

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selma ASLAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2007

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Selma ASLAN

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 “*kükürt veya oksijen taşıyan kalikscrown oksim türevlerinin sentezi ve sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanılması*” başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 02 /07/ 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	Doç. Dr. İbrahim EROL	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ (Danışman)	

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

Prof. Dr. Emine SOYTÜRK
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Kaliksarenler.....	2
2.2 Kaliksarenlerin Sentezi.....	4
2.3 p-tert-Bütikaliks[4]arenin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi.....	5
2.4 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi.....	6
2.5 Kaliksarenlerin Konformasyonları.....	7
2.6 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması.....	10
2.6.1 Kaliksarenlerin fenolik-OH üzerinden fonksiyonlandırılması.....	11
2.6.2 Kaliksarenlerin para-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması.....	12
2.7 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları.....	13
2.7.1 Molekül/İyon Taşıyıcı Kaliksarenler.....	13
2.7.2 Enzim-mimik Olarak Kaliksarenler.....	27
2.7.3 Sensor (iyon selektif elektrot, ISE) ve Membran Tekniklerinde Kaliksarenlerin Kullanımı.....	28
2.7.4 Kolon Dolgu Maddesi Olarak Kaliksarenlerin Kromatografide Kullanılması.....	30
2.8 Crown Eterler.....	33
2.8.1 Crown Eterlerin Sentez Yöntemleri.....	33
2.8.2 Crown Eterlerin Metal Katyonları ile Kompleksleşme Özellikleri.....	33
3. MATERYAL METOT.....	36
3.1 Materyal.....	36

3.1.1 Enstrümental Teknikler.....	36
3.1.2 Kimyasal Sentezler	36
3.2 Metot.....	36
3.2.1 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(1).....	36
3.2.2 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-dihidroksikaliks[4](oxa)crown-4(2).....	37
3.2.3 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-dihidroksikaliks[4](tiya)crown-4(3).....	38
3.2.4 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-bis(3-siyano)propoksikaliks[4](oxa) crown-4 (4).....	39
3.2.5 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-bis(3-siyano)propoksikaliks[4](tiya) crown-4 (5).....	39
3.2.6 4 ve 5 numaralı Bileşiklerin İndirgenmesi İçin Genel Metot.....	40
3.2.6.1 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-bis(4-amino)bütoksikaliks[4] (oxa)crown-4 (6).....	41
3.2.3.2 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-bis(4-amino)bütoksikaliks[4] (tiya)crown-4 (7).....	41
3.2.7 6 numaralı bileşiğin α -kloromonooksim ile etkileştirilmesi (8).....	42
3.2.8 7 numaralı bileşiğin α -kloromonooksim ile etkileştirilmesi (9).....	43
3.3 SIVI-SIVI Ekstraksiyon Çalışmaları.....	43
4. BULGULAR.....	45
4.1 Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi.....	45
4.2Faz-Transfer Çalışmaları.....	49
4.2.1 Metal Katyonları Ekstraksiyonu.....	49
4.2.2 Anyon Ekstraksiyonu.....	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Selma ASLAN

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gülderen UYSAL AKKUŞ

Bu çalışma kaliks[4]-(okza)-crown, ve kaliks[4]-(tiya)-crown bileşikleri ile bunların uygun oksim türevlerinin sentezlenmesini ve bu bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını ve kompleks çalışmalarını içermektedir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler (FTIR, ¹H NMR) ve element analizi ile aydınlatıldı.

Sentez çalışmaları, literatürde belirtilen metodlardan yararlanarak 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren **1** sentezlendikten sonra, bu bileşik benzenin çözücü olduğu ortamda potasyum tersiyer bütoksit varlığında sırasıyla trietilen glikol ditosilatla etkileştirilerek *p-tert*-bütilkaliks[4]-(okza)-crown-4 (**2**) ve 1,8-ditosilato-3,6-ditiya oktan ile etkileştirilerek *p-tert*-bütilkaliks[4]-(tiya)-crown-4 (**3**) bileşikleri elde edildi. Sentezlenen bu bileşikler asetonitrilin çözücü olduğu ortamda K₂CO₃ ve NaI beraberinde 4-klorobütironitril ile etkileştirilerek nitril türevi (4,5) elde edildi. Yapıdaki nitril grupları tetrahidrofuranın çözücü olduğu ortamda LiAlH₄ ile muamele edilerek amino grubuna indirgendi (**6,7**).

Daha sonra bu bileşikler metanol-THF içerisinde α -kloromonooksim ile etkileştirilerek kaliks[4]arenin vic-dioksim türevleri (**8,9**) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin bazı alkali (Na^+ , K^+ ve Cs^+) ve geçiş metal (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) pikrat çözeltileri ve Cr_2O_3^- ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapıldı.

2007, 71 sayfa

Anahtar kelimeler: kaliks[4]aren, kalikscrown, kaliks-oksim, iyon değiştirme, sıvı-sıvı ekstraksiyon.

ABSTRACT

Ms. Sci Thesis

Synthesis of calixcrown oxime derivatives containing oxygen or sulphur oxime and Their Usage in liquid-liquid extraction studies

Selma ASLAN

Afyonkarahisar Kocatepe University

Faculty of Science and Arts

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Gülderen Uysal AKKUŞ

The study comprises synthesis of kaliks[4]-(oxa)-crown-4 and kaliks[4]-(tiya)-crown-4 compounds and their corresponding oxime derivatives as well as the liquid-liquid extraction studies of these compounds.

Structures of these compounds were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, Mass, ^1H NMR) and elemental analysis.

Synthetic work was carried out according to the methods described elsewhere. After the synthesis of 5,11,17,23-tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetra-hydroxycalix[4]-arene **1**, a solution of this compound in benzene in the presence of K^+ -*tert*-butokside was treated with triethylene glycol di-*p*-tosylate to obtain *p-tert*-butylcalix[4]-crown-4 (**5**) and treated with 1,8-ditosylato-3,6-dithiaoctane to obtain *p-tert*-butylcalix[4]-thia-crown-4 (**6**) respectively. Nitrile derivatives (**4,5**) were obtained by treatment of these compounds with 4-chlorobutyronitrile in dry acetonitrile in the presence of K_2CO_3 and NaI.

Then nitrile groups in these compounds were reduced to amino groups (**6,7**) by treatment of these compounds with LiAlH_4 in dry THF. Then vic-dioxime derivatives of calix[4]arenes (**8,9**) were synthesized by treatment of these compounds with amphichloromonooxime in methanol-THF. Liquid-liquid extraction studies of all of these compounds were performed with some selected alkali (Na^+ , K^+ ve Cs^+) and transition metal (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+}) cations.

2007, 71 pages

Keywords: calix[4]arene, calixcrown, calix-oxime, ion exchange, liquid-liquid extraction

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Gülderen Uysal Akkuş yönetiminde hazırlanarak Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur. Ayrıca bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma Fonu (031 FED.05) ve TÜBİTAK (105T433) tarafından desteklenmiştir.

Tezimin seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmalarım boyunca gerek literatür temininde gerekse laboratuvar uygulamalarımın her aşamasında destek ve emek veren ve beni yönlendirip bugünlere getiren çok kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülderen Uysal Akkuş'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana laboratuvar imkanı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. İbrahim Erol ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde görev yapan çok değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Sentez ve saflaştırma çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Meltem Dilek hocama teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda bana bilgi ve önerileriyle destek olan değerli arkadaşlarım yüksek lisans öğrencileri Cihangir Cebeci ve Emel Karaoğul'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Ayten Kaya, Ezgi Yılmaz ve Ayşe Güney'e minnettarlığımı sunarım. Yine çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. F.Fulya Taktak'a, Arş. Gör. Laçine Tür'e, Arş. Gör. Emine Bulut'a teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarımda manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan anneme, babama, kardeşlerime; hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan arkadaşım Burcu Toksoy'a ve her konuda bana destek olan çok değerli ağabeyim Mürsel Aslan'a sonsuz teşekkürler.

Selma ASLAN

AFYONKARAHİSAR-2007

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

δ	Kimyasal kayma değeri
g	Gram
M	Molarite
mL	Mililitre
mmol	Milimol
-p-	Para
brm	Broad Multiplet
brs	Broad Singlet
brt	Broad Triplet
m	Multiplet
s	Singlet
d	Dublet
t	Triplet
J	Etkileşme Sabiti
pH	Asitlik Derecesi
<i>tert-</i>	Tersiyer

2. Kısaltmalar

E.N.	Erime noktası
DMF	Dimetil formamid
Bü ^t	Tersiyer bütül
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
IR	Kızıl ötesi
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV	Ultraviyole visible spektroskopisi
PAH	Poliaromatik hidrokarbonlar
Azo-PAH	Azo-poliaromatik hidrokarbonlar

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	Kaliks[n]arenlerin İsimlendirme Şeması	2
Şekil 2.2	p-tert-bütilkaliks[4]aren farklı gösterimleri	3
Şekil 2.3	Kaliks[n]arenlerin yapısı	3
Şekil 2.4	p-tert-bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri (n=4,6 ve 8)	4
Şekil 2.5	p-tert-bütilkaliks[4]aren'in sentezi	4
Şekil 2.6	p-tert-bütilkaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonun etkisi	5
Şekil 2.7	Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması	6
Şekil 2.8	p-tert-bütilkaliks[4]arenin konformasyonları	7
Şekil 2.9	p-tert-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹ H NMR spektrumu	8
Şekil 2.10	Kaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹ H NMR spektrumu	9
Şekil 2.11	p-allilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹ H NMR spektrumu	9
Şekil 2.12	Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	10
Şekil 2.13	Monofonksiyonlu kaliks[4]arenler	11
Şekil 2.14	Kaliksarenlerin p-konumundan (upper rim) fonksiyonlandırılması	13
Şekil 2.15	Kaliksarenlerin kompleks oluşturması	14
Şekil 2.16	Koni (I) ve 1,3-kısmı koni (II) konformasyondaki kaliks[4]aren ile iyonik ve nötr konuk moleküllerin etkileşmesi.	14
Şekil 2.17	Koni konformasyondaki Kaliks[4]aren-bis(amido)-crown türevi	15
Şekil 2.18	1,3-kısmı koni konformasyondaki Kaliks[4]aren-bis(amido)-crown bileşikleri	15
Şekil 2.19	Oligomerik yapıdaki kaliks-crown-6 türevi	16
Şekil 2.20	Alkali metal katyonlara seçimlilik gösteren kaliks[4]aren-crown bileşikleri	17
Şekil 2.21	Kaliksarenin bis-crown türevleri	17
Şekil 2.22	Pb ⁺² katyonu için seçimli iyonofor	18

Şekil 2.23	kaliks[4]-bis- (tribenzo)crown-6	18
Şekil 2.24	Kalikscrown-6-diasit türevi	19
Şekil 2.25	Kaliks [4](aza)crown türevinin sentezi	19
Şekil 2.26	calix[4]arene bis(crown-6)	20
Şekil 2.27	Kaliks[4]crown-4 içeren polimerler	20
Şekil 2.28	Kalikscrown iyonoforları	21
Şekil 2.29	tiyakaliks[4]arenbis(crown-5 ve 6)	21
Şekil 2.30	calix[4]arene-crown-5 eter	22
Şekil 2.31	Kalik[4]aren-bis(dibenzocrown-6-eter)	22
Şekil 2.32	İyon taşımada kullanılan kiral kromojenik kaliks[4]aren türevi	23
Şekil 2.33	1,3-di (2-pyridylmethoxy)- <i>p-t</i> - butyldihomooxacalix [4] arene-crown-6	23
Şekil 2.34	Kaliks[4]-crown-6	24
Şekil 2.35	di-ionizable kaliks[4]aren-1,2-crown-4	24
Şekil 2.36	bis(indolyl)calix[4]crown-6	25
Şekil 2.37	Kaliks[4]arenin alkilamonium türevinin kromat anyonu ile değişik pH'lardaki etkileşiminin şematik gösterimi	25
Şekil 2.38	Polimer destekli kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri	26
Şekil 2.39	(i)Etilbromoasetat, K ₂ CO ₃ ,aseton;(ii) NaOH, etanol; (iii) okzalil diklorür, THF, pridin; (iv) tert-bütül amin, THF, piridin; (v) 3-amino-metilpridin, toluen-metanol; (vi) 3,6-dioxa-1,8-diamino oktan, toluen-metanol.	26
Şekil 2.40	6 bileşiğin dikromat anyonları	27
Şekil 2.41	7 bileşiğin dikromat anyonları	27
Şekil 2.42	Fonksiyonlandırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi	28
Şekil 2.43	Fonksiyonlandırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi	28
Şekil 2.44	Sensör çalışmalarında kullanılan kaliks[4]arenler	29
Şekil 2.45	Hidrojen iyon-selektif p-tert-bütülkaliks[4](oxa)crown-4 bileşiği	29

Şekil 2.46	Sıvı membran olarak kullanılan oligomerik kaliks[4]arenin nitril türevi	30
Şekil 2.47	PAH ve azo-PAH için kullanılan kolon dolgu maddesi	30
Şekil 2.48	PAH ve azo-PAH' ların sıvı kromatografisi ile ayrılmasını gösteren spektrum	31
Şekil 2.49	Crown Eterler	32
Şekil 2.50	1:1 Stokiyometrisindeki metal:ligand kompleksi	34
Şekil 2.51	1:2 "Sandviç tipi" kompleksi ve 3:2 "Club sandviç" kompleksi	35
Şekil 2.52	1:2 Kompleksi	35
Şekil 4.1	15,11,17,23- <i>tetra-tert</i> -bütil-25,27-dihidroksikaliks[4](oxa) crown-4'ün IR Spektrumu (2 nolu bileşik).	46
Şekil 4.2	5,11,17,23- <i>tetra-tert</i> -bütil-25,27-bis(3-siyano)propoksi kaliks[4](oxa) crown -4'ün IR Spektrumu	47
Şekil 4.3	5,11,17,23- <i>tetra-tert</i> -bütil-25,27-diaminobütoksikaliks[4](tiya) crown-4'ün IR Spektrumu	48
Şekil 4.4	2,4,6 ve 8'in metal-pikrat ekstraksiyonları	50
Şekil 4.5	3, 5, 7 ve 9'un metal - pikrat ekstraksiyonu	51
Şekil 4.6	4 ve 6 Ligandı ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon değerleri	53
Şekil 4.7	<i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]aren dibütülamini ile $Cr_2O_7^{=}$ iyonları arasındaki etkileşimi	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Kaliksarenin Ar-CH ₂ -Ar protonlarının ¹ H NMR spektrumları	8
Çizelge 2.2	Çeşitli crown eterlerin boşluk büyüklükleri ve alkali ve toprak alkali metallerin iyon çapları	34
Çizelge 4.1	Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri	49
Çizelge 4.2	Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri	51
Çizelge 4.3	4 ve 6 Ligandı ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon değerleri	53

1. GİRİŞ

Çevrenin doğal yapısına ve bileşiminin bozulmasına, değişmesine ve böylece insanların olumsuz yönde etkilenmesine neden olan ağır metallerin, özellikle radyoaktif veya kimyasal olarak toksik olan metallerin ortamdaki giderilmesi üzerine son yıllarda değişik metotlar geliştirilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan ekstraktantlardan (konuk-konak) birisi de crown eterlerden sonra supramoleküler kimyada en iyi bilinen ve her geçen gün önemi artan “kaliksarenler”dir.

Kaliksarenler makrosiklik oligomerler olup, fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyonundan sentezlenirler (Gutsche 1989).

Kaliksarenler, halkalı yapıda olması, kolaylıkla türevlendirilebilmesi ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmesi nedeniyle katyon, anyon ve nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdır (Böhmer 1995). Bu özelliklerinden dolayı da oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler.

Son yıllarda farklı fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılarak elde edilen kaliksarenlerin bazı katyon ve anyonların sıvı-sıvı, katı-sıvı ekstraksiyon ve membran çalışmalarında kullanılması literatürde fazlasıyla yer edinmektedir (Yılmaz 2001, Tabakci 2004, Demirel 2006, Alpoğuz 2007).

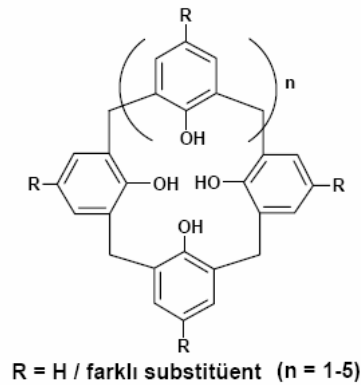
Kaliksarenler, kolay sentezlenebilmeleri ve sanayideki geniş kullanım alanları sebebiyle, bunlara olan ilginin önümüzdeki yıllarda daha da artacağı düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

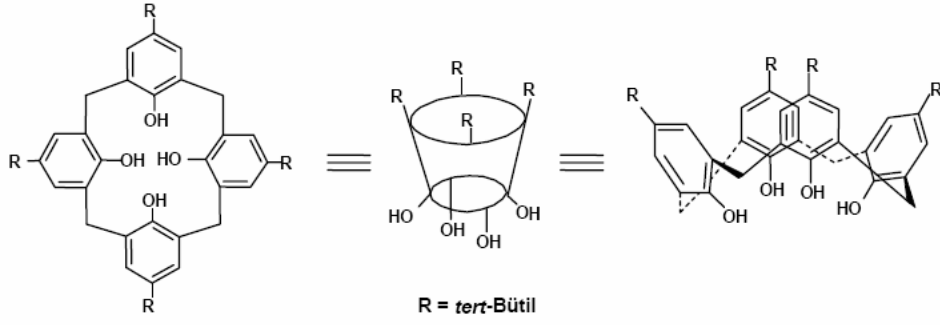
2.1 Kaliksarenler

Kaliksarenler, *p-tert*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyonundan sentezlenen makrosiklik oligomerlerdir. Kaliksarenlerin sentezi, ilk olarak bir Alman organik kimyacı olan Adolph Von Baeyer tarafından 1872’de gerçekleştirildi (Gusche 1989).

Baeyer 1872’ de yaptığı çalışmasında sulu formaldehit ile fenolü ısıtarak oldukça sert, reçinemi ve kristal olmayan bir ürün elde etmiştir. Ancak o zamanlarda yeterli enstrümental teknikler olmadığı için yapısını tam olarak aydınlatamamış ve dolayısıyla ticari ve teknik olarak bu madde kullanılamamıştır. Leo Baekeland’ın, fenol-formaldehit reaksiyonundan katı, esnek bir reçine elde etmesi ancak 20. yüzyılda gerçekleşmiştir. ‘Bakalit’ olarak bilinen bu reçine ticari olarak büyük öneme sahip olmakla birlikte geniş çaptaki ilk kullanımı sentetik plastik üretiminde olmuştur”. 20. yüzyıldaki bu başarı endüstriyel ve akademik araştırmacıların fenol formaldehit kimyasına olan ilgisini daha da artırmıştır. Zinke ve Ziegler isimli bilim adamları *para* substitue fenoller ile formaldehitin vermiş olduğu kondensasyon reaksiyonunu aydınlatmak için bazı çalışmalar yapmışlar ve oluşan lineer polimerin halkalaşmasıyla siklik tetramer yapının meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir (Zinke 1994).

