkaç kaliksaren biriminin bir arada bulunduğu polimerik türevinin(6) ekstraksiyon sonucuna baktığımızda bunun seçilen bütün metal katyonlarını az veya çok sulu fazdan organik faza ekstrakte ettiği görölmektedir. Bu sonuç literatüre uyumludur. (Tabakçı, 2004)

**Çizelge 4.1.** Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

Ligant	Metal pikrat ( % )							
	Na	K	Cs	Cu	Cd	Ni	Hg	Co
2	13,7	24,7	51,5	12,3	21,6	23,6	60,0	19,7
3	9,8	28,5	11,9	34,8	42,3	13,5	54,3	23,1
4	19,5	32,6	31,0	30,4	43,1	17,3	47,7	16,3
6	23,8	61,7	28,9	32,0	65,5	21,4	84,8	36,6

Sulu faz [metal nitrate]=  $1 \times 10^{-2}$  M ; [pikrik asit] =  $2.5 \times 10^{-5}$  M ; organik faz, dikormetan, [ligand] =  $1 \times 10^{-3}$  M 25 °C, 1 saat.



**Şekil 4.7** 2,3,4 ve 6'ın metal pikrat ekstraksiyonu



Tablo 7.1'deki  $Hg^{+2}>Cd^{+2}>Cu^{+2}>K^{+}>Co^{+2}$  sıralamaya göre bazı metal katyonlar için 3'ün belirli seçilicilik gösterdiği açıktır. Ekstraksiyon, geçiş metal katyonları için birbirine benzer özellik göstermektedir. Katyonlara karşı bir seçilicilik göstermediği görülmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, ftalimit grubu taşıyan kaliksaren bileşikler sentezlendi.
- Bu bileşikler daha sonra birden fazla kaliksaren biriminin bir arada bulunduğu polimerik yapılarına dönüştürüldü.
- Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (IR,  $^1H$  NMR) element analiz ve diğer metotlarla aydınlatıldı.
- Sentezlenen bileşikler iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi için sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanıldı.
- Metal katyon ekstraksiyon çalışmalarında metal pikrat (Na, K, Cs, Cd,Co, Cu, Ni ve Hg,) tuzları kullanıldı.
- 3'nolu bileşiğin ekstraksiyon özelliklerinde diğer metallerle kıyaslandığında çevre kirlenmesinde başlıca rol oynayan bir toksik metal olan  $Hg^{2+}$  katyonuna karşı seçimli davranması bu bileşiği önemli hale getirmiştir. Böylece bu bileşiğin adsorpsiyon ve nanofiltrasyon-kompleksleşme proseslerinde kullanılarak, çevrenin temizlenmesinde önemli bir yere sahip olacağı kanaatindeyiz.

## KAYNAKLAR

- Alfieri, C., Dradi, E., Pochini, A., Ungaro, R., Andretti, G. D., 1983, "Synthesis and X-Ray Crystal and Molecular Structure of A Novel Macrobicyclic Ligand, Crowned p-t-Butyl-Calix[4]arene" J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1075.
- Almi, M., Arduini, A., Casnati, Pochini, A., Ungaro, R., 1989, "Chloromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts", Tetrahedron, 45, 2177-2182.
- Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., and Yilmaz, M., 2002, "Transport of  $Hg^{2+}$  Through Bulk Liquid Membrane Using Biscalix[4]arene Nitrile Derivative As Carrier, Kinetic Analysis", New J. Chem., 26, 1.
- Andretti, G. D., Ungaro, R., Pochini, A., 1981, "X-Ray Crystal and Molecular Structure of The p-t-Butylphenol-Formaldehyde Cyclic Octamer Cyclo (Octa((5-T -Butyl-2-Acetoxy-1,3-Phenylene)Methylene))", J. Chem. Soc. Chem. Commun., 11, 533.
- Arduini, A., Pochini, A., Sicuri, A.R., Secchi, A. And Ungaro, R., 1990, "A Novel Synthesis of p-phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivatives" Tetrahedron Lett., 31(32), 4653.
- Arimura, T., Nagasaki, T., Shinkai, S., Matsuda, T., 1989, "Host Guest Properties of New Water-Soluble Calixarenes Derived from Para-(Chloromethyl) Calixarenes" , J. Org. Chem., 54, 3766-3768.
- Arnaud-Neu, F., Collins, E.M., Deasy, M., Ferguson, G., Haris, S.J. Kaitner, B., Lough, A.J., McKervey, M.A., Marques, E., Ruhl, B.L., Schwing-Weill, M.J. and

