

**KÜKÜRT GRUBU TAŞIYAN KALİKSAREN  
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE İYON TAŞIMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MEHMET ÇAĞATAY KANBAK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**NİSAN 2007**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KÜKÜRT GRUBU TAŞIYAN KALİKSAREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ  
VE İYON TAŞIMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**MEHMET ÇAĞATAY KANBAK**

**DANIŞMAN**  
**Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**NİSAN 2007**

## ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK danışmanlığında,  
Mehmet Çağatay KANBAK tarafından hazırlanan  
KÜKÜRT GRUBU TAŞIYAN KALİKSAREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
İYON TAŞIMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ  
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri  
uyarınca  
20/04/2007  
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. İbrahim Erol	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Atilla Evcin	

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun  
24.....04...2007 tarih ve  
2007/08-05 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Doç. Dr. Emine SOYTÜRK  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Kaliksarenler	2
2.2 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	3
2.3 Kaliksarenlerin Sentez Metodları	4
2.3.1 <i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi (Modifiye Zinke-Cornforth İşlemi)	5
2.3.2 <i>p-tert</i> -Bütikaliks[6]arenin Sentezi (Modifiye Petrolite İşlemi)	5
2.3.3 <i>p-tert</i> -Bütikaliks[8]arenin Sentezi (Standart Petrolize İşlemi)	6
2.4 Kaliksaren Sentezinde Reaksiyona Etki Eden Faktörler	7
2.4.1 Çözücü Faktörü	7
2.4.2 Sıcaklık Faktörü	8
2.4.3 Baz Konsantrasyonu ve Katyon Yarı Çapı	8
2.5 Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması	9
2.6 Kaliksarenlerin Konformasyonları	12
2.6.1 Mobil Kaliksarenler	12
2.6.2 İmmobil Kaliksarenler	15
2.7 Kaliksarenlerin Özellikleri	15
2.7.1 Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri	15
2.7.1.1 Erime Noktası	15
2.7.1.2 Çözünürlük	15

2.7.2	Spektroskopik Özellikleri	16
2.7.2.1	IR Spektrumu	16
2.7.2.2	NMR Spektrumu	16
2.7.3	TLC ve HPLC Analizleri	17
2.7.4	X Işını Kristallografisi	17
<b>2.8</b>	<b>Kaliksarenlerin Türevlendirilmesi</b>	<b>19</b>
2.8.1	Kaliksarenlerin Lower Rim Üzerinden Türevlendirilmesi	19
2.8.2	Kaliksarenlerin Upper Rim Üzerinden Türevlendirilmesi	21
<b>2.9</b>	<b>Kaliksarenlerin Kullanım Alanları</b>	<b>21</b>
2.9.1	Enzim Mimik Katalizörleri Olarak Kaliksarenler	22
2.9.2	Molekül – İyon Taşıyıcı Kaliksarenler	22
2.9.3	Kaliksarenlerin Sensör (iyon selektif elektrot, ISE) ve Membran Tekniklerinde Kullanılması	23
2.9.4	Sıvı Kristal Sistemleri Olarak Kaliksarenler	25
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE METOD</b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Materyal</b>	<b>26</b>
3.1.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.1.2	Enstrümental Teknikler	26
<b>3.2</b>	<b>Metod</b>	<b>27</b>
3.2.1	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)	27
3.2.2	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (2)	28
3.2.3	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3)	29
3.2.4	Polimer Sentezi	30
3.2.4.1	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren (2) in Polimerleştirme İşlemi (4)	30
3.2.4.2	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren (3) in Polimerleştirme İşlemi (5)	31
<b>3.3</b>	<b>Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları</b>	<b>32</b>
<b>4.</b>	<b>BULGULAR</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi</b>	<b>34</b>
<b>4.2</b>	<b>Faz-Transfer Çalışmaları</b>	<b>39</b>
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>42</b>
	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>43</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>48</b>

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

# KÜKÜRT GRUBU TAŞIYAN KALİKSAREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE İYON TAŞIMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MEHMET ÇAĞATAY KANBAK

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK

Bu çalışma, farklı fonksiyonel gruplar (benzoil ve tiyofenasetil) taşıyan kaliksarenler ve bu bileşiklerin polimerlerinin sentezi ile faz transfer reaksiyonlarının incelenmesini içermektedir.

Sentezlenen bu makrosiklik bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, <sup>1</sup>H-NMR) ile aydınlatıldı.

Bu tez çalışmasında, çıkış maddesi olarak literatürde belirtilen metodlar yardımıyla 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren **(1)** sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiğin sırasıyla benzoil klorür ve 2-tiyofen asetil klorür ile etkileştirilmesinden, 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren **(2)** ve 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren **(3)** monomerleri elde edildi. **(2)** ve **(3)** nolu monomerlerin merrifield reçinesi ile reaksiyona sokulması sonucu benzoil türevinin polimeri **(4)** ve tiyofen asetil türevinin polimeri **(5)** sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini incelemek 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> ve Pb<sup>2+</sup>) katyonlarının pikrat çözeltileri ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.

**2007, 48 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** kaliks[n]aren , polimerik kaliksaren, faz transfer reaksiyonu, metal pikrat ekstraksiyonu

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### Synthesis of Sulphur Containing Calixaren Derivatives and Investigation of Ion Transport Properties

MEHMET ÇAĞATAY KANBAK

Afyon Kocatepe University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Meltem DİLEK

This study includes observation of the synthesis and the phase transfer reactions of the calixarenes containing different functional groups (benzoyl and tiyofenacetyl) and the polymers of this compounds.

The structures of the synthesized makrosiclic compounds is enlightened by the specktroscopic techniques.

In this thesis, as an output material 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren is synthesized by methods mentioned in the litreture. After the treatment of this synthesized compound with respectively benzoylclorid and 2-tiyofenacetylklorid , 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dibenzoyloxy-26,28-dihydroxy calix[4]aren (**2**) and 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-di-(2-tiyofenacetyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (**3**) monomers are created. As a result of reaction of monomers (**2**) and (**3**) with merrifield resin, polymers of benzoyl derivative (**4**) and tiyofenacetyl derivative (**5**) are sythesized.

In order to observe the ion transport properties of synthesized compounds, studies, about liquid-liquid extraction between these compounds and the picrate solutions of some alcali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) and transition metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ ) cations, were made.

**2007, 48 pages**

**Keywords:** calix[4]aren, polimeric calixaren, phase-transfer reaction, metal picrate extraction.

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK' in danışmanlığında hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans öğrenimime baŐladıđım andan itibaren tez konunun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Meltem Dilek'e teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmalarımız boyunca bizlere laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm BaŐkanı Sayın Doç. Dr. İbrahim EROL' a ve tez konusunun seçimi ve sentez aŐamalarında destek veren Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŐ' a teşekkür ederim.

Hayatımın her safhasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme teŐekkürü bir borç bilirim.

Mehmet Çağatay KANBAK



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

$\delta$	Kimyasal kayma değeri
g	Gram
M	Molarite
mmol	Milimol
°C	Celcius derece

### 2. Kısaltmalar

E.N.	Erime noktası
DMF	Dimetil formamid
Bü <sup>t</sup>	Tersiyel bütil
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Kızıl ötesi
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV	Mor ötesi
Tert-	Tersiyer
Vis	Görünür
-p-	Para

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No	
Şekil 2.1	Kaliks[4]arenin farklı yapı modelleri	2
Şekil 2.2	4, 6, 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenler	3
Şekil 2.3	Kaliks[4]aren (I) ve kaliks[6]aren (II) lerin numaralandırılması	4
Şekil 2.4	<i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]aren sentezi	5
Şekil 2.5	<i>p-tert</i> -bütilkaliks[6]aren	6
Şekil 2.6	<i>p-tert</i> -bütilkaliks[8]aren	7
Şekil 2.7	Baz konsantrasyonunun kaliksaren sentezine etkisi	8
Şekil 2.8	Fenoksit iyonu oluşumu	9
Şekil 2.9	Hidroksimetil fenol oluşumu	9
Şekil 2.10	Diarilmetil bileşiklerini oluşumu	10
Şekil 2.11	Trimer ve tetramer oluşumu	10
Şekil 2.12	Lineer tetramerlerin halkalı kaliksarenlere dönüşmesi	11
Şekil 2.13	<i>p-tert</i> -bütilkaliks[8]arenlerin <i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]arenlere dönüşümü	12
Şekil 2.14	Kaliks[4]aren'in konformasyonları ve <sup>1</sup> H NMR spektrumları	14
Şekil 2.15	Kaliksarenlerin X ışını kristallografik yapıları	18
Şekil 2.16	Kaliks[4]arenin upper ve lower rim inin şematik gösterimi	19
Şekil 2.17	<i>p-t</i> -bütilkaliks[4]aren'in lower rim ve upper rim üzerinden türevlendirilmesi	20
Şekil 2.18	Enzim modellerinin şematik gösterimi	22
Şekil 2.19	Kaliksarenlerin molekül veya iyonlarla kompleks oluşumu	23
Şekil 2.20	Sensör ve membran tekniklerinde kullanılan bir kaliksaren	24
Şekil 2.21	Sıvı membran olarak kullanılan biskaliks[4]aren'in nitril türevi	24

<b>Şekil 2.22</b>	Sıvı-kristal fazları olarak kaliksarenler	<b>25</b>
<b>Şekil 3.1</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren <b>(1)</b>	<b>28</b>
<b>Şekil 3.2</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren <b>(2)</b>	<b>29</b>
<b>Şekil 3.3</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren <b>(3)</b>	<b>30</b>
<b>Şekil 3.4</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren polimeri <b>(4)</b>	<b>31</b>
<b>Şekil 3.5</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren polimeri <b>(5)</b>	<b>32</b>
<b>Şekil 4.1</b>	<i>p</i> -tert-bütikaliks[4]aren <b>(1)</b> sentezi	<b>34</b>
<b>Şekil 4.2</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren <b>(2)</b> sentezi	<b>35</b>
<b>Şekil 4.3</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksarenin <b>(2)</b> IR Spektrumu	<b>36</b>
<b>Şekil 4.4</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren <b>(3)</b> sentezi	<b>36</b>
<b>Şekil 4.5</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksarenin <b>(3)</b> IR Spektrumu	<b>37</b>
<b>Şekil 4.6</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren polimerinin <b>(4)</b> sentezi	<b>38</b>
<b>Şekil 4.7</b>	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren polimerinin <b>(5)</b> sentezi	<b>38</b>
<b>Şekil 4.8</b>	<b>(2), (3), (4)</b> ve <b>(5)</b> 'in metal - pikrat ekstraksiyonu	<b>41</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 2.1</b> Kaliks[4]aren' in konformasyonlarına ait <sup>1</sup> H NMR spektrumları	<b>13</b>
<b>Çizelge 4.1</b> Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri	<b>40</b>

## 1. GİRİŞ

Kaliksarenler formaldehit ve p-alkil fenollerini bazik ortamdaki kondenzasyonundan sentezlenen makrosiklik bileşiklerdir. D. Gutsche tarafından adlandırılması yapılan kaliksarenler, vazoya benzer yapısından dolayı, vazo anlamına gelen Latince “kaliks” kelimesinden türetilmiştir.

Kasyon, anyon ve nötral moleküller için iyi bir taşıyıcı olan vazo görünümündeki bu moleküller, yeni ev sahibi moleküllerin elde edilmesi için oldukça çok kullanılmıştır.

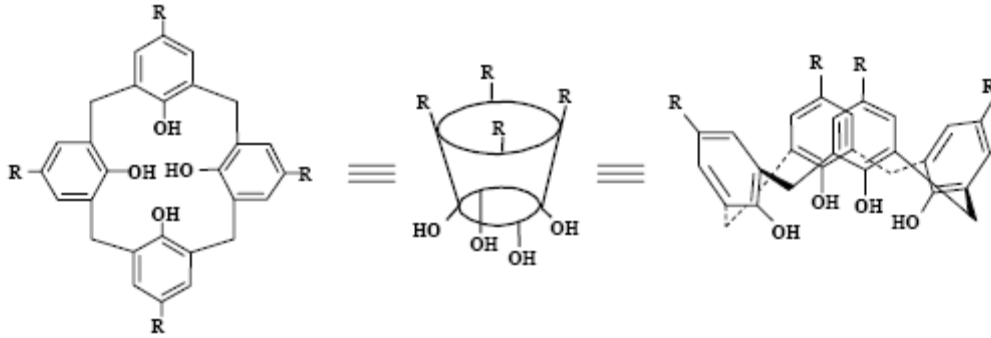
Kaliksarenler supramoleküler kimyanın önemli bir bölümünü teşkil etmektedir. Supramoleküler kimya, moleküllerin iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek konuk-konak (host-guest) bileşiklerini oluşturulabilen bir alan olarak tanımlanmaktadır.

Çevre sorunlarına sebebiyet veren metal iyonlarını ortamdaki uzaklaştırma düşüncesi, kaliksarenlerin, farklı fonksiyonel grupları taşıyan türevlerinin sentezlenmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Kaliksarenler

Kaliksarenler, formaldehitin p-substitüe fenol ile baz katalizatörlüğünde elde edilen halkalı yapıdaki makrosiklik oligomerlerdir (Gutsche 1989). Yapıları vazoya benzeyen bu makrosiklik oligomerlerin alt ve üst uçları fonksiyonlandırılabilir ve alkali, toprak alkali, geçiş metal iyonları, anyonlar ve nötral moleküller ile kompleksleri oluşturulabilir. Şekil 2.1’ de kaliks[4]arenin üç farklı model yapısı gösterilmektedir.



