

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESTER TÜREVİ KALİKSAREN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BU
BİLEŞİKLERİN METATEZ REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

NUR SEYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: YRD. DOÇ. DR. H. R. FERHAT KARABULUT

EDİRNE- 2014

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. H.R.Ferhat KARABULUT
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Mesut KAÇAN

Yrd. Doç. Dr. Hasan ÖZYILDIRIM

Yrd. Doç. Dr. H.R.Ferhat KARABULUT

Tarih: 04/04/2014

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

04/04/2014

Nur SEYHAN

Yüksek Lisans Tezi

Ester Türevi Kaliksaren Bileşiklerinin Sentezi ve Bu Bileşiklerin Metatez

Reaksiyonlarının İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Kaliksarenler halkalı yapıda olmaları, kolaylıkla fonksiyonlandırılabilmeleri ve farklı büyüklüklerde molekül boşluklarına sahip olabilmeleri sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahip bu bileşikler yoğun ilgi görmektedir. Biz tez çalışmamızda p-ter-bütikaliks[4]aren bileşiğini akriloil klorür, 4-pentenoil klorür ve 10-undekenoil klorür kullanarak hidroksil gruplarından esterleştirdik. Bu reaksiyon sonucunda akriloil klorürden **97**, 4-pentenoil klorürden **99**, 10-undekenoil klorürden **101** nolu ester türevi p-ter-bütikaliks[4]arenler sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşikler diklorometan içerisinde Hoveyda-Grubbs katalizörü ile reaksiyona sokularak **97** nolu akriloil türevi p-ter-bütikaliks[4]arenden **102** nolu dimer, p-ter-bütikaliks[4]arenin 4-pentenoil (**99**), 10-undekenoil (**101**), türevlerinden sırasıyla **103** ve **104** nolu köprülü p-ter-bütikaliks[4]arenler elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerden beşinin (**99**, **101**, **102**, **103**, **104**) yeni bileşik olduğu anlaşılmış ve elde edilen bileşiklerin yapıları ¹H, ¹³C NMR, DEPT, IR ve kütle spektroskopisi tekniklerinden yararlanarak doğrulanmıştır.

Yıl : 2014

Sayfa Sayısı : 93

Anahtar Kelimeler : p-ter-bütikaliks[4]aren, akriloil klorür, 4-pentenoil klorür, 10-undekenoil klorür, Hoveyda-Grubbs katalizörü, metatez reaksiyonu

Master's Degree Thesis

Synthesis of Ester Derivatives Calixarene and Investigation of Their Metathesis Reactions

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

Calixarenes which have a wide field of usage have been seen intense interest because of cyclic structure, that it can be easily functionalized and the molecule of different sizes having cavities. In our thesis study, hydroxyl groups of p-tert-butylcalix[4]arene compound have been esterified by using acryloyl chloride, 4-pentenoyl chloride and 10-undecenoyl chloride. As a result of this reaction, ester derivatives of p-tert-butylcalix[4]arenes were synthesized **97**, **99**, **101** from acryloyl chloride, 4-pentenoyl chloride and 10-undecenoyl chloride respectively. These obtained compounds by reaction with Hoveyda-Grubbs catalyst in dichloromethane was obtained dimer **102** from acryloyl derivative of p-tert-butylcalix[4]arenes, **103** and **104** bridged p-tert-butylcalix[4]arenes from 4-pentenoyl (**99**), 10-undecenoyl (**101**) derivatives of p-tert-butylcalix[4]arenes respectively. Five of the synthesized compounds (**99**, **101**, **102**, **103**, **104**) has been found the novel compounds and the structures of compounds obtained were characterized by using ^1H , ^{13}C NMR, DEPT, IR and mass spectral techniques.

Year : 2014

Number of Pages : 93

Keywords : p-tert-butylcalix[4]arene, acryloyl chloride, 4-pentenoyl chloride, 10-undecenoyl chloride, Hoveyda-Grubbs catalyst, metathesis reaction

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen, engin bilgi, tecrübe ve yardımlarıyla yol gösteren, her türlü sıkıntı ve zorlukta bana yardımcı olan tez danışmanım, saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT'a,

Laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve emeğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a

Üzerimde emeği olan tüm hocalarıma, beni yalnız bırakmayan her zaman yardımcı olan grup arkadaşlarım Onur GÖKSU, Talip YILDIZ, Büşra ERTAŞ'a, laboratuvar çalışma arkadaşlarım Betül ERKUŞ, Ömer GÜL, Pınar ALPASLAN, Nilay TEKER, Nil TOPSEL, Halide Özlem KARAAĞAÇ, Ali Osman KARATAVUK, İlyas ÇALIŞKAN, Özlem GENÇAY Alper DİKMEN, Sedat Semih BAŞTÜRK, Merve ÇAMURCU, Büşra ÇEVİK, Kübra ŞERİFOĞLU, Canan KARUNCULA, Dursun ŞAHİN, Tuğba TUNCELİ, Kübra AKAN, Bahri Baran GÜÇLÜ, Refik Poyraz DİNDAR ve diğer tüm yüksek lisans arkadaşlarıma,

Herkesten çok üzerimde emeği olan bugüne kadar maddi ve manevi her türlü gereksinimim için varıyla yoğuyla çalışan ailemin tüm fertlerine sonsuz teşekkürler eder ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLOLAR DİZİNİ	xii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
GENEL BİLGİLER	2
2.1.Kaliksarenler	2
2.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	3
2.3. Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları	4
2.4. Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri.....	6
2.4.1. Kaliksarenlerin Erime Noktası.....	6
2.4.2. Kaliksarenlerin Çözünürlüğü.....	7
2.5. Kaliksarenlerin Spektral Özellikleri	7
2.6. Kaliks[4]arenlerin Fonksiyonlandırılması.....	7
2.6.1.Kaliks[4]arenlerin para pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması	8
2.6.2.Kaliks[4]arenlerin hidroksil grupları üzerinden fonksiyonlandırılması	9
2.7. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları	10
2.7.1. Kaliksarenlerin enzim-mimik olarak kullanılması	11
2.7.2. Kaliksarenlerin molekül ve iyon taşıyıcı (reseptör) olarak kullanılması	13
2.7.3. Kaliksarenlerin sensör olarak kullanılması.....	17
2.8.Metatez	18
2.8.1. Olefin Metatez Reaksiyonları	20
2.8.1.1. Halka kapanma metatez reaksiyonu (RCM)	20
2.8.1.2. Çapraz metatez reaksiyonu (CM).....	21
2.8.2. Metatez Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler.....	21

2.8.2.1. Schrock katalizörü.....	21
2.8.2.2. Grubbs katalizörü.....	22
3. Kaynak Araştırması.....	24
BÖLÜM 3.....	31
MATERYAL VE METOT.....	31
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler.....	33
BÖLÜM 4.....	37
DENEYSEL KISIM.....	37
4.1. p-ter-bütilkaliks[4]aren sentezi.....	37
4.2. p-ter-bütilkaliks[4]arenin akriloil klorür ile esterleşme reaksiyonu.....	42
4.3. p-ter-bütilkaliks[4]arenin 4-pentenoil klorür ile esterleşme reaksiyonu.....	47
4.4. p-ter-bütilkaliks[4]arenin 10-undekenoil klorür ile esterleşme reaksiyonu.....	52
4.5. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil esterinin dimerleşme reaksiyonu.....	58
4.6. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez reaksiyonu.....	64
4.7. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez reaksiyonu.....	69
BÖLÜM 5.....	74
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	74
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

δ	Kimyasal Kayma
mmol	milimol
$^{\circ}\text{C}$	celsius derece
cm^{-1}	dalga sayısı birimi