- Sewart, E.M., 1989, "Synthesis, X-Ray Crystal Structures, and Cation-Binding Properties of Alkyl Calixaryl Esters and Ketones, A New Family of Macrocyclic Molecular Receptors", J. Am. Chem. Soc., 111, 8681.
- Asferi, Z., Weiss, J., Vicens, J., 1992, "Double Calix[4]arene Triply Linked via The Oxygen Atoms by Glycolic Chains" Pol. J. Chem., 66, 4, 709.
- Böhmer, V., Ferguson, G., Gallagher, J.F., Lough, A.J., McKervey, M.A., Madigan, E., Moran, M.B., Philipps, J., Williams, G., 1993, "Synthesis and X-Ray Molecular Structures of *p*-*tert*-Butylcalix[4]arenes with Daimide Bridges Spanning The 1,3-(Distal) Positions On The Lower Rim". J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 152.
- Brake, M., Böhmer, V., Krämer, P., Vogt, W., Wortmann, R., 1993, "O-Alkylated *p*-Nitrocalix[4]arenes, Syntheses, LB-Monolayers and NLO-Properties", Supramol. Chem., 2, 65-70.
- Casnati, A., Massera, C., Pelizzi, N., Stibor, I., 2002, "A Novel Self-Assembled Supramolecular Architecture Involving Cation, Anion and Calix[4]arene Heteroditopic Receptor" Tetrahedron, 43, 7311-7314.
- Chen, L., He, X., Hu, X., Xu, H., 1999, "Calixarene-Coated Piezoelectric Quartz Crystal Sensor for the Detection of Organic Amine In Liquids", Analyst, 124, 1787-1790.
- Conner, M., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, P., Zhu, J., Regen, S. L., 1993<sup>a</sup>, "Perforated Monolayers-Fabrication of Calix[6]arene-Based Composite Membranes that Function as Molecular-Sieves", Langmuir, 9, 2389.
- Conner, M., Janout, V., Regen, S.L., 1993<sup>b</sup>, "Molecular-Sieving by A Perforated Langmuir-Blodgett-Film", J. Am. Chem. Soc., 115, 1178.

- Deligöz, H. and Yılmaz, M. 1994 Selective Extracation of  $Fe^{+3}$  by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters, *J Pol. Sci. Part A Polymer Chem.*, 32:2961-2964
- Deligöz, H., Yılmaz, M., 1994, "Selective Extraction of Transition Metal Cation by Calixarenes-based Cyclic Ligands", *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 13, 19-26.
- Deligöz, H., Ercan, N., 2002, "The Synthesis of Some New Derivatives of Calix [4]arene Containing Azo Groups", *Tetrahedron*, 58, 2881.
- Dhawan, B., Chen, S.-I., Gutsche, C. D., 1987, "Calixarenes 19. Studies of The Formation of Calixarenes via Condensation of para-Alkylphenols and Formaldehyde" *Makromol. Chem.*, 188, 931.
- Dijkstra, P. J., Brunink, J. A. J., Bugge, K-E, Reinhoudt, D. N., Harkema, S., Ungaro, R., Ugozzoli, F., Ghidini, E., 1989, "Kinetically Stable Complexes of Alkali Cations With Rigidified Calix[4]arenes-Synthesis, X-Ray Structures, and Complexation of Calixcrowns and Calixspherands", *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7567.
- Duhart, A., Dozol, J.F., Rouquette, H., Deratani, A., 2001, "Selective Removal of Composed of an Unsymmetrical Calix[4]arenebiscrown-6 Bonded to an Immobilized Polysiloxane Backbone", *J. Membr. Sci.*, 185, 145–155.
- Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M, Canel, E., Kılıç, E., 2006, "Using of Hydrogen Ion-selective Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on Calix[4]arene as Thiocyanate Ion-selective Electrode", *Sens. Actuators B*, 113, 290–296.
- Erol, D, Akkuş, G, U, 2005" Farklı Fonksiyonel Gruplar İhtiva Eden Kaliks[4]aren'lerin Sentezi ve Faz Transfer Reaksiyonlarının İncelenmesi" Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Afyon.