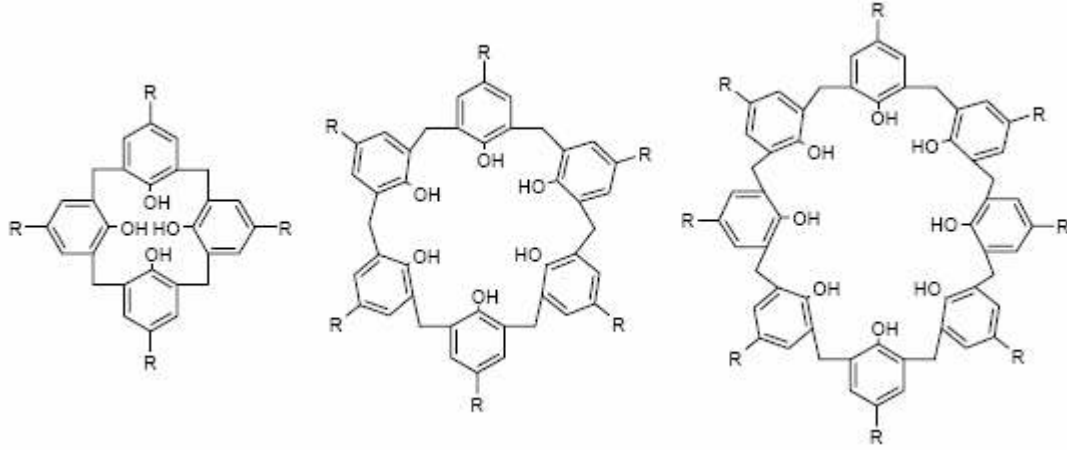
Şekil 2.1 Kaliks[4]arenin farklı yapı modelleri

Kaliksarenler, kolay bir şekilde türevlendirilebilmesi, yapılarının halkalı olması ve büyüklükleri farklı olan molekül boşlukları oluşturulabilmesi sebebiyle katyon, anyon ve nötral bileşikler için iyi bir taşıyıcıdırlar (Böhmer 1995).

Kaliksarenler ilk olarak 1982 yılında Johann Friederich Willhem Adolph von Bayer tarafından incelenmiştir.

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

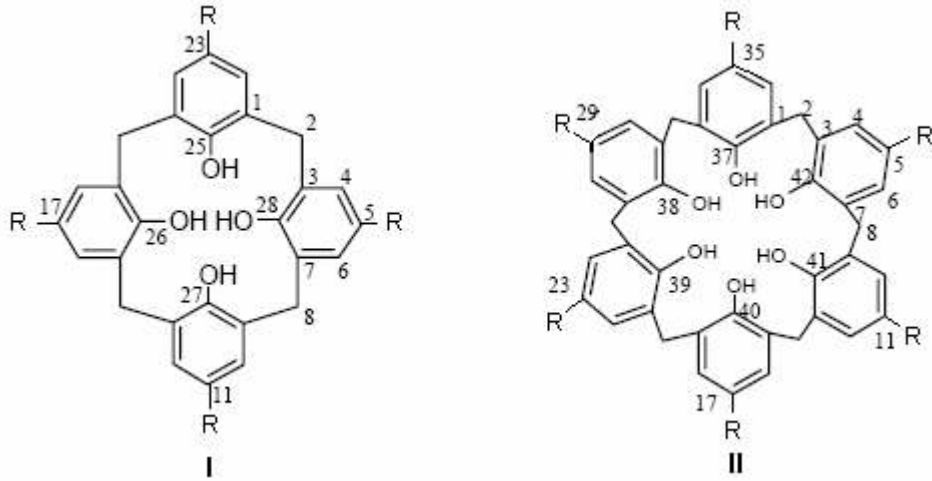
Gutsche ve grubu 1970' lerde saf *p-tert*-butil- kaliks[n]aren sentezi için yüksek verimli bir metot keşfetmiştir (Gutsche 1990). 1980' lerde ise 4, 5, 6, 7, 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri (Şekil 2.2) sentezleyerek ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır (Gutsche 1990). Günümüzde 3 ile 20 aromatik birimden oluşan kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Mc Mahon et al. 2002).



Şekil 2.2 4, 6, 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenler

## 2.2 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, aralarında metilen gruplarının bağlı olduğu makrosiklik bileşiklerdir. Kaliksarenlerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesi uzun olduğundan, bu bileşikleri daha pratik bir yoldan isimlendiren Gutsche bu adlandırmayı IUPAC' da kabul ettirmiştir (Gutsche 1989). Gutsche tarafından ifade edilen “*kaliksaren, kaliks[n]aren*” terimi; Yunanca taç anlamına gelen “*chalice*” in, organik kimyada aromatik halkayı ifade eden “*aren*” ve fenolik birim sayısını ifade eden “*n*” ile birleştirilmesiyle meydana gelmiştir.



**Şekil 2.3** Kaliks[4]aren (**I**) ve kaliks[6]aren (**II**) lerin numaralandırılması

Substitüe kaliksarenlerin isimlendirilmesinde numaralandırma sistemi uygulanır. Şekil 2.3 de 5,11,17,23-tetra alkil 25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks[4]aren (**I**) ve 5,11,17,23,29,35-hekza alkil 37,38,39,40,41,42-hekza hidroksi kaliks[6]aren (**II**) lerin yapıları ve numaralandırılmaları gösterilmiştir. Eğer alkil grupları aynı ise kısaca p-alkil kaliks[n]aren şeklinde adlandırılır.

### 2.3 Kaliksarenlerin Sentez Metodları

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

Kaliksarenler host moleküller olup, host-quest (konuk-konak) kimyasının önemli bir sınıfını teşkil etmektedir. Literatürde daha çok, halkalı tetramer, hekzamer ve oktamer şeklindeki kaliks[n]aren ve türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çünkü bu tür kaliksarenler kolay ve yüksek verimde sentezlenebilmektedir (Yılmaz 2003).

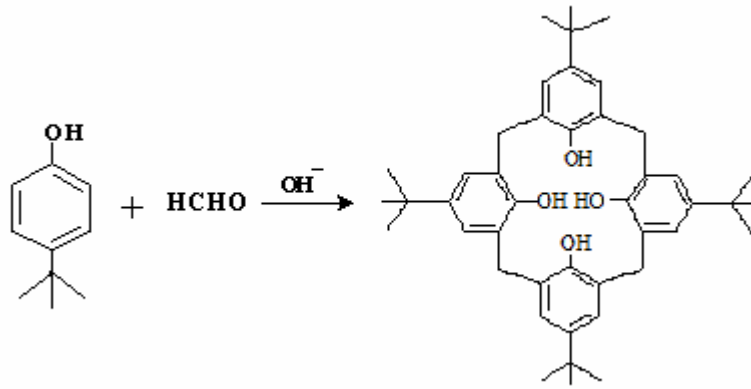


Günümüzde 3 ile 20 aromatik birimden oluşan kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Mc Mahon et al. 2002).

### 2.3.1 *p*-tert-Bütikaliks[4]arenin Sentezi (Modifiye Zinke-Cornforth İşlemi)

*p*-Tert-butil fenol, %37'lik formaldehit ve sodyum hidroksit ile 110-120°C' de 2 saat ısıtılır. Oluşan koyu ve jelimsi çökelti difenileterde 2 saat daha kaynatılır, süzülür ve toluende kristallendirilir. %50 verimle ürün elde edilir. Oluşan parlak ve beyaz kristallerin erime noktası 342-344°C' dir.

*p*-tert-bütikaliks[4]aren sentezinde (Şekil 2.4) yüksek verim elde edebilmek için kullanılan bazın 0,03-0,04 eşdeğer oranda olması gerekmektedir.

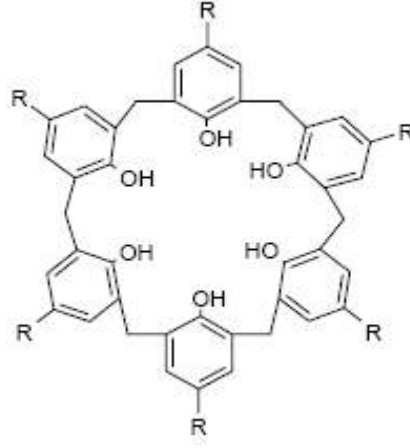


Şekil 2.4 *p*-Tert-bütikaliks[4]aren sentezi

### 2.3.2 *p*-tert-Bütikaliks[6]arenin Sentezi (Modifiye Petrolite İşlemi)

*p*-Tert-butil fenol, %37'lik formaldehit ve KOH ile 2 saat ısıtılır. Oluşan açık sarı ürün ksilen içerisine ilave edilir. Çözelti 3 saat karıştırılarak kaynatılır. Karışım soğutulur ve

süzülür. Süzüntü nötrleştirilir ve kloroform-metanol ile kristallendirilir. %80–85 verimle beyaz toz halinde ürün elde edilir. Oluşan *p-tert*-bütilkaliks[6]aren (Şekil 2.5) kristallerin erime noktası 380-381°C’dir.

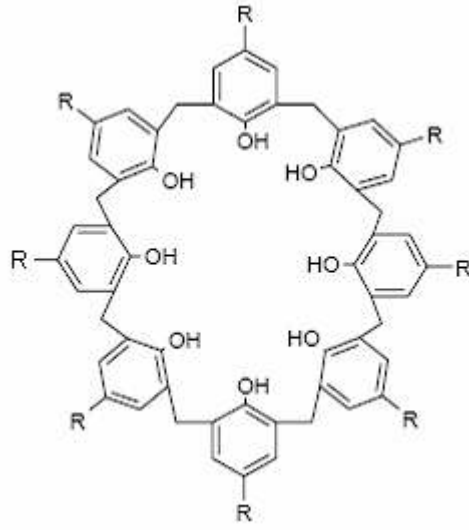


R=tert-butil

Şekil 2.5 *p-Tert*-bütilkaliks[6]aren

### 2.3.3 *p-tert*-Bütilkaliks[8]arenin Sentezi (Standart Petrolize İşlemi)

*p-Tert*-butil fenol, formaldehit ve NaOH ile karıştırılır. Karışım ksilen içerisinde 4 saat karıştırılarak ısıtılır. Karışım soğutulur, süzülür ve kloroformda kristallendirilir. %60–65 verimle beyaz toz halinde saf ürün elde edilir. Oluşan kristallerin erime noktası 411-412°C’dir. 8 fenolik gruptan oluşan *p-tert*-bütilkaliks[8]arenin yapısı Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



R=tert-butil

Şekil 2.6 *p*-Tert-bütikaliks[8]aren

## 2.4 Kaliksaren Sentezinde Reaksiyona Etki Eden Faktörler

Kaliksaren sentezine çözücü, sıcaklık, baz konsantrasyonu ve katyon yarı çapı gibi faktörler etki etmektedir.

### 2.4.1 Çözücü Faktörü

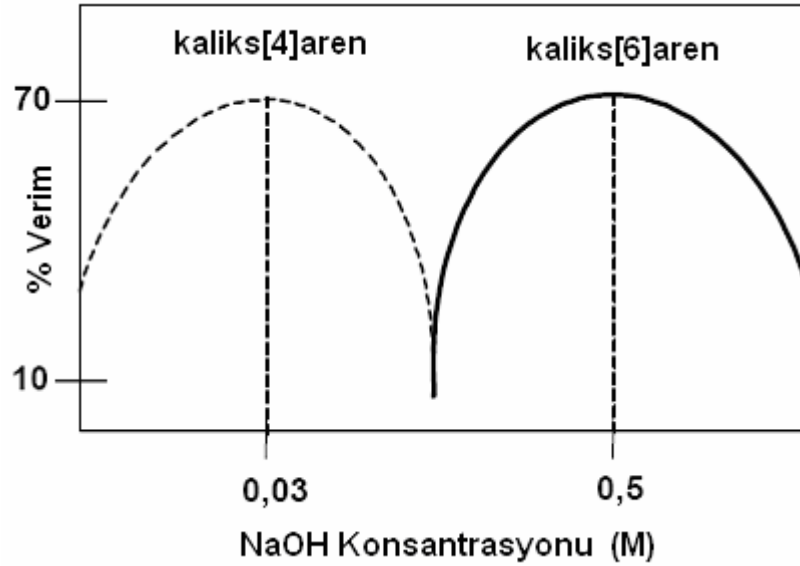
Kaliksaren sentezinde ksilen ve difenil eter gibi apolar çözücüler tercih edilir. Suda ve bazik ortamda çözünmeyen kaliksarenler, organik çözücülerde ise çözünmektedirler.

## 2.4.2 Sıcaklık Faktörü

Kaliks[4]aren sentezi için yüksek sıcaklık gerekirken, kaliks[6]aren ve kaliks[8]aren sentezleri düşük sıcaklıkta gerçekleşir.

## 2.4.3 Baz Konsantrasyonu ve Katyon Yarı Çapı

Kaliksaren sentezinde baz miktarı, verime önemli ölçüde etki eder. Kaliks[4]aren ve kaliks[8]aren sentezi için gereken bazın katalitik miktarda alınması gerekirken, kaliks[6]aren için kullanılan baz ise stokiyometrik oranda alınmalıdır (Dhawan et al. 1987). *p-tert*-bütilkaliks[4]aren sentezinde yüksek verim elde edebilmek için kullanılan bazın 0,03-0,04 eşdeğer oranda olması gerekmektedir (Şekil 2.7).