Kısaltmalar

TLC	İnce tabaka kromatografisi
E.N.	Erime noktası
m	Multiplet
s	Singlet
d	Dublet
dd	Double dublet
t	Triplet
² J	Geminal etkileşme sabiti
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetilformamit
HPNP	2-hidroksipropil-p-nitrofenil fosfat
o.s.	Oda sıcaklığı
1-Me-im	1-metil imidazol
1-Bu-im	1-bütül imidazol
CM	Çapraz metatez
RCM	Halka kapanma metatezi
ROM	Halka açılma metatezi
ROMP	Halka açılma metatez polimerizasyonu
ADMET	Asiklik dien metatezi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kaliks[n]arenlerin yapısı.....	3
Şekil 2.2. p-alkilkaliks[n]arenlerin numaralandırılması.....	3
Şekil 2.3. Siklik tetramerin moleküler modeli (sol) Calix creater (sağ)	4
Şekil 2.4. p-ter-butikaliks[4]arenin konformasyonları ve ¹ H-NMR spektrumları	6
Şekil 2.5. p-ter-bütikaliks[4]arenin ‘upper rim’ ve ‘lower rim’ gösterimi.....	8
Şekil 2.6. p-ter-bütikaliks[4]arenin para pozisyonundan fonksiyonlandırılması.....	9
Şekil 2.7. p-ter-bütikaliks[4]arenin hidroksil grubundan fonksiyonlandırılması.....	10
Şekil 2.8. Enzim modelinin gösterimi.....	11
Şekil 2.9. Ba ²⁺ içeren yapay açıl-transferaz	12
Şekil 2.10. Üç çekirdekli Zn(II) fosfotaz mimik bileşiği ve HPNP üzerine etkisi.....	12
Şekil 2.11. p-ter-bütikaliks[4]arenin kompleks oluşturması.....	13
Şekil 2.12. Alkali metal katyonlara karşı seçicilik gösteren kaliks[4]aren-crown bileşiği	14
Şekil 2.13. Kaliksaren türevi faz transfer katalizörü.....	14
Şekil 2.14. Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör.....	15
Şekil 2.15. Pb ²⁺ için seçimli iyonofor	15
Şekil 2.16. p-ter-bütikaliks[4]arenin diamit türevlerinin dikromat anyonu ile muhtemel etkileşimleri.....	16
Şekil 2.17. Dimerik kapsül.....	17
Şekil 2.18. Na ⁺ iyonu için sensörler	18
Şekil 2.19. Kaliks[4]aren bazlı floresans kemosensör bileşiği	18
Şekil 2.20. Olefin metatez reaksiyonu	19

Şekil 2.21. Chauvinin olefin metatez mekanizması	19
Şekil 2.22. Halka kapanma metatez reaksiyonu.....	20
Şekil 2.23. Halka kapanma metatez reaksiyonunun mekanizması	20
Şekil 2.24. Çapraz metatez reaksiyonu	21
Şekil 2.25. Schrock katalizörü	21
Şekil 2.26. Birinci nesil grubbs katalizörü	22
Şekil 2.27. İkinci nesil grubbs katalizörü.....	23
Şekil 2.28. Birinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü (59) ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü (60)	24
Şekil 2.29. p-ter-bütikaliks[4]arenin seçimli esterifikasyonu	25
Şekil 2.30. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-keton (65) ve tetra-ester (44) türevleri	26
Şekil 2.31. p-ter-bütikaliks[4]aren dialkoksi dimetakrilatlarının sentezi.....	27
Şekil 2.32. p-ter-bütikaliks[4]arenin monoalkil türevinin homodimerizasyonu.....	28
Şekil 2.33. tetra-süstitüe kaliks[4]arenlerin halka kapanma metatezi reaksiyonu sonucunda köprülü kaliksaren türevi bileşiklerin sentezi	29
Şekil 2.34. di-süstitüe kaliks[4]arenin moleküller arası metatezi	30
Şekil 2.35. tetra-süstitüe p-ter-bütikaliks[4]arenin molekül içi ve moleküller arası metatez reaksiyonu.....	30
Şekil 3.1. p-ter-bütikaliks[4]arenin sentezi	33
Şekil 3.2. p-ter-bütikaliks[4]arenin di-akriloil ester sentezi	33
Şekil 3.3. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-4-pentenoil ester sentezi.....	34
Şekil 3.4. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-10-undekenoil ester sentezi	35
Şekil 3.5. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil esterinden dimer sentezi	35
Şekil 3.6. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez reaksiyonu.....	36
Şekil 3.7. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez reaksiyonu ...	36
Şekil 4.1. p-ter-bütikaliks[4]arenin sentezlenmesi.....	37
Şekil 4.2. p-ter-bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	39

Şekil 4.3. p-ter-bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	40
Şekil 4.4. p-ter-bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin DEPT spektrumu.....	41
Şekil 4.5. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil ester bileşiğinin eldesi	42
Şekil 4.6. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil ester (97) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	43
Şekil 4.7. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil ester (97) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	44
Şekil 4.8. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil ester (97) bileşiğinin DEPT spektrumu ...	45
Şekil 4.9. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil ester (97) bileşiğinin kütle spektrumu	46
Şekil 4.10. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester bileşiğinin eldesi.....	47
Şekil 4.11. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (99) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.12. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (99) bileşiğinin ¹³ C spektrumu	49
Şekil 4.13. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (99) bileşiğinin DEPT spektrumu.....	50
Şekil 4.14. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (99) bileşiğinin kütle spektrumu.....	51
Şekil 4.15. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester bileşiğinin eldesi.....	52
Şekil 4.16. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (101) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.17. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (101) bileşiğinin ¹³ C spektrumu.....	55
Şekil 4.18. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (101) bileşiğinin DEPT spektrumu.....	56
Şekil 4.19. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (101) bileşiğinin kütle spektrumu.....	57
Şekil 4.20. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil esterinden dimer eldesi	58
Şekil 4.21. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiğinin IR spektrumu.....	59
Şekil 4.22. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	60

Şekil 4.23. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiğinin ^{13}C spektrumu.....	61
Şekil 4.24. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiğinin DEPT spektrumu.....	62
Şekil 4.25. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiğinin kütle spektrumu.....	63
Şekil 4.26. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez reaksiyonu.....	64
Şekil 4.27. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün (103) ^1H NMR spektrumu	65
Şekil 4.28. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün (103) ^{13}C NMR spektrumu	66
Şekil 4.29. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün (103) DEPT spektrumu.....	67
Şekil 4.30. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün (103) kütle spektrumu.....	68
Şekil 4.31. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez reaksiyonu.	69
Şekil 4.32. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) ^1H NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.33. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) ^{13}C NMR spektrumu.....	71
Şekil 4.34. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) DEPT spektrumu	72
Şekil 4.35. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) kütle spektrumu	73

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kaliks[4]arenin Ar-CH ₂ -Ar protonlarının ¹ H NMR spektrumları	5
Tablo 2.2. p-ter-bütikaliks[4]arenden 3,5-dinitrobenzoil esterlerin hazırlanması	25
Tablo 5.1. p-ter-bütikaliks[4]arenin akriloil klorür esterinin sentezi için yapılan çalışmalar	75

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Supramoleküller, farklı özelliklere sahip olan iki veya daha fazla molekül, iyon veya koordinasyon bileşiklerinin molekül içi etkileşimler ile birleşmesi sonucu oluşan komplekslerdir. Supramoleküler kimyada birinci kuşak olarak bilinen taç eterler ve ikinci kuşak olarak bilinen siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak olarak tanımlanan kaliksarenler, hidroksil gruplarına göre orto metilen köprüleri ile bağlanmış para süstitüe fenolik birimlerden oluşan makrosiklik moleküldür. Kaliks[4]arenler kolayca fonksiyonlandırılabilen hidrofilik alt kenar ve hidrofobik üst kenar olmak üzere uygun misafirler için iki reaktif bölgeye sahiptir ve yapılan çalışmaların büyük kısmında alt kenarından fonksiyonlandırılmaktadır. Alt kenarından türevlendirilmesi ile ilgili yapılan çalışmaların büyük kısmı eter türevi bileşikler olmakla birlikte oldukça az miktarda ester türevi bileşiğe rastlanılmaktadır.

Metatez reaksiyonları, doğal ürün tabanlı organik sentezlerde karbon-karbon bağı oluşturmak için etkili bir araç olması nedeniyle çok popüler hale gelmiştir. Köprülü yapıların oluşmasına yol açan molekül içi ve moleküller arası metatez reaksiyonları kaliks[4]aren tabanlı sentetik reseptörlerin çoğunun sentezinde anahtar özellik teşkil etmektedir.