- Glennon, J.D., Horne, E., Hall, K., Cocker, G., Kuhn, A., Harris, S.J., McKervey, M.A., 1996, "Silica-bonded Calixarenes in Chromatography II. Chromatographic Retention of Metal Ions and Amino Acid Ester Hydrochlorides", *J. Chromatogr.*, 731, 47-55.
- Grote Gansey, M.H.B., Steemers, F.J., Verboom, W., Reinhoudt, D.N., 1997, "Synthesis of Neutral, Water-soluble Calix[4]arenes", *Synthesis*, 643-648.
- Gutsche, C. D., and Mukhukrishnan, R., 1978, "Calixarenes. 1. Analysis of The Product Mixtures Produce by The Base-Catalyzed Condensation of Formaldeyde with *p*-Substitued Phenols", *J. Org. Chem.*, 43(25), 4905.
- 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.*, 103, 3782-92. *Idem, ibid.*, 1984, 106, 1891.
- Gutche, C. D., Bauer, L. J., 1985, "Calixarenes. 14. Trh Conformational Properties of The Ethers and Esters of The Calix[6]arene and The Calix[8]arene", *J. Am. Chem.Soc.*, 107, 6059.
- Gutsche, C.D., Alam, I., 1988, "Calixarenes .23. The Complexation and Catalytic Properties of Water-Soluble Calixarenes", *Tetrahedron*, 44, 4689-4694.
- Gutsche, C.D., Lin, L.-G., 1986, "Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes", *Tetrahedron*, 42 (16), 1633-1640.
- Gutsche, C.D., Iqbal, Stewart, D., 1986, "Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene" *J. Org. Chem.* 51, 742.

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levine, J.A., No, K.H. and Bauer, I.J 1983 Calixarenes.9. Conformational Isomers of The Ethers and Esters of Calixarenes, Tetrahedron, 39: 409-429

Gutsche, C.D. 1983 Calixarenes, Acc. Chem. Res., 16:161-170

Gutsche, C.D. 1983 Calixarenes, Prog. Macrocyclic Chem., 3:93-165

Gutsche, C.D.1989a Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes , The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 7:57-68 London

Gutsche, C.D. 1989b Topics in Calixarene Chemistry, J. Inc. Phenom., 7:61-72

Gutsche, C.D. 1990a p-tert-Butylcalix[4]arene, Organic Synthesis. 68:234-237

Gutsche, C.D. 1990b p-tert-Butylcalix[6]arene, Organic Synthesis. 68:238-242

Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V. 1990 Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes, 3-37

Hamada, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W., Zhang, H. And Atwood, J.L., 1990 “Thiocalix[4]arenes .1. Synthesis and Structure of Ethyl-thio-calix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether”, Helv. Chim. Acta., 66,2, 514.

Harris, S.J., Barrett, G., Mckervery, M.A. 1991 “ Polymeric Calixarenes Synthesis, Polymerization and Na<sup>+</sup> Complexation of A Calix[4]arene Methacrylate” , J. Chem. Soc. Chem. Commun., 2224

Jain, V.K., Pandya, R.A., Pillai, S.G., Agrawal, Y.K., Shrivastav, P.S., 2004 “Application of Chelate Forming Calix[4]arene-o-vanilinthiosemicarbazone Resin to the Separation, Preconcentration and Trace Determination of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) in Natural Water Samples”, Microchim. Acta, 147, 253-264.

- Kusagi-Mate, S., Szabo, K., Bitter, I., Nagy, G., and Kollar, L., 2003 “Complex Formation Between Water-Soluble Sulfonated Calixarenes and C<sub>60</sub> Fullerene” Tetrahedron Lett. 45, 1387-1390.
- Li, H., Chen, Y., 2003, “The Sol–Gel Technique to Prepare Calix[6]crown-containing Organosilicon Resins and Their Adsorption Properties Towards Metal Ions”, React. Funct. Polym., 55, 171–178.
- Li, H.-B., Chen, Y.-Y., Liu, S.-L., 2003, “Synthesis, Characterization, and Metal Ions Adsorption Properties of Chitosan–Calixarenes ( I )”, J. Appl. Polym. Sci., 89, 1139–1144.
- Li, L.-S., Da, S.-L., Feng, Y.-Q., Liu, M., 2004, “Study on the Chromatographic Behavior of Water-Soluble Vitamins on *p-tert*-Butyl-calix[8]arene-bonded Silica gel Stationary phase by HPLC”, Talanta, 64, 373–379.
- Markowitz, M. A., Bielski, R., Regen, S. L., 1988, “Perforated Monolayers-Porous and Cohesive Monolayers from Mercurated Calix[6]arenes”, J. Am. Chem. Soc., 110, 7545-7546.
- Memon, S, Uysal, G., Yilmaz, M., 2000, “Selective Complexation of Hg<sup>2+</sup> by Biscalix[4]arene Nitriles”. Separation Sci. and Tech., 35, 1247.
- Memon, S., Yılmaz, M., 2001 “A Complimentary Study of Calixarene Based Bifunctional Receptors For Alkali or Transition Metal Cations and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> Anions “ Journal of Molecular Structure, 595, 101-109.
- Memon, S., Oguz O., Yilmaz, A., Tabakci, M., Yilmaz, M., Ertul, Ş., 2002, “Synthesis and Extraction Study of Calix[4]arene Dinitrile Derivatives Incorporated in a Polymeric Backbone with Bisphenol-A”, Polym. Environ., 9, 2, 99-101.

- Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., Gungor, Ö., 2005 “Synthesis of alkyl nitrile and alkyl benzonitrile derivatives of calix[4]arene and their polymer supported analogues: A comparative study in two-phase extraction systems” *Reactive&Functional Polymers* 63 (2005) 1-9.
- Morzherin, Y., Rudkevich, D.M., Verboom, W. and Reinhoudt, D.N., 1993, “Chlorosulfonylated Calix[4]arenes-Precursors for Neutral Anion Receptors with A Selectivity for Hydrogen Sulfate”, *J. Org. Chem.*, 58, 7602.
- Nam K. C., Kang S.O., Jeong H.S., and Jeon S., 1999, “Urea Derivative Calix[4]diquinone,  $\text{HSO}_4^-$  Ion Selective Receptor”, *Tetrahedron Lett.*, 40, 7343.
- Newkome, G.R., Hu, Y.,Saunders, M.J., Fronczek, F.R., 1991, “Silvanols-Water-Soluble Calixarenes”, *Tetrahedron Lett.*, 32, 1133-1136.
- Ohto, K., Tanaka, Y., Inoue, K., 1997, “Adsorptive Separation of Lead and Zinc Ions by Novel Type of Calix[4]arene Carboxylate Resin Immobilized with Polyallylamine”, *Chem. Lett.*, 7, 647-648.
- Rondelez, Y., Seneque, O., Rager, M.-N., Duprat, A.F., Reinaud, O., 2000, “Biomimetic Copper(I)-CO Complexes: A Structural and Dynamic Study of a Calix[6]arene-Based Supramolecular System”, *Chem. Eur. J.*, 6, 4218-4226.
- Schmeide, K., Heise, K.E., Bernhard, G., Keil, D., Jansen, K., Praschak, D., 2004, “Uranium(VI) Separation from Aqueous Solution by Calix[6]arene Modified Textiles”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 261, 61-67.
- Shinka, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., ,M,Anabe, o., 1986, “Hexasulfonated Calix[6]arene Derivatives, A New Class of Catalysts, Surfactants and Host Molecules”, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2409.



Shinkai, S., Araki, K., Tsubaki, T., Arimura, T., Manabe, O., 1987, "New Syntheses of Calixarene-Para-Sulfonates and Para-Nitrocalixarenes", J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 2297-2299.

Shinkai, S., Kawabata, H., Matsuda, T., Kawaguchi, H., Manabe, O., 1990, "Synthesis and Inclusion Properties of Neutral Water-Soluble Calixarenes", Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1272-1274.

Shinkai, S., Kawaguchi, H., Manabe, O., 1988, "Selective Adsorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  to A Polymer Resin Immobilizing Calixarene-Based Uranophiles", J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett., 26, 391-396.

Shinkai, S., Mori, S., Tsubaki, T., Sone, T., Manabe, O., 1984, "New Water-Soluble Host Molecules Derived From Calix[6]arene", Tetrahedron Lett., 25, 5315-5318.

Shinkai, S., Shirahama, Y., Tsubaki, T., Manabe, O., 1989, "Cationic Water-Soluble Calixarenes-New Host Molecules Which Catalyze Basic Hydrolysis of A Phosphate Ester", J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1859-1860.

Shinkai, S., Tsubaki, T., Sone, T., Manabe, O., 1985, "A New Synthesis of Para-Nitrocalix[6]arene", Tetrahedron Lett., 26, 3343-3344.

Sliwa, W., 2002 "Calixarene Complexes With Transition Metal, Lanthanide and Actinide Ions " Croatica Chemica Acta 75 (1) 131-153.