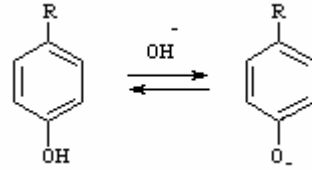
Şekil 2.7 Baz konsantrasyonunun kaliksaren sentezine etkisi

Bazın miktarının yanı sıra bazın türü de kaliksaren sentezine etki eder. Küçük çaplı katyonlara sahip olan NaOH ve LiOH kaliks[4]aren ve kaliks[8]aren sentezinde tercih edilirken, kaliks[6]aren sentezinde ise katyon çapları daha büyük olan KOH, RbOH, ve CsOH tercih edilir.

## 2.5 Kaliksarenlerin Reaksiyon Mekanizması

### 1. Basamak: Fenoksit iyonu oluşumu;

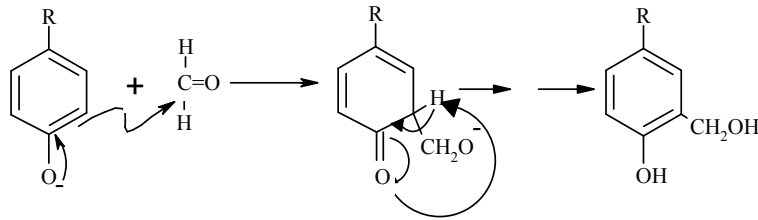
Kullanılan bazın etkisiyle bir nükleofil olan fenoksit iyonu oluşur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Fenoksit iyonu oluşumu

### 2. Basamak: Hidroksimetil fenol oluşumu;

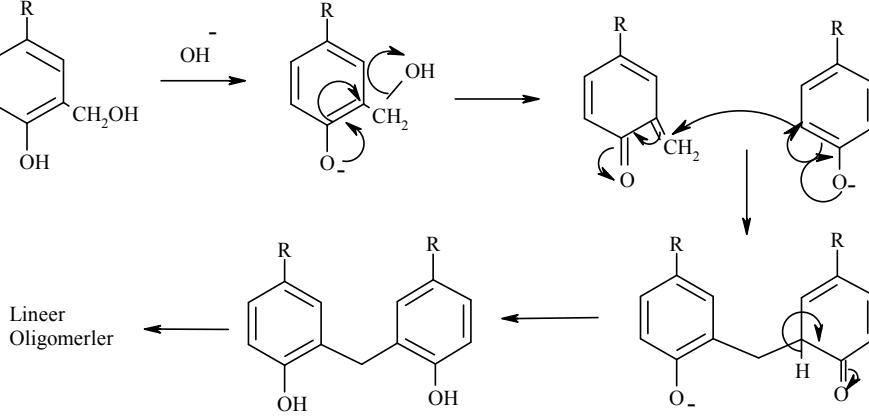
Etkin halde bulunan fenoksit iyonu formaldehitin karbonil karbonuyla tepkimeye girerek hidroksimetil fenolu oluşturur. Hidroksimetil fenol oluşumu Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Hidroksimetil fenol oluşumu

### 3. Basamak: Diarilmetil bileşikleri oluşumu;

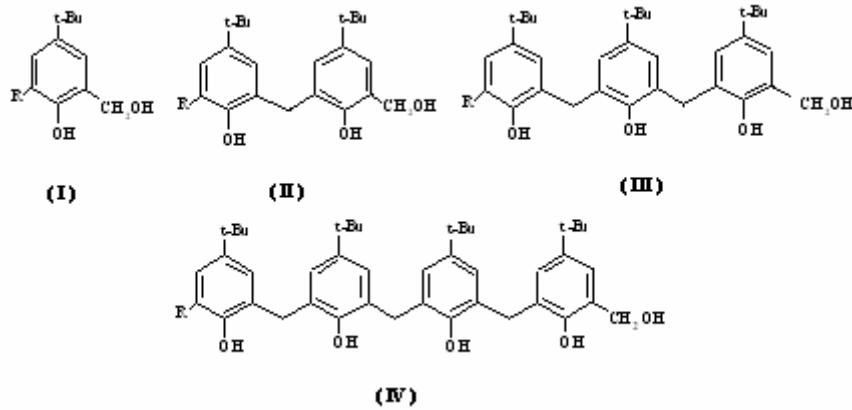
Oluşan hidroksimetil fenoller, o-kinon metit ara ürününe dönüşerek fenolat iyonu ile tepkimeye girer ve diarilmetil bileşiklerini oluşturur. Dimerik yapının oluşumu Şekil 2.10' da ki gibidir.



Şekil 2.10 Diarilmetil bileşiklerinin oluşumu

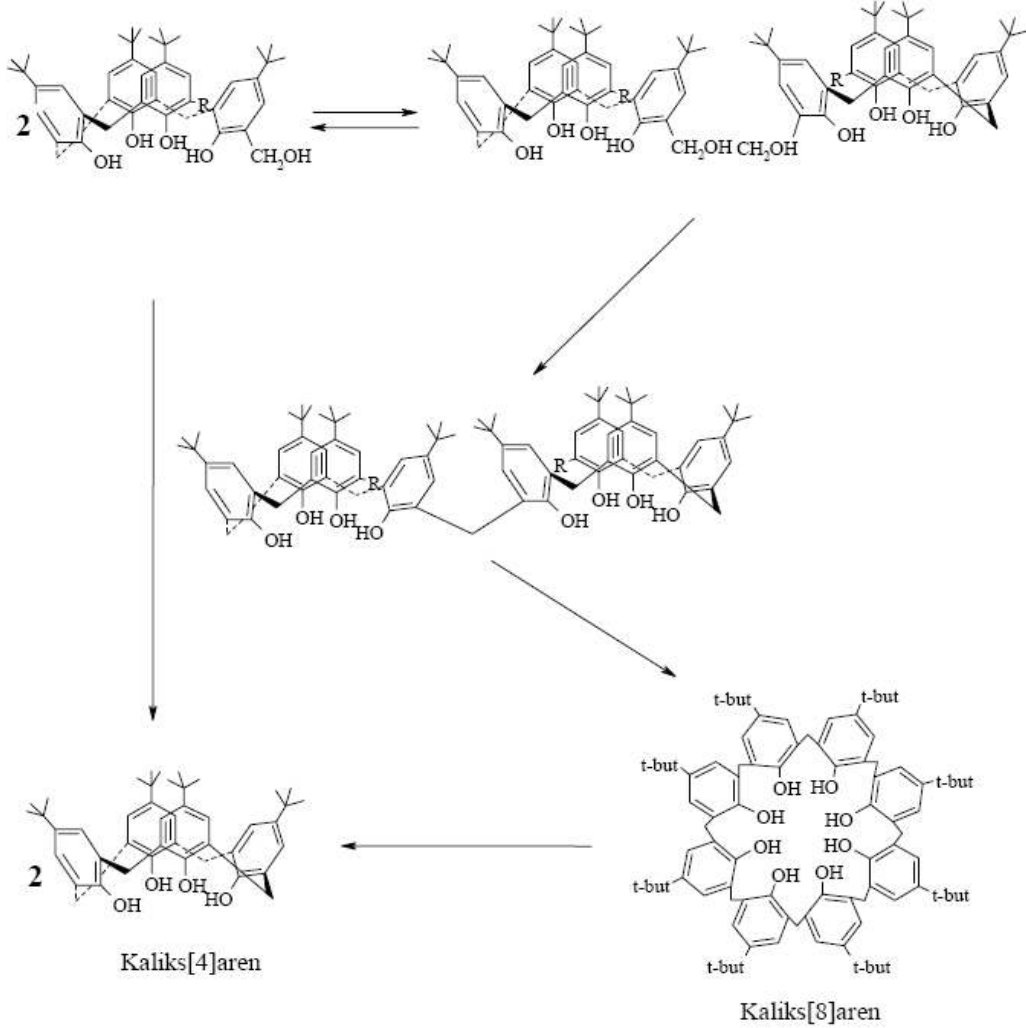
### 4. Basamak: Trimer ve tetramer oluşumu;

Dimerik yapının tepkimeye devam etmesi sonucu trimer ve tetramerler oluşur. Dimerik yapının trimer ve tetramere dönüşümü Şekil 2.11' de gösterilmiştir.



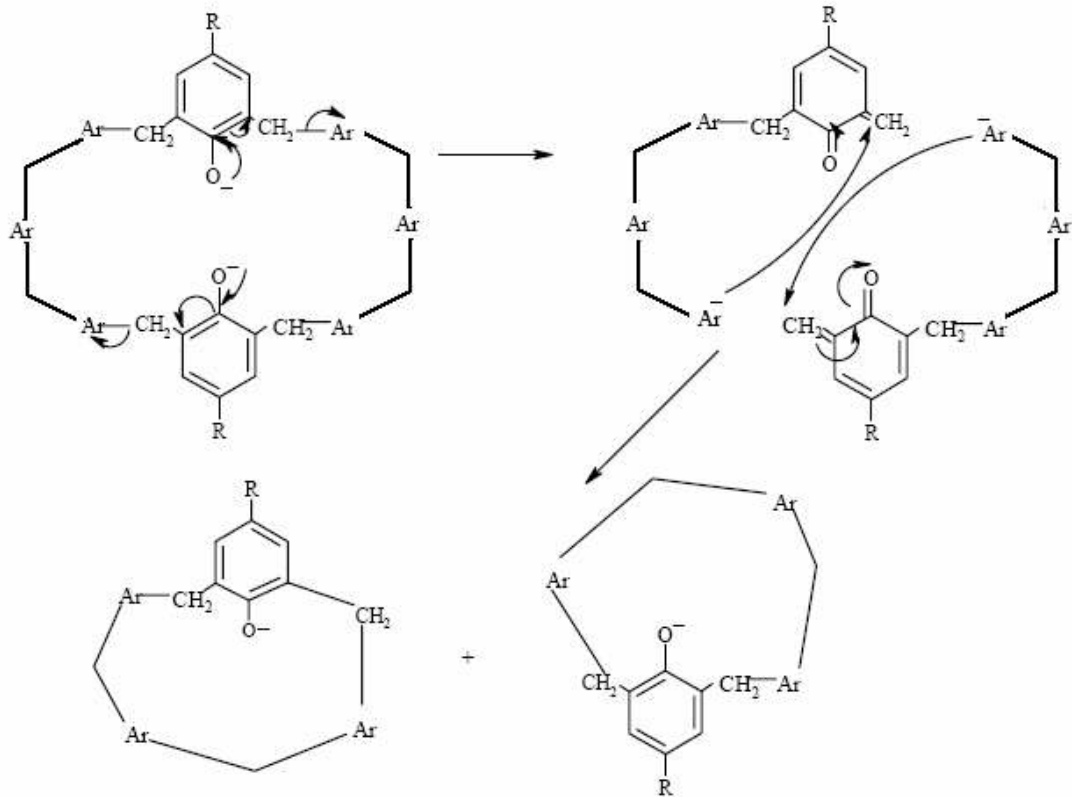
Şekil 2.11 Trimer ve tetramer oluşumu

5. Basamak: Lineer tetramerlerin halkalı yapıdaki kaliks[4]arenlere dönüşmesi;  
(Şekil 2.12)



Şekil 2.12 Lineer tetramerlerin halkalı kaliksarenlere dönüşmesi

*p-tert*-bütilkaliks[8]arenlerin %75 gibi yüksek bir verimle *p-tert*-bütilkaliks[4]arenlere dönüştüğü tesbit edilmiştir (Gutsche 1986, Dhawan et al. 1987). Bu sentezle ilgili reaksiyonlar Şekil 2.13' de verilmiştir.