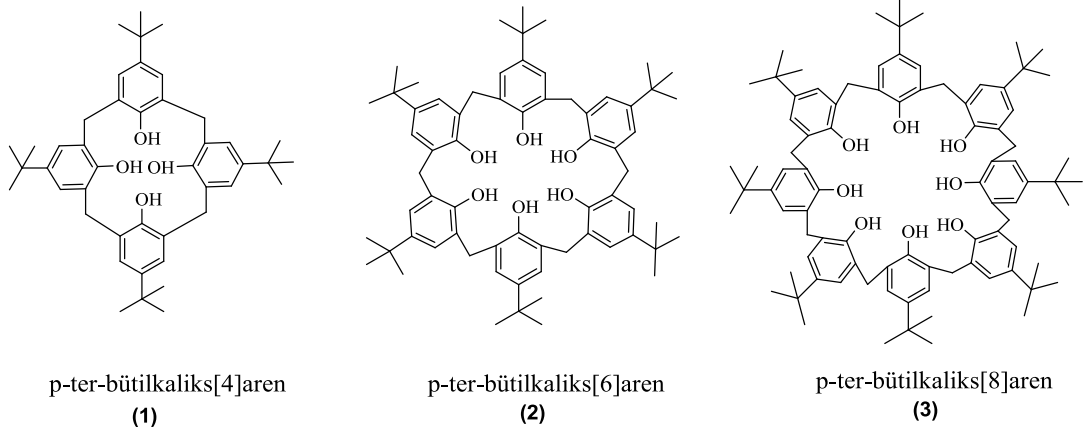
Biz de bu çalışmamızda terminal alken içeren ester türevi p-ter-bütikaliks[4]aren bileşiklerini sentezleyip bunların Hoveyda-Grubbs reaktifi ile olan metatez reaksiyonlarını inceledik.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1.Kaliksarenler

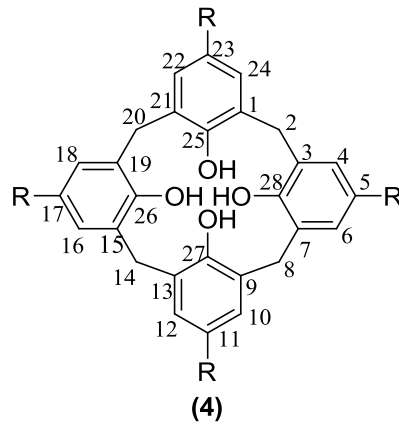
Kaliksarenler p-süstitüe fenol ve formaldehitin bazik ortamda kondenzasyonundan elde edilen metasiklofan sınıfı makrosiklik oligomerlerdir. İlk olarak 1872 yılında Adolph von Baeyer tarafından sulu formaldehit ile fenolün ısıtılmasından elde edilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda sert, reçinemsî bir ürün elde edilmiştir. O dönemde yapıyı aydınlatmaya yetecek düzeyde tanıma tekniği olmadığından bu ürünün yapısı tam olarak belirlenememiştir. 1905-1909 yılları arasında Leo Baekeland yeni bir yöntem kullanarak fenol-formaldehit reaksiyonu ile “bakalit” adı altında pazarlanan ticari olarak muazzam bir başarıya sahip reçine elde etmiştir [1]. Bunun sonucunda fenol-formaldehit sentezi ve reaksiyonları hem endüstriyel hem de akademik anlamda popüler bir konu haline gelmiştir. 1940-1950 yıllarında Alois Zinke ve çalışma grubu, p-ter-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamda reaksiyonundan yüksek erime noktasına sahip halkalı tetramerik bir yapı sentezlediklerini söylemişlerdir [2]. 1970 li yıllarda C. David Gutsche'nin öncülüğünü yaptığı çalışmalarla, fenol-formaldehit türevi bileşiklere olan ilgi iyice artmıştır. Sentezlenen bu bileşikleri Gutsche “kaliksarenler” olarak adlandırılmıştır [3]. Çalışmalarına devam eden Gutsche ve arkadaşları 1980' lerde 4-8 arası fenolik birim içeren kaliksarenleri sentezleyip izole etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.1) [4].



Şekil 2.1. Kaliks[n]arenlerin yapısı

2.2. Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

IUPAC kaliksarenlerin sistematik adlandırılması için verilen numaralandırma sistemi aşağıdaki gibidir. Şekil 2.2 de görülen kısa ve pratik adı p-ter-bütilkaliks[4]aren olan bileşik 5,11,17,23-tetraalkil 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren olarak da adlandırılır (Şekil 2.2) [5].



Şekil 2.2. p-alkilkaliks[n]arenlerin numaralandırılması

Bununla birlikte bu bileşiklerin kaliksaren olarak pratik ve kısa adlandırması IUPAC tarafından da kabul görmüştür. Gutsche bu makrosiklik bileşikleri “*Calix Creator*” olarak bilinen yunan vazosuna benzettiği için “*Calix[n]arenes*” olarak adlandırmıştır (Şekil 2.3). Burada “*Calix*” yunancada vazo anlamına gelen “*chalice*” kelimesinden gelmektedir. “*arene*” aromatik halkayı ifade etmektedir. “*n*” harfi ise yapıda bulunan aromatik halka sayısını ifade etmektedir.



Şekil 2.3. Siklik tetramerin moleküler modeli (sol) Calix creator (sağ)

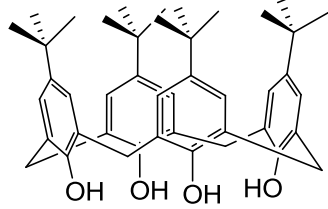
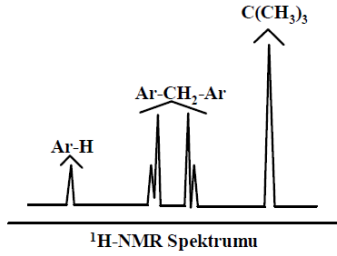
2.3. Kaliks[4]arenlerin Konformasyonları

Fenolik hidroksil grupları içeren kaliksarenlerin hepsi oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde konformasyonel olarak hareketlidir. Gutsche tarafından kaliks[4]arenin dört farklı konformasyonel izomere sahip olduğu açıklanmıştır. Bunlar koni, kısmi koni, 1,3-karşılıklı, 1,2 karşılıklı konformasyonlardır (Şekil 2.4) [5].

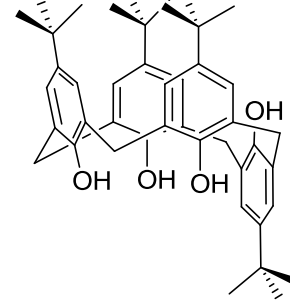
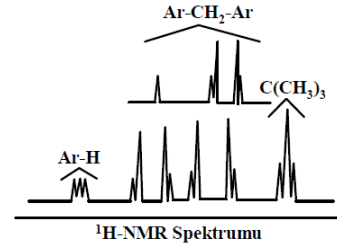
Tablo 2.1. Kaliks[4]arenin Ar-CH₂-Ar protonlarının ¹H NMR spektrumları

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

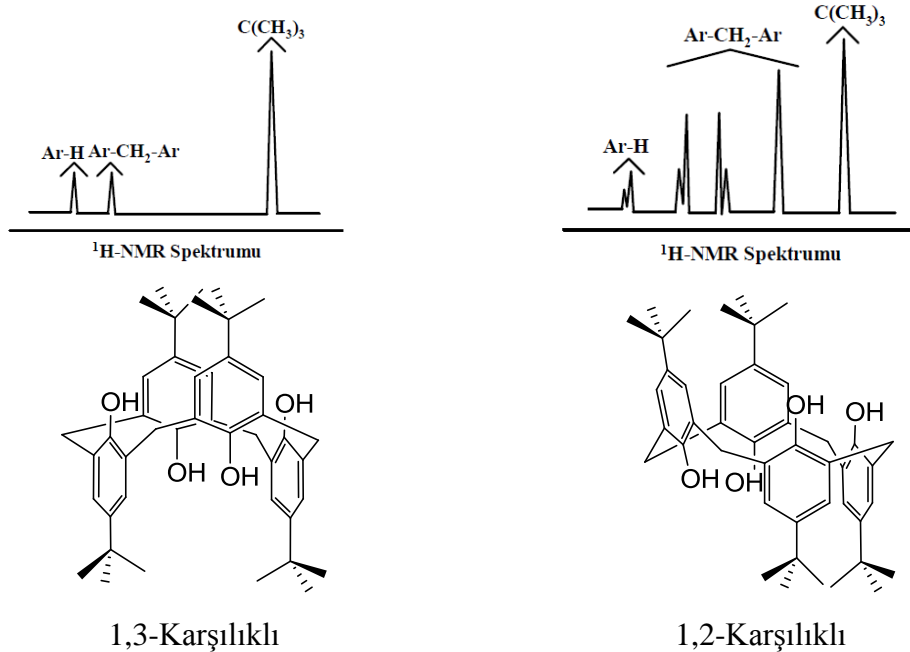
Kaliks[4]aren katı haldeyken serbest hidroksil grupları arasında oluşan molekül içi hidrojen bağlarından dolayı koni konformasyonundayken, çözelti içerisinde koni konformasyonu dışında da bulunabileceğini, metilen köprüsündeki protonların ¹H-NMR spektrumunda farklı pikler vermesinden anlaşılmaktadır (Tablo 2.1, Şekil 2.4).



Koni



Kısmi koni



Şekil 2.4. p-ter-butilkaliks[4]arenin konformasyonları ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Kaliks[4]arenin konformasyonundaki değişim; sentezinde kullanılan çözücüye, bazdaki metale ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Konformasyondaki bu değişim kaliks[4]arenin fenolik hidroksil gruplarından veya para pozisyonlarından fonksiyonlandırılarak hacimli grupların bağlanması ya da her bir aril halkasına taç eter grupları bağlayarak molekül içi köprüler kurulmasıyla en aza indirilebilmektedir [6,7].