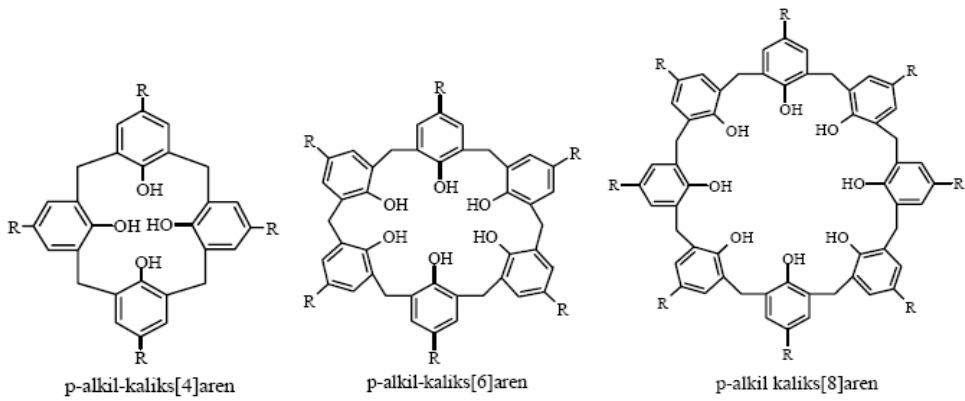


Şekil 2.1 Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması

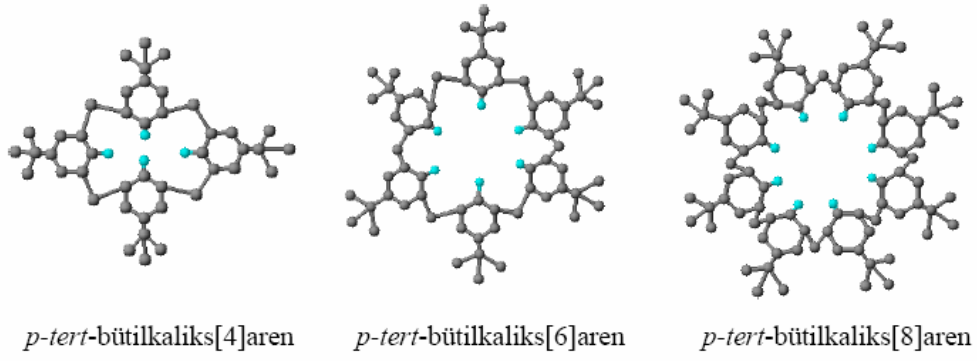


Şekil 2.2 *p-tert*-bütülikaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Bu araştırma alanında gerçekleşen sonraki gelişmeler, David Gutsche tarafından yapıldı. Gutsche ve arkadaşları oluşan bu ürünün gerçekte bir tetramer yapı olmayıp tetramer, hegzamer, oktamer ve bir miktar da lineer oligomer karışımı olduğunu ispatladılar. Daha sonra da David Gutsche *p-tert*-bütül fenol ile formaldehitin kondensasyonu sonucu oluşan siklik tetramer, hegzamer ve oktameri ayrı ayrı saf olarak elde etmeyi başarmıştır (Gutsche 1990) (Şekil 2.3). Bunun yanında Gutsche ve arkadaşları siklik pentamer ve heptameri de saf olarak fakat düşük verimle elde etmişlerdir (Erdemir 2006).



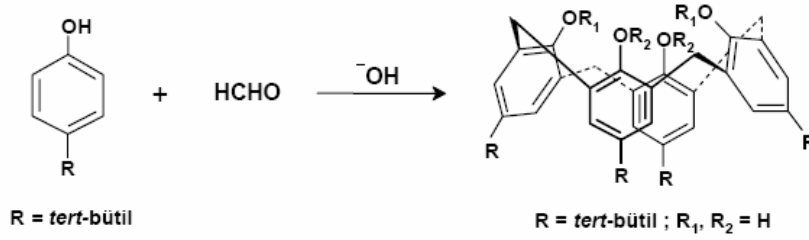
Şekil 2.3 Kaliks[n]arenlerin yapısı



Şekil 2.4 p -*tert*-bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri ($n=4, 6$ ve 8)

2.2 Kaliksarenlerin Sentezi

Gutsche'nin dört (Gutsche ve Iqbal 1990), altı (Gutsche 1990) ve sekiz (Munch ve Gutsche 1990) tekrarlanan birimlere sahip *tert*-bütilkaliksarenler için tek 5 basamaklı sentez (Şekil 2.5) metotlarını ileri sürmesiyle, literatürdeki yeni kaliksaren türevlerinin sayısı artırmıştır.

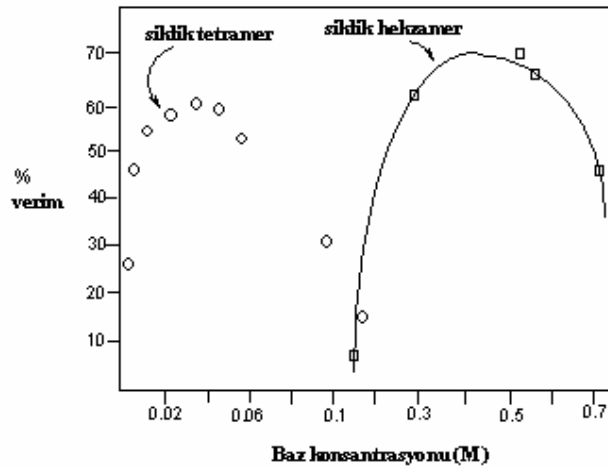


Şekil 2.5 p -*tert*-Bütilkaliks[4]aren'in Sentezi

Bu prosedürlerin en önemli sonuçlarından biri, ürünlerin mükemmel bir şekilde elde edilmesi olmuştur. Başlangıç maddesi ve uygun reaksiyon şartları seçilerek *para* pozisyonlarında aynı süstitüenti taşıyan siklik tetramer, heksamer ve oktamer elde edilmektedir. 1980'lerden bu yana kaliksarenlerin sentezinde önemli adımlar kaydedilmesi, başlangıç maddelerinin kolayca kullanılabilirdikleri gerçeğini açıkça ortaya koymuştur.

2.3. *p-tert*-Bütikaliks[4]arenin Sentezi Üzerine Kullanılan Bazın Etkisi

Şekil 2.6' de görüldüğü gibi kaliksarenlerin sentezinde baz miktarı oldukça önem taşımaktadır. Baz miktarı 0,03 ile 0,04 arasında eşdeğer miktarda kullanılırsa ürünün maksimum miktarda olduğu görülür. Bazın bu konsantrasyonlarının dışında kalan her iki bölgede ise, ürün miktarında düşme gözlenir. Ürünün maksimum olduğu bu noktadaki bazın eşdeğer miktarından biraz daha fazla baz ilavesi, siklik tetramerin miktarını düşürür hatta en sonunda sıfıra bile yaklaştırabilir. Daha fazla baz ilavesinde ürünün siklik tetramer değil siklik heksamere dönüştüğü görülür. Bu nedenle sentezlenecek olan oligomer için baz uygun miktarda seçilmelidir. Siklik oktamer ve tetramerin eldesi için katalitik miktarda baz kullanımı tercih edilir. Siklik heksamer için ise stokiometrik oranda baz kullanılmalıdır (Gutsche 1981, 1984, Dhawan 1987).

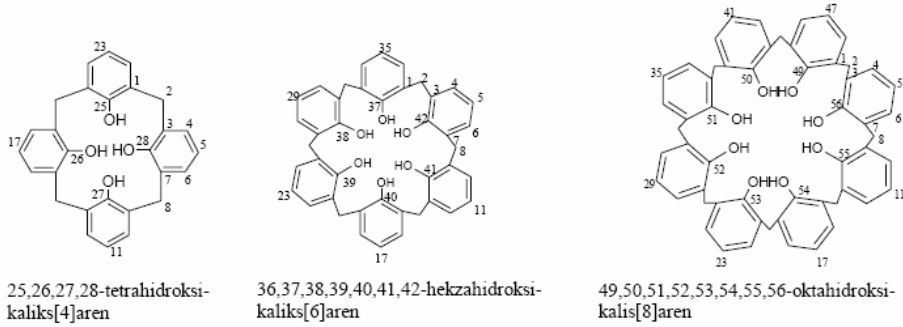


Şekil 2.6 *p-tert*-Bütikaliks[4]aren'in oluşumunda baz konsantrasyonunun etkisi

2.4 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundaki metilen grupları ile bağlı fenil halkalarının siklik dizilişinden oluşan, ‘metasiklofan’ olarak sınıflandırılır (Erdemir 2006). Kaliksarenlerin isimlendirilmesi bir çok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Bu bileşiklerin adlandırılması IUPAC sistemine göre çok zor olduğu için Gutsche bu bileşikleri daha kolay ve pratik bir şekilde adlandırmış ve bu da IUPAC tarafından kabul edilmiştir. Kaliks[n]aren terimi, Yunanca taç anlamına gelen “Chalice” ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden “aren” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Bileşikteki “n” ise fenolik birimlerin sayısını yani makrosiklinin büyüklüğünü ifade eder. Bu yüzden son yıllarda, böyle bileşiklerin isimlendirilmesinde, ya aromatik halka üzerindeki sübstituentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi ya da fenolün sübstitue kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır.

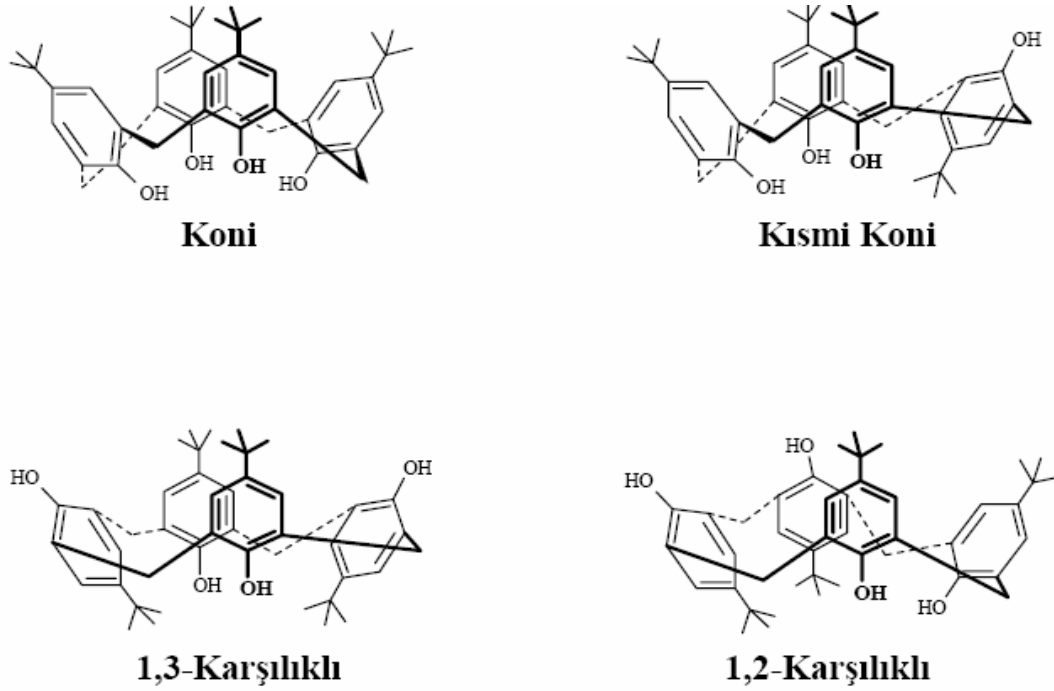
Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,...gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve sübstitue gruplardan meydana gelebilirler. Farklı sübstitue fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün sübstitue kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır. Bununla ilgili olarak, literatürlerde *p*-alkil fenolden oluşan dört üyeli siklitetramer yapıdaki kaliksaren, daha sistematik olarak 5,11,17,23- tetra -alkil- 25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks[4]aren şeklinde, daha kısa ise *p*-alkil kaliks[n]aren şeklinde isimlendirilir. (Gutsche 1989) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenlerin yapıları ve numaralandırılması

2.5 Kaliksarenlerin Konformasyonları

Kaliks[4]arenler, yapısında bulunan aril halkalarının “yukarı” ve “aşağı” doğru yönelmeleri sonucu dört farklı konformasyonda bulunurlar. Bunlar koni, kısmi koni, 1,3-karşılıklı, 1,2-karşılıklı konformasyonlarıdır. (Gutsche 1989) (Şekil 2.8). Genellikle bu konformasyonlar, Çizelge 2.1’ de gösterildiği gibi metilen köprüsü hidrojenlerinin ^1H NMR spektrumlarına bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.

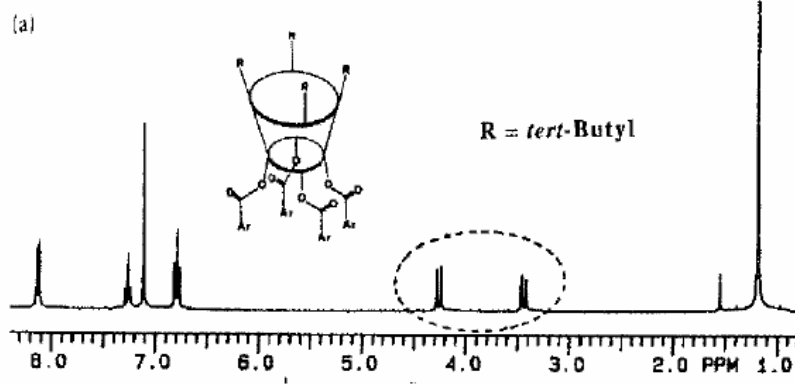


Şekil 2.8 *p*-*tert*-bütilkaliks[4]arenin konformasyonları

Çizelge 2.1. Kaliksarenlerin Ar-CH₂-Ar protomlarının ¹H NMR spektrumları

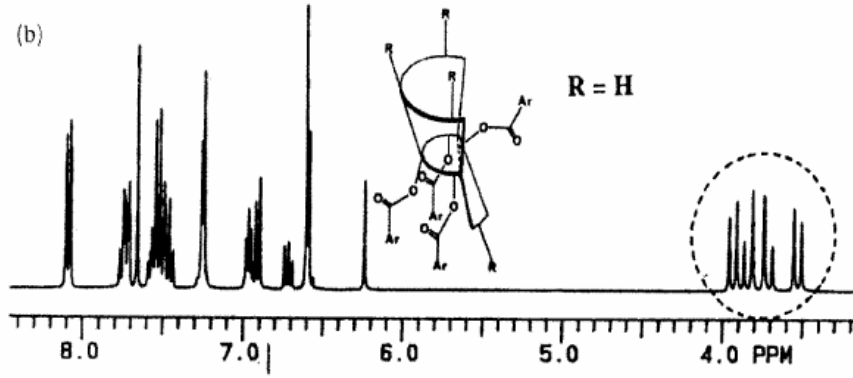
Konformasyon	¹ H NMR Spektrumu
Koni	Bir çift dublet
Kısmi Koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet (1:1)
1,2-Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3-Karşılıklı	Bir singlet

Örneğin oda sıcaklığında *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹H NMR spektrumuna (Şekil 2.9) bakıldığında metilen protonlarının bir çift dublet verdiği görülmektedir. Bu spektrum, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın koni konformasyonunda olduğunu gösterir.

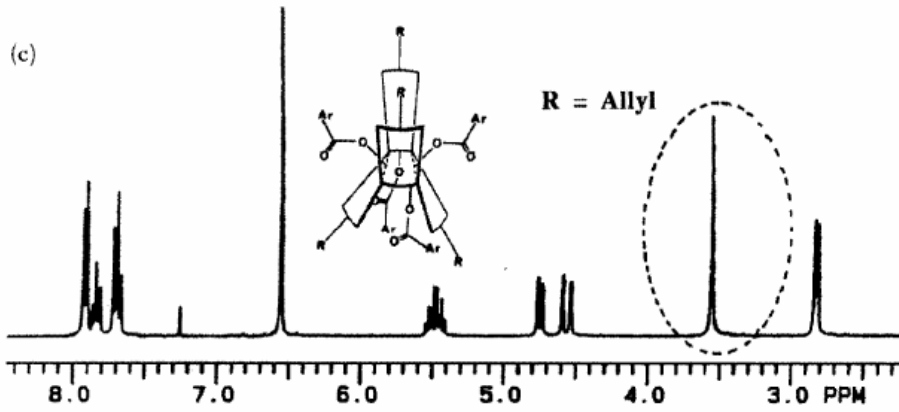


Şekil 2.9 *p-tert*-bütilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹H NMR spektrumu

Şekil 2.10 ve Şekil 2.11 sırasıyla kısmi koni ve 1,3- karşılıklı koni konformasyona sahip kaliks[4]aren tetrabenzoat ile *p*-allilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹H NMR spektrumlarını gösterir. Kaliks[4]aren tetrabenzoat bileşiğindeki metilen protonlarının iki çift dublet vermesi bileşiğin kısmi koni konformasyonunda olduğunu gösterir. *p*-allilkaliks[4]aren tetrabenzoat bileşiğinde ise metilen protonlarının bir singlet vermesi onun 1,3-karşılıklı konformasyonda olduğunu ifade eder.



Şekil 2.10 Kaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹H NMR spektrumu

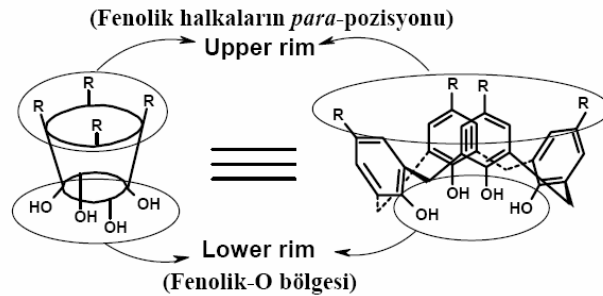


Şekil 2.11 *p*-allilkaliks[4]aren tetrabenzoatın ¹H NMR spektrumu

Genellikle süstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözeltili içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Burada konformasyonel hareketliliğin azaltılması için ya fenolik-O' den ve p-pozisyonundan büyük hacimli gruplar bağlamak ya da her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak gerekir (Gutsche 1989). Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızına süstitüentlerin yanı sıra çözücüler de etki etmektedir. Kloroform, toluen, brombenzen ve karbondisülfür gibi çözücüler konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bu da çözücünün kaliksarenlerle (endokaliks) kompleks oluşturduğunu gösterir. Aseton ve asetonitril gibi çözücülerin, bilhassa piridinin molekül içi hidrojen bağlarını bozması sebebiyle konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir (Gutsche 1981). Yüksek sıcaklıklarda aromatik halka arasındaki metilen hidrojenleri singlet pik verirken düşük sıcaklıklarda bir çift dublet verir. Bu durum, kaliks[4]arenlerin sıcaklık değişmesiyle konformasyonlarının değiştiğini göstermektedir (Gutsche 1989).

2.6 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

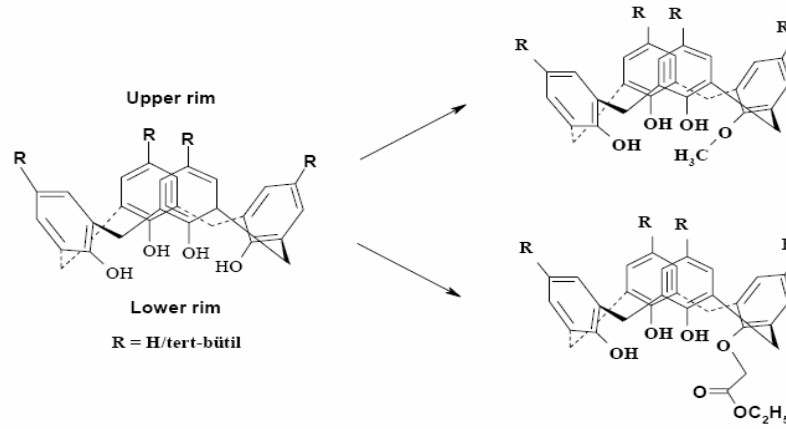
Kaliksarenlerin halkalı yapıdaki crown eterlere ve siklodektrinlere göre sentezlerde çok daha fazla tercih edilmesinin nedeni kolaylıkla türevlendirilebilmesidir. İstenilen amaca yönelik kaliksarenler elde etmek için, kaliksarenlerin upper rim (fenil halkasının *para* konumundan) veya lower rim (fenolik oksijen) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi gerekmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

2.6.1 Kaliksarenlerin fenolik-OH üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarından (lower rim) modifikasyona uğratılması eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile oluşturulur (Yılmaz 1999, Ting 1990, Cameron 1995). Seçimli olarak fenolik-O'den fonksiyonlandırılması uygun reaktif ve ortam şartlarının seçilmesiyle başarılabilmektedir. Örneğin kaliksarenlerin mono eter veya ester türevleri CH_3CN çözücü ortamında K_2CO_3 veya DMF çözücü ortamında CsF gibi zayıf bazlar ve uygun reaktifler kullanılarak elde edilir (Akkuş 2002) (Şekil 2.13).