Şekil 2.13 *p*-*Tert*-bütilkaliks[8]arenlerin *p*-*tert*-bütilkaliks[4]arenlere dönüşümü

## 2.6 Kaliksarenlerin Konformasyonları

### 2.6.1 Mobil Kaliksarenler

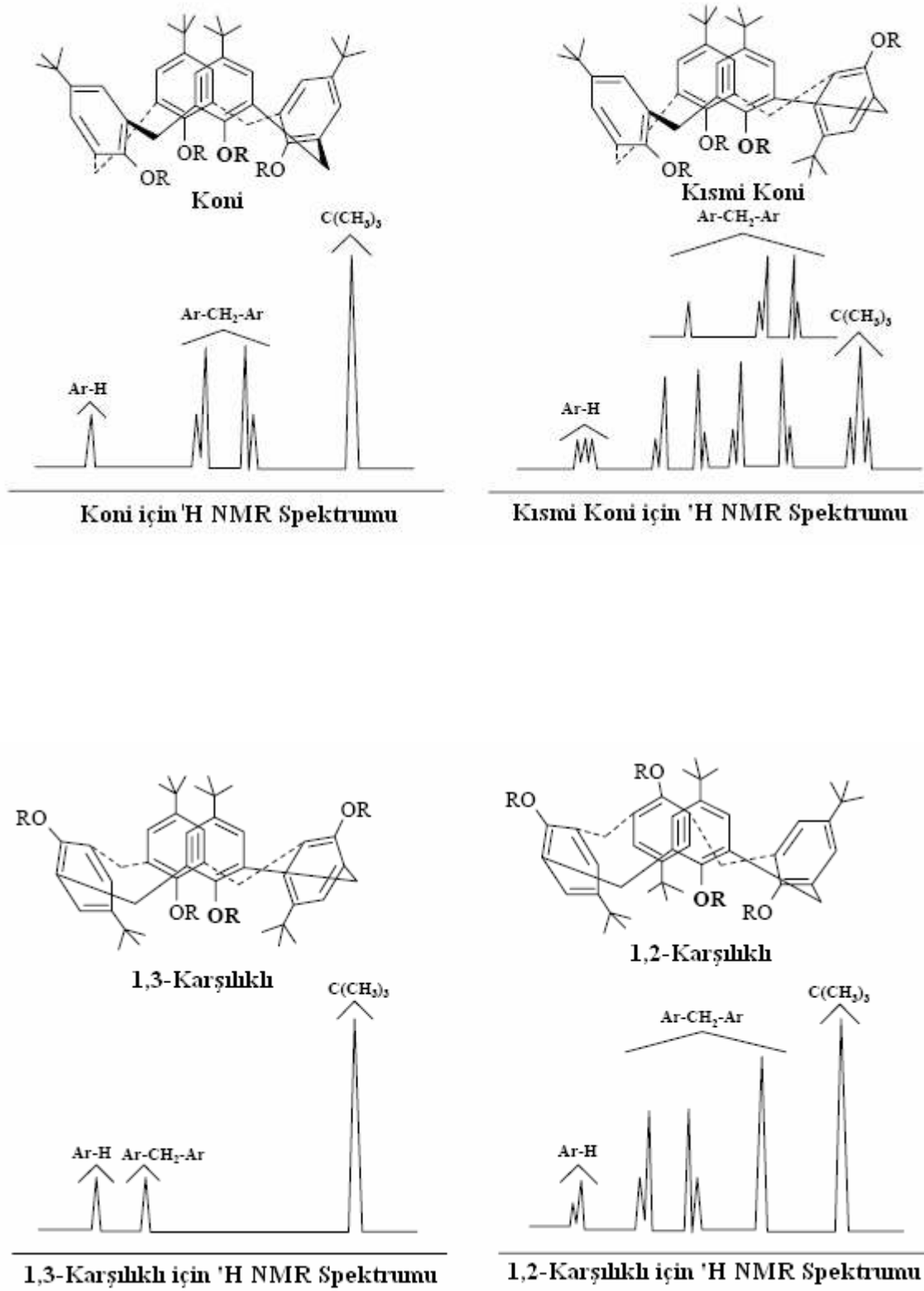
Kaliksarenler, yapılarında bulunan fenolik halkaların yönlenmesiyle konformasyonel olarak değişikliğe uğrarlar. Konformasyonlarındaki bu değişiklik çözücü, ortam sıcaklığı ve kullanılan baza bağlıdır. Yapılarında serbest fenolik grupların bulunduğu kaliksarenler oda sıcaklığında konformasyonel olarak mobildir. Apolar çözücülerde siklik hekzamerlerin, siklik tetramer ve oktamerlere göre daha esnek olduğu gözlenirken, siklik oktamerlerin siklik tetramere göre çok daha fazla esnek olduğu tespit edilmiştir.



Kaliks[4]arenlerin “koni (cone)” , “kısmi koni (partial cone)” , “1,2 karşılıklı (1,2 alternate)” , “1,3 karşılıklı (1,3 alternate)” olmak üzere dört farklı karakteristik konformasyonları bulunmaktadır. <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile kaliksarenlerin konformasyonları tespit edilebilmektedir.

**Çizelge 2.1** Kaliks[4]aren’ in konformasyonlarına ait <sup>1</sup>H NMR spektrumları

<b>KONFORMASYON</b>	<b>Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonlarına ait sinyaller</b>
Koni (cone)	Bir çift dublet
Kısmi Koni (partial cone)	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2 – Karşılıklı (1,2 alternate)	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3 – Karşılıklı (1,3 alternate)	Bir singlet



Şekil 2.14 Kaliks[4]aren'in konformasyonları ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumları

## 2.6.2 İmmobil Kaliksarenler

Konformasyonel hareketlerin kısıtlanması veya dondurulması, ariller arasında molekül içi köprüler kurmak veya fenolik oksijenlere daha büyük hacimli süstitüentleri bağlamak ile mümkündür.

## 2.7 Kaliksarenlerin Özellikleri

### 2.7.1 Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri

#### 2.7.1.1 Erime Noktası

Kaliksarenler yüksek erime noktasına sahip moleküllerdir. *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin erime noktası 342-344°C, *p-tert*-bütilkaliks[6]arenin erime noktası 380-381°C ve *p-tert*-bütilkaliks[8]arenin erime noktası ise 411-412°C'dir.

Kaliksarenlerin ester ve eter türevlerinin erime noktası, serbest hidroksil grubu bulunan kaliksarenlere göre daha düşüktür.

#### 2.7.1.2 Çözünürlük

Kaliksarenler organik çözücülerde az çözünürken suda ve bazik ortamda çözülmemektedirler. Spektroskopik ölçümler yapılabilmesi için kaliksarenler pridin ve kloroform gibi organik çözücülerde çözünebilmektedir.

*p-tert*-bütilkaliks[4]arenler kloroform, toluen, diklormetan gibi apolar çözücülerde çözünürken su, metanol, etanol gibi polar çözücülerde çözülmemektedir.

Para konumundaki alkil grupları çözünürlüğü etkileyen önemli parametrelerden biridir. Uzun zincirli *p*-alkil grupları çözünürlüğü artırır.

## 2.7.2 Spektroskopik Özellikleri

### 2.7.2.1 IR Spektrumu

Kaliksarenlerin OH gerilmeleri siklik tetramerlerde  $3150\text{ cm}^{-1}$ , siklik pentamerlerde ise  $3300\text{ cm}^{-1}$  bölgesidir. Parmakizi bölgesinde ( $1500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) ise; siklik pentamerler  $693\text{--}571\text{ cm}^{-1}$  aralığında, siklik heksamerler  $762\text{ cm}^{-1}$  de, siklik heptamerler  $796\text{ cm}^{-1}$  de ve siklik oktameler  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  aralığında absorpsiyon verir.

### 2.7.2.2 NMR Spektrumu

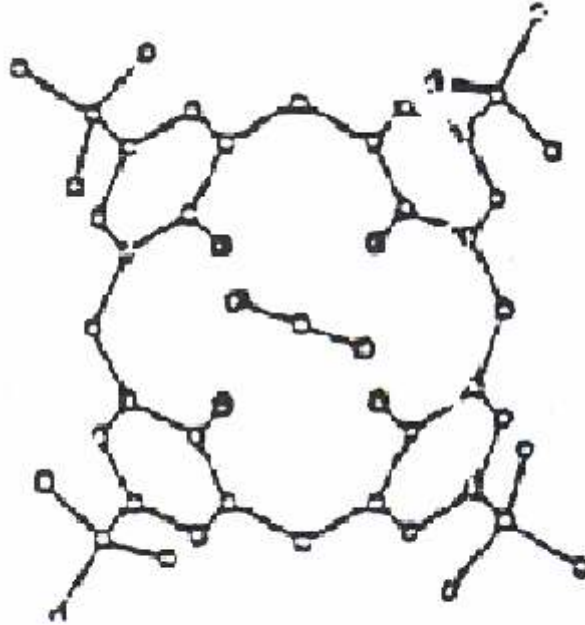
Simetrik substitüe kaliksarenlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aromatik proton, *t*-butil protonu ve hidroksil protonunun rezonansları singlettir,  $\text{CH}_2$  protonlarının rezonansları ise çift dublettir.

### 2.7.3 TLC ve HPLC Analizleri

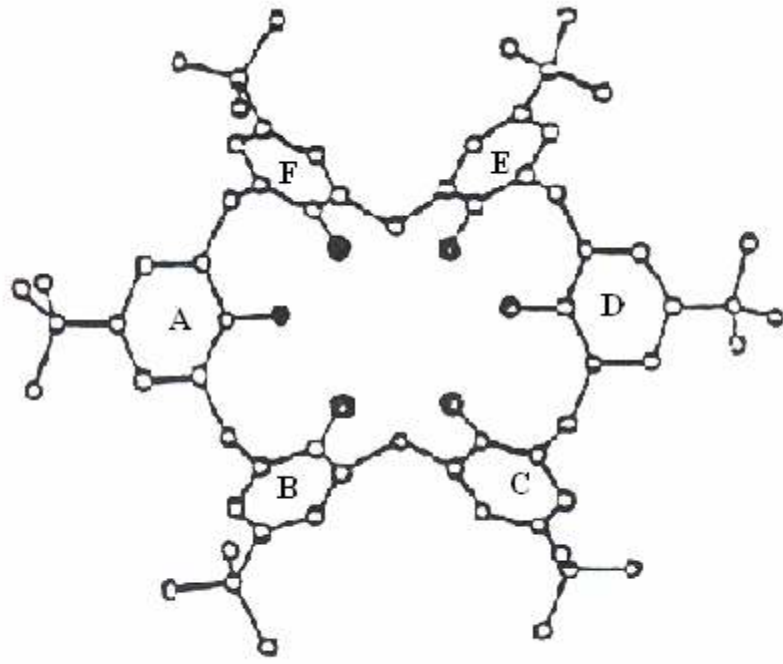
İnce tabaka kromatografisi (TLC) daha çok reaksiyon seyrini tespit etmekte kullanılırken, HPLC ise oluşan ürün karışımlarını birbirinden ayırmada kullanılan bir yöntemdir. Örneğin, *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerin kloroform-heptan ile sikajel kolonda ayrılmaları; siklik oktomer > siklik heptamer > siklik heksamer > siklik pentamer sırasıylaadır.

### 2.7.4 X Işını Kristallografisi

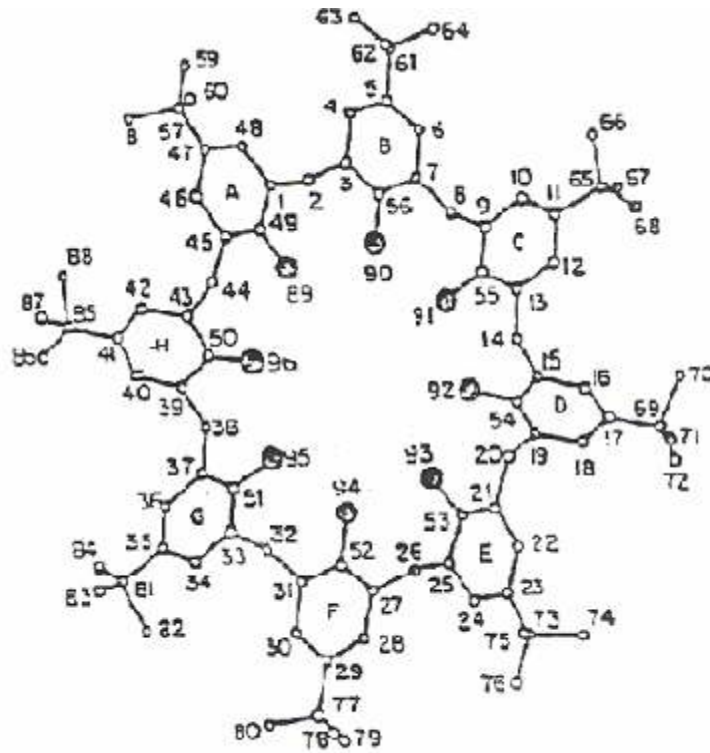
Bu yöntem sayesinde kaliksarenlerin molekül yapısı tespit edilerek, bir çok kaliksaren türevleri aydınlatılmıştır (Şekil 2.15).