2.4. Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri

2.4.1. Kaliksarenlerin Erime Noktası

Kaliksaren bileşikleri oldukça yüksek erime noktasına sahiptir. Öyle ki; p-ter-butilkaliks[4]arenin erime noktası 342-344 °C, p-ter-butilkaliks[6]arenin 380-381 °C, ve p-ter-butilkaliks[8]arenin 411-412 °C dir. Kaliksarenler türevlendirilerek erime noktaları düşürülebilmektedir. Öyle ki kaliksarenlerin ester veya eter türevlerinin erime noktası 200 °C civarındadır [5].

2.4.2. Kaliksarenlerin Çözünürlüğü

Kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüğü oldukça azdır ve kloroform, piridin, karbon disülfür, dimetil formamit ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde kısmen çözünmektedir. Suda ve bazik ortamda hiç çözünmezler [5].

2.5. Kaliksarenlerin Spektral Özellikleri

Kaliksarenlerin spektroskopik özellikleri incelendiği zaman UV spektroskopisinde 280-288 nm'de maksimum absorbansta dalga boyuna sahip olduğu görülmektedir.

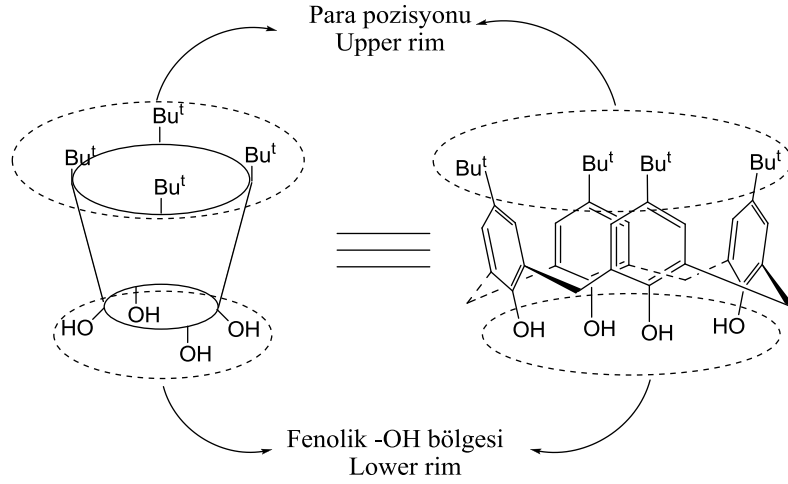
Kaliksarenlerin IR spektrumları incelendiğinde yapısında bulunan fenolik hidroksil gruplarına ait pikler molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 3150-3300 cm⁻¹ de yayvan şekilde görülmektedir. Bütün kaliksarenlerin 900-1500 cm⁻¹ yani parmak izi bölgesi birbirinin aynısıdır.

¹H NMR spektroskopisi, kaliksarenlerin çözücü içerisinde yapılarının tayin edilmesinde ve konformasyonlarının belirlenmesinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Kaliksaren bileşiklerinin fenolik hidroksil gruplarına ait hidrojenlerinin piki 10 ppm civarında bir singlet olması beklenirken molekül içi hidrojen bağlarının perdeleme etkisi bu piki yukarı alana kaydırmaktadır. Kaliksarenlerin para pozisyonunda bulunan tersiyer bütül gruplarına ait hidrojenler düşük sıcaklıklarda bir çift dublet verirken yüksek sıcaklıklarda bir singlet pik vermektedir. Ayrıca aril halkaları arasındaki metilen köprüsü hidrojenlerinin pikleri 3,0-4,5 ppm arasında konformasyona göre farklılık göstermektedir.

Katı halde bulunan kaliksarenlerin konformasyonlarını belirleyebilmek için X-Ray kristalografi yöntemi, molekül kütlelerinin belirlenmesinde ise kütle spektroskopisinden yararlanılmaktadır [5].

2.6. Kaliks[4]arenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin dar olan ve fenolik hidroksil gruplarının yer aldığı hidrofilik kısmına "alt kısım (lower rim)", geniş olan ve aril halkalarının para pozisyonunda bulunduğu hidrofobik kısmına ise "üst kısım (upper rim)" adı verilmektedir (Şekil 2.5). Kaliksarenler bu iki kısımdan da kolaylıkla fonksiyonlandırılabilir.

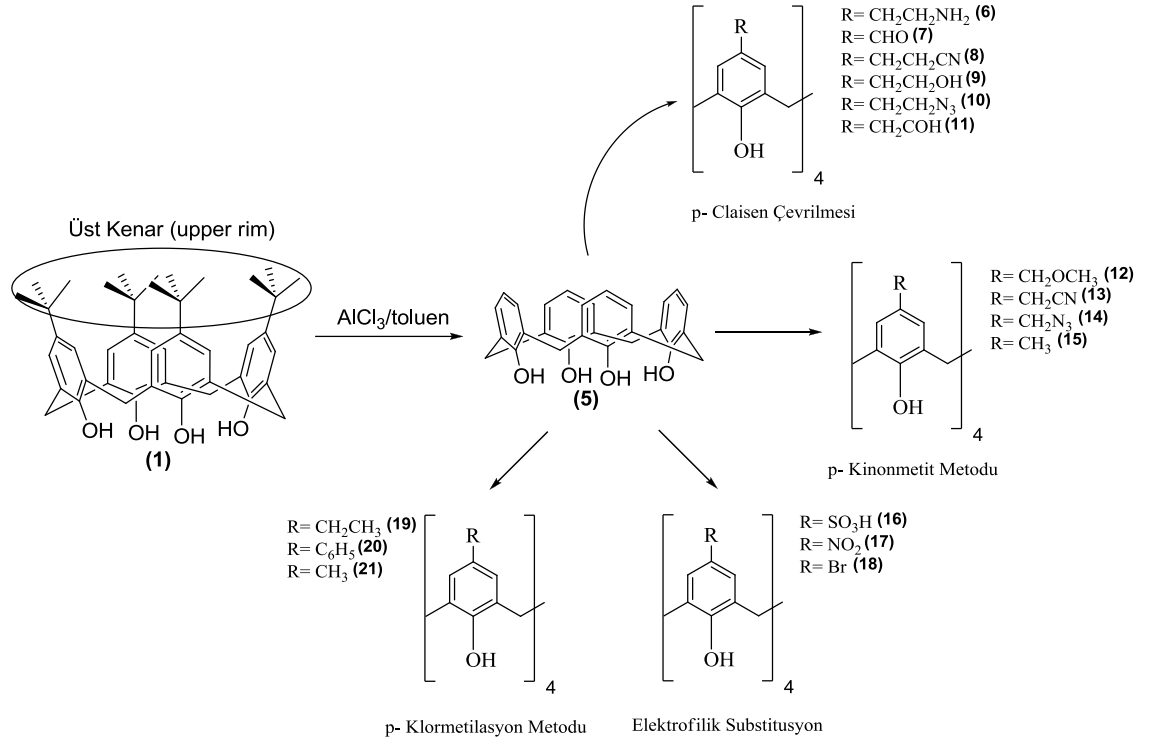


Şekil 2.5. p-ter-bütikaliks[4]arenin 'upper rim' ve 'lower rim' gösterimi

2.6.1. Kaliks[4]arenlerin para pozisyonu üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenil halkasının para pozisyonunda bulunan ter-bütıl grupları AlCl_3 /toluen ortamında yapılan dealkilasyon reaksiyonu sonucu giderilerek türevlendirme işlemi yapılmaktadır (Şekil 2.6).