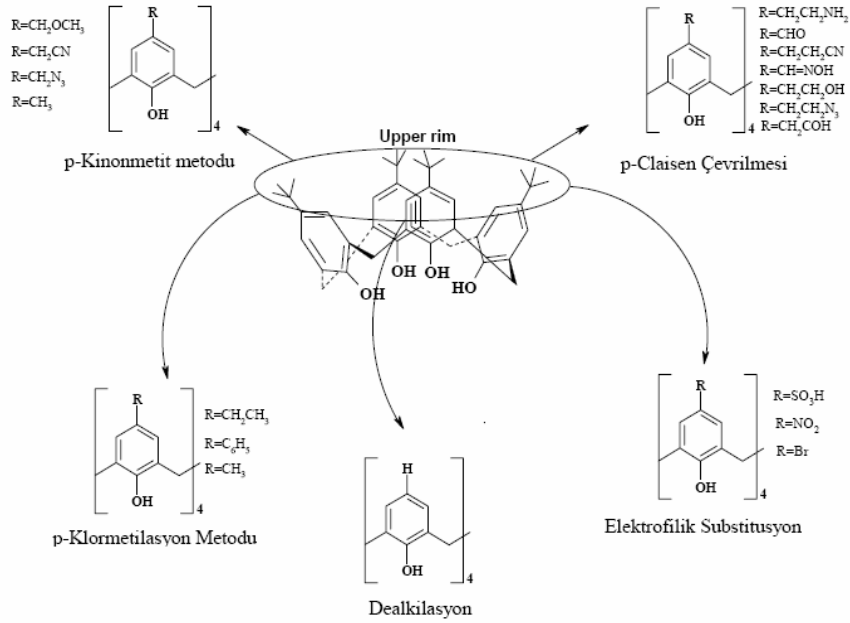


Şekil 2.13 Monofonksiyonlu kaliks[4]arenler

Kaliksarenlerin 1,2-di-, 1,3-di-, tri- veya tetra-türevlerinin sentezinde de kullanılan bazın ve çözücünün önemi çok fazladır. Aseton veya asetonitril ortamında Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bazlar kullanılarak 1,3-difonksiyonlu kaliksarenler, DMF/THF ortamında NaH gibi güçlü bazlar kullanılarak 1,2-difonksiyonlu kaliksarenler ve DMF ortamında $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kullanılarak trifonksiyonlu kaliks[4]aren türevleri sentezlenebilir (Groenen, 1991). Tetrafonksiyonlu kaliksaren türevleri sentezlenirken aseton veya asetonitril ortamında baz olarak NaOH kullanılırsa koni konformasyon, K_2CO_3 veya CsCO_3 kullanılırsa kısmi koni ve 1,3-karşılıklı konformasyonda ürünler elde edilir (Shinkai 1990).

2.6.2 Kaliksarenlerin *para*-pozisyonlarından fonksiyonlandırılması

Kaliksarenin fenil halkalarına bağlı *tert*-bütil gruplarının $AlCl_3$ /toluen ortamında kolayca giderilmesi (dealkilasyonu), kaliksarenlerin fenolik grupların *p*-pozisyonuna birçok fonksiyonel grubun bağlanmasına da imkan sağlar. Kaliksarenlerin *p*-pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırma çalışmalarının çoğu bromlama (Gutsche 1985, Hamada 1990), iyotlama (Arduini 1990), nitrolama (Verboom 1992), sülfolama (Gutsche 1985, Shinkai 1986), klorsülfolama (Morzherin 1993), klormetilleme (Almi 1989, Nagasaki 1993), açilleme (Gutsche 1986), diazolama (Shinkai 1989, Deligöz 2002) ve formülasyon (Arduini 1991) gibi elektrofilik “*kinon-metit*” tipi substitüsyon reaksiyonlarıdır. Gutsche ve Nam (1988) tarafından önerilen bu metot, uygun bir sekonder aminle kaliksarenin aminometilasyon daha sonra kuaternizasyon ve hedeflenen reaksiyonlar için başlangıç maddesi olabilecek nükleofil ile *p-tert*-tetrakis(siyanometil)kaliksarenin reaksiyonudur. Kaliks[4]arenin allil eterlerinin *p*-Clasien çevrilmesi metodu ise, fenolik grupların *p*-pozisyonuna fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir metottur (Gutsche 1985). Kaliksarenin belirli pozisyonları için kontrollü substitüsyon yapmak mümkündür. Nitrolama, formilasyon (Vanloon 1992), iyotlama (Timmerman 1994) ve aminometilleme (Alam 1994) gibi kısmi substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca *o*-alkilli, *o*-açilli kaliksarenlerin *tert*-bütil grupları seçimli olarak giderilmiş ve daha sonra da *para* pozisyonlarından seçimli olarak fonksiyonlandırılabilmiştir (See 1991, Kanamathareddy 1995, Sharma 1996). Ayrıca fenolik grupların *p*-pozisyonunda (upper rim) iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunduran kaliksarenlerin sentezi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir (Gutsche 1989, Böhmer 1995, Gutsche 1995) (Şekil 2.14).

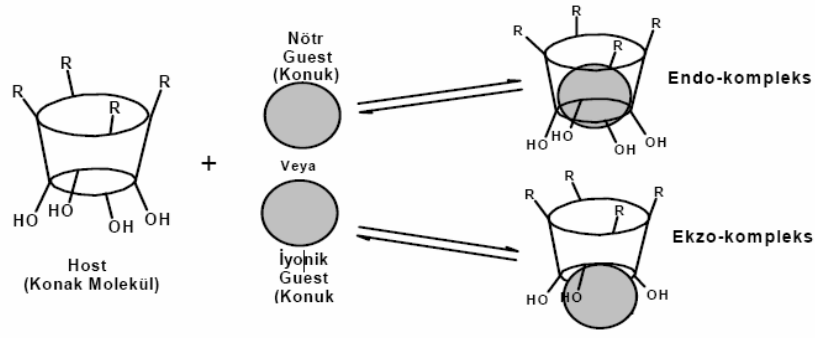


Şekil 2.14 Kaliksarenlerin *p*-konumundan (upper rim) fonksiyonlandırılması

2.7 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

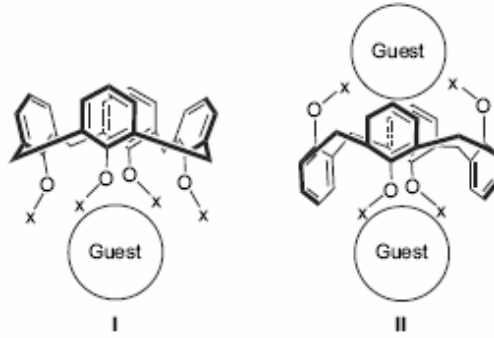
2.7.1 Molekül/İyon Taşıyıcı Kaliksarenler

Kaliksarenler yapısında 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.

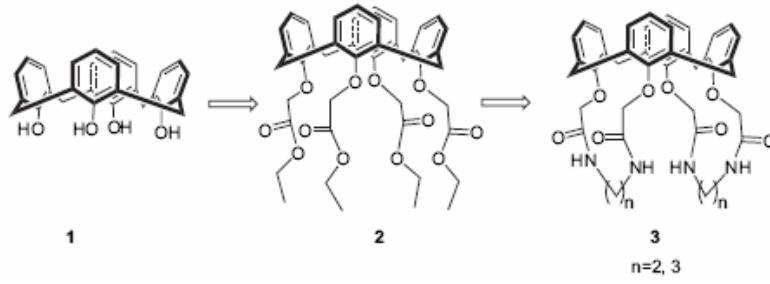


Şekil 2.15 Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

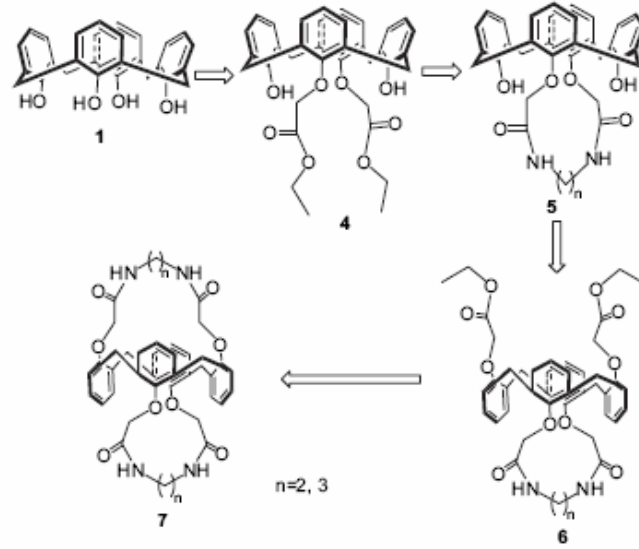
p-*tert*-bütilkalis[4]aren kloroform, toluen, tetrahidrofur, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile moleküler kompleks vermektedir (Gutsche 1983, Gutsche ve Bauer 1985). *p*-oktanoksikaliks[4]arenin tetrahidrofur ile kompleksinin X-Ray kristografik analizi sonucunda, tetrahidrofurun *p*-oktanoksikaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu gözlenmiştir (Shahgaldian 2005) (Şekil 2.16). Chawla ve ark.(2007) yaptıkları bir çalışmada koni ve 1,3 kısmı koni konformasyonlarındaki calix[4]arene-bis(amido)crown bileşiğini sentezlemişlerdir.



Şekil 2.16 Koni (I) ve 1,3-kısmı koni (II) konformasyondaki kaliks[4]aren ile iyonik ve nötr konuk moleküllerin etkileşmesi.



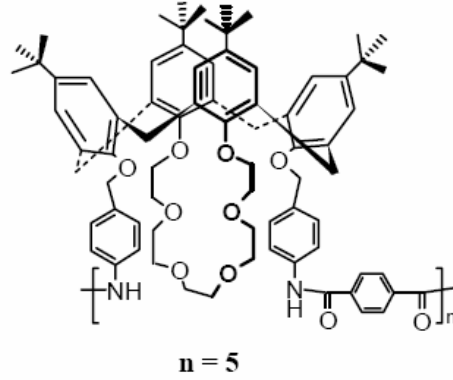
Şekil 2.17 Koni konformasyondaki Kaliks[4]aren-bis(amido)-crown türevi



Şekil 2.18 1,3-kısmı koni konformasyondaki Kaliks[4]aren-bis(amido)-crown bileşikleri

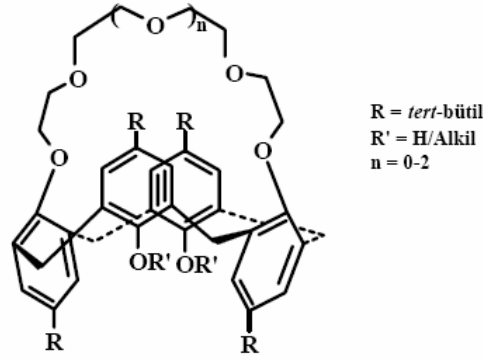
Kaliksarenlerin alkali metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik O-üzerinden (lower rim) karbonil ve eter gibi fonksiyonel grupların bağlanmasıdır. Böylece oluşturulan bu yapı iyon taşıyıcı molekül olarak kullanılabilir. Metal iyonlarının kompleksleşmesi geçmiş yıllarda ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu konuda gözlenen ilk çalışma, Izatt tarafından yapılan herhangi bir fonksiyonel grup taşımayan kaliksarenler ile sulu fazdan alkali metal iyonlarının (özellikle Cs^+) organik faza taşınmasıdır (Izatt 1985).

Tabakci ve ark. (2004) Cs⁺ kationunu koni konformasyonunda seçimli olarak ekstrakte edebilmek için *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin dinitro crown-6 bileşiğini koni konformasyonunda sentezleyerek oligomerik bir yapıya dönüştürmüşler (Şekil 2.19). Fakat ekstraksiyon çalışmaları sonucunda bu bileşiğin tüm alkali metal kationlarını seçimli olmaksızın yüksek verimlerde ekstrakte ettiğini görmüşlerdir.



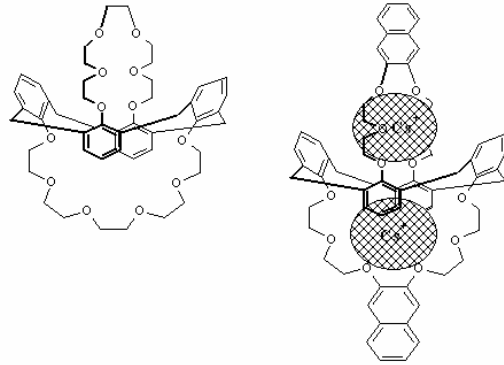
Şekil 2.19 Oligomerik yapıdaki kaliks-crown-6 türevidir

Kaliks-crown eterlerin metal iyonları ile seçimli kompleksleşmesi, farklı hacimlerdeki crown eter halka büyüklüğü ile kaliksarenin konformasyonuna bağlı olarak oluşturulmaktadır (Şekil 2.20). Örneğin, kaliks[4]arencrown-5 K⁺ iyonu ile seçimli olarak kompleksleşir ve kısmi koni konformasyonunda yüksek bir seçimlilik gösterir (Dijkstra 1989). Bununla birlikte daha küçük hacimli kaliks[4]arencrown-4 K⁺ dan daha çok Na⁺ a karşı seçimlilik gösterirken, daha büyük halka taşıyan kaliks[4]arencrown-6'nın özellikle 1,3-karşılıklı konformasyonu, Cs⁺ için çok seçimlidir (Yamamoto 1994, Casnati 1996).



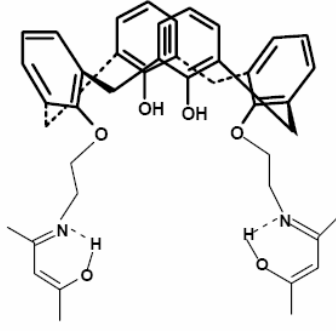
Şekil 2.20 Alkali metal katyonlara seçimlilik gösteren kaliks[4]aren-crown bileşikleri

Asfari ve ark. (1999) yaptıkları bir çalışmada kaliksarenin bis-crown türevlerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişler ve Cs^+ için bir seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.21).



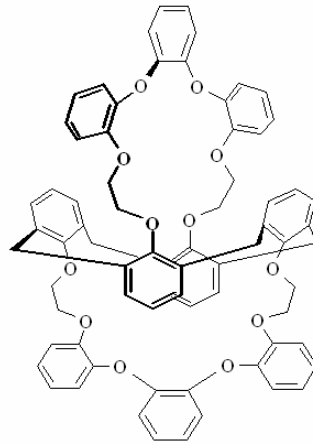
Şekil 2.21 Kaliksarenin bis-crown türevleri

Halouani ve ark. (2004) kaliks[4]arenin β -ketoimin türevini sentezlemişler ve bazik ortamda yapılan ekstraksiyon çalışmalarında Pb^{+2} iyonu için seçimli olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.22).



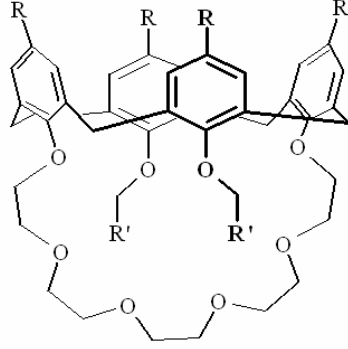
Şekil 2.22 Pb⁺² katyonu için seçimli iyonofor

Asfari ve ark. (2001) yaptıkları diğer bir çalışmada kaliks[4]-bis- (tribenzo)crown-6 bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri bu bileşiği sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlar ve bu bileşiğin Cs⁺ 'a karşı bir seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.23).



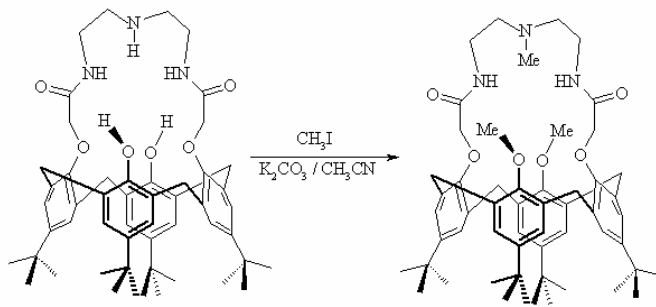
Şekil 2.23 kaliks[4]-bis- (tribenzo)crown-6

Huang ve ark. (1999) yaptıkları bir çalışmada Kalikscrown-6-diasit türevini sentezlemişler. Daha sonra bu bileşiği sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlar ve Ra^{+2} a karşı bir seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.24).



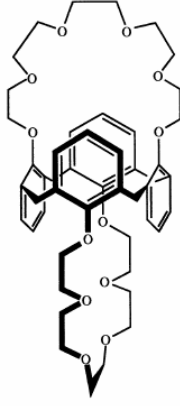
Şekil 2.24 Kalikscrown-6-diasit türevi

Ouslati ve ark. (2000) yaptıkları bir çalışmada kaliks[4](aza)crown türevini sentezlemişler ve bu bileşiği sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanarak hem Co^{+2} hem de Ni^{+2} karşı bir seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir (Şekil 2.25).



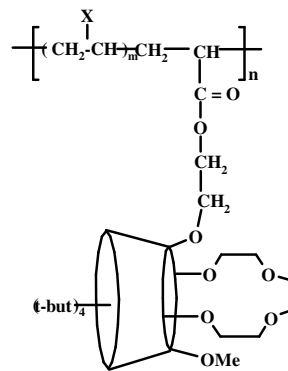
Şekil 2.25 Kaliks [4](aza)crown türevinin sentezi

Thuery ve ark. (2000) yaptıkları bir çalışmada calix[4]arene bis(crown-6) bileşiğini sentezleyerek sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlar ve bu bileşiğin Na^+ ve Cs^+ ' a karşı seçici olduğunu bulmuşlardır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 calix[4]arene bis(crown-6)

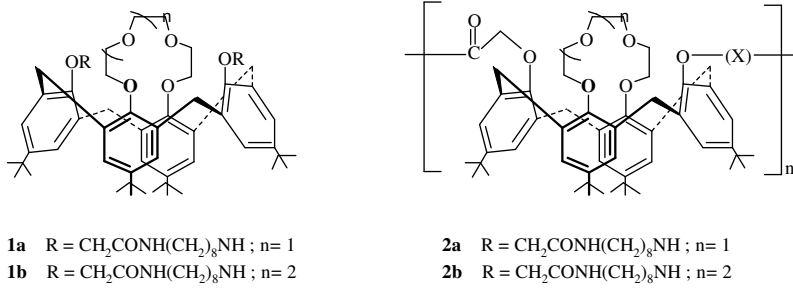
Memon ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada vinil monomeri 5, 11, 17, 23-*tetra-tert*-bütil-25-[2-(akriloksi)etoksi]-27-metoksikaliks[4]-crown-4 ile stirenin radikalik polimerizasyon reaksiyonları sonucu kaliks[4]-crown-4 içeren üç farklı polimer elde etmişlerdir. Daha sonra sentezledikleri bu bileşikleri katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlardır (Şekil 2.27).



X = Fenil

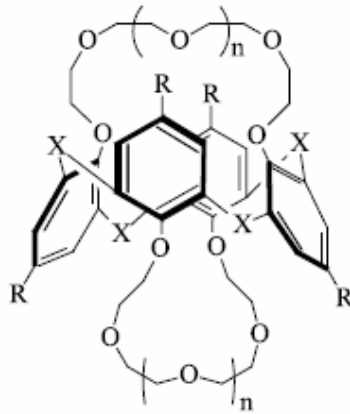
Şekil 2.27 Kaliks[4]crown-4 içeren polimerler

Memon ve ark. (2001) yaptıkları diğer bir çalışmada kalikscrown iyonoforlarını (**3a ve 3b**) ve bunların oligomerlerini (**6a ve 6b**) sentezleyerek metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri oligomerlerin metal katyonu taşıma kabiliyetlerinin monomerlerinininkinden daha fazla olduğunu gözlemişlerdir (Şekil 2.28)



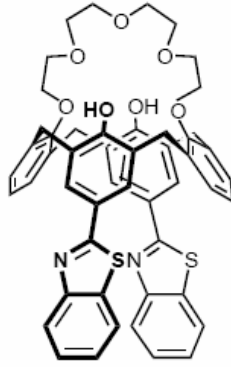
Şekil 2.28 Kalikscrown iyonoforları

Grün ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada 1,3-alt-thiacalix[4]bis(crown) eter bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşiğinin alkali metal katyonların sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlar ve sırasıyla Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ karşı seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.29).