**p-tert-Butilkaliks(4)aren**



p-tert-butilkaliks(6)aren

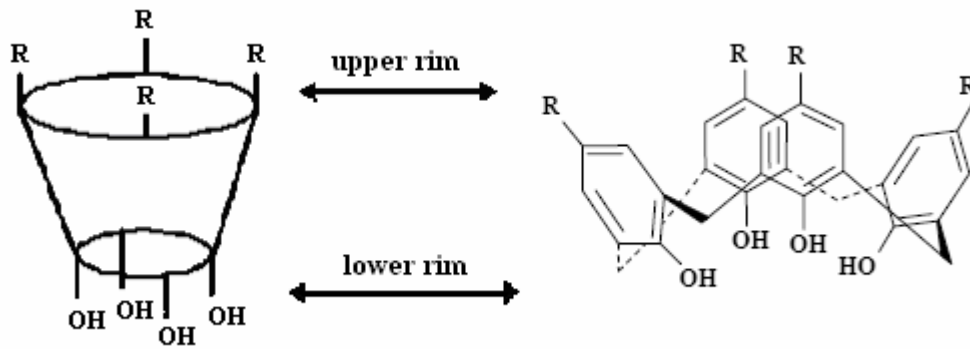


p-tert-kaliks(8)aren

Şekil 2.15 Kaliksarenlerin X ışını kristalografik yapıları

## 2.8 Kaliksarenlerin Türevlendirilmesi

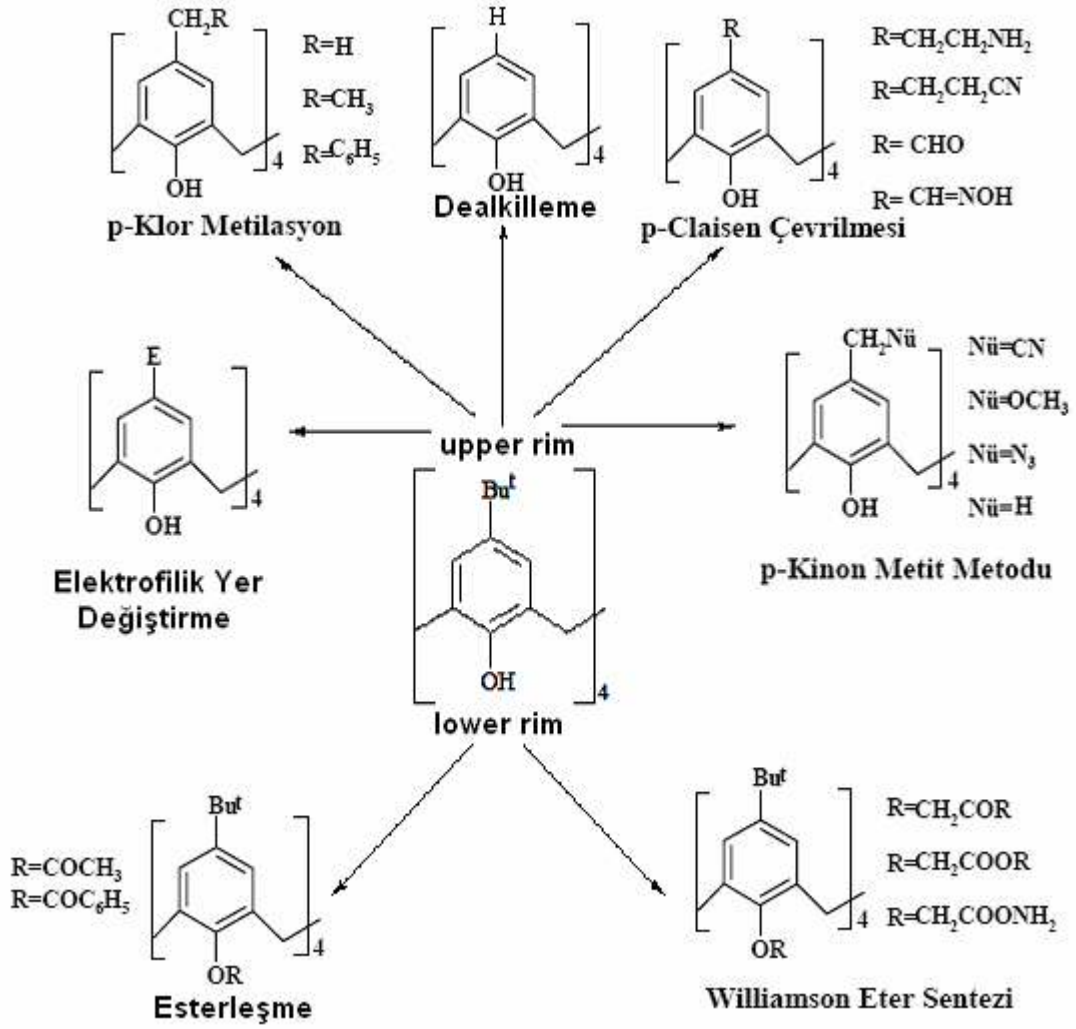
Kaliksarenler çok kolay fonksiyonlandırılabilen makrosiklik bileşiklerdir. Çözünürlükleri oldukça düşük olan *p-tert*-bütilkaliks[n]arenler fenil halkasının para konumundan (upper rim) veya fenolik oksijen (lower rim) üzerinden fonksiyonlandırılarak çözünürlükleri artırılır (Şekil 2.16). Bu sayede kullanım alanları oldukça genişletilmiş olur.



Şekil 2.16 Kaliks[4]arenin upper ve lower riminin şematik gösterimi

### 2.8.1 Kaliksarenlerin Lower Rim Üzerinden Türevlendirilmesi

Kaliksarenler fenollerin verdiği bütün tepkimeleri verirler. Fenolik hidroksil grupları eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanmasıyla modifiye edilebilir (Ting et al. 1990, Cameron 1997, Mc Kervay et al. 1997, Gutsche 1998, Yılmaz vd. 1999, Memon ve Yılmaz 2000). Ayrıca -OH gruplarının -H, -SH (Gibbs et al. 1995), -Br, -Cl (van Gelder et al. 1996), -NH<sub>2</sub> (Ohseto et al. 1992, Aleksyuk et al. 1995) ve -CH<sub>3</sub> (van Gelder et al. 1997) gibi gruplarla yer değiştirmesi de yapılmıştır (Yılmaz 2003).



Şekil 2.17 *p-t*-bütüikaliks[4]aren'in lower rim ve upper rim üzerinden türevlendirilmesi



### 2.8.2 Kaliksarenlerin Upper Rim Üzerinden Türevlendirilmesi

Kaliksarenlerin fenil halkasının para köşesine bağlı t-butil gruplarının giderilmesiyle dealkilleme gerçekleşir. Dealkalizasyon  $\text{AlCl}_3$ /toluen ortamında meydana gelir. Bu sayede kaliksarenlerin upper rim üzerinden fonksiyonlandırılması mümkün olur.

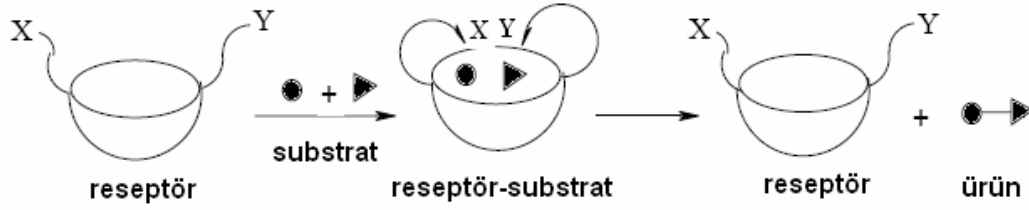
Para konumundaki alkil grupları giderilen kaliksarenler açılma (Gutsche 1986), sülfolama, diazolama (Shinkai et al. 1986, Deligöz ve Ercan 2002), bromlama (Hamada et al. 1990), formilme (Arduini et al. 1991), nitrolama, klormetilleme (Nagasaki et al. 1993) gibi yer değiştirme tepkimeleriyle fonksiyonlandırılır.

### 2.9 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

Kaliksarenlerin upper ve lower rimlerinin fonksiyonlandırılabilmesi, bir çok patent alınabilmesi ve ticari önemlerinin artmasına neden olmuştur. Kaliksarenler üniversitelerin araştırma konusu olması yanında özel enstitü ve şirketlerde; ağaç, deri, seramik, plastik ve metal sanayisinde kullanılmıştır. Nükleer atıklardan Cs'un kazanıldığı, deniz suyunda  $\text{UO}_2^{-2}$ 'un uzaklaştırıldığı laktik asidin geri kazanıldığı, iyon seçici alan transistörlerde kullanıldığı, saç boyalarında kullanıldığı, metallerin ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde kullanıldığı, kromotografide durucu faz olarak kullanıldığı, enzimatik tepkimelerde katalizör olarak kullanıldığı ve sıvı kristal olarak kullanıldığı literatür araştırmalarında görülmüştür (Hayırov 2002)

### 2.9.1 Enzim Mimik Katalizörleri Olarak Kaliksarenler

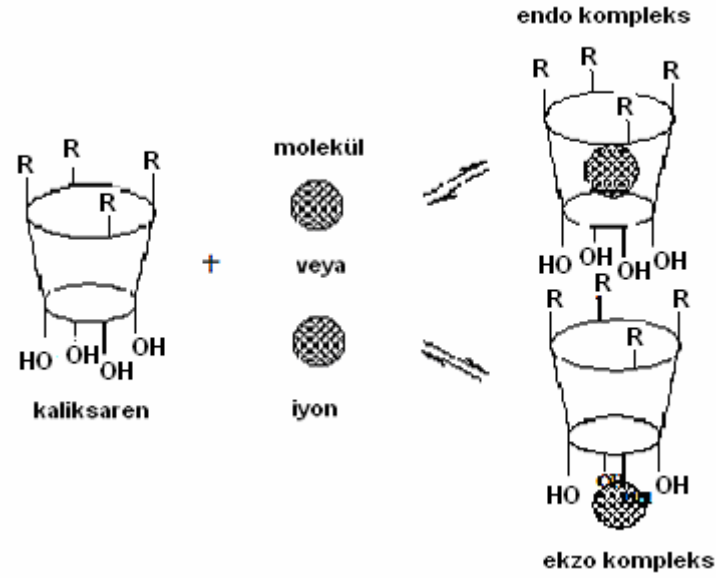
Kaliksarenlere uygun fonksiyonel gruplar bağlanarak, enzimlerin aktif bölgesi oluşturulabilir. Bu sayede kaliksarenlere enzim mimik özelliği kazandırılmış olur. Enzim mimik özelliği kazanan kaliksarenler, enzimin aktif bölgesini oluşturup substratların katalitik olarak ürünlere dönüşmesini sağlar (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Enzim modellerinin şematik gösterimi

### 2.9.2 Molekül – İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

Kaliksarenler, kolay bir şekilde türevlendirilebilmesi, yapılarının halkalı olması ve büyüklükleri farklı olan molekül boşlukları oluşturulabilmesi sebebiyle katyon, anyon ve nötral bileşikler için iyi bir taşıyıcıdır (Böhmer 1995). Lewis asitleri için iyi bir konak molekül olan kaliksarenler, yapılarında bulunan fenolik hidroksil grupları sayesinde metal iyonları içinde iyi bir taşıyıcıdır. Kompleksleşme endo- veya ekzo- şeklinde olur. Endo- ve ekzo kompleks oluşumu Şekil 2.19’ da gösterilmiştir.



**Şekil 2.19** Kaliksarenlerin molekül veya iyonlarla kompleks oluşumu

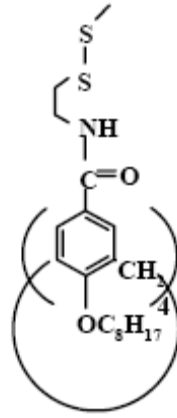
Kaliksarenlerin, nötral bileşikler ile kompleksleşme çalışmaları çok fazla olmamakla birlikte, küçük organik molekül ve çözücülerle kompleks yapabildiği bilinmektedir.

Polar ve apolar bölgelere sahip olan kaliksarenler, polar bölgesindeki boşluklar yardımıyla metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilir.

### 2.9.3 Kaliksarenlerin Sensör (iyon selektif elektrot, ISE) ve Membran Tekniklerinde Kullanılması

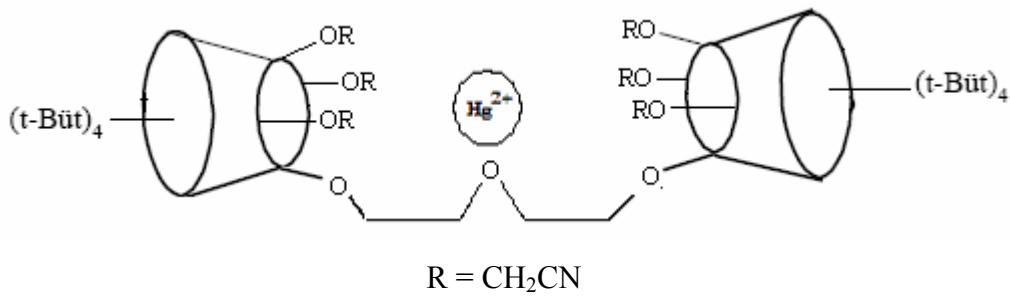
Kaliksarenler, upper veya lower riminin hidrofilik gruplarla türevlendirilmesi ile sulu fazda tabaka oluşturabilirler. Bu moleküller çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla tek veya çok tabakalı olarak kararlı hale getirilip (Markowitz 1988, 1989), Langmuir-Blodgett tekniğiyle uygun taşıyıcılara dönüştürülür (Brake et al. 1993, Conner et al. 1993 a, b). Kaliksarenlerin tek tabakalı polimerik taşıyıcılar haline getirilmesiyle membranlar elde edilir (Şekil 2.20). Elde edilen membranlar moleküler gözeneklerine ve gaz

geçirgenliğine göre ayarlanabilir (Brake et al. 1993, Conner et al. 1993 a, b, Dedek et al. 1994).



Şekil 2.20 Sensör ve membran tekniklerinde kullanılan bir kaliksaren

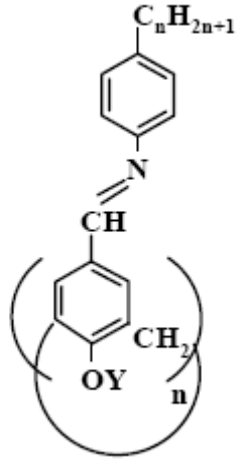
Alpoğuz ve arkadaşları (2002) tarafından hacimli sıvı membran kullanarak bis-kaliks[4]aren nitril ile  $Hg^{2+}$  nin sulu fazdan organik faza geçişini incelenmiştir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Sıvı membran olarak kullanılan biskaliks[4]aren'in nitril türevi

## 2.9.4 Sıvı Kristal Sistemleri Olarak Kaliksarenler

Gu (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, kaliksarenlerin azometin türevlerinin sıvı kristal fazları oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Sıvı-kristal fazları olarak kaliksarenler

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Başlangıç maddesi olan *p-tert*-butilkaliks[4]arenin (**1**) sentezinde *p-tert*-bütilfenol (Merck), %37'lik formaldehit (Merck), NaOH (Merck), difenil eter (Merck), etil asetat (Fluka), asetik asit (Aldrich) kullanılmıştır.