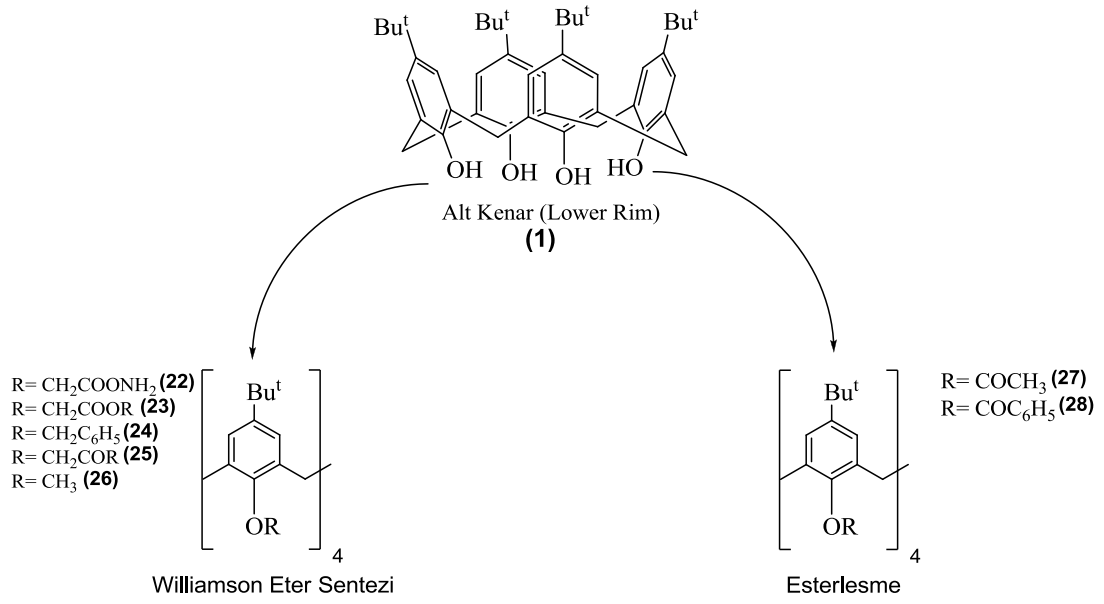
Kaliksarenlerin para pozisyonu üzerinden türevlendirme işlemlerinin çoğu bromlama [8,9], iyotlama [10], nitrolama [11], sülfolama [8,12], klorsülfolama [13], klormetilleme [14,15], açılme [16], diazolama [12,17] ve formilasyon [18] gibi elektrofilik sübtitüsyon reaksiyonlarıdır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. p-ter-bütikaliks[4]arenin para pozisyonundan fonksiyonlandırılması

2.6.2. Kaliks[4]arenlerin hidroksil grupları üzerinden fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler hidroksil gruplarından eter veya ester türevlerine dönüştürülerek fonksiyonlandırılmaktadır. Eter türevi kaliksarenler alkil, karbonat, asetat, ester, amid, amin, keton, imin, oksim ve kiral alkil gruplarını içerecek şekilde türevlendirilebilmekte ve literatürde buna benzer pek çok çalışma bulunmaktadır (Şekil 2.7) [19-24]. Buna rağmen ester türevi kaliksaren bileşiklerine literatürde pek rastlanmamaktadır.



Şekil 2.7. p-ter-bütikaliks[4]arenin hidroksil grubundan fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin hidroksil grupları üzerinden türevlendirilme reaksiyonlarında kullanılan çözücünün ve bazın değiştirilmesiyle hidroksil grubunun mono, 1,2-di, 1,3-di, tri veya tetra türevleri sentezlenebilmektedir. Örneğin; kaliksarenlerin mono ester veya eter türevlerinin sentezi CH_3CN içinde K_2CO_3 ile ya da DMF ortamında CsF gibi zayıf bazların varlığında gerçekleştirilir. 1,2-difonksiyonlu türevleri DMF/THF içerisinde NaH gibi güçlü bazlarla, 1,3-difonksiyonlu türevleri aseton veya asetonitril içerisinde Na_2CO_3 veya K_2CO_3 bazlarıyla, trifonksiyonlu türevleri DMF içerisinde $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bazıyla elde edilmektedir [25]. Tetrafonksiyonlu türevlerinin koni konformasyonlu ürünleri aseton veya asetonitril içerisinde NaOH bazı varlığında elde edilirken kısmi koni ya da 1,3 karşılıklı konformasyonlu ürünleri aynı çözücü ortamında CsCO_3 veya K_2CO_3 bazlarının varlığında elde edilebilmektedir [26].

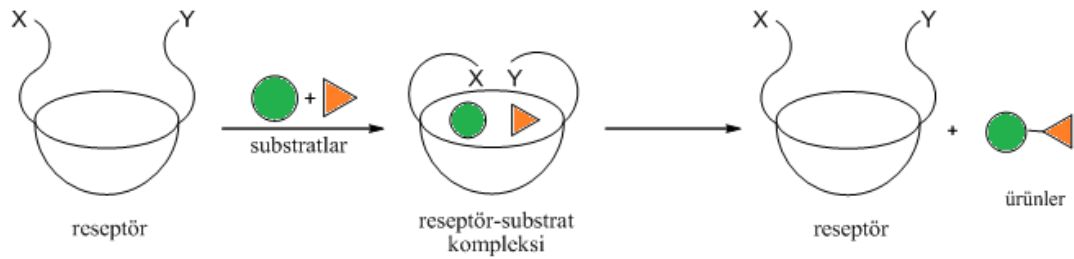
2.7. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

Kaliksarenler kolaylıkla türevlendirilebilmesi, konformasyonlarının kontrol edilebilmesi ve çok yönlü kompleksleşme özelliklerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı kaliksarenler moleküler tanıma alanında [27], ayırma işlemlerinde [28,29], metal iyonlar [30]; alkali [31], toprak alkali

[32] ve geçiş metalleri [33] ile kompleks oluşturmada, faz transfer katalizörü [34] olarak, yapay enzimlerin yapımında [35], metal iyonlarının kalıntı miktarlarını belirlemek için kullanılan sensör dizaynında [36] ve kapsül [37] yapımında kullanılmaktadır.

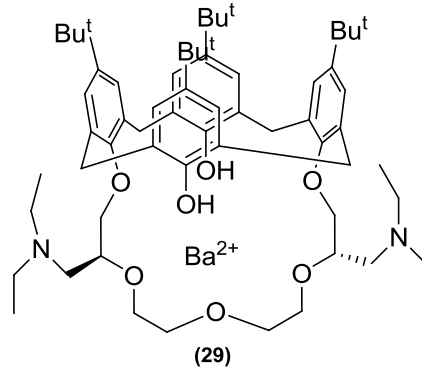
2.7.1. Kaliksarenlerin enzim-mimik olarak kullanılması

Kaliksarenler uygun fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırıldığında enzim-mimik özelliği gösterirler ve enzimin aktif bölgesini oluşturarak substratların ürünlere dönüşümünü sağlamaktadırlar (Şekil 2.8). Açıl transferaz ve fosfodiesteraz enzim mimik bileşikler bu tarz bileşiklere örnek olarak verilebilir.



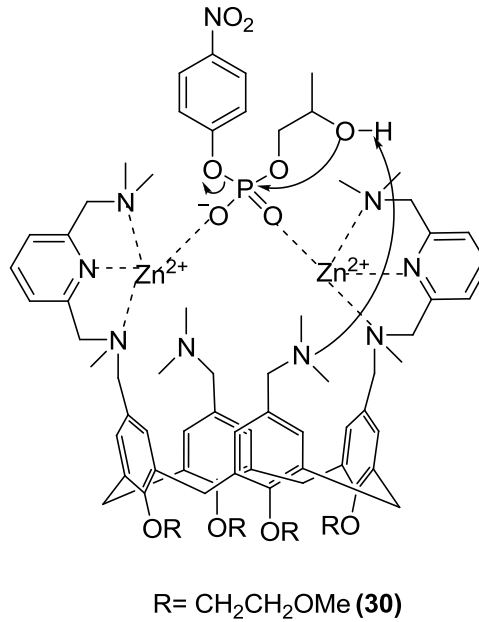
Şekil 2.8. Enzim modelinin gösterimi

Kaliks[4]aren bileşiklerindeki fenolik gruplar, aktifleyici Lewis asitleri gibi hareket eden Ba^{2+} kompleksleri halindeyken açıl akseptör/açıl donör gibi hareket ederler (Şekil 2.9) [35,38].



Şekil 2.9. Ba²⁺ içeren yapay açıl-transferaz

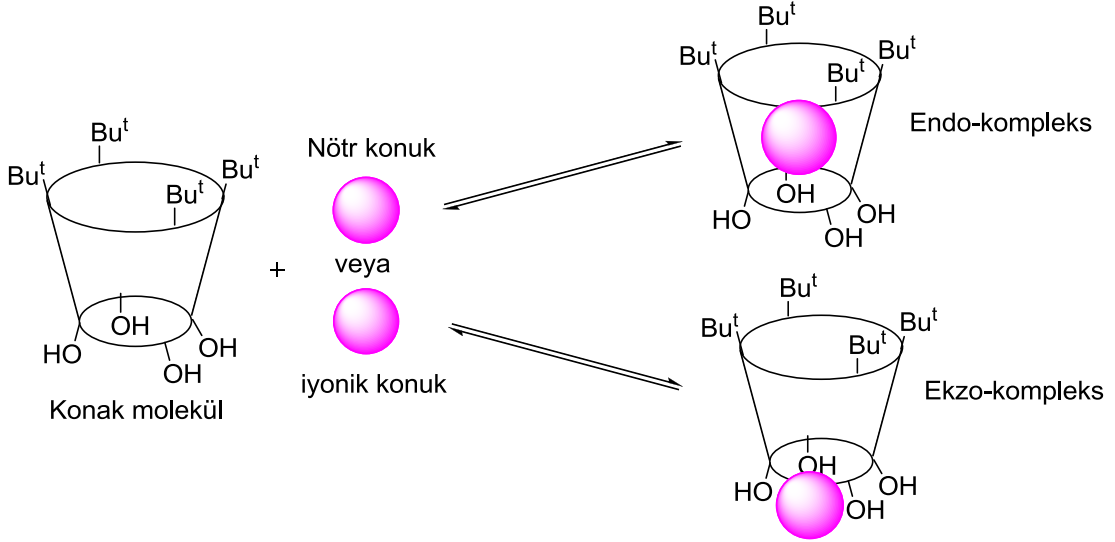
Fosfodiesteraz ve lipaz enzim mimiklerinin çoğu substratın aktivasyonu için bir, iki veya üç tane iki değerlikli metal merkezleri içermektedir. Şekil 2.10 da üç metal merkezi bulunduran fosfodiesteraz enzim mimik bileşiği ve 2-hidroksipropil-p-nitrofenil fosfat (HPNP) bileşiğinin transesterifikasyonunu katalizlemesi gösterilmektedir [35,39].