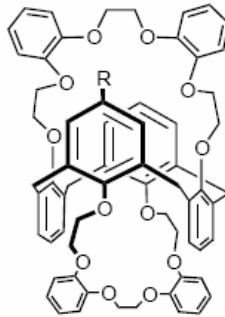
Şekil 2.29 tiyokaliks[4]arenbis(crown-5 ve 6)

Kim ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]aren-crown-5 eter bileşiğini sentezleyerek bu bileşiğin metal katyonların taşıma özelliklerini incelemişler ve bu bileşiğin Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^+ içerisinde en çok Ca^+ ' a karşı seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.30).



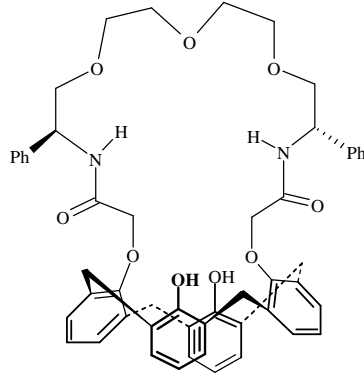
Şekil 2.30 calix[4]arene-crown-5 eter

Talanov ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]aren-bis(dibenzocrown-6-eter) sentezlemişlerdir ve bileşiğin metal katyonlarını taşıma özelliğini inceleyerek Cs^+ ' a karşı yüksek seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.31).



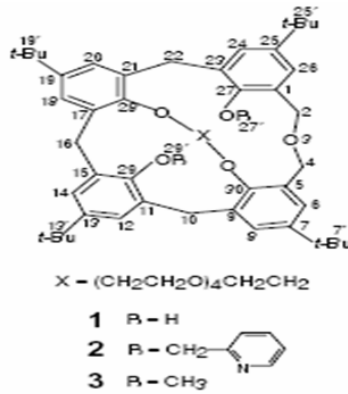
Şekil 2.31 Kalik[4]aren-bis(dibenzocrown-6-eter)

Sirit ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada bir kiral kaliks[4](azoxa)crown-7 türevini sentezleyerek alkali ve bazı geçiş metal iyonlarını taşıma özelliklerini incelemiştir (Şekil 2.32).



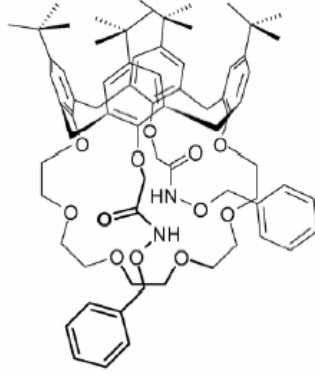
Şekil 2.32 İyon taşımada kullanılan kiral kromojenik kaliks[4]aren türevi

Marcos ve ark. (2006) 1,3-di (2-pyridylmethoxy)- p-t-butyldihomooxalix [4] arene-crown-6 bileşiğini sentezlemiştir ve bu bileşiğinin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemiştir ve Ag^+ e karşı bir seçicilik gösterdiğini tespit etmiştir (Şekil 2.33).



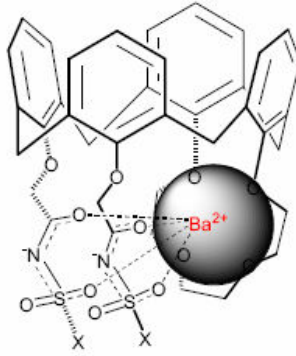
Şekil 2.33 1,3-di (2-pyridylmethoxy)-p-t- butyldihomooxalix [4] arene-crown-6

Ulewicz ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada kaliks[4]-crown-6 bileşiğini sentezlemişler ve bu bileşiğin metal katyon taşıma özelliklerini inceleyerek sırasıyla Pb(II)>Zn(II)>Cd(II)' karşı seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.34).



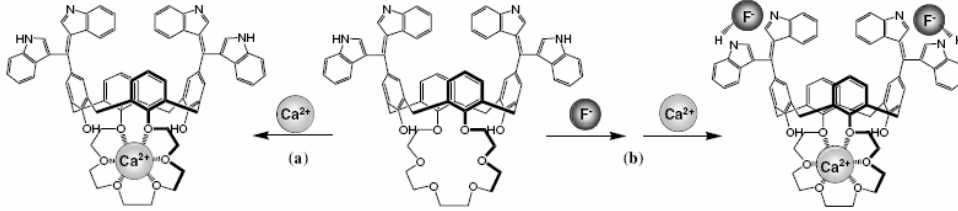
Şekil 2.34 Kaliks[4]-crown-6

Tu ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada di-ionizable kaliks[4]aren-1,2-crown-4 eter bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşiğin toprak alkali metal katyonların taşıma özelliklerini incelemişler ve sırasıyla Ba⁺² >> Sr⁺² > Ca⁺² > Mg⁺² karşı seçicilik gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.35).



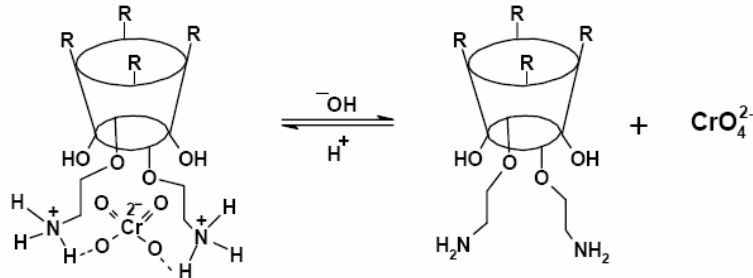
Şekil 2.35 di-ionizable kaliks[4]aren-1,2-crown-4

Lee ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada bis(indolyl)calix[4]crown-6 bileşiğini sentezlemişler ve metal katyonu taşıma özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta bu bileşiğin F^- ve Ca^{+2} ' a karşı kolorimetrik değişimler gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.36).



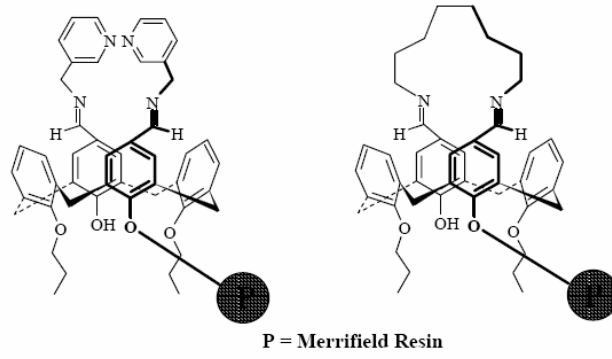
Şekil 2.36 bis(indolyl)calix[4]crown-6

Kasyon kompleksleşmesi ile karşılaştırıldığında kaliksarenlerle az sayıda anyon kompleksleşme çalışmaları yapılmıştır. Raundhill ve ark. (Georgiev 1997, Falana 1998) kaliks[4]arenin alkilamonium türevinin protonlanmış formunu kromat ve dikromat anyonlarının sulu fazdan kloroform fazına taşınmasında etkili olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.37).



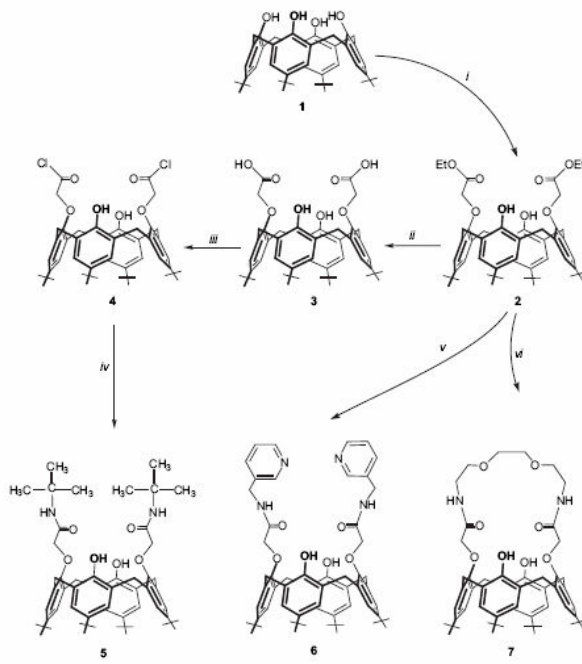
Şekil 2.37 Kaliks[4]arenin alkilamonium türevinin kromat anyonu ile değişik pH'lardaki etkileşiminin şematik gösterimi

Karaküçük ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada farklı yapıda kaliks[4]aren Schiff-baz türevlerini (Şekil 2.38) sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşikleri Merrifield reçinesine bağlayarak polimer destekli kaliks[4]aren türevlerine dönüştürmüşler ve bazı geçiş metal iyonları ve dikromat anyonu ekstraksiyon çalışmalarında kullanmışlardır.

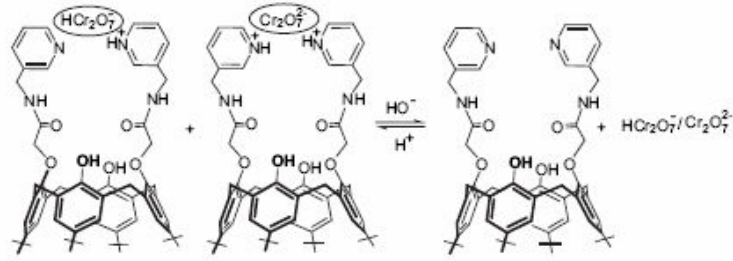


Şekil 2.38 Polimer destekli kaliks[4]aren Schiff-baz türevleri

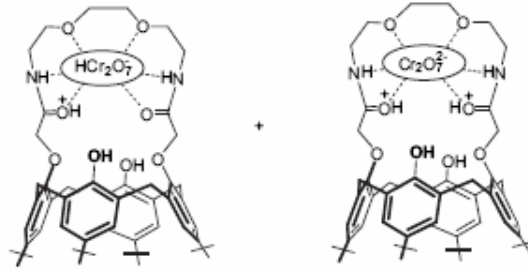
Yılmaz ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada p-tertbutilcalix[4]arene diamit bileşiğini sentezlemişler ve bu bileşiğin dikromat anyon ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlardır (Şekil 2.39).



Şekil 2.39 (i)Etilbromoasetat, K_2CO_3 ,aseton;(ii) NaOH, etanol; (iii) okzalil diklorür, THF, pridin; (iv) tert-bütül amin, THF, piridin; (v) 3-amino-metilpridin, toluen-metanol; (vi) 3,6-dioxa-1,8-diamino oktan, toluen-metanol.



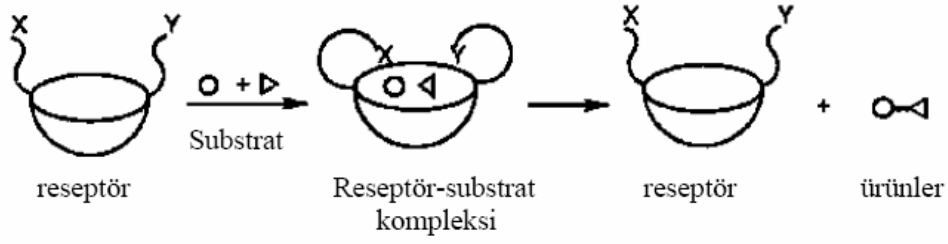
Şekil 2.40 6 bileşiğin dikromat anyonları



Şekil 2.41 7 bileşiğin dikromat anyonları

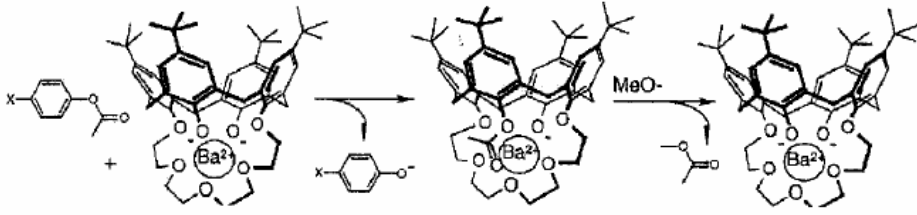
2.7.2 Enzim-mimik olarak kaliksarenler

Kaliksarenlere, potansiyel enzim-mimik veya kompleksleşme özelliği kazandırılabilmesi uygun bir şekilde fonksiyonlandırarak sağlanabilir. Bunu ilk kez Gutsche 1970'lerde ileriye sürmüştür (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 2.42) (Breslow 1995).



Şekil 2.42 Fonksiyonlandırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Cacciapaglia ve ark. (1992) *p*-nitrofenil asetatın metanolizi reaksiyonunda *p*-tert-bütilkaliks[4]aren-crown-5'in Ba(II) kompleksini etkili bir transaçilaz katalizör olarak nitelendirmişlerdir (Şekil 2.43).

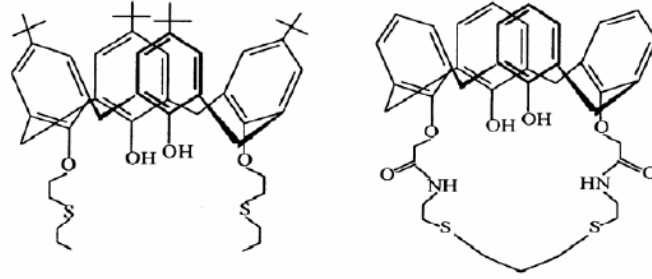


Şekil 2.43 Fonksiyonlandırılmış kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

2.7.3 Sensor (iyon seçtif elektrot, ISE) ve membran tekniklerinde kaliksarenlerin kullanımı

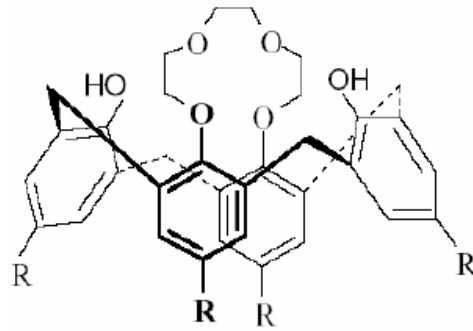
p-Pozisyonunda veya fenolik-O'dan uygun hidrofilik sübstitüent içeren kaliksaren türevleri sulu fazda yayılma (tabaka oluşturma) özelliğine sahiptir. Bu tip bileşikler çapraz-bağlanma reaksiyonlarıyla mono- ve multi-layer olarak kararlı hale getirilip (Markowitz 1988, 1989) Langmuir-Blodgett tekniği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

Yapılan bir çalışmada (Wang 2001) Şekil 2.44'deki *p-tert*-bütil-kaliks[4]aren türevleri sensör filmi olarak kullanılmış ve Ag^+ ile Cu^{2+} için duyarlı bir sensör geliştirilmiştir.



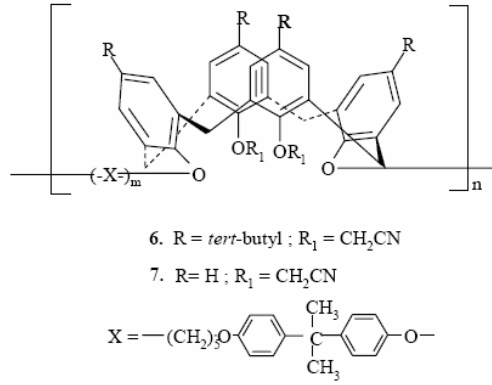
Şekil 2.44 Sensör çalışmalarında kullanılan kaliks[4]arenler

Demirel ve ark. (2006) *p-tert*-bütilkaliks[4]aren-(oxa)crown-4 bileşiğini (Şekil 2.45) kullanarak bir hidrojen iyon-selektif poli(vinil klorür) membran elektrot geliştirmişlerdir.



Şekil 2.45 Hidrojen iyon-selektif *p-tert*-bütilkaliks[4](oxa)crown-4 bileşiği

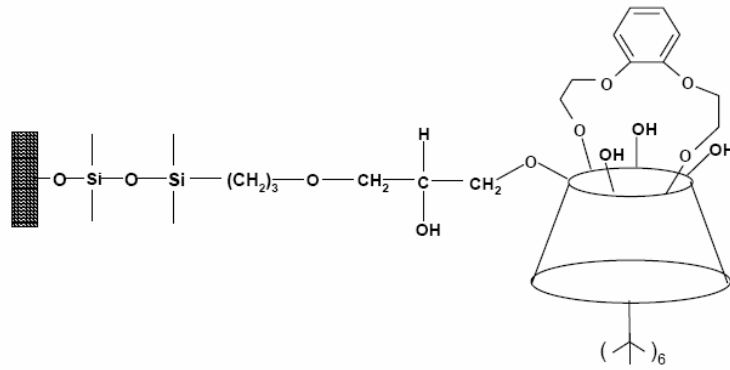
Alpoguz ve ark. (2002) hacimli sıvı membran kullanarak oligomerik kaliks[4]aren nitril bileşiği ile Hg^{2+} katyonunun sulu fazdan organik faza taşınma özelliklerini incelemiştir (Şekil 2.46)



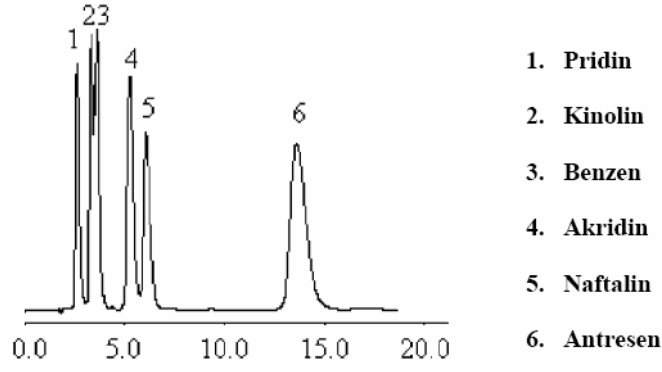
Şekil 2.46 Sıvı membran olarak kullanılan oligomerik kaliks[4]arenin nitril türevi

2.7.4 Kolon dolgu maddesi olarak kaliksarenlerin kromotografide kullanılması

Li ve ark. (2004) de benzocrown köprülü *p-tert*-bütilkaliks[6]aren içeren bir kolon dolgu maddesi (Şekil 2.47) sentezleyerek bu maddeyi sıvı kromatografisinde kullanarak poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve azo-poliaromatik hidrokarbonların (azo- PAH) ayrılmasını (Şekil 2.48) gerçekleştirmişlerdir.



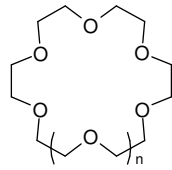
Şekil 2.47 PAH ve azo-PAH için kullanılan kolon dolgu maddesi



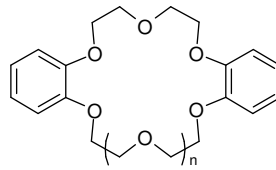
Şekil 2.48 PAH ve azo-PAH' ların sıvı kromatografisi ile ayrılmasını gösteren spektrum

2.2 Crown Eterler

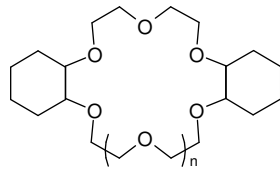
İlk kez 1967 yılında Pedersen tarafından sentezlenen crown eterler, dörtten yirmiye kadar etilen ve propilen köprüleriyle hetero atomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Hetero atom oksijen, azot, kükürt ve fosfor olabilir. Halka bunlardan sadece birini ve birkaç tanesini aynı anda bulundurabilir. Bu bileşiklerin alkali ve toprak alkali metal kationlarının ekstraksiyon çalışmaları ilk kez Pedersen tarafından yapılmıştır (Pedersen 1967). Bu ekstraktantların en basit yapıda olanlarından bazıları şekil 2.49'da gösterilmiştir. Bu yapılardan daha karmaşık ekstraktantlar hazırlanmıştır (alkil zincir gibi grupların bağlanmasıyla).