*p-tert*-butilkaliks[4]arenin benzoil türevini (**2**) ve tiyofen asetil türevini (**3**) sentezlemek için benzoil klorür (Merck), 2-tiyofenasetilklorür (Fluka), potasyum karbonat (Fluka), asetonitril (Merck), diklormetan (Merck), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka), %95'lik etanol (Merck) kullanılmıştır.

(**4**) ve (**5**) polimerik yapıları sentezlemek için Merrifield reçinesi (Aldrich), DMF (Fluka), NaI (Merck), NaH (Merck), dietil eter (Merck) kullanılmıştır.

##### 3.1.2 Enstrümental Teknikler

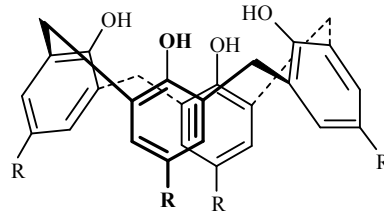
Erime noktası tayinleri, Barnsted / Electrothermal marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. <sup>1</sup>H NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> içinde Bruker Avance DPX 400 MHz spektrofotometre ile alındı. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda standart olarak TMS kullanıldı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. IR spektrumları, KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR System Spectrum BX spektrofotometresinden alındı. UV-visible ölçümlerinde Shimadzu 160A UV-visible recording spectrometresi kullanıldı.

Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO<sub>2</sub>, Merck 60 F<sub>254</sub> ) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapılmıştır.

## 3.2 Metod

### 3.2.1 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)

1 L' lik bir balona, 100g (0,665 mol) *p-tert*-bütilfenol, 62,3 ml (0,83 mol) %37'lik formaldehit, ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH alınır. Reaksiyon karışımı sıcaklık 110–120 °C de sabit tutularak ksilol başlığı takılı 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. 800–1000 ml difenil eter ile süspansiyon edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Balona mekanik bir karıştırıcı, azot girişi ve bir ksilol başlığı takılır ve balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1,5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur. Soğuyan karışıma 1 L etil asetat ilave edilerek 1 saat karıştırılır ve çökme tamamlanıncaya kadar bekletilir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 ml etil asetatla ve bir kez de 200 ml asetik asitle ve en son asetik asit kokusu gidinceye kadar su ile yıkanır. Kurutulan 66,5 g (62%) ham ürün toluende yeniden kristallendirilir. 61,6 g 344°C erime noktasına sahip (lit: 344–346°C ) (Gutsche, 1990) parlak, beyaz kristal yapıda olan bileşik (1) elde edilir. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.20 (s, 36H, Bu<sup>t</sup>), 3.45 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.25 (d, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 7.05 (s, 8H, ArH), 10.35 (s 4H, OH).



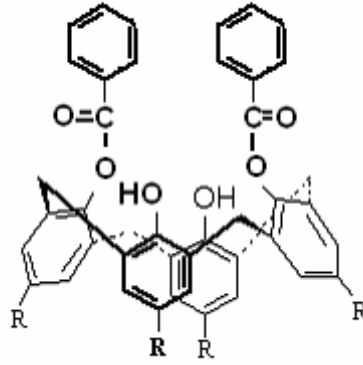
1 R = *tert*-bütil

Şekil 3.1 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)

### 3.2.2 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (2)

İnce toz haline getirilmiş ve kurutulmuş potasyum karbonat (2,33 g, 17 mmol) ve 5 g *p*-*tert*-butilikaliks[4]aren (1) (7,7 mmol) 250 ml asetonitril içerisinde 80 °C de 30 dakika karıştırılır. Karışıma benzoil klorür (1,8 ml, 15,4 mmol) ilave edilir ve ısıtmaya bir geri soğutucu altında 7 saat daha devam edilir. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına getirilir. Çözücü kuruluğa kadar evaporatörde uzaklaştırılır ve 100 ml diklormetan içerisinde çözülür. Çözelti (3 x 50 ml) su ile ekstrakte edilir ve diklormetan fazı susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde kurutulur. Evaporatörde 40 ml' ye konsantre edilir ve 300 ml etanol ilave edilir. Bulanık çözelti vakumda konsantre edilerek %85 verimle beyaz kristaller (2) elde edilir (Dalbavie 2000). E.N.: >295°C bozunma. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.01 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 1.15 (s, 18H, Bu<sup>t</sup>), 3.49 (d, *J* = 14.1 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.97 (d, *J* = 14.1 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6.91 (s, H, Ar), 7.32 (s, H, Ar), 7.52 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.80 (s, 2H, ArOH), 8.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).



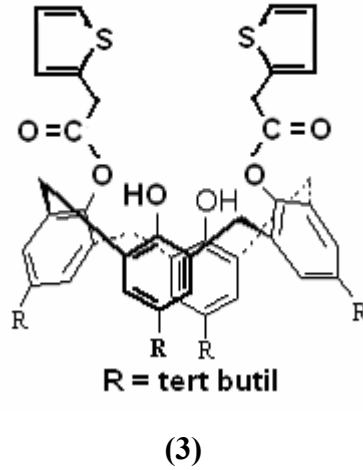


(2) R = *tert*-butil

**Şekil 3.2** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren (2)

### 3.2.3 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3)

İnce toz haline getirilmiş ve kurutulmuş potasyum karbonat (4,66 g, 34 mmol) ve 10 g *p-tert*-butilkaliks[4]aren (1) (15,4 mmol) 500ml asetonitril içerisinde 80 °C de 30 dakika karıştırılır. Karışıma 2-tiyofenasetil klorür (30,8 mmol) ilave edilir ve ısıtmaya bir geri soğutucu altında 7 saat daha devam edilir. Bu sürenin sonunda çözücü kuruluğa kadar evaporatörde uzaklaştırılır ve 200 ml diklormetan içerisinde çözülür. Çözelti (3 x 100 ml) su ile ekstrakte edilir ve diklormetan fazı susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde kurutulur. Evaporatörde yaklaşık 80 ml' ye konsantre edilir ve 600 ml etanol ilave edilir. Oluşan bulanık çözeltinin çözücüsünün yarıdan fazlası evaporatör ile uzaklaştırılır. Kalan çözelti kristallenmeye bırakılır. %47 verimle açık kahverengi kristaller (3) elde edilir. E.N.: 328°C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.51 (s, 2H, OH), 6.93 (s, 4H, ArH), 4.16 (d, 8H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6.92 (s, 4H, ArH), 1.13 (s, 36H, Bu<sup>t</sup>), 6.95 (s, 2H, C=CH-S), 6.94 (d, 2H, C-CH-S), 3.44 (s, 4H, C-CH<sub>2</sub>-CO), 7.01 (s, 2H, C-CH-CH).



**Şekil 3.3** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren **(3)**

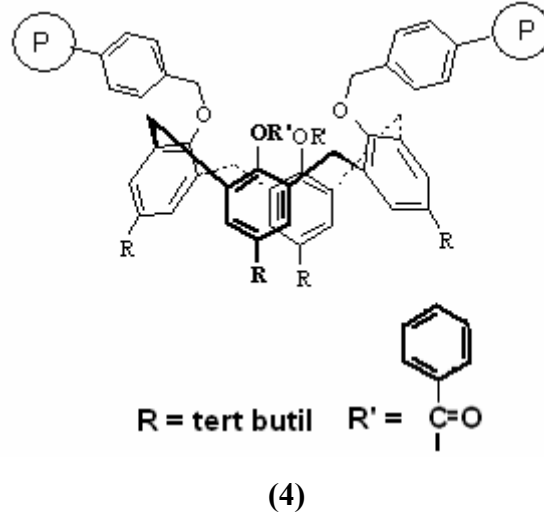
### 3.2.4 Polimer Sentezi

Polimerleştirme işlemi, değişik fonksiyonel gruplar (benzoil ve 2-tiyofenasetil) taşıyan *p-tert*-butilkaliks[4]aren **(1)** türevlerinin **((2)** ve **(3))** Merrifield reçinesiyle etkileştirilmesiyle gerçekleştirilir.

#### 3.2.4.1 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren **(2)** in Polimerleştirme İşlemi **(4)**

5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren (1,712 g, 0,2 mmol) **(2)** çok az miktar DMF’de çözülerek bir balona alınır. Bu karışıma 0,240 g NaH (10 mmol), 0,299 g NaI (2 mmol) ve bir başka balonda az miktar DMF’ de çözünen 1 gram Merrifield reçinesi (0,8 mmol Cl / 1 g reçine) ilave edilir. Karışım 60°C ‘de inert atmosfer ve geri soğutucu altında 2 hafta süresince ısıtılır. Daha sonra karışım soğutulur, soğuyan karışım süzülür ve diklormetanla yıkanır. Takip eden işlem,

süzüntünün vakumda destile edilerek konsantr oluncaya kadar çözücünden uzaklaştırılmasıdır. Derişik çözeltiliye dietileter ilave edilir. Çöken madde süzölür ve eterle yıkanır. %34 verimle elde edilen polimerin (4) erime noktası 292°C bulunmuştur.

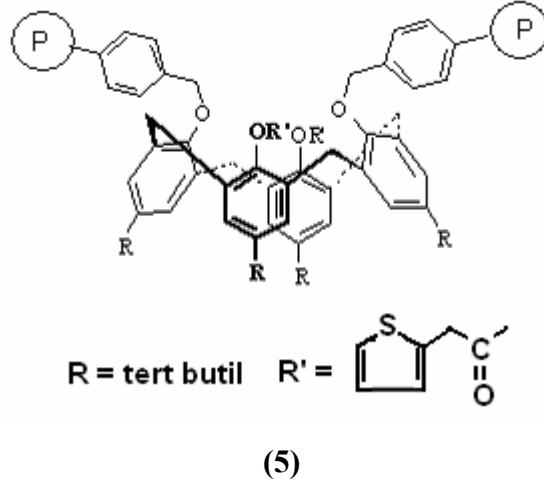


**Şekil 3.4** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren polimeri (4)

#### 3.2.4.2 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren (3) in Polimerleştirme İşlemi (5)

5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren (3) (1,790 g, 0,2 mmol) çok az miktar DMF'de çözümlenerek bir balona alınır. Bu karışıma 0,240 g NaH (10 mmol), 0,299 g NaI (2 mmol) ve bir başka balonda az miktar DMF'de çözümlenen 1 gram Merrifield reçinesi (0,8 mmol Cl / 1 g reçine) ilave edilir. Karışım 60°C 'de inert atmosfer ve geri soğutucu altında 2 hafta süresince ısıtılır. Daha sonra karışım soğutulur, soğuyan karışım süzölür ve diklormetanla yıkanır. Takip eden işlem, süzöntünün vakumda destile edilerek konsantr oluncaya kadar çözücüsünden uzaklaştırılmasıdır. Konsantr olan çözeltiliye dietileter ilave edilir. Çöken madde

süzülür ve eterle yıkanır. %55 verimle elde edilen polimerin (5) erime noktası 384°C bulunmuştur.



Şekil 3.5 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren polimeri (5)

### 3.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılmıştır (Pedersen 1967). 10 ml  $2.5 \times 10^{-5}$  M sulu pikrat çözeltisi ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki 10 ml  $1 \times 10^{-3}$  M kaliksaren çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınarak bir mekanik karıştırıcıda 2 dakika süre ile kuvvetlice karıştırılır. Sonra 25°C'de termostatlı bir su banyosunda 1 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırılır. Karıştırma işleminin sonunda, karışımın dengeye gelerek fazların ayrılması için, karışım 30 dakika dinlendirilir. Üst kısımdaki sulu faz alınarak azalan metal pikrat iyonunu konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçülür.

Geçiş metal pikrat çözeltilerinin hazırlanması;  $2,5 \times 10^{-5}$  M sulu pikrik asit çözeltilisine  $1 \times 10^{-2}$  M'lık hazırlanan metal nitrat çözeltilerinin  $25^{\circ}\text{C}$ 'de yavaş yavaş ilave edilerek 1 saat karıştırılması sonucu elde edilir.

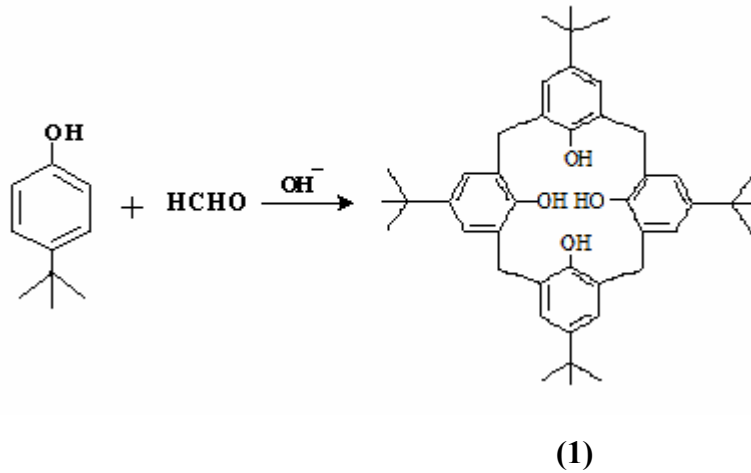
Alkali metal pikratlar 0.14 M'lık metal hidroksit çözeltilisine, pH kontrol edilmek kaydıyla, nötrleşinceye kadar  $2.0 \times 10^{-2}$  M sulu pikrik asit çözeltilisi eklenmesiyle hazırlanır. Hazırlanan karışım hızlı bir şekilde etanolle ve eterle yıkanır ve 24 saat vakumda kurutulur.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi

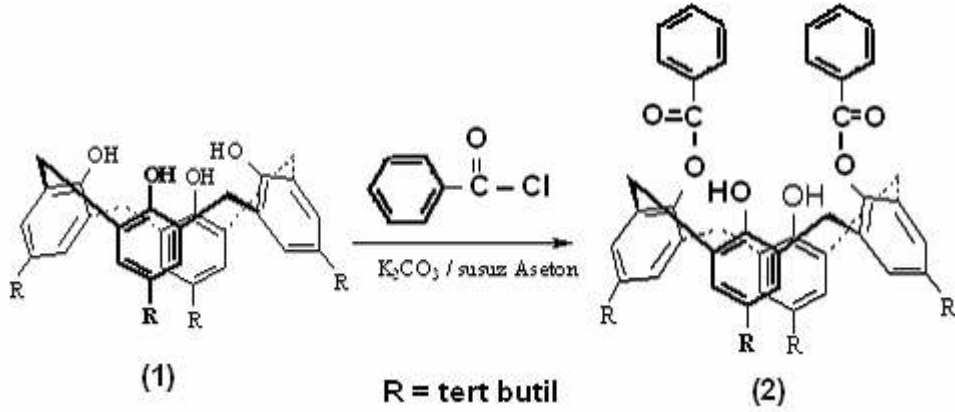
Çevre sorunlarına sebebiyet veren metal iyonlarını ortamdaki uzaklaştırma düşüncesi, supramoleküler kimyanın önemli bir bölümünü teşkil eden kaliksarenlerin, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan türevlerinin sentezlenmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır.