Şekil 2.10. Üç çekirdekli Zn(II) fosfotaz mimik bileşiği ve HPNP üzerine etkisi

2.7.2. Kaliksarenlerin molekül ve iyon taşıyıcı (reseptör) olarak kullanılması

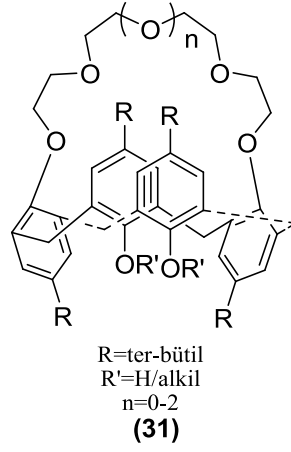
Kaliksarenler farklı konformasyon göstermelerinden ve halka boşluğuna sahip olmalarından dolayı nötr moleküller ve iyonlar ile kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Bu kompleksler endo veya ekzo kompleks halindedir (Şekil 2.11) [40].



Şekil 2.11. p-ter-bütikaliks[4]arenin kompleks oluşturması

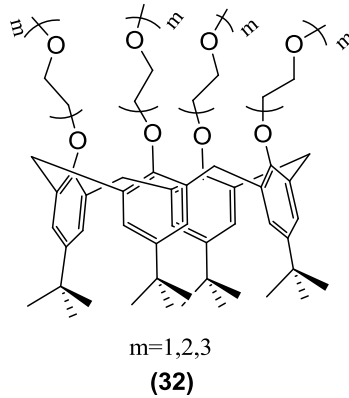
Kaliksarenlerin hem kendileri hem de alkol, ester, amit veya eter türevleri metallerle kompleks oluşturup iyon taşıyıcı bileşikler olarak davranmaktadırlar. Bu konuda yapılan ilk çalışma fonksiyonlandırılmamış kaliksaren vasıtasıyla alkali metal katyonlarından özellikle Cs⁺ iyonunun seçimli olarak sulu fazdan organik faza taşınmasıdır [41].

Kaliks[4]arencrown eterler çevresel atıklardan metallerin geri kazanılmasında kullanılır [42]. Bu kompleksleşme taş eterin büyüklüğüne ve kaliksarenin konformasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Şekil 2.12).



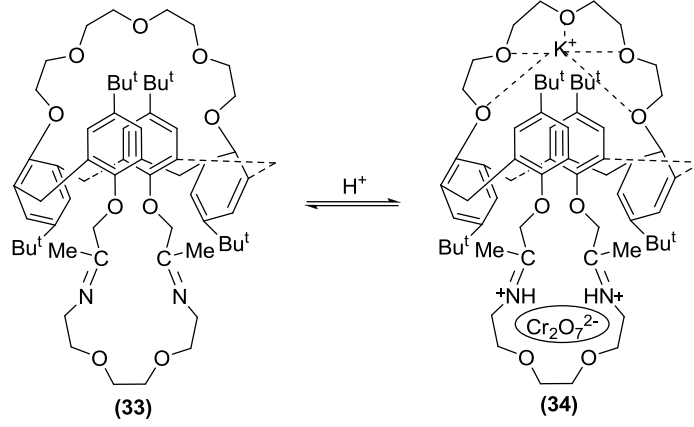
Şekil 2.12. Alkali metal katyonlara karşı seçicilik gösteren kaliks[4]aren-crown bileşiği

Kaliksarenler faz transfer katalizörü gibi de davranmaktadırlar. Son yıllarda kaliksarenlerin faz transfer işlemlerinde kullanımına oldukça sık rastlanmaktadır. Faz transfer katalizörü olarak kullanılan kaliks[4]aren türevi bileşikler ilk defa Taniguchi ve ark. (1988) tarafından sentezlenmiştir [43]. Sonrasında Shinkai ve ark. (1993) kaliks[4]arenin fenolik oksijenine tersiyer bütül grubundan daha lipofilik ve daha uzun zincirli tersiyer oktil gruplarını bağlayarak organik çözücülerde çözünürlüğünü arttırmış ve bu bileşik faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır (Şekil 2.13) [42,44].



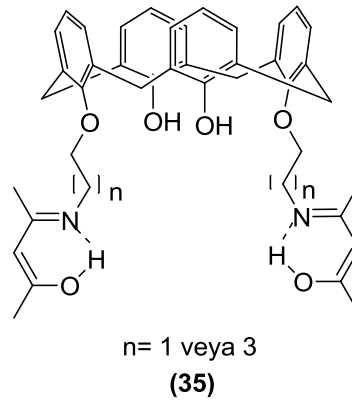
Şekil 2.13. Kaliksaren türevi faz transfer katalizörü

Kaliksarenlerin bis-crown türevleri de moleküler tanıma alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler bir tarafında anyonu tutarken diğer tarafında kationu tutabilmektedir (Şekil 2.14) [45,46].



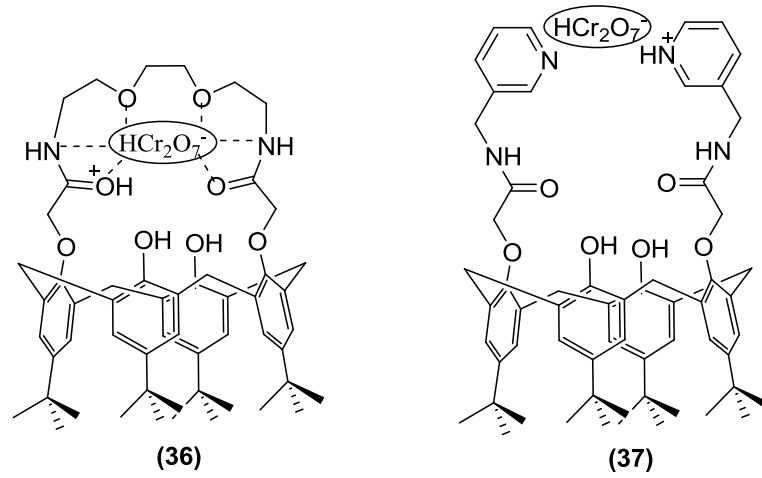
Şekil 2.14. Kaliksaren bazlı bifonksiyonel reseptör

Yapılan başka bir çalışmada kaliks[4]arenin di süstitüe β -ketoimin türevi sentezlenmiş ve bazik ortamda yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda Pb^{2+} iyonu için seçici olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.15) [28].



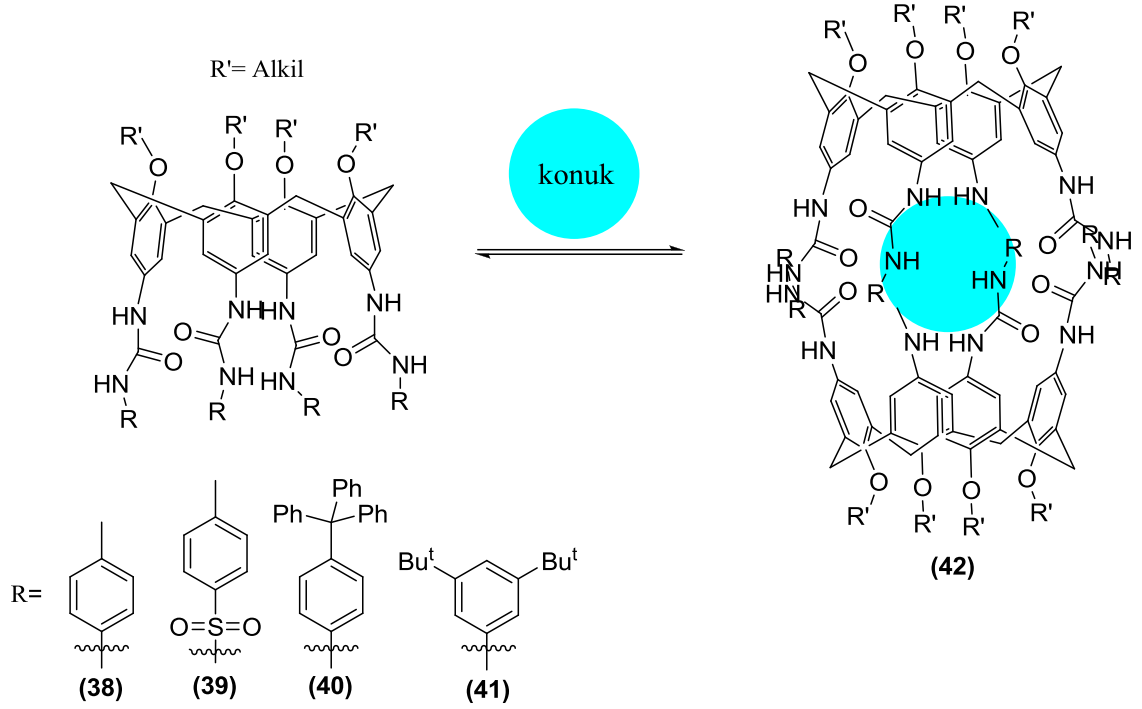
Şekil 2.15. Pb^{2+} için seçimli iyonofor