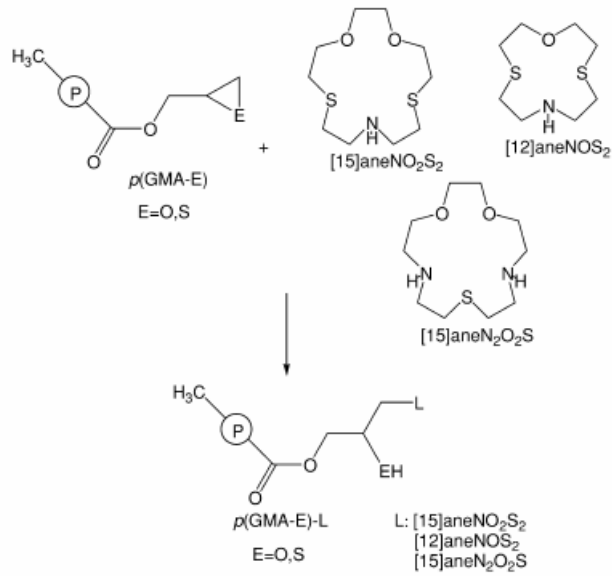
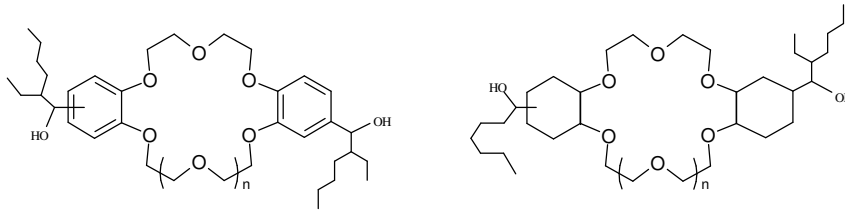
n= 0 15-crown-5
n= 1 18-crown-6
n= 2 21-crown-7
n= 3 24-crown-8



n= 0 Dibenzo-15-crown-5
n= 1 Dibenzo-18-crown-6
n= 2 Dibenzo-21-crown-7
n= 3 Dibenzo-24-crown-8



- n= 0 Disikloheksano-15-crown-5
 n= 1 Disikloheksano-18-crown-6
 n= 2 Disikloheksano-21-crown-7
 n= 3 Disikloheksano-24-crown-8



Şekil 2.49 Crown eterler

2.2.1 Crown eterlerin sentez yöntemleri

Crown eterler, Williamson tipi eter sentezleri, diasit klorürleri, dialdehit ile diamminlerin Schiff baz ve diamminlerin Schotten Baumann reaksiyonlarından yararlanılarak sentezlenmektedir (Pedersen 1967, 1970, Gokel 1990).

Williamson tipi eter sentezlerinde başlangıç maddeleri olarak katekol, katekol türevleri veya oligoetilen glikolleri ile $X-CH_2-CH_2-X$, $X-CH_2-CH_2-CH_2-X$, $X-CH_2-(CH_2OCH_2)_n-CH_2-X$ türünde bileşikler kullanılır. X:Cl, Br, I, OTs, ve n=1,2,3 olabilir (Weber ve ark. 1989). Bu bileşiklerle crown eterler sentezlenirken moleküllerin yan yana bağlanarak polimerleşmesini önlemek için reaksiyon çok seyreltik ortamda kuvvetle karıştırılarak yapılmalıdır (Pedersen 1967, 1970). Ayrıca halkalaşmayı kolaylaştırmak için ortama uygun katyonlar ilave edilir. Katyonlar, reaksiyona giren grupların halka kapanma basamağında koordinasyon küresi etrafında uygun pozisyonlara getirilmesini sağlayıp, halkalaşmaya yardımcı olurlar (Weber ve ark. 1983, Cox ve Schneider 1992). Buna metal iyonunun tabakalaştırma etkisi (template etki) denir.

2.2.2 Crown eterlerin metal katyonları ile kompleksleşme özellikleri

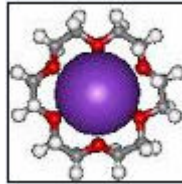
Konuk-konak kompleksleşmesi, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler ve metal iyonu ile ligand arasındaki elektrostatik etkileşimler sonucu meydana gelmektedir (Weber ve ark. 1985, Sezgin ve ark. 1993). İyon-ligand etkileşim kuvveti, ligandların içerdiği donör atomların tipine bağlıdır. Hard-Soft Asit-Baz Teorisi'ne göre (Lowry ve ark. 1976) sert (hard) metal iyonları (alkali ve toprak alkali metal iyonları) oksijen gibi sert (hard) donör atomlarını daha çok tercih ederken, gümüş gibi yumuşak (soft) metal iyonları ise kükürt gibi yumuşak (soft) donör atomlarını tercih etmektedir.

Çizelge 2.2 Çeşitli crown eterlerin boşluk büyüklükleri ve alkali ve toprak alkali metallerin iyon çapları

Ligand	Boşluk Çapı (Å)	Kasyon	İyon Çapı (Å)
12-crown-4	1.2	Li ⁺	1.48
14-crown-4	1.2	Na ⁺	2.02
15-crown-5	1.8	K ⁺	2.76
16-crown-5	1.9	Rb ⁺	2.98
18-crown-6	2.7	Cs ⁺	3.70
21-crown-7	3.3-3.5	Mg ²⁺	1.44
24-crown-8	4.1-4.3	Ca ²⁺	2.00

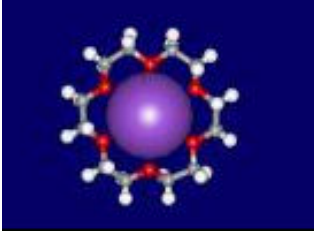
Kasyon-Ligand kompleksinin bağlanma gücünü ve seçiciliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri de kationun çapı ve makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır. Ligandın halka boşluk büyüklüğüne bağlı olarak bir seri kation içinde sadece bir kationla güçlü bir şekilde kompleks yaptığı görülmüştür (Lamb ve ark. 1981). Örneğin, 14-crown-4 Li⁺, 16-crown-5 Na⁺, 18-crown-6 K⁺ ve 21-crown-7 Rb⁺ ile güçlü kompleksler oluşturmaktadır (Çizelge 2.2).

Bir kompleksteki ligand-kasyon stokiyometrisi ligandın boşluk büyüklüğü ve kation çapının birbiriyle uyumlu olmasına bağlıdır. Genellikle bir kationun çapı bir crown eterin boşluk büyüklüğüne iyi bir şekilde uyduğunda 1:1 tipi ligand:metal kompleksi meydana gelir (şekil 2.50).

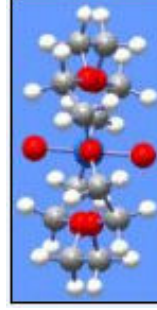


Şekil 2.50 1:1 Stokiyometrisindeki metal:ligand kompleksi

Eğer katyon crown eter boşluğuna giremeyecek kadar büyük ise “sandviç ” 2:1 hatta



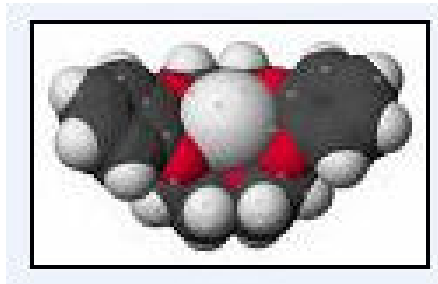
1:2 “Sandviç tipi” kompleks



3:2 “Club sandviç” kompleks

Şekil 2.51 1:2 “Sandviç tipi” kompleksi ve 3:2 “Club sandviç” kompleksi

“club sandviç” de denilen 3:2 tipi ligand:metal kompleksi meydana gelir (Şekil 2.51). Diğer taraftan crown eter halkası çok geniş ve esnekse halka boşluğunda iki katyonu da aynı anda tutarak 1:2 tipi ligand:metal kompleksi oluşturur (şekil 2.52).



Şekil 2.52 1:2 Kompleksi

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Enstrümental Teknikler

Erime noktası tayinleri, Barnsted / Electrothermal marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. ¹H NMR spektrumları CDCl₃ içinde Bruker Avance DPX 400 MHz spektrofotometre ile alındı. ¹H 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 UV-1700 pharma spektrometresi kullanıldı.

Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapılmıştır.

3.1.2 Kimyasal Sentezler

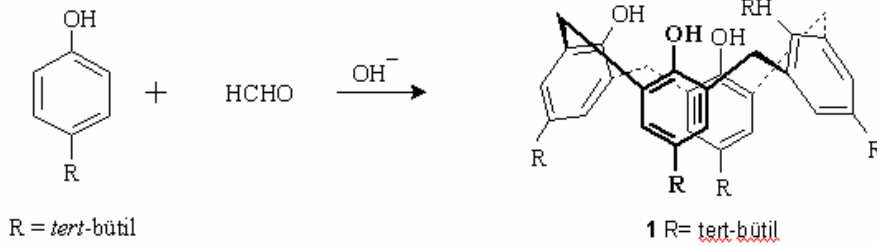
Bu çalışmada sentezlenen bazı bileşikler literatürdeki metotlara göre bazıları da yeni sentetik metotlar geliştirilerek elde edilmiştir. Bu sentez metotları ve sentezlenen bileşikler (1–9) aşağıda verilmiştir.

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, *p-tert*-bütilfenol 100g (0,67mol), 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.

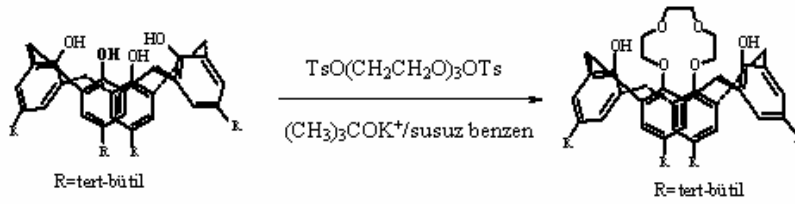
Bu esnada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 mL difenil eter ile süspanse edilip balona mekanik bir karıştırıcı, azot girişi ve bir ksilol cihazı takılır ve balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında ve çökelti oluşmaya başladığında karışım bir 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*-bütil-25,27-dihidroksikaliks[4](oxa)crown-4 (2)

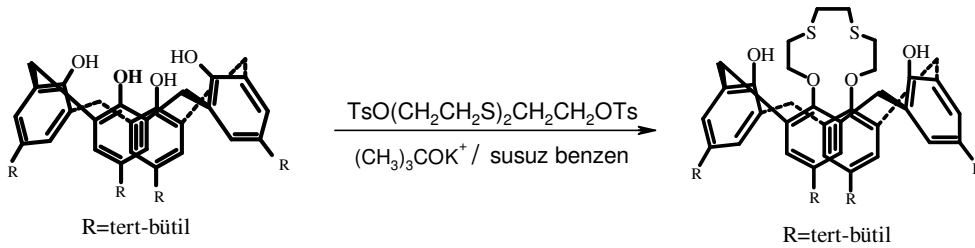
p-tert-bütilkaliks[4]aren (3.53 g, 7.71 mmol) susuz benzen (150 ml)'de çözülür ve potasyum *tert*-bütoksit (1.77 g, 7.71 mmol) ilave edilir. Üzerine trietilen glikol di-p-tosilat (7.71 mmol) benzen (40 ml)'de çözülerek bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla 1,5 saat içinde ilave edilir. Daha sonra 24 saat bir geri soğutucu altında kaynatılır ve ikinci bir kısım potasyum *tert*-bütoksit (0.86g, 7.71 mmol) ilave edilir ve reaksiyon karışımı tekrar 24 saat daha kaynatılır. Bu sürenin sonunda karışım soğutulur ve 1N HCl ile muamele edilir. Birkaç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Daha sonra organik fazlar birleştirilerek suyla yıkanır ve MgSO₄ üzerinde kurutulur.

Ham ürün etil asetatta çözülüp, süzülür ve silikajel üzerinden kolondan geçirilerek saflaştırılır. (SiO₂, CH₂Cl₂/ etil asetat; 4/1 V/V). Verim % 53 En: 210 °C. IR (KBr) / cm⁻¹: 3416 cm⁻¹ (-O-H). ¹H NMR (CDC1₃), δ 1.00 (s, 36H, Bu^t), 3.35 (d, 4H, J=12 Hz, ArCH₂Ar), 3.65 -4.1 (brm, 12H, CH₂O), 4.35 (d, 4H, J=12 Hz, ArCH₂Ar), 6.95 - 7.25 (m, 8H, ArH), 9.6 (s, 2H, OH). Anal. Hesaplanan: C₅₀H₆₆O₆, C, 78.70; H, 8.71. Bulunan: C, 78.29; H, 8.41;



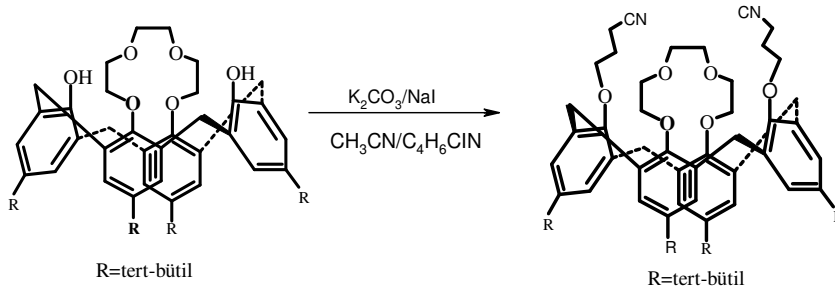
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül -25, 27-dihidroksikaliks[4](tiya)crown-4 (3)

p-tert-bütülikaliks[4]aren ile 1,8-ditosilato-3,6-ditiyaoktan yukarıda açıklanan metoda göre etkileştirilerek bileşik **3** % 51.8 verimle elde edilir. En: 183 °C. IR (KBr)/ cm⁻¹ : 3422 cm⁻¹ (-O-H). ¹H NMR (CDC1₃), δ 1.00 (s, 36H, Bu^t), 3.35 (d, 4H, J=12 Hz, ArCH₂Ar), 3.65 (t, 4H, CH₂S), 3.80 -4.00 (brt, 8H, CH₂S, CH₂O), 4.45(d, J=12 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 6.95 -7.2 (m, 8H, ArH), 9.6 (s, 2H, OH), Anal. Hesaplanan: C₅₀H₆₆O₄S₂, C, 75.52; H, 8.37; S, 8.06. Bulunan: C, 75.12; H, 8.33; S, 7.93.



3.2.4. 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-bis(3-siyano)propoksikaliks[4](oxa)crown-4 (4)

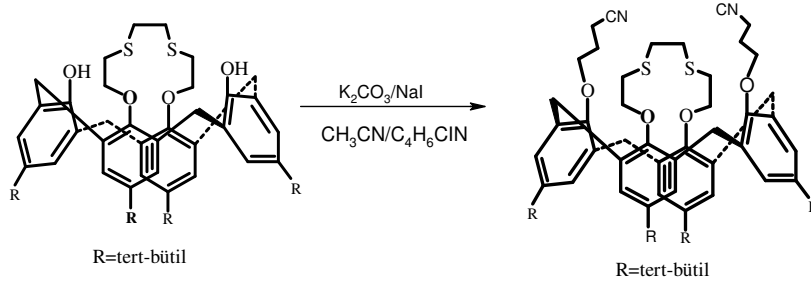
2 numaralı bileşik (4.00 g, 5.10 mmol), K_2CO_3 (2.81 g, 20.30 mmol), sodyum iyodür (3.00 g, 20.00 mmol) asetonitril (200 ml)'de çözülür. Daha sonra klorbütironitril (4.00 g, 20.40 mmol) ilave edilerek 24 saat bir geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda karışım soğutulur ve HCl ile muamele edilir. Birkaç kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Daha sonra organik fazlar birleştirilerek suyla yıkanır ve $MgSO_4$ üzerinde kurutulur. Verim % 44. En: 187 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 2363 cm^{-1} (CN). 1H NMR ($CDCl_3$), 1.02-1.40 (brs, 36H, Bu^t), 1.87-2.01 (m, 4H, C- CH_2 -C), 2.23 (t, 4H, $J=7$ Hz, OCH_2CH_2), 3.28 (t, 4H, $J=7$ Hz, CH_2CN), 3.37 (d, 4H, $J=13$ Hz, $ArCH_2Ar$), 3.71-4.2 (brm, 12H, CH_2O), 4.28 (d, 4H, $J=12$ Hz, $ArCH_2Ar$), 6.90-7.15 (m, 8H, ArH). Anal. Hesaplanan $C_{58}H_{76}N_2O_6$, C, 77.67; H, 8.53; N, 3.12. Bulunan: C, 75.50; H, 7.11; N, 3.05.



3.2.5. 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-bis(3-siyano)propoksikaliks[4]tiyacrown-4 (5)

2 numaralı bileşik (3.5 g, 4.40 mmol), K_2CO_3 (5.73 g, 17.6 mmol), sodyum iyodür (2.63 g, 17.6 mmol) asetonitril (175 ml)'de çözülür. Daha sonra klorbütironitril (1.82 g, 17.6 mmol) ilave edilerek 24 saat bir geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda karışım soğutulur ve HCl ile muamele edilir. Birkaç kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Daha sonra organik fazlar birleştirilerek suyla yıkanır ve $MgSO_4$ üzerinde kurutulur.

Verim % 54. En:147 °C. IR (KBr) cm^{-1} : 2247 cm^{-1} (CN). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), 1.00-1.41 (brs, 36H, Bu^t), 1.90-1.99(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2 -\text{CH}_2$), 2.34(t, 8H, $J=6$ Hz, OCH_2CH_2), 3.21(t, 4H, $J = 7$ Hz, CH_2CN), 3.27 (d, 4H, $J = 8$ Hz, ArCH_2Ar), 3.34-3.39 (m, 8H, CH_2S), 4.17(d, 4H, $J=13$ Hz, $\text{Ar} -\text{CH}_2 \text{Ar}$), 6.82-7.30 (m, 8H, ArH), Anal. Hesaplanan $\text{C}_{58}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, C, 74.95; H, 8.24; N, 3.01; S, 6.90. Bulunan: C, 72.50; H, 7.11; N,2.95.

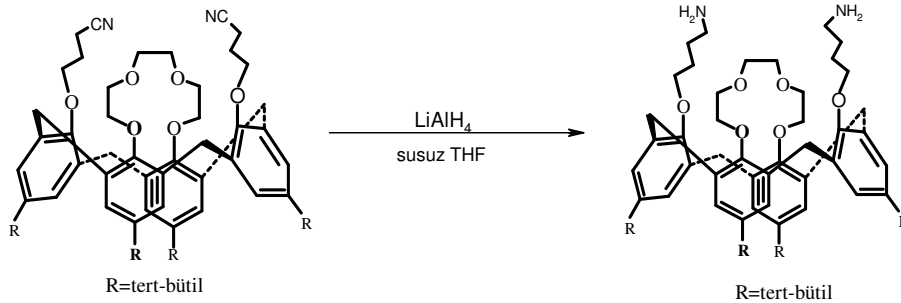


3.2.6. 4 ve 5 numaralı Bileşiklerin İndirgenmesi İçin Genel Metot

Birine CaCl_2 tüpü içeren geri soğutucu, diğerine ise damlatma hunisi takılmış 500 mL'lik iki boyunlu balona 50 mL susuz THF konulur. Balona LiAlH_4 (3.63 mmol, 0.137 g, 1:1 eq.) dikkatlice tartılarak ilave edilir. Karışım su banyosu üzerinde manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak çözücünün kaynama noktasına kadar ısıtılır. Kaynama başladıktan sonra sırasıyla 4 nolu bileşiğin (3.63 mmol, 3.84 g) ve 5 nolu bileşiğin (3.65 mmol; 3.95 g) 100 mL THF'deki ılık çözeltisi damlatma hunisi yardımı ile damla damla ilave edilir. İlaveler sırasında karışımın aşırı şekilde kaynamamasına dikkat edilir. Ekleme işlemi bittikten sonra 7 saat reflux edilir. Bu sürenin sonunda reaksiyona girmeyen LiAlH_4 'ü uzaklaştırmak için reaksiyon karışımını içeren balon buz banyosu ile soğutularak üzerine H_2 gazı çıkışı sona erinceye kadar yaklaşık olarak 5 mL saf su dikkatli bir şekilde azar azar ilave edilir. Çözücü evaporatörde buharlaştırılır ve kloroform ile bir ayırma hunisine alınır, %20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile çözeltinin pH'ı 4-5 yapılır. Organik faz ayrılarak MgSO_4 üzerinde kurutulur. Ve etanolden tekrar kristallendirilerek 6 ve 7 numaralı bileşikler elde edilir.