Bu çalışmada amaç, çevre sorunlarına sebebiyet veren bazı toksik metal katyonlarla kolayca kompleks oluşturabilecek yeni kaliksaren türevleri ve bunların polimerlerini sentezlemektir. Bu amaç doğrultusunda literatürdeki metotlardan faydalanarak başlangıç maddesi olan 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren (1) sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 344°C olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer literatürle uyum içindedir. Literatürde aynı maddenin erime noktası 344-346°C olarak verilmiştir (Gutsche 1990).



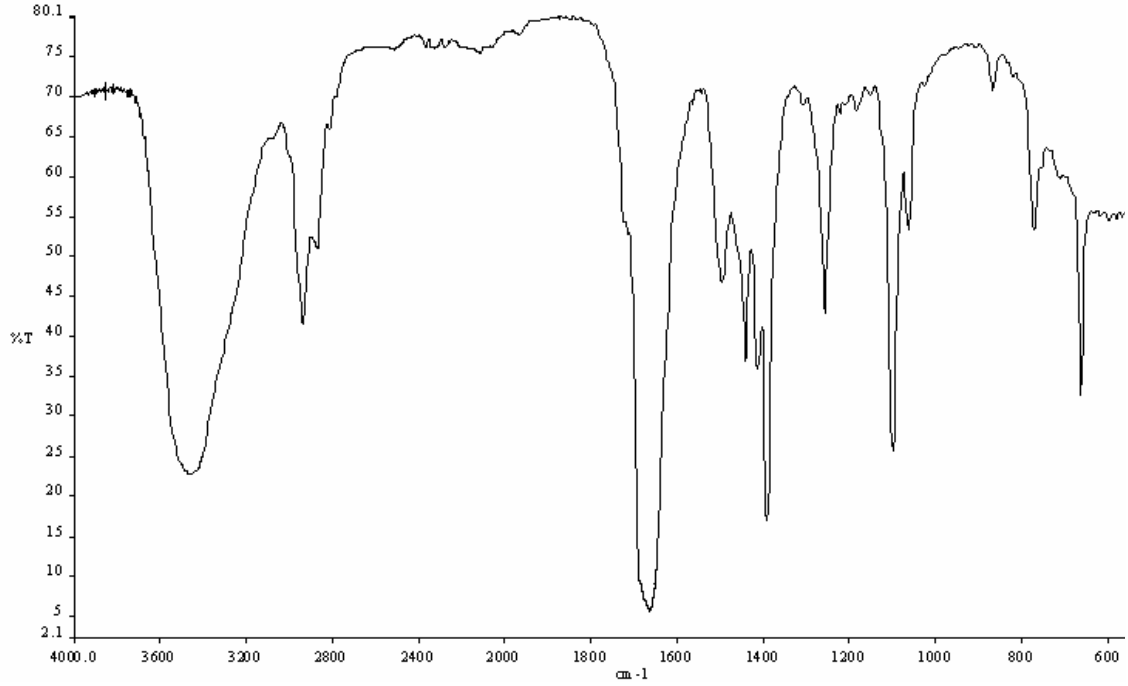
Şekil 4.1 *p*-*Tert*-bütilkaliks[4]aren (1) sentezi

Elde edilen *p-tert*-butilkaliks[4]aren (**1**) bileşiği fenolik-O'leri (lower rim) üzerinden farklı gruplar bağlanarak fonksiyonlandırıldı. İlk olarak *p-tert*-butilkaliks[4]aren (**1**), asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı ortamda ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında benzoil klorür ile (1:2 eşdeğer oranında) reaksiyona sokularak %85 verimle beyaz renkli bileşik (**2**) sentezlendi.



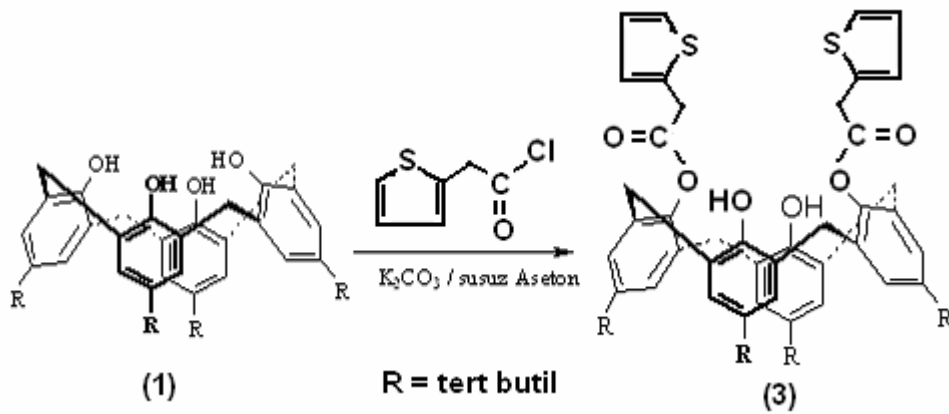
**Şekil 4.2** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren (**2**) sentezi

5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren (**2**) in IR spektrumu Şekil 4.3 de verilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 4.3) görülen önemli absorpsiyon bantları: 3550-3450 cm<sup>-1</sup> fenolik OH gerilme, 3049 cm<sup>-1</sup>aromatik C-H gerilme, 2904-2860 cm<sup>-1</sup> alifatik C-H gerilme, 1734 cm<sup>-1</sup> C=O gerilme, bileşikten beklenen bantlarla uyum içerisindedir.



**Şekil 4.3** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksarenin (2) IR Spektrumu

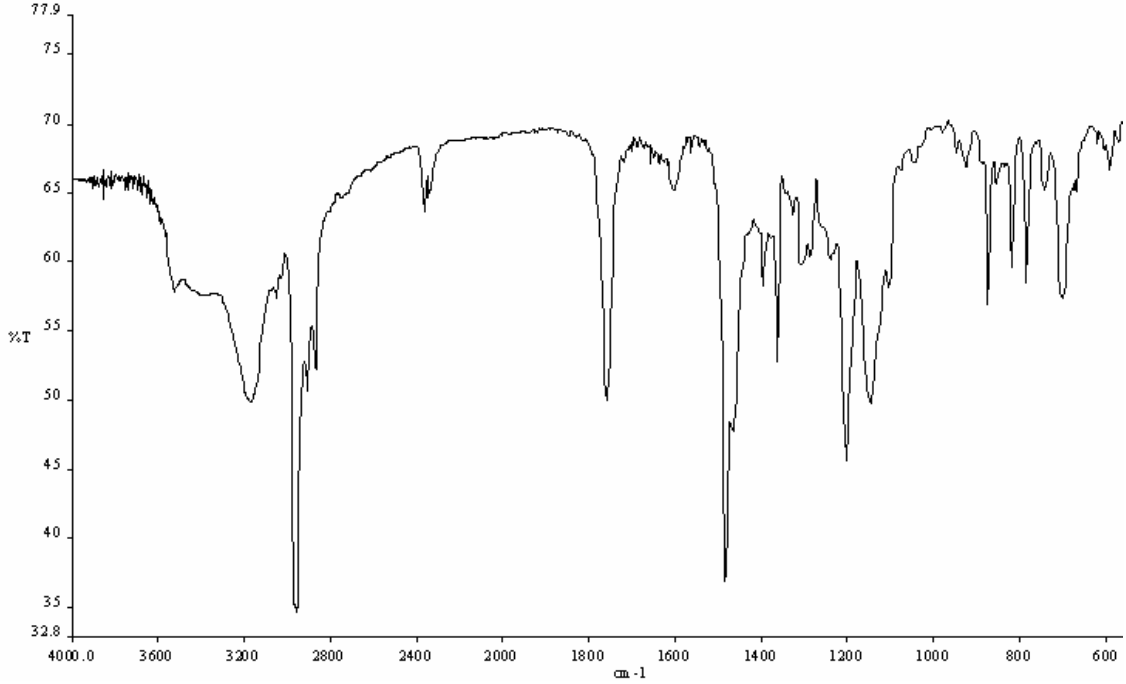
Yine  $K_2CO_3$  varlığında ve asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı ortamda *p-tert*-butilikaliks[4]aren (1) in, 2-tiyofenasetil klorür ile reaksiyonu sonucu %47 verimle kahverengi 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksi kaliksaren (3) elde edildi. Erime noktası 328 °C olarak tespit edildi.



**Şekil 4.4** 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren (3) sentezi

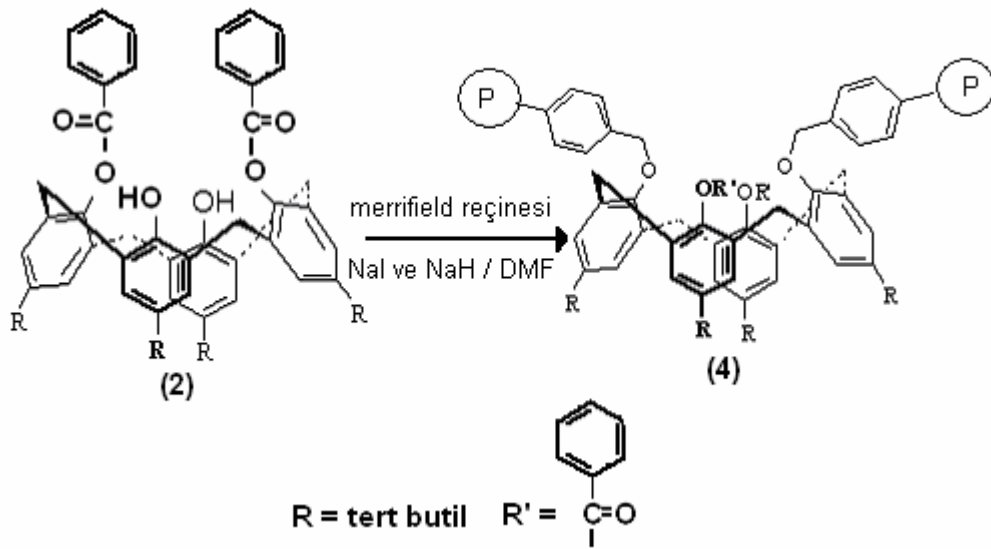


5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütül-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren (**3**) in IR spektrumu Şekil 4.5 de verilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda (Şekil 4.5) görülen önemli absorpsiyon bantları: 3500-3450  $\text{cm}^{-1}$  fenolik OH gerilme, 3100  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilme, 2906  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilme.1758  $\text{cm}^{-1}$  C=O gerilme, 700  $\text{cm}^{-1}$  C-S-C gerilmeler, bileşikten beklenen bantlarla uyum içerisinde.

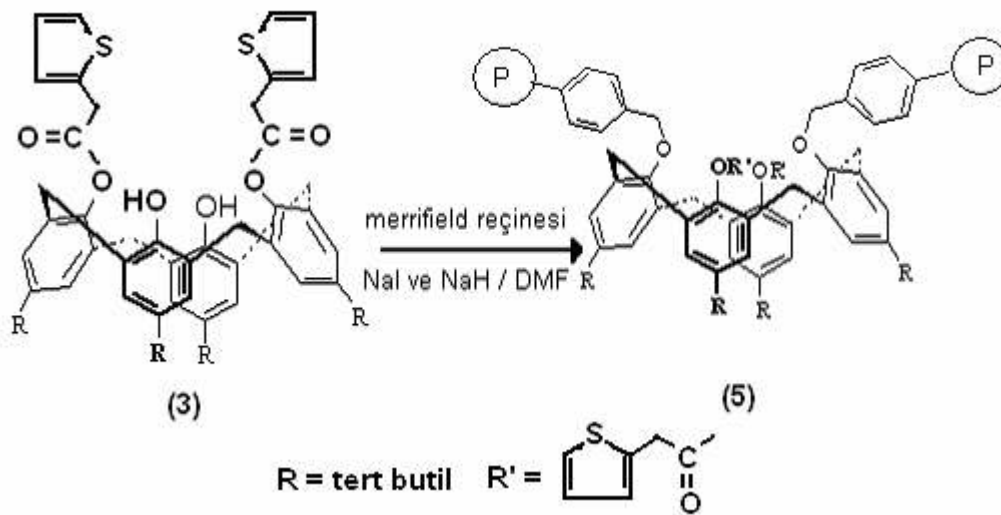


Şekil 4.5 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütül-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksarenin (**3**) IR Spektrumu

Daha sonra (**2**) ve (**3**) bileşikleri, DMF çözücü ortamında ve NaI – NaH varlığında, Merifield reçinesi ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu, sırayla (**4**) polimeri (%34 verimle) ve (**5**) polimeri (%55 verimle) sentezlendi.