Kaliksarenlerin anyonlarla yapılan kompleksleşme çalışmaları katyonlara oranla daha azdır. Kaliks[4] tabanlı anyon reseptörler, anyonlar ile hidrojen bağı oluşturabilen amit, üre veya tiyüre gibi fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılması sonucu elde edilmektedir [47,48]. Bir dizi amit türevi kaliks[4]aren bileşikleri sentezlenmiş ve farklı pH larda dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{HCr}_2\text{O}_7^-$) anyonunun sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmıştır (Şekil 2.16) [49].



Şekil 2.16. p-ter-bütillsliks[4]arenin diamit türevlerinin dikromat anyonu ile muhtemel etkileşimleri

Moleküler tanıma alanında yapılan çalışmalardan biride kaliks[4]arenlerin tetra üre türevlerinin non-kovalent bağlar yoluyla kendiliğinden dimerleşmesi sonucu oluşan kapsüllerdir. Kaliksarenlerin para pozisyonlarından üre grupları ile fonksiyonlandırılarak elde edilen moleküler kapsüller reseptör olarak işlev görmektedir (Şekil 2.17). Elde edilen bu kapsüllerin boşlukları aromatik, alifatik ve katyonik misafirler için oldukça uygundur [37].

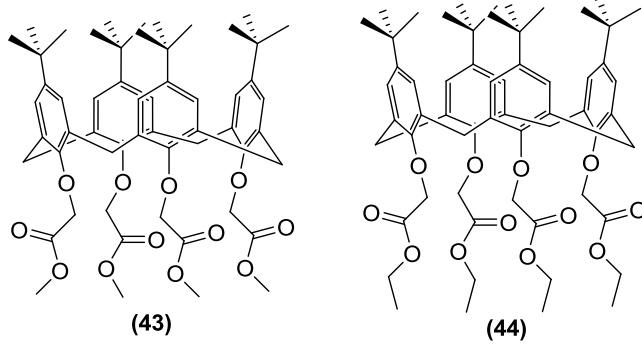


Şekil 2.17. Dimerik kapsül

2.7.3. Kaliksarenlerin sensör olarak kullanılması

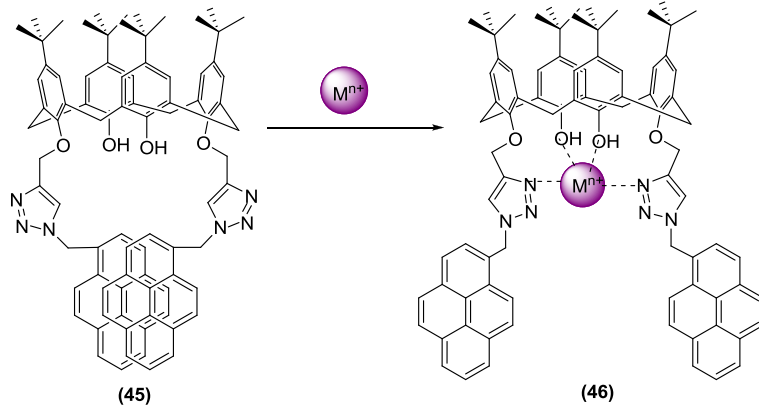
Moleküler veya iyonik türlerin algılanması ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla uygun kimyasal sensörlerin geliştirilmesi için çok fazla çaba harcanmıştır. Kimyasal bir sensör genellikle iki bileşen içermektedir. Bunlar iyonofor ve florofor birimleridir. İyonofor birimi seçimli olarak molekülü tanıırken florofor birimi hassas bir fiziksel sinyal oluşturmaktadır. [36,50]. Bunun için kaliksarenler multikromoforik sistemlerin tasarımında çok kullanışlı yapı platformları olarak kullanılmaktadır [51].

Kaliksaren tabanlı ilk sensör 1986 yılında Diamond ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve Na^+ için mükemmel sensörler olduğu ortaya konmuştur (Şekil 2.18). Bu sensörleri kandaki sodyum içeriğini belirlemede kullanmışlardır [52].



Şekil 2.18. Na⁺ iyonu için sensörler

Pirenil eklenmiş triazol bazlı kaliks[4]arenlerin çeşitli metal iyonlarının varlığında seçimli olarak canlılar üzerinde toksik etkileri olan Cd²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını algılayan floresans sensör özelliği gösterdiği ortaya konmuştur (Şekil 2.19) [53].

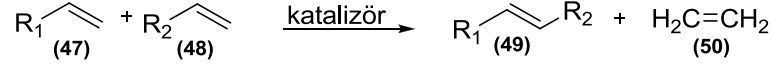


Şekil 2.19. Kaliks[4]aren bazlı floresans kemosensör bileşiği

2.8. Metatez

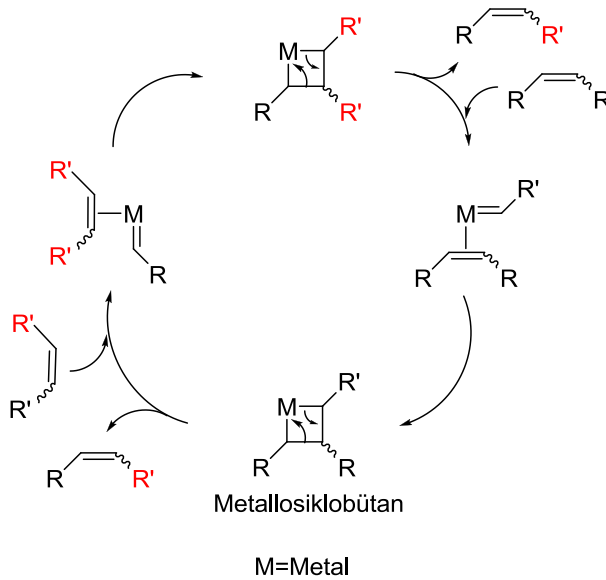
Metatez kelimesi meta (değişim) ve tez (pozisyon) anlamına gelen yunanca kelimelerden türetilmiş olup iki maddenin parça değişimi olarak açıklanmaktadır [54]. Metal katalizli olefin metatezi karbon-karbon bağının hem kırılmasını hem de oluşmasını içeren organik kimyada yaygın olarak kullanılan organometalik bir

dönüşümdür (Şekil 2.20). Olefin metatez reaksiyonlarının öncülerinden olan Yves Chauvin, Robert H. Grubbs ve Richard Schrock yapmış oldukları çalışmalarla 2005 yılında kimya dalında Nobel ödülü kazanmışlardır [55].



Şekil 2.20. Olefin metatez reaksiyonu

Olefin metatez reaksiyon mekanizması 1970 yılında Yves Chauvin tarafından öne atılmıştır. Bu mekanizmaya göre reaksiyon dört basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta metal alkiliden ve alken molekülü arasındaki reaksiyon ile metallosiklobütan ara maddesi oluşur. Bölünmeden sonra etilen ve yeni metal alkiliden elde edilir. Oluşan metal alkiliden yeni olefin ile reaksiyona girer ve yeni ara ürün metallosiklobütan oluşur. Son basamakta ara ürün ayrışır ve alken ürünü elde edilir (Şekil 2.21) [56].