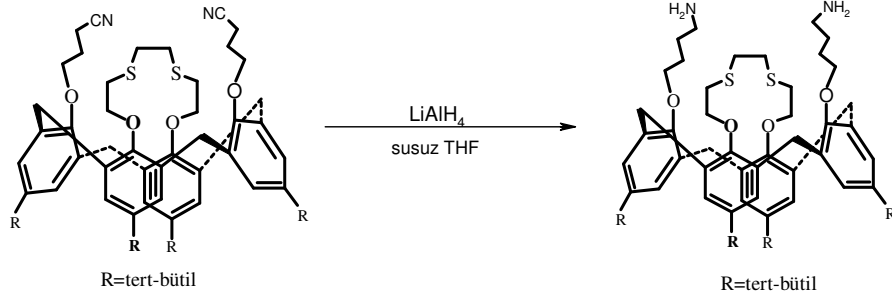
**3.2.6.1. 5,11,17,23-tetra-tert-bütül-25,27-bis(4-amino)bütoksikaliks[4](oxa)crown-4
(6)**

Bileşik **6** % 66,3 verimle elde edilir. En: 152 °C (bozunma). IR (KBr) cm^{-1} : 3400 cm^{-1} (NH_2), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ 1.02-1.40 (brs, 36H, Bu^t), 1.78-2.10 (m, 8H, CH_2CH_2), 2.49 (t, 4H, $J=8$ Hz, OCH_2CH_2), 2.98 (t, 4H, $J=8$ Hz, CH_2N), 3.36 (d, 4H, $J=7$ Hz, ArCH_2Ar), 3.68-4.17 (brm, 12H, CH_2O), 4.32 (d, 4H, $J=12$ Hz, ArCH_2Ar), 5.01 (s, 4H, NH_2), 6.87-7.12 (m, 8H, ArH). Anal. Hesaplanan: $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_6$, C, 76.99; H, 9.35; N, 3.09. Bulunan: C, 74.92; H, 8.57; N, 3.02.



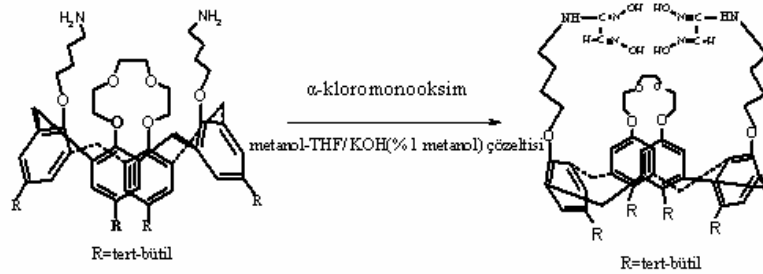
**3.2.6.2. 5,11,17,23-tetra-tert-bütül -25,27-bis(4-amino)bütoksikaliks[4](tiya)crown-4
(7)**

Bileşik **7** % 64,5 verimle elde edilir. En: 148°C (bozunma). IR (KBr) cm^{-1} : 3412 cm^{-1} (NH_2), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ 1.19-1.32 (brs, 36H, Bu^t), 1.8-2.17 (m, 8H, CH_2CH_2), 2.49 (t, 4H, $J=7$ Hz, OCH_2CH_2), 3.01 (t, 4H, $J=7$ Hz, CH_2N), 3.39 (d, 4H, $J=7$ Hz, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 3.54-3.60 (m, 8H, CH_2S , CH_2O), 3.72 (t, 4H, $J=7$ Hz, CH_2S), 4.34 (d, 4H, $J=13$ Hz, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 4.89 (s, 4H, NH_2), 6.92-7.11 (m, 8H, ArH). Anal. Hesaplanan: $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, C, 74.31; H, 9.03; N, 2.98; S, 6.82. Bulunan: C, 74.22; H, 8.57; N, 2.82; S, 5.87.



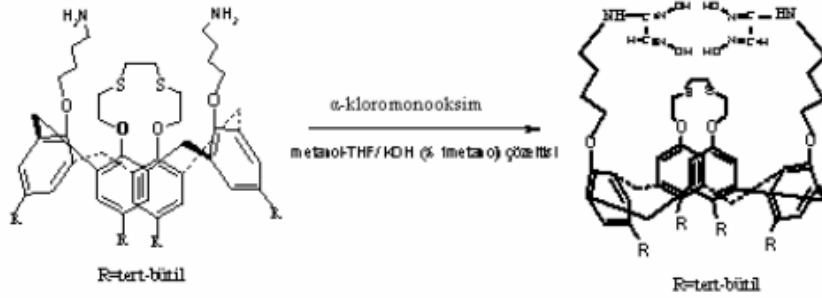
3.2.7. 6 numaralı bileşğin α -kloromonooksim ile etkileştirilmesi (8)

6 numaralı bileşik (4.20 g , 5.00 mmol) 50 ml metanol-THF (1:4) karışımı içerisinde çözünür. Daha sonra α -kloromonooksim (0.124 g, 10.00 mmol)'in 10 mL metanol çözeltisi ilave edilir. KOH (% 1 metanol) çözeltisi reaksiyon sırasında pH 5 oluncaya kadar ilave edilir ve karışım 12 saat oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyon sonrasında çözücü karışımı, evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan kısım dietileter ve su ile ekstrakte edilir. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra organik faz ayrılarak Na_2SO_4 ile kurutulur. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla ürün **8** elde edilir; verim % 49, En: 137 °C. IR (KBr) cm^{-1} , 3200 cm^{-1} (OH), 1650 cm^{-1} (C=N), ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.72-0.99 (brs, 36H, Bu^t), 1.2-1.45 (m, 8H, CH_2CH_2) , 2.83 (t, 16H, OCH_2CH_2), 3.20(d, 4H, $J=12$ Hz, Ar- CH_2 -Ar), 3.8-4.4(brm, 10H, CH_2N , Ar- CH_2 -Ar, CH=N), 6.37-6.41 (m, 10H, ArH, NH), 9.0 (s, 4H, OH). Anal.Hesaplanan: $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{O}_{10}\text{N}_6$, C, 69.11; H, 8.23; N, 7.80.Bulunan: C, 68.02, H, 7.85; N,7.05.



3.2.8. 7 numaralı bileşğin α -kloromonooksim ile etkileştirilmesi (9)

7 numaralı bileşik (3.5 g, 3.73 mmol) 40 ml metanol-THF (1:4) karışımı içerisinde çözünür. Daha sonra α -kloromonooksim (0.46 g, 3.73 mmol)'in 8 ml metanol çözeltisi ilave edilir. pH 5 oluncaya kadar, KOH'in % 1 metanol çözeltisi ilave edilir ve karışım 12 saat oda sıcaklığında azot atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyon sonrasında çözücü karışımı, evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan kısım dietileter ve su ile ekstrakte edilir. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra organik faz ayrılarak Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla ürün **9** elde edilir; verim % 52, erime noktası:151 °C, IR (KBr) cm⁻¹, 3310 cm⁻¹ (OH), 1656 cm⁻¹ (C=N), ¹H NMR (CDC₁₃): δ 0.91-1.41 (brs, 36H, Bu^t), 2.71-4.38 (brm, 36H, CH₂CH₂, OCH₂CH₂, CH₂N, Ar-CH₂-Ar, CH₂S, Ar-CH₂-Ar, CH₂S,CH₂O), 6.94-7.20 (m,12H, ArH, NH, CH=N), 8.95 (s, 4H, OH). Anal. Hesaplanan: C₆₂H₈₈O₈N₆S₂, C, 67.11; H, 7.99; N, 7.58; S, 5.78. Bulunan: C, 65.07, H, 6.95; N, 5.45; S, 4.68.



3.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Çalışmaları

Pikrat/dikromat ekstraksiyon çalışmaları Pedersen prosedürüne göre yapılır (Pedersen 1967). 10 mL 2.5×10^{-5} M sulu pikrat çözeltisi veya 1×10^{-4} M dikromat çözeltisi 10 mL 1×10^{-3} M kaliksarenin CH_2Cl_2 'deki çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınır, bir mekanik sallayıcıyla 2 dak. kuvvetle sallanır. Daha sonra termostatlı bir su banyosunda 25°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^a). Pikrat/dikromat ekstraksiyon yüzdesi (% Ekstraksiyon) sulu fazın pikrat için 372 nm dikromat için de 346 nm dalga boyunda absorbansının ölçülmesiyle aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

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

A_0 = Başlangıçta sulu fazdaki pikrat/dikromat anyon konsantrasyonu
 A = Ekstraksiyondan sonra sulu fazdaki pikrat/dikromat anyon konsantrasyonu

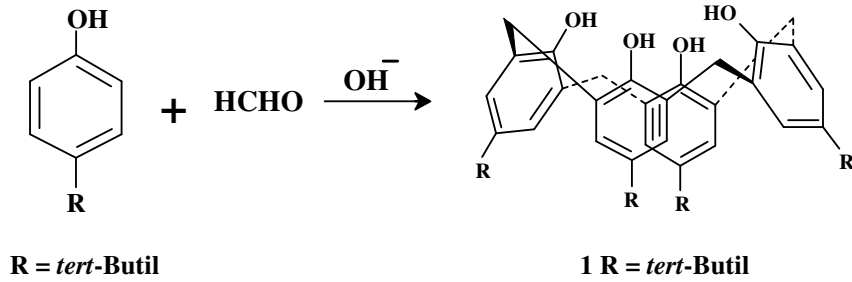
Alkali pikratlar çeşitli çalışmalarda gösterildiği şekilde hazırlanır (Akkuş 2002). Metal hidroksitin 0.14 M'lık çözeltisi içine bir cam elektrotla pH kontrol edilerek nötralleşinceye kadar 2.0×10^{-2} M sulu pikrik asit çözeltisi ilave edilir.

Daha sonra bunlar hızlı bir şekilde etanolle ve eterle yıkanarak 24 saat vakumda kurutulur. Geçiş metal pikratları ise $2,5 \times 10^{-5}$ M sulu pikrik asit çözeltisi ile 1×10^{-2} M'lık metal nitrat çözeltileri hazırlanarak 25°C 'da 1 saat karıştırılır.

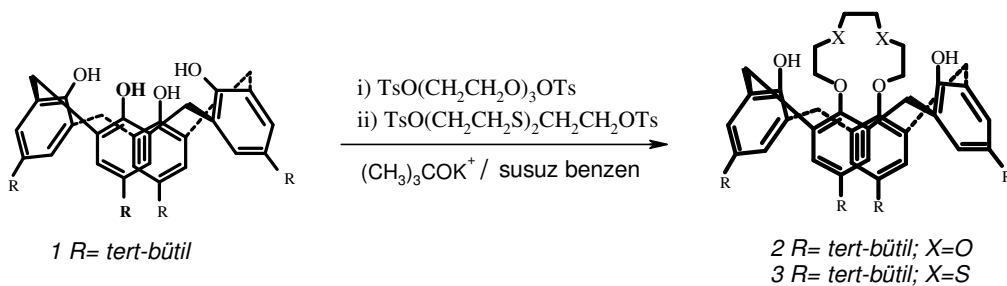
4. BULGULAR

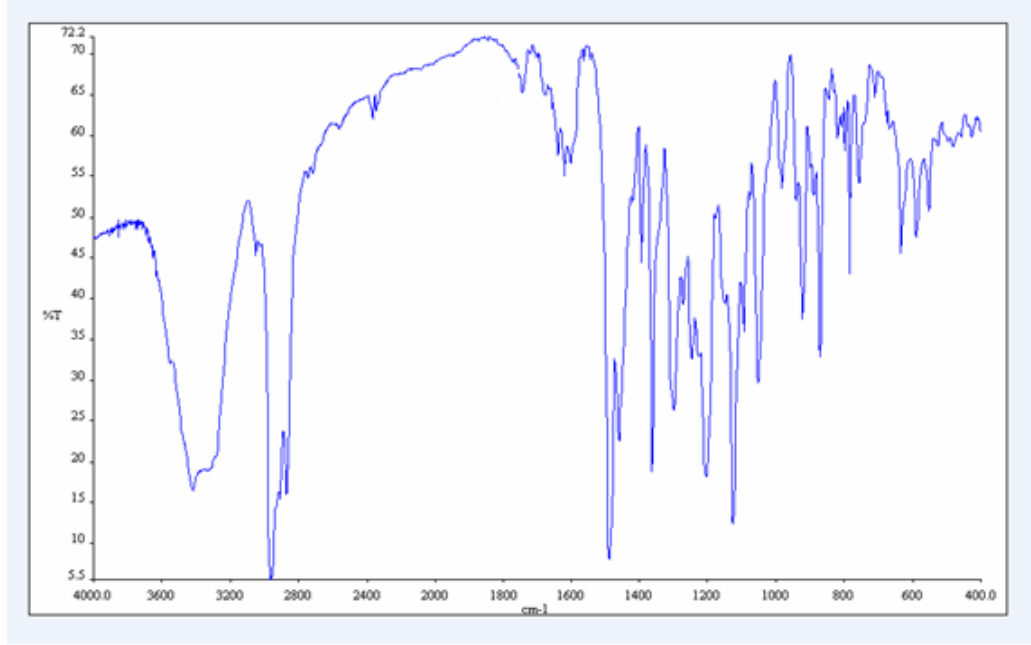
4.1 Kaliksaren Bazlı İyonoforların Sentezi

Konuk-konak kimya sahasında kaliksarenlerin önemi her geçen gün artmaktadır. Çünkü bu bileşikler crown eterler ve kriptanlara göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmekte ve kolay bir şekilde fonksiyonlandırılabilir. Bu çalışmada amacımız kaliks-(oxa)-crown ve kaliks-(tiya)-crown bileşiklerini sentezlemek ve bunlara uygun fonksiyonel gruplar bağlamak suretiyle α -kloromonooksim ile etkileştirerek kaliksoksim türevlerini sentezlemek ve bunların sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarını gerçekleştirmektir. Bunun için başlangıç maddesi olan 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütilkaliks[4]aren (**1**) literatüre (Gutsche 1990) göre sentezlendi.



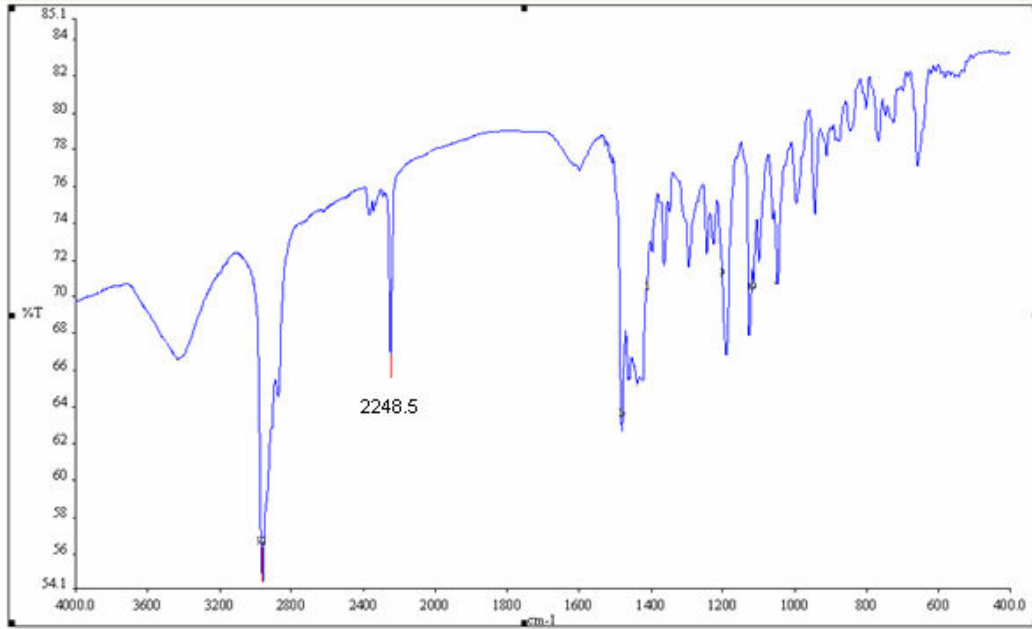
Daha sonra bu bileşik *p-tert*-bütilkaliks[4]aren ile trietilen glikol ditosilat ile potasyum-*tert*-bütoksit varlığında benzen içinde etkileştirilmesiyle **2** nolu bileşik sentezlendi. Aynı şekilde **3** nolu bileşik *p-tert*-bütilkaliks[4]aren ve 1,8-ditosilato-3,6-ditiya oktan ile etkileştirilmesiyle elde edildi. Bileşik **2** ve **3** bir silikajel kolondan geçirilip saflaştırılarak (CH_2Cl_2 / etil asetat, 4/1, V/V) sırasıyla % 53 ve % 51.8 verimlerle elde edildi (Ghidini ve ark. 1990).





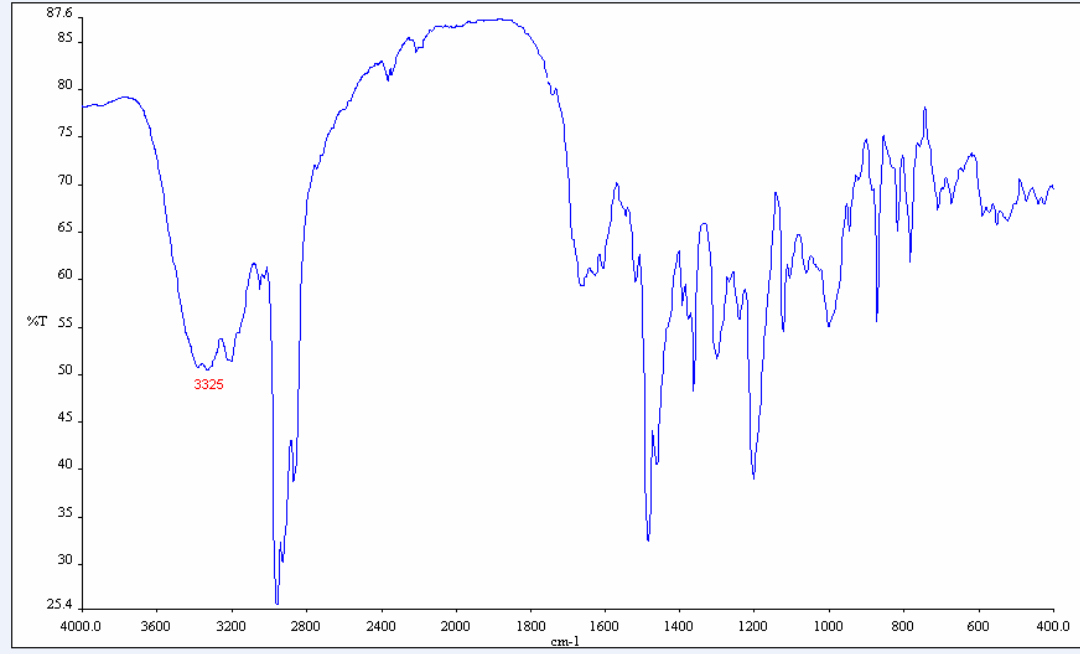
Şekil 4.1 15,11,17,23-*tetra-tert*-bütil-25,27-dihidroksikaliks[4](oxa)crown-4'ün IR Spektrumu (2 nolu bileşik).