Şekil 4.6 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-dibenzoiloksi-26,28-dihidroksikaliksaren polimerinin (4) sentezi



Şekil 4.7 5,11,17,23-Tetra-*tert*-bütil-25,27-di-(2-tiyofenasetoksi)-26,28-dihidroksikaliksaren polimerinin (5) sentezi

## 4.2 Faz-Transfer Çalışmaları

Kaliksarenlerin metal katyonu taşıma özellikleri; bu moleküllerin konformasyonlarına, makrosiklik halkanın büyüklüğüne ve fonksiyonel grupların yapısına bağlıdır. Moleküllerin iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşmeleri konuk-konak (host-guest) bileşikleri oluşturulabilmesinde oldukça önemli parametrelerdir.

Sentezlenen **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** nolu bileşiklerin metal katyonu taşıma özellikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle, bazı alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cs}^+$ ) ve geçiş metallerinin ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$ ) pikrat tuzlarının sulu fazdan organik faza ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ekstraksiyonu ile incelenmiştir. Pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ( $2,5 \times 10^{-5}$  M) ile ligandların  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltileri ( $1 \times 10^{-3}$  M) eşit hacimlerde 1 saat süre ile  $25^\circ\text{C}$  de etkileştirildi (Pedersen 1968). Daha sonra sulu fazda kalan pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik metotla (UV-Vis.) tesbit edildi.

Çizelge 4.1' de **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** nolu bileşiklerle yapılan ekstraksiyon sonuçları verilmiştir. Yılmaz (2003) yaptığı ekstraksiyon çalışmalarında başlangıç maddesi olan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren'in **(1)** hiçbir katyonu önemli ölçüde organik faza taşıyamadığını tespit etmiştir.

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

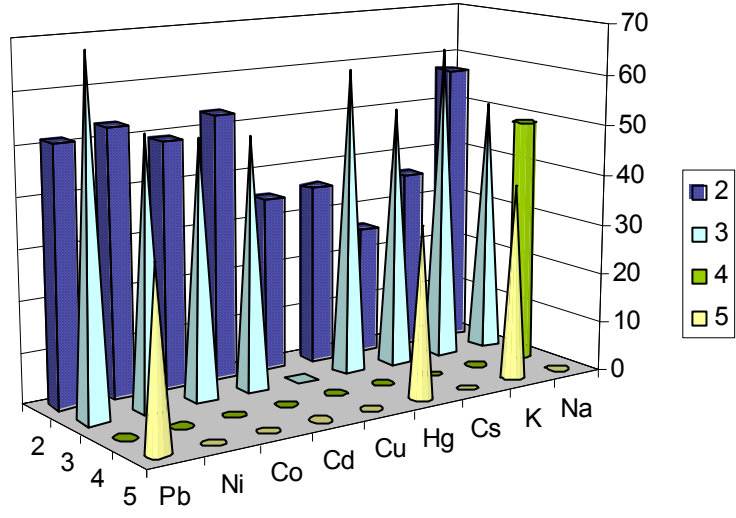
Ekstrakte Edilen Metal Tuzu (%)									
Ligand	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
(2)	57,07	36,46	26,31	36,75	34,57	52,99	48,94	52,74	51,42
(3)	50,94	63,54	52,19	61,25	<1.0	49,57	51,49	52,74	69,27
(4)	49,06	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
(5)	<1.0	38,61	<1.0	33,80	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	35,29

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

(2) numaralı benzoil monomerinin seçici olmayıp, hem alkali hem de geçiş metal katyonlarını değişik oranlarda sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmüştür. Bu bileşiğin polimeri olan (4) bileşiği ise Na<sup>+</sup> dışındaki ne alkali ne de geçiş metallerini organik faza taşımamıştır. Bu sonuç benzoil polimeri (4) nin Na<sup>+</sup> katyonuna karşı seçimli olduğunu göstermektedir.

(3) numaralı tiyofenasetilli kaliksaren monomeri, Cu<sup>2+</sup> dışındaki bütün metal katyonlarını belirli oranda organik faza taşımakla birlikte, diğer metallerin yanında Hg<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup>, u büyük oranda sulu fazdan organik faza taşımaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü bu bileşik kükürt gibi soft bir atom taşıdığından Hg<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> gibi soft metallere karşı ilgisinin fazla olması normaldir. Polimeri olan (5) ise K<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup>, a karşı seçimli davranarak, bu iyonları sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmüştür.

Sonuçlara bakıldığında polimerlerinin katyon taşıma özelliği, monomeriyle karşılaştırıldığında, kullanılan tüm metal katyonlarına karşı farklı ekstraksiyon davranışları gösterdiği tespit edilmiştir. Buradan bileşik (2) ve (3)'ün polimerleşmesi sırasında konformasyonel bir değişikliğe uğradığı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.8 (2), (3), (4) ve (5)'in metal - pikrat ekstraksiyonu

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Yapılan bu çalışmada farklı fonksiyonel gruplar (benzoil ve 2-tiyofenasetil) taşıyan kaliks[4]aren türevleri (2) ve (3) sentezlendi.
- Farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bu kaliks[4]aren türevleri Merifield reçinesi ile etkileştirilerek polimerlerine (4) ve (5) dönüştürüldü.
- Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (IR ve  $^1\text{H}$  NMR) metotlarla aydınlatıldı.
- Sentezlenen bu bileşiklerin iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.
- Ekstraksiyon çalışmalarında metal pikrat ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$ ) tuzları kullanıldı.
- (2) Numaralı bileşiğin kullanılan tüm metal katyonlarını herhangi bir seçimlilik göstermeden sulu fazdan organik faza taşınması bu bileşiğin faz-transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.
- (3) Numaralı bileşik ise  $\text{Cu}^{2+}$  dışındaki tüm metal katyonlarını sulu fazdan organik faza taşıdığı gözlemlendi.
- (4) Numaralı polimerin  $\text{Na}^+$  iyonuna karşı seçimli davrandığı tespit edildi.
- (5) Numaralı polimerin ise denenen hiçbir metal katyonunu taşıma özelliğine sahip olmadığı görüldü.
- Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen bileşikler çeşitli teknikler kullanılarak toksik metallerin seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması, iyon selektif elektrot yapımı, membran çalışması ve sensör geliştirme üzerine yapılacak olan bilimsel ve endüstriyel proseslere yardımcı olacaktır.

## KAYNAKLAR

Aleksiuk, O., Cohen, S. And Biali, E., 1995, "Selective Hydroxyl Replacement in Calixarenes: Amino-, Azo-, and Xanthenocakixarene Derivatives". J. Am. Chem Soc., 117, 9645-9652.

Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., and Yilmaz, M., 2002, "Transport of Hg<sup>2+</sup> Trough Bulk Liquid Membrane Using Biscalix[4]arene Nitrile Derivative As Carrier, Kinetic Analysis", New J. Chem., 26, 1.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, , A., Sicuri, A.R., Ungaro, R.,1991, "Selective Formylation of Calix(4)arenes at the 'Upper Rim' and Sythesis of New Cavitands" J. Chem. Soc. Chem. Commun., 14, 936.

Brake, M., Böhmer, V., Kraemer, P., Vogt, W., Wortmann, R., 1993, "O-Alkylated p-Nitrocalix[4]arenes,Syntheses, LB-monolayers and NLO-Properties" Supramol. Chem. , 2, 65-70.

Böhmer, V., 1995 "Calixarenes, Macrocycles with (almost) Unlimeted Possibilities" Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 713-745

Cameron, B.R. and Loeb, S.J., 1997, "Bisamidocalix[4]arenes in The Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen-Bonding Anion Receptors", Chem. Comm., 573.

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.

Dedek, P., Webber, A., S., Janout, V., Hendel, R. A. Regen, S. L., 1994, "Probing the Pore Structure of Calix[n]arene-Based Langmuir-Blodgett-Film By Gas Permeation Selectivity", Langmuir, 10, 3943-3945.

Deligöz, H., Ercan, N., 2002, "The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups", Tetrahedron, 58, 2881.

Dalbavie, J.-O., Regnaud-de-Vains, J.-B., Lamartine, R., Lecocq, S. And Perin, M., 2000, "Complexation of Cobalt(II) at the Upper Rim of Two New Calix[4]arene/Bipyridine-Based Podands", J. Inorg. Chem., 683

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.

Gibbs, Charles G., Sujeeth, P.K., Rogers, Janet S., Stanley, George G., Krawiec, Mariusz, Et Al, 1995, "Syntheses and Conformation of the *p*-tert-Butylcalix[4]arenethiols", J. Org. Chem., 60, 26, 8394.

Gu, T., Accorsi, G., Armorolli, N., Guillona, D., Nierangartene, J. F., 2001, "calix[4]oligophenylenevinylene: A New Rigid Core for the Design of  $\pi$ -Conjugated Liquid Crystalline Derivatives", Tetrahedron Letters, 42, 2309-2312.

Gutsche, C.D., Iqbal, Stewart, D., 1986, "Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for *p*-tert-Butylcalix[4]arene" J. Org. Chem. 51, 742.



Gutche, C. D., 1987, "Calixarenes", Prog. Macrocyclic Chem., 3, 93-165.

Gutche, C. D., 1989, "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes"; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.

Gutche, C. D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[4]arene", Org.Syn. 68, 234.

Gutche, C. D., 1998, "Calixarenes Revisited", The Royal Society of Chemistry Cambridge.

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", Inclusion. Phenom. Mol. Recog. Chem.,9, 195.

Hayırov, H., 2002, "Kaliks[4]arenlerin Türevlerinin Sentezi ve Yapısal Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Markowitz, M.A., Bielski, R., Regen, S.L., 1988, "Perforated Monolayers- Porous and Cohesive Monolayers From Mercurated Calix[n]arenes", J. Am. Chem. Soc., 110, 7545.

Markowitz, M.A., Janout, V.,Castnr, D.G., Regen, S.L., 1989, "Perforated Monolayers Design and Synthesis of Porous and Cohesive Monolayers from Mercurated Calix[n]arenes", J. Am. Chem. Soc., 111, 8192.

Mc Kervey, M.A., Schweing-Weill, M-J., Arnaut-Nue, F., 1997, in Comprehensive Supramolecular Chemistry Gokel GW, Ed Pergamon 1:537.

Mc Mahon, G., Wall, R., Nolan, K., and Diamond, D., 2002, "Characterisation of the ester-substituted products of the reaction of *p-tert*-Butylcalix[4]arene and ethyl bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD", *Talanta*, 57, 1119.

Memon, S. and Yilmaz, M., 2000, "Synthesis and Complexation Studies of 1,3-Dialkylated *p-tert*-Butylcalix[4]arene Telomers", *React. Funct. Polym.* 44, 227.

Memon, S. Yilmaz, A., and Yilmaz, M., 2000, Synthesis and Comparative Complexation Studies of Schiff Base Derivatives of *p-tert*-Butylcalix[4]arene Copolymers", *Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry A* 37 (8) 865.

Nagasaki, T., Tajiri, Y. And Shinkai, S., 1993, "New Water-Soluble Calixarenes Modified with Amino Acids at The Upper Rim" *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 112, 407.

Ohseto, F., Murakami, H., Araki, K., Shinkai, S., 1992, "Substitution of OH with NH<sub>2</sub> in Calix[4]arenes, An Approach to The Sythesis of Amino calixarenes", *Tetrahedron Lett.*, 33, 9, 1217.

Pedersen C. J., 1967, "Cyclic Polyethers And Their Complexes With Metal Salts", *J. Am. Chem Soc.*, 89, 2495.

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.

Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L.C. van Loon, J.D. and Reinhoudt, D.N., 1990, "Selective Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes – Novel Classes of Calix[4]arenes", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (20): 1432-1433.

Van Gelder, J.M., Aleksuk, O. and Biali, E., 1996, "Preparation and Conformation of Monohalotetrahydroxycalix[5]arenes", *J. Org. Chem.*, 61, 8419-8424,

Van Gelder, J.M., Bren, J., Thondorf, I. and Biali, E., 1997, "Partial OH->Me Replacement in the Calixarene Scaffold: Preparation, Conformation and Stereodynamics of Tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-dimethylcalix[4]-arene and Its Dimethyl Ether Derivative.", *J. Org. Chem.*, 62, 3511-3519.

Yilmaz, A., Memon, S. And Yilmaz, M., 1999, "Synthesis and Binding Properties of Calix[4]arene Telomers", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 37, 1351-55.

Yilmaz, A., 2003, "Farklı Yapıdaki Oligokaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Faz Transfer Reaksiyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E., Hössinger, K., 1958, "Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen", *Monatsch. Chem.* 83, 1213-28.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Mehmet Çağatay KANBAK
Doğum Yeri	Mersin
Doğum Tarihi	06, 12, 1980
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dili	Almanca

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Tevfik Sırrı Gür Lisesi(Mersin), 1997
Lisans	Mersin Üniversitesi, 2003
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı

IMW Service GmbH	2003-2005
Çınar Yemekçilik	2005-...