Steed, J.W., Johnson, C.P., Barnes, C.L., Juneja, R.K., Atwood, J.L., Reilly, S., Hollis, R.L., Smith, P.H., Clark, D.L., 1995, "Supramolecular Chemistry of p-Sulfonatocalix[5] arene-A Water-Soluble, Bowl-Shaped Host with A Large Molecular Cavity", J. Am. Chem. Soc. 117, 11426-11433.

- Tabakçı, M, Yılmaz, M, 2006” Toksik Anyon ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi” Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Tabakçı, M., Memon, S., Sap, B., Yılmaz, M.,2004 “A Calix[4]arene Derived Dibenzonitrile Receptor Modified at Its “Lower Rim” by a Polymerizable Group” Journal of Macromolecular Science, 811-825
- Tuntulani, T., Poompradub, S., Thavornytikarn, P., Jaiboon, N., Ruangpornvisuti V., Chaichit, N., Asfari, Z., and Vicens, J., 2001 “Aza Crown Ether Calix[4] arenes Containing Cation and Anion Binding Sites, Effects of Metal Ions Towards Anion Binding Ability “, Tetrahedron Lett., 42, 5541.
- Uysal, G., Memon, S.,Yılmaz, M., 2001, “Synthesis and Binding Properties of Polymeric Calix[4]arene Nitriles”, React. Funct. Polym., 50, 77-84.
- Uysal, G., 2002 “ Bazı Makrosiklik Ligandların Sentezi ve Faz Transfer Reaksiyonlarının da Kullanımı “ Doktora Tezi, Selçuk Ü. Fen Bil. Ens. Konya.
- Van der Veen, N.J., Flink, S., Deij., M.A., Egberink, R.J.M., van Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt D.N., 2000, “Monolayer of a Na<sup>+</sup>-Selective Fluoroionophore on Glass: Connecting the Fields of Monolayers and Optical Detection of Metal Ions”, J. Am. Chem. Soc., 122, 6112-6113.
- Yamamoto, H. And Shinkai, S., 1994, “High “105.0-105.3 Sodium/Potassium Selectivity” Chem. Lett., “1115.
- Yılmaz, M., 1999, “Synthesis of An Oligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li<sup>+</sup>”, React. Funct. Polym., 40, 129-133.

Yordanov, A.T., and Roundhill, D.M., 1996, "Chemically Modified Calix[4]arenes as Selective Complexants for Heavy Metal Ions, Comparison with Crowns and Thiocrowns and Oxycion Salts", *New J. Chem.*, 20, 447.

Zhong, Z.-L., Tang, C.-P, Wu, C.-Y, Chen, Y.-Y., 1995, "Synthesis and Properties of Calixcrown Telomers", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1737.

Zinke, A., Ziegler, E., Berlin, 1944., "Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 77, (B), 264.

Zinke, A., Zigeuner, G., Hössinger, K., Hoffmann, G., 1948, "Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen", *Monatsh Chem.*, 79, 438.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cihangir CEBECİ

Doğum Yeri : UŞAK

Doğum Tarihi : 26.11.1981

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Uşak Lisesi (1996–1998)

Lisans : Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü (2000–2005)

Yüksek Lisans : Fen Bilimler Enstitüsü Organik Bölümü Kimya Anabilim Dalı  
(2005–2007)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı

2004-2005 Savina Cam Sanayi A.Ş  
Üretim Sorumlusu

2005-2006 Fuxing-Usaş Geri Kazanım San. Tic. A.Ş  
Üretim Sorumlusu

2007- Eşme konservecilik LTD ŞTİ  
Sorumlu Müdür

### KATILDIĞI KONGRELER VE SEMİNERLER

1. “Synthesis of Calix[4]arene containing Phthalimide and its Polymeric Derivative and Investigation of Their Extraction Properties”1st International Turkey-Pakistan Chemistry Days 27-28 April 2007 Konya.

2.“Synthesis and Binding Properties of Biscalix[4]-azacrowns”International Conference on Organic Chemistry 5-9 June 2007 Erzurum.

3.“Kükürt grubu taşıyan polimerik yapıdaki kaliksaren türevlerinin sentezi ve iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi ” XX. Kimya Kongresi Kayseri 04-08 Eylül 2006..

4.“Synthesis and Extraction Properties of calix-crown and their oxime

derivatives''41.st IUPAC World Chemsitry Congress Turin(Italy)-August 5-11, 2007  
accepted. Italya.