Daha sonra bu **2** ve **3** numaralı bileşikler K_2CO_3 ve NaI varlığında susuz asetonitril içerisinde 4-klorobütironitril ile etkileştirerek sırasıyla % 44 verimle **4** numaralı % 54 verimle **5** numaralı bileşikler elde edildi. Reaksiyon takibi İTK ile yapıldı ve sırasıyla **4** numaralı bileşik için 2248.5 cm^{-1} ve **5** numaralı bileşik için ise 2225 cm^{-1} 'de $C\equiv N$ gruplarına ait piklerin ortaya çıkmasıyla reaksiyonunun tamamlandığına karar verildi. Sentezlenen **4** ve **5** numaralı bileşiklerin 1H NMR spektrumunla Ar- CH_2 -Ar protonlarına ait sırasıyla **4** numaralı bileşik için 3.37- 4.28 ppm' de, **5** numaralı bileşik için 3.27-4.17 ppm' de bir çift dublet görülmesi her iki bileşiğin de koni konformasyonda olduğunu gösterir.



Şekil 4.2 5,11,17,23-*tetra-tert*-bütil-25,27-bis(3-siyano)propoksikaliks[4](oxa) crown - 4'ün IR Spektrumu

Daha sonra **4** ve **5** numaralı bileşikler uygun indirgeyici reaktifler kullanılmak suretiyle yapıdaki CN grupları primer amin şeklinde indirgendi. Bunun için **4** ve **5** numaralı bileşiklerin susuz THF' deki çözeltisi üzerine LiAlH_4 ilave edilerek bir geri soğutucu altında kaynatılarak **6** ve **7** numaralı bileşikler etanolden geri kristallendirilerek sırasıyla % 66.3 ve % 64.5 verim ile elde edildi (Aydınlı 2003). Reaksiyon takibi İTK ile yapıldı ve **4-5** numaralı bileşiklere ait sırasıyla 2248.5 cm^{-1} ve 2225 cm^{-1} ' deki CN ait pikin kaybolup 3400 cm^{-1} ve 3412 cm^{-1} 'de NH_2 ' ye ait piklerin ortaya çıkmasıyla reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. **6** ve **7** numaralı bileşiklerin ^1H NMR spekturumlarına bakıldığında ArCH_2Ar protonlarına ait sırasıyla **6** numaralı bileşik için 3.36-4.32 ppm'de, **7** numaralı bileşik için 3.39-4.34 çift dublet görülmesi her iki bileşiğin de koni konformasyonda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 5,11,17,23-tetra-tert-bütül-25,27-diaminobütoksikaliks[4](tiya)crown-4'ün IR Spektrumu

Kaliksarenlerle ilgili literatürde kaliksarene oksimlerin bağlı olduğu çalışma sayısı sınırlıdır. Bu yüzden sentezlenen **6** ve **7** numaralı bileşiklerin oksim türevlerini sentezlemeye karar verdik. Bunun için **6** ve **7** numaralı bileşiklerin metanol-THF' deki çözeltisine α -kloromonooksim ilave edilerek ve KOH çözeltisiyle pH' 5' e ayarlanarak azot atmosferi altında karıştırıldıktan sonra metanol-kloroformdan geri kristallenerek sırasıyla **8** ve **9** numaralı bileşikler % 49 ve % 52 verimle elde edildi. (Deligöz ve Yılmaz 1997). Reaksiyon tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile kontrol edildi. Ayrıca IR spektrumunda C=N- grubuna ait sırasıyla 1650 cm^{-1} ve 1656 cm^{-1} , de bir bant görülmesi ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. Bu bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarına bakıldığında Ar-CH₂-Ar protonlarına ait bölgenin CH₂N, CH=N protonları tarafından perdelenmesi bu bileşiklerin konformasyonları hakkında net bir bilgi sahibi olmamızı zorlaştırmaktadır.

4.2 Faz-Transfer Çalışmaları

4.2.1 Metal katyonları ekstraksiyonu

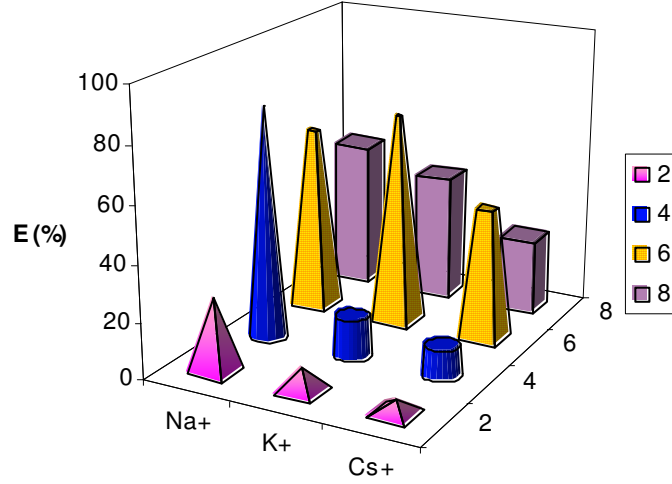
Sentezlenen bileşiklerin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Bu amaçla bazı alkali (Na^+ , K^+ ve Cs^+) ve geçiş metallerinin (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+}) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ($2,5 \times 10^{-5}$ M) ile ligandların CH_2Cl_2 çözeltileri (1×10^{-3} M) eşit hacimlerde etkileştirildi (Pedersen 1968). Ekstraksiyon sonunda sulu fazda kalan pikrat denge konsantrasyonu, spektrofotometrik yöntemle (UV-Vis.) tayin edildi.

Literatürde oksijen atomu taşıyan crown halkası alkali metallerin ekstraksiyon çalışmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu halka sert (hard) bir atom olan oksijen atomları taşımaktadır. 1A grubu katyonları da hard metaller olduğu için hard-soft asit-baz kuralına göre hard metaller hard donör gruplarla soft metaller de soft donör gruplarla etkileşmektedir. Bundan dolayı sentezlenen *p-tert*-bütil(oxa)crown eter (**2**) ve bunun bütironitril türevi, indirgemiş hali ve oksim türevinin sadece alkali metallere (Na^+ , K^+ , ve Cs^+) karşı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

Ekstrakte Edilen Metal Tuzları (%)			
Ligand	Na^+	K^+	Cs^+
2	26	8,8	4,6
4	82,8	14,1	10,3
6	65,4	75,4	47,3
8	52,2	45,1	27,2

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



Şekil 4.4 2,4,6 ve 8'in metal-pikrat ekstraksiyonları

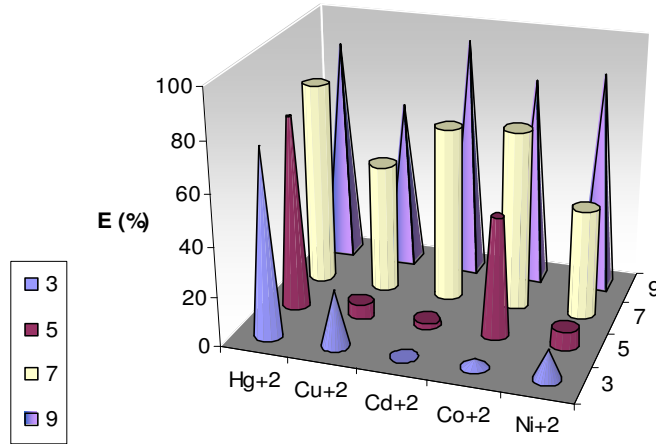
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi *p-tert*-bütilkaliks[4](oxa)crown-4'ün (2) Na⁺'a karşı seçicidir. Bu durum Na⁺ un iyon çapının crown halkasının boşluk büyüklüğüne uygun olmasından kaynaklanmaktadır ve literatürle uyum içindedir (Akkuş, 2003). Bununla birlikte bu bileşiğin bütronitril türevinin (4) Na⁺ un yanı sıra Cs⁺'a karşı da iyi bir seçicilik gösterdiği görülmektedir. Bu durum da yapıdaki C≡N gruplarından ileri gelen pi bağlarının rolü vardır. π-bağları soft donörler olduğu için Cs⁺ da soft bir metaldir. Yine yukarıdaki gibi hard-soft asit-baz kuralına uyumludur ve burada soft-soft ilişkisi vardır. Bu bileşiğin amine indirgenmiş hali olan (6) bileşiğinde Cs⁺ karşı seçiciliğin kaybolduğu görülmektedir. Oksim türevi olan (8) bileşiği ise herhangi bir seçicilik göstermeksizin üç metali de sulu fazdan-organik faza taşımaktadır. Bu durum yapıda hem soft ortamın hem de hard ortamın aynı anda bulunmasıyla açıklanabilir.

Kükürt atomu taşıyan crown halkası ise geçiş metallerin ekstraksiyonlarında kullanılmaktadır. Çünkü bu halka soft bir atom olan kükürt taşımaktadır. Bu yüzden bunların da yumuşak (soft) metaller (Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ ve Hg²⁺ ve Pb²⁺)'e karşı ilgi gösterdikleri bilinmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak sentezlenen *p-tert*-bütilkaliks[4](tiya)crown eter (3) ve bunun bütronitril türevi, indirgenmiş hali ve oksim türevinin sadece geçiş metallerine (Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ ve Hg²⁺) karşı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir (Çizelge.4.2).

Çizelge 4.2 Metal-pikrat ekstraksiyon değerleri

Eksrakte Edilen Metal Tuzları (%)					
Ligand	Hg ⁺²	Cu ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²
3	75,4	22,4	<1,0	3,7	12
5	77,2	5,9	2,4	48	7,5
7	81,2	51,8	70	72	44
9	88,8	66,5	95	82	87

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



Şekil 4.5 3, 5, 7 ve 9'un metal - pikrat ekstraksiyonu

Çizelgeden, *p-tert*-bütilkaliks[4](tiya)crown-4 (3) bileşiğinin kullanılan geçiş metallere Hg⁺² kationunu diğerlerinden daha fazla taşıdığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü bu bileşik kükürt gibi soft (yumuşak) bir atom taşıdığından Hg⁺² gibi soft bir metale karşı ilgisinin olması normaldir. Geçiş metallere bu bileşiklerle taşınmasını kation yarıçapına bağlamak doğru değildir. Çünkü Hg⁺²

katyonunun yarıçapı Cd^{2+} 'a çok yakın olmasına rağmen ekstraksiyon oranları çok farklıdır (Hg^{2+} % 75.37, Cd^{2+} % <1).

Bu durum literatürle uyum içindedir (Yordanov ve ark. 1996). Yine bu bileşiğin nitril türevi (5)'nin Hg^{+2} , ya karşı seçiciliği devam ederken indirgenmiş hali olan 7 nolu bileşik ise herhangi bir seçicilik göstermeksizin kullanılan bütün metalleri az veya çok ekstrakte etmiştir. Bunun oksim türevi ise metalleri sulu fazdan-organik faza iyi bir şekilde ekstrakte etmektedir. Böylece bu bileşik faz-transfer katalizörü olarak kullanılmaya elverişlidir.

4.2.2 Anyon Ekstraksiyonu

Kaliksarenler ile katyon kompleksleşme çalışmaları fazla sayıda yapılmasına rağmen, anyonlar ile olan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Son zamanlarda, bazı modifiye edilmiş kaliksarenler sentezlenerek anyonlarla host-guest çalışmaları yapılmıştır (Tabakci 2005, Memon 2006, Waif 1999, Karaküçük 2005, Bozkurt 2005). Bu çalışmada sentezlediğimiz nitril grubu taşıyan kaliks-(oxa)-crown (4) bileşiği ve bunun indirgenmiş türevi (6)'nin metal pikrat ekstraksiyon çalışmalarına ilaveten bir de anyon taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sodyumdikromat ekstraksiyon çalışması yapıldı. Ekstraksiyon sonuçlarına göre (Çizelge 4.3) 4 numaralı bileşik düşük pH' larda dikromat anyonuna karşı yüksek bir seçicilik göstermektedir. Bunun sebebi 4 bileşiğinin nitril grupları ile aromatik halkaların düzlemsel geometrisi ve kararlı yapısıdır. 4 numaralı bileşiğinin indirgenmiş hali olan 6 numaralı bileşiğin dikromat ekstraksiyon sonucuna baktığımızda yine bunun düşük pH' larda $Cr_2O_7^{=}$ ' nu daha iyi ekstrakte ettiğini görmekteyiz. Bu literatürle uyumlu bir sonuçtur (Georgiev 1997, Falana 1998, Memon ve ark. 2001, Akkuş 2002).

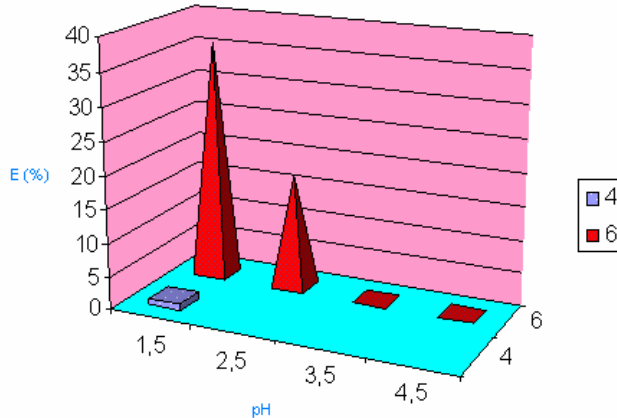
Çünkü bu bileşik amino grupları taşıdığı için bu gruplar da asidik ortamda kolaylıkla protonlanarak anyonların taşınması için uygun bir ortam sağlanmaktadır. pH 4.5' tan sonra dikromatın ekstrakte edilememesi amino grupların yeterince protonlanmadığını göstermektedir. Buna göre uygun pH ortamı seçilerek toksik ve kanserojen olan dikromat iyonu bu tür taşıyıcı ligandlar vasıtasıyla bir fazdan diğer bir faza taşınabilir.

Na ₂ Cr ₂ O ₇ (% Ekstraksiyon)				
Bileşik	pH			
	1.5	2.5	3.5	4.5
4	36.2	17.3	<1	<1
6	60.3	57.0	37.0	29.7

Çiz
elge
4.3
4 ve
6
Lig

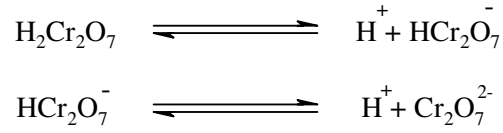
andı ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon değerleri

- Sulu faz, [metal dikromat]= 1×10^{-4} M ; organik faz, diklormetan, [ligand] = 1×10^{-3} M 25 °C'da 1saat.
- %E = Başlangıçta sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu – Ekstraksiyon sonunda sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu / Başlangıçta sulu fazdaki dikromat anyon konsantrasyonu x 100

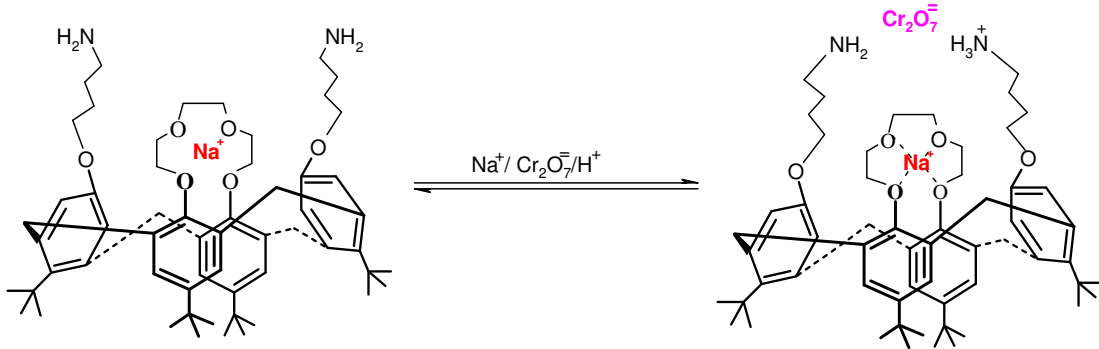


Şekil 4.6 4 ve 6 Ligandı ile dikromat iyonlarının ekstraksiyon değerleri

Sodyumdikromat kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında ekstrakte edilen metal oranlarını karşılaştırmak amacıyla ölçümlerde UV-Vis. Spektrofotometrik metod kullanıldı. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çok asidik ortamda $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ formuna dönüşmesi bilinen bir gerçektir ve sulu çözeltilerde bunlar HCr_2O_7^- / $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formlarda bulunmaktadır.



Yukarıdaki gözlemlere dayanarak, asidik ortamda bileşik **4**'ün metal kasyonu ve dikromat anyonlarıyla kurduğu ilişki aşağıda gösterildiği şekilde önerilmiştir.



Şekil 4.7 *p-tert*-bütilkaliks[4]aren dibütülin ile $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ iyonları arasındaki etkileşimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

- 1- Bu çalışmada, kaliks[4](oxa)crown ve kaliks[4](tiya)crown bileşikleri sentezlendi.
- 2- Bu kalixcrown bileşikleri nitril grubu taşıyan reaktiflerle etkileştirilerek farklı türevleri elde edildi.
- 3- Nitril grubu taşıyan bu bileşikler uygun indirgeyici reaktifler kullanılmak suretiyle amino gruplarına indirgendi.
- 4- Bu bileşikler α -kloromonooksim ile etkileştirilmek suretiyle kaliksoksim türevleri elde edildi.
- 5- Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik (IR, ^1H NMR) element analiz ve diğer metotlarla aydınlatıldı.
- 6- Sentezlenen bileşiklerin iyon taşıma özelliklerinin incelenmesi amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirildi.
- 7- Metal katyon ekstraksiyon çalışmalarında metal pikrat (Na, K, Cs, Cd,Co, Cu, Ni ve Hg) tuzları kullanıldı.
- 8- Anyon taşıma özelliklerinin incelenmesi amacıyla farklı pH'larda sodyumdikromat ile sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışması yapıldı.

9- 3' nolu bileşimin diğer metal katyonlarının yanında çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz eden bir toksik metal olan Hg^{2+} katyonuna karşı seçimli olması bu bileşimin önemini daha da artırmıştır. Sentezlediğimiz bu bileşimin, çevreyi kirleten toksik metallerin ortamdaki giderilmesi amacıyla çevrenin doğal yapısının düzelmesine katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

Abidi, R., Oueslati, I., Amri, H., Thuery, P., Nierlich, M., Asfari, Z., Vicens, J., 2001, "Synthesis, Structure and Complexing Properties of New Calix[4](aza)crowns", *Tetrahedron Lett.*, 42, 1685 -1689.

Akkuş, U., G., 2002, " Bazı Makrosiklik Ligandların Sentezi ve Faz Transfer Reaksiyonlarında Kullanımı" Doktora Tezi, Selçuk Ü. Fen Bil. Ens. Konya.

Alam, I., Sharma, S.K. and Gutsche, C.D., 1994, "The Quinonemethide Route to Mono- and Tetrasubstituted Calix[4]arenes" *J. Org. Chem.*, 50, 3716.

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, A., Pochini, A. and Ungaro, R., 1998, "Chloromethylation of Calixarenes and Synthesis of New Water Soluble Macrocyclic Hosts" *Tetrahedron Lett.*, 45, 2177-2182.

Alpoğuz, H.K., Memon, S., Ersöz, M., and Yılmaz, 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.

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, 4653-56.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R., 1991, “Selective Formylation of Calix[4]arenes at The 'Upper Rim' and Synthesis of New Cavitands” *J. Chem. Soc.Chem.Comm.*, 14, 936.

Arnaud-Neu, F., Asfari, Z., Souley, B., and Vicens, J., 1996, “Binding Properties of Calix[4]-bis-crowns Towards Alkali Cations” *New J. Chem.*, 20, 453.

Asfari, Z., Lamare, V., Dozol, J. F., Vicens, J., 1999, “A Tribenzo Modified 1,3-Calix[4]-bis-crown-6, A Highly Selective Receptor for Cesium”, *Tetrahedron Lett.*, 40, 691.

Aydınlı, M., 2003, “Kromofor uç grup taşıyan poli(aril eter) dendritik hiperdallı yapıların sentezi ve floresans özelliklerinin incelenmesi” Doktora Tezi, Akdeniz Ü. Fen Bil. Ens. Antalya.

Bitter, I., Grün, A., Toth, I.G., Balazs, B., Toke, L., 1997, “Studies On Calix(aza)crowns, I. Synthesis. Alkylation Reactions and Comprehensive NMR Investigation of Capped Calix[4]arenes”, *Tetrahedron*, 53, 28, 9799.

Bozkurt, S., Karaküçük, A., Sirit, A., Yılmaz, M., 2005, “ Synthesis of two calix[4] arene diamide derivatives for extraction of chromium(VI) ” *Tetrahedron*, 61, 10443-10448.

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

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.

Breslow, R., 1995, "Biomimetic Chemistry and Artificial enzymes" *Acc. Chem. Res.* 28, 146-153.

Cacciapaglia, R., Casnati, A., Mandolini, L., Ungaro, R., 1992, "The Barium(I) Complex Of P-Tert- Butylcalix[4]Arene- Crown-5 - A Novel Nucleophilic Catalyst With Transacylase Activity" *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10956-10958.

Casnati, A., Fochi, M., Miinari, P., Pochini, A., Reggiani, M., Ungaro, R. and Reinhoudt, D.N., 1996, " Upper-Rim Urea-Derivatized Calix[4]arenes as Neutral Receptors for Monocarboxylate Anions" *Gazzetta Chimica Italiana*, 126, 99.

Chawla, H., M., Singh, S., P. , Upreti, S., 2007, "A facile one-pot access to cone and 1,3-alternate conformers of calix[4]arene-bis(amido)crowns" *Tetrahedron*, 63, 5636–5642.

Conner, M., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, P., Zhu, J., Regen, S. L., 1993^a, " 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^b, "Molecular- Sieving by A Perforated Langmuir-Blodgett-Film", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1178.

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

Deligöz, H., Yilmaz, M., 1995^a, "Liquid-Liquid Extraction of Transition Metal Cation by Calixarenes-based Cyclic Ligands", *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 13, 19-26.

- Deligöz, H., Yılmaz, M., 1997, “ Synthesis and Metal Complexation of two vic.-Dioxime Derivatives of calix[4]arenes” Synth. React. Inorg. Met.- Org Chem. , 27, 391-400.
- Demirel, A., Dogan, A., Canel E., Memon, S., Yılmaz M., Kilic, E., 2004, “Hydrogen Ion-selective poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4”, Talanta 62, 123–129.
- Demirel, A., Doğan, A., Akkuş, G., Yılmaz, M. ve Kılıç, E., 2006, “ Silver(I)-Selective PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on a Recently Synthesized calix[4]arene” Electroanalysis 18, No.10, 1019-1027.
- 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, 921-950.
- 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, 7567-7575.
- Erdemir, S., Yılmaz, M., 2006 “ Kiral kaliks[4]aren amit türevlerinin sentezi ve aminoasitlerin seçimli ekstraksiyonunda kullanılması” Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.
- 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.

Falana, O.M., Koch, H.F., Roundhill, D.M., Lumetta, G.J., Hay, B.P., 1998, “Synthesis and Extraction Studies of 1,2- and 1,3-disubstituted Butylcalix[4]arene Amides with Oxyanions; Geometric and Conformational Effects”. *Chem. Commun.* 503-504.

Georgiev, E.M., Wolf, N., Roundhill, D.M., 1997, “Lower-rim Alkylammonium-substituted Calix[4]arenes as “Proton-switchable” Extractants for Chromate and Dichromate Anions”, *Polyhedron* 16 (9), 1581-1584.

Ghidini, E., Ugozzoli, F., Ungaro, R., Harkema, S., El-Fadl, A.A., Reinhoudt, D.N., 1990, “Complexation of Alkali Metal Cations by Conformationally Rigid, Stereoisomeric Calix[4]arene Crown Ethers, A Quantitative Evaluation of Preorganization ” *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6979.

Grün, A., Csokai, V., Parlagh, G., Bitter, I., 2002, “Synthesis and alkali cation Extraction ability of 1,3-alt-thiacalix[4]bis(crown) ethers” *Tetrahedron Lett.*, 43, 4153-4156.

Gutsche, C.D. and Mukhkrishnan, R., 1978, “Calixarenes.1. Analysis of the Product Mixtures Produced by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with p-Substituted Phenols”, *J. Org. Chem.*, 43(25), 4905-6.

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.

Gutsche, C. D., 1983, “Calixarenes”, *Acc. Chem. Res.*, 16, 161.

Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, “Calixarenes. 14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene”, *J. Am.*

Chem. Soc., 107, 6059-6063.

Gutsche, C.D. and Pagoria, P.F., 1985, "Calixarenes. 16. Functionalized Calixarenes: Direct Substitution Route", J. Org. Chem., 50, 5795-5802.

Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, "Calixarenes. 14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene", J. Am. Chem. Soc., 107, 6059-6063.

Gutsche, C. D., Iqbal, M., Stewart, D., 1986, "Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for p-tert-Butylcalix[4]arene" J. Org. Chem. 51, 742-5.

Gutsche, C.D. and Lin, L. G., 1986, "Calixarenes. 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes". Tetrahedron, 42 (16), 1633-40.

Gutsche, C. D., 1987, "Calixarenes" Prog. Macrocyclic Chem., 3, 93.

Gutsche, C.D. and Nam, K.C., 1988, "Calixarenes. 22. Synthesis, Properties and Metal Complexation of Aminocalixarenes", J. Am. Chem. Soc., 110, 6153-62.

Gutsche, C. D., Alam, I., 1988, "Calixarenes. 23. The Complexation and Catalytic Properties of Water Soluble Calixarenes", Tetrahedron, 44, 4689.

Gutsche, C.D. and Nam, K.C., 1988, "Calixarenes. 22. Synthesis, Properties and Metal Complexation of Aminocalixarenes", J. Am. Chem. Soc., 110, 6153-62.

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

Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[4]arene", Org.Syn. 68, 234-7

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

Halouani, H., Dumazet-Bonnamour, I., Perrin, M., Lamartine, R., 2004, "First Synthesis and Structure of Beta-Ketoimine Calix[4]arenes: Complexation and Extraction Studies" *J. Org. Chem.*, 69, 6521-6527.

Halouani, H., Dumazet-Bonnamour, I., Perrin, M., Lamartine, R., 2004, "First Synthesis and Structure of Beta-Ketoimine Calix[4]arenes: Complexation and Extraction Studies" *J. Org. Chem.*, 69, 6521-6527.

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 Ethylthiocalix[4]arene Methyl-Ether and The Related Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether" *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 9, 195-206.

Huang, J-W., Chen, C-D., Leung, M-K., 1999, "Magnesium Bromide Promoted Barbier-Type Intramolecular Cyclization of Halo-Substituted Acetals, Ketals, and Orthoesters" *Tetrahedron Let.*, 40, 49, 8647-8650.

Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D. and Christensen, J.J., 1985, "Thermodynamic and Kinetic Data for Cation Macrocyclic Interaction" *Chem. Rev.*, 85, 271.

Kanamathareddy, S. and Gutsche, C.D., 1995, "Calixarenes-Selective Functionalization and Bridge Building" *J. Org. Chem.*, 60, 6070-6075.

Karakucuk, A., Kocabas, E., Sirit, A., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2005,

- “Polymer Supported Calix[4]arene Schiff Bases: A Novel Chelating Resin For Hg^{2+} and Dichromate Anions” *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, 42, 691-704.
- Kim, H., Y., Cha, R., N., Chang, K., S., 2002, “A new fluorogenic benzothiazolyl ionophore based upon calix[4]arene-crown-5 ether for calcium determination in aqueous media” *Tetrahedron Let.*, 43, 3883–3886.
- Kim, S., K., Vicens, J., Park, K., Lee, S., S., Kim, J., S., 2002, “Complexation chemistry. Double- and multi-1,3-alternate-calixcrowns” *Tetrahedron Let.*, 44, 993–997.
- Lamb, J. D. Izatt, R. M., Garrick, D. G., Bradshaw J. S., and J. J. Christensen, 1981, “The Influence of Macrocyclic Ligand Structure On Carrier-Facilitated Cation Transport Rates and Selectivities Through Liquid Membranes” *Journal of Membrane Sci.*, 9, 1-2, 83.
- Lee, J., W., Park S., Y., Cho, B., Kim, J., S., 2007, “Dual colorimetric sensing bis(indolyl)calix[4]crown-6” *Tetrahedron Let.* 48, 2541–2546.
- Li, L.S., Da, S.L., Feng, Y.Q., Liu, M., 2004, “Preparation and Characterization of a p-tert-Butyl-Calix[6]-1,4-Benzocrown-4-Bonded Silica Gel Stationary Phase for Liquid Chromatography” *J. Chromatogr. A*, 1040, 53-61.
- Liu, F., Lu, G.Y., He W.J, Liu, M.H., Zhu, L.G., 2004, “Enantioselective Recognition Of Calix[4]Arene Derivatives Bearing Chiral Bicyclic Guanidinium For D/L-Phenylalanine Zwitterions At The Air-Water Interface” *Thin Solid Films*, 468, 244-249.
- Liu, Y., Zhao, B. -T., Zhang, H. -Y., Ju, H. -F., Chen, L. -X., He, X. -W., 2001, “Synthesis of Novel Double-Armed p-(tert-Butyl)calix[4]arene-Derived Amides and Their Lead(II)(Pb^{2+})-Selective-Electrode Properties” *Helvetica Chimica Acta.*, 84, 1970.

- Lowry, T. H., Richardson, K. S., 1976, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper and Row" Wiley and Son's, New York, 165, 191, 374.
- Marcus, Y., Kertes, A.S., 1969, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes" Wiley-Interscience, London.
- 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.
- Markowitz, M. A., Janout, V., Castner, 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, 8192-8200.
- Mcdowell, W.J., Moyer, B.A., Case, G.N., and Case, F.I., 1986, "Selectivity in Solvent Extraction of Metal Ions by Organic Cation Exchangers Synergized by Macrocycles, Factors Relating to Macrocycle Size and Structure," Solv. Extr. Ion Exch., 4(2), 217.
- Memon, S., and Yilmaz, M., 2000, "Synthesis and Complexation Studies of 1,3 – Dialkylated *p-tert*-Butylcalix[4]arene Telomers" Reactive and Functional Polymers. 44, 227.
- Memon, S., and Yilmaz, M., 2001, "A Complimentary Study of Calixarene Based by Functional Receptor for Alkali or Transition Metal Cations and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ " J. Molecular. Struct., 595, 101.
- Memon, S., Uysal, G, Yilmaz. M., 2001, "Syntheses and Binding Properties of Polymeric Calix[4]crown-4" React. Funct. Polym., 47, 165.
- Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D.M., Yilmaz, M., 2005, "A Useful Approach

Toward the Synthesis and Metal Extractions with Polymer Appended Thioalkyl Calix[4]arenes” *Polymer*, 1553-1560.

Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D., M., Yilmaz, M., 2006, “ Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymer backbone *React. Funct.*” *Polym.*66, 1342-1349.

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, 7602-7605.

Munch, J. H., Gutsche, C. D., 1990, “para-tert-Butylcalix[8]arene” *Org. Syn.*, 68, 243-246.

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.

Oueslati, I., Abidi, R., Amri, H., Thuery, P., Nierlich, M., Asfari, Z., Vicens, J., 2001, “Synthesis, Structure and Complexing Properties of New Calix[4](aza)crowns” *Tetrahedron Letters*, Unpublished.

Oueslati, I., Thuery, P., Nierlich, M., Asfari, Z., Harrowfield and Vicens, J., 2000, “Synthesis and complexing properties of methylated calix[4](aza)crown derivatives” *Tetrahedron Let.*, 41, 8263-8267.

Pedersen C. J., 1967, “Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts” *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017.

Pedersen, C. J., 1988^a, “ The Discovery of Crown Ethers” *Chem. Scripta.*, 28 (3), 229.

Pedersen, C. J., 1988^b, “ The Discovery of Crown Ethers”, *J. Incl. Phenom.*, 6, 337.

- Seigle-Ferrand, P., Sdira, S. B., Félix, C., Lamartine, R., Bavoux, C., Fenet, B., Bayard, F., Vocanson, F., 2005, "Synthesis of New Dipyrrolyl Calixarene Podands and Study of Their Cu(I) Complexes" Mater. Sci. Eng.,C, In Press.
- See, K.A., Fronczek, F.R., Waston, W.H., Kashyap, R.P. and Gutsche, C.D., 1991, "Calixarenes .26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes", J. Org. Chem., 56, 7256-7268.
- Shahgaldian, P., Coleman, A.W., Rather, B., Zaworotko, M.J., 2005, "Double Molecular Encapsulation of Tetrahydrofuran by an Amphiphilic Calix-[4]-arene" J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 52, 241-245.
- Sharma, S.K. and Gutsche, C.D., 1996, "Selective Lower Rim Reactions of 5,17-Upper Rim-Disubstituted Calix[4]arenes" J. Org. Chem., 61, 2564-2568.
- Shinkai, S., Araki, K., Shibata, J., Tsugawa, D., Manabe, O., 1989, "Diazo-Coupling Reactions with Calix[4]arene - pKa Determination with Chromophoric Azocalix[4]arenes" Chem. Lett., 6, 931-934.
- Shinkai, S., Iwamoto, K., Araki, K., Matsuda, T., 1990, "Cone - Partial Cone Isomerism In Tetramethoxy-para-tert-butylcalix[4]arene - Novel Solvent Effects and Metal Template Effects" Chem. Lett., 8, 1263-1266.
- Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., Manabe, O., 1986, "Hexasulfonated Calix[6]arene Derivatives: A New Class of Catalysts, Surfactants and Host Molecules" J. Am. Chem. Soc., 108, 2409-2416.
- Sirit, A., Kocabas, E., Memon, S., Karakucuk, A., Yilmaz, M., 2005, "Synthesis and Metal Ion Recognition Properties of a Novel Chiral Calix[4](Azoxa)Crown-7" Supramol. Chem., 17, 251-256.
- Tabakci M., Memon S., Yilmaz M., Roundhill D. M., 2004, "Synthesis and evaluation

of extraction ability of calix[4]-crown-6 cone conformer and its oligomeric analogue” *React. Funct. Polym.* 58. 27–34.

Tabakci, M., Memon, S., Sap, B., Roundhill, D. M., Yilmaz, M., 2004, “A Calix[4]arene Derived Dibenzonitrile Receptor Modified at Its “Lower Rim” by a Polymerizable Group” *J. Macromol. Sci. Part A Pure and Appl. Chem.*, 41, 811-825.

Tabakci, M., Tabakci, B., Yilmaz, M., 2005, “Design and Synthesis of New Chiral Calix[4]arenes as Liquid Phase Extraction Agents for Alpha-Amino Acid Methyl esters and Chiral Alpha-Amines” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 53, 51-56.

Talanov, V., S., Talanova, G., G., Gorbunova G., M., Bartsch, R., A., 2002, “Calix[4]arene -bis(dibenzocrown-6-ethers) with one proton-ionizable group” *Tetrahedron Let.*, 43, 1629–1631.

Thuery, P., Nierlich, M., Asfari, Z., Vicens, J., Dozol, J., F., 2002, “Complexes of sodium and caesium perchlorates with calix[4]arene bis(crown-6): a model for pertechnetate ion extraction” *Polyhedron*, 19, 1749–1756.

Timmerman, P., Verboom, W., Reinhout, D.N., Arduini, A., Grandi, S., Sicuri, A.R., Pochini, A., Ungaro, R., 1994, “Novel Routes For The Synthesis of Upper Rim Amino and Methoxycarbonyl Functionalized Calix[4]arenes Carrying Other Types Of Functional-Groups” *Synthesis-Stuttgart*, (2): 185-189.

Tu, C., Surowiec, K., Bartsch, R., A., 2007, “Efficient divalent metal cation extractions with di-ionizable calix[4]arene-1,2-crown-4 compounds” *Tetrahedron*, 63, 4184–4189.

Ulewicz, M., Lesinska, U., Bochenska, M., Walkowiak, W., 2006, “Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with

calix[4]-crown-6 derivatives” Separation and Purification Technology, 54, 299–305.

Vanloon, J. D., Groenen, L., Wijmenga, S. S., Verboom W., Reinhoudt, D. N., 1991, “Upper Rim Calixcrowns, Elucidation of The Mechanism of Conformational Interconversion of Calix[4]arenes by Quantitative 2-D EXSY NMR Spectroscopy” J. Am. Chem. Soc., 113, 2378.

Vanloon, J.D., Verboom, W, Reinhoudt, D.N., 1992, “Selective Functionalization and Conformational Properties of Calix[4]arenes” Org. Prep. Proc. Int., 24, 437-462.

Verboom, W., Durie, A., Egberink, R.J.M., Asfari, Z. and Reinhoudt, D.N., 1992, “Ipso Nitration of p-tert-Butylcalix[4]arenes” J. Org. Chem., 57, 1313-1316.

Wang, Z., Zheng, Q.Y., Chen, Y., 2001, “Detection of Metal Ions Using A Wavelength Interrogation Surface Plasmon Resonance Sensor with Calix[4]arene Derivatives as Sensing Films” Anal. Lett., 34, 2609-2619.

Water, L.G.A., V., Driessen, W., L., Glenny, M., W., Reedijk, J., Schröder, M. , (2002), “ Selective and reversible extraction of heavy metal-ions by mixed-donor crown ether-modified oxirane and thirane resins” Reactive & Functional Polymers, 51, 33–47.

Weber, S.G., Tramposch, W.G., 1983, “Cation Exchange Characteristics of Silica-Based Reversed-Phase Liquid Chromatographic Stationary Phases” Anal.Chem., 55, 11, 1771.

Weber, E., Vögtl, F., 1985, “Host-Guest Complex Chemistry Macrocycles”, Wiley and Son’s, New York, 3.

Wolf, N., Georgiev, E., M., Yordanov, A., T., Whittlesey, B., R., Koch, H., F., Roundhill , D., M., 1999, “ Synthesis and crystal structures of lower rim amide

and carbamoyl substituted calixarenes as transfer agents for oxyanions between an aqueous and a chloroform phase” *Polyhedron* 18, 885-896.

Yamamoto, H. and Shinkai, S., 1994, “ High 105.0-105.3 Sodium/Potassium Selectivity” *Chem. Lett.*, 1115.

Yilmaz, M., 1999, “Synthesis of An Oligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li⁺” *React. and Func. Polym.*, 40, 129-133.

Yilmaz, A., Tabakci, B., Akceylan, E., Yilmaz, M., 2007, “Synthesis and dichromate anion extraction ability of p-tertbutylcalix[4]arene diamide derivatives with different binding sites” *Tetrahedron*, 63 , 5000–5005.

Zinke, A., Ziegler, E., Berlin, 1994., “Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung” *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 77 (B), 264-72.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selma ASLAN
Doğum Yeri : Erzurum
Doğum Tarihi : 06.06.1981
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Hoca Ahmed Yesevi (1997–1999)
Lisans : Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Kimya Bölümü
(2001–2005)
Yüksek Lisans : Fen Bilimler Enstitüsü Organik Bölümü Kimya Anabilim Dalı
(2005–2007)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı

(2005.2006.2007) Özel Pınar Yüksek öğretim Kız Öğrenci Yurdu
Gıda sorumlusu-Yurt Müdürü
2007 Al-Pan Unları Gıda sorumlusu

Yayımları (SCI ve diğer)

“The synthesis and cation extraction studies of polym.- bound calix[4]-azacrown”
react. and funct. in pres.

KATILDIĐI 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.
2. "Polimerik yapıdaki kaliksazacrown türevlerinin sentezi ve sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanılması " XX.Kimya Kongresi Kayseri 04-08 Eylül 2006.
- 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 Binding Properties of Biscalix[4]-azacrowns"International Conference on Organic Chemistry 5-9 June 2007 Erzurum.
- 5."Synthesis and Extraction Properties of calix-crown and their oxime derivatives"41.st IUPAC World Chemistry Congress Turin(Italy)-August 5-11, 2007 accepted. İtalya.