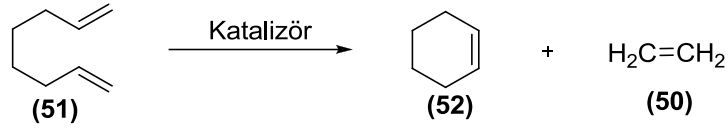
Şekil 2.21. Chauvinin olefin metatez mekanizması

2.8.1. Olefin Metatez Reaksiyonları

Metatez reaksiyonları, çapraz metatez (CM), halka kapanma metatezi (RCM), halka açılma metatezi (ROM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatezi (ADMET), ve etenoliz olmak üzere sınıflandırılabilir [57].

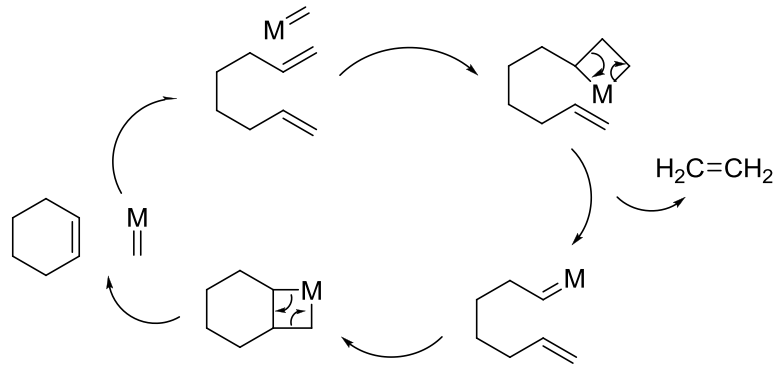
2.8.1.1. Halka kapanma metatez reaksiyonu (RCM)

Molekül içi metatez reaksiyonları sonucunda halkalı yapılar oluşmaktadır (Şekil 2.22). Son yıllarda orta ve büyük halkalı yapıların sentezinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle özellikle fonksiyonel grup içeren büyük halkalı yapılar kolaylıkla sentezlenebilmektedir [58].



Şekil 2.22. Halka kapanma metatez reaksiyonu

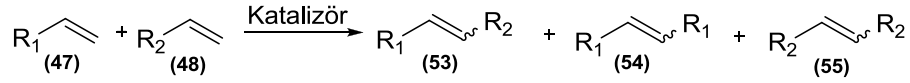
Halka kapanma metatez reaksiyonunun mekanizması şöyledir;



Şekil 2.23. Halka kapanma metatez reaksiyonunun mekanizması

2.8.1.2. Çapraz metatez reaksiyonu (CM)

Çapraz metatez reaksiyonları, organik moleküllerin sentezinde çok kullanılan önemli bir metottur. Rutenyum merkezli katalizörlerle iki farklı terminal alkenin arasında olan olefin metatez reaksiyonundan üç yeni alken elde edilebilmektedir (Şekil 2.24) [59].



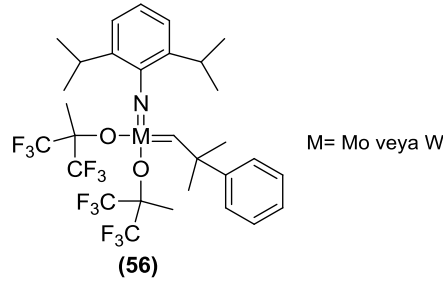
Şekil 2.24. Çapraz metatez reaksiyonu

2.8.2. Metatez Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

Olefin metatez reaksiyonlarında kullanılmak üzere Schrock ve arkadaşları tarafından tungsten, molibden, Grubbs ve arkadaşları tarafından rutenyum merkezli kompleksler geliştirilmiştir.

2.8.2.1. Schrock katalizörü

Richard R. Schrock ve arkadaşları tarafından 1990 yılında yapılan komplekslerin genel formülü $[M(=CHC(CH_3)_2Ph)(=N-Ar)(OC(CH_3)_2(CF_3))_2]$ dir (Şekil 2.25). Bu katalizör sterik olarak engelli olefinlerle ve elektronca zengin çift bağlara karşı daha yüksek reaktivite gösterir. Ancak hava ve neme karşı hassastır ve kolayca bozunurlar. Ayrıca hazırlanması da pahalı olan bir reaktiftir [60].



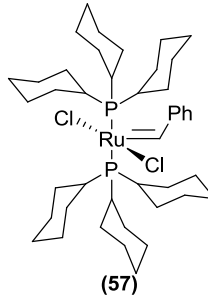
Şekil 2.25. Schrock katalizörü

2.8.2.2. Grubbs katalizörü

1992 yılında Grubbs ve grubu rutenyum metali bulunan katalizörü keşfettiklerini yayınladıkları zaman metatez katalizörlerinin gelişiminde bir çığır açılmış oldu. Sentezlenen Grubbs katalizörleri Schrock katalizörlerine göre hava ve neme karşı daha kararlı, daha yüksek seçiciliğe sahip fakat daha düşük reaktivite göstermekteydi [55]. Daha sonra yapılan çalışmalarla Grubbs katalizörünün birinci, ikinci nesil ve Hoveyda-Grubbs gibi farklı jenerasyonları sentezlenmiş ve bunların reaksiyonları incelenmiştir.

- **Birinci nesil grubbs katalizörü**

Birinci nesil grubbs katalizörü 1995 yılında $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, fenildiazometan ve trisikloheksazofosfin bileşiklerinden sentezlenmiştir [61]. Bileşiğin IUPAC adı benzilidin-bis(trisikloheksilfosfin)diklororutenyumdur (Şekil 2.26). Organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İyi fonksiyonel grup toleransı göstermesine rağmen sınırlı aktiviteye sahiptir [62].

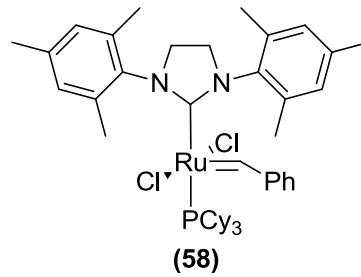


Şekil 2.26. Birinci nesil grubbs katalizörü

- **İkinci nesil grubbs katalizörü**

İkinci nesil grubbs katalizörünün IUPAC adı [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dikloro(fenilmetilen)(trisikloheksilfosfin)rutenyumdur (Şekil 2.27). İkinci nesil grubbs katalizörü, birinci nesil grubbs katalizörüne göre yüksek reaktivesi nedeniyle daha çok tercih edilir. Bu katalizörün nem ve hava koşullarında daha kararlı olması sebebiyle laboratuvar ortamında sentezlenmesi daha kolaydır. Doymamış bir N-

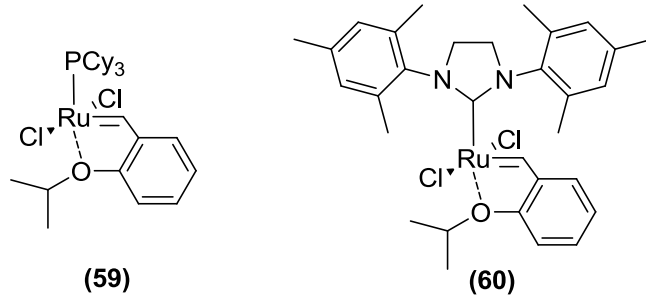
heterosiklik karben (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)dihidroimidazol) içeren bu katalizör 1999 yılında Nolan ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Aynı yıl içerisinde Grubbs ve çalışma arkadaşları doymuş N-heterosiklik karben (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)dihidroimidazol) bazlı bir katalizör sentezlediklerini rapor etmişlerdir. İkinci nesil grubbs katalizörünün sentezi, birinci nesil grubbs katalizöründe bulunan fosfin ligandının N-heterosiklik ligand ile yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir [63].



Şekil 2.27. İkinci nesil grubbs katalizörü

- **Hoveyda-Grubbs katalizörü**

Hoveyda ve arkadaşları Grubbs tipi katalizörlerin bir stirenil eter taşıyan yeni bir türevi sentezlenmiştir. Peşinden de bu bileşiğin ikinci nesli sentezlenmiştir. 1999 yılında Hoveyda ve grubu tarafından sentezlenen, birinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörünün IUPAC adı dikloro(o-izopropoksifenilmetilen)(trisikloheksilfosfin)-rutenyum(II) olan IUPAC adı [1,3-Bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]-dikloro(o-izopropoksifenilmetilen)rutenyum olan ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü ise 2000 yılında Blechart ve Hoveyda tarafından eş zamanlı olarak yayınlanmıştır (Şekil 2.28) [64,65]. Grubbs katalizörlerinden türetilen Hoveyda-Grubbs katalizörleri reaksiyonları daha yavaş başlatması ve çok pahalı olmasına rağmen hava ve neme karşı daha gelişmiş bir kararlılığa sahiptirler. Ayrıca yüksek kararlılık ile birlikte yüksek aktivite gösterirler ve fonksiyonel grupların geniş bir yelpazesine karşı toleranslıdırlar. Bu nedenle oldukça popüler hale gelmişlerdir [66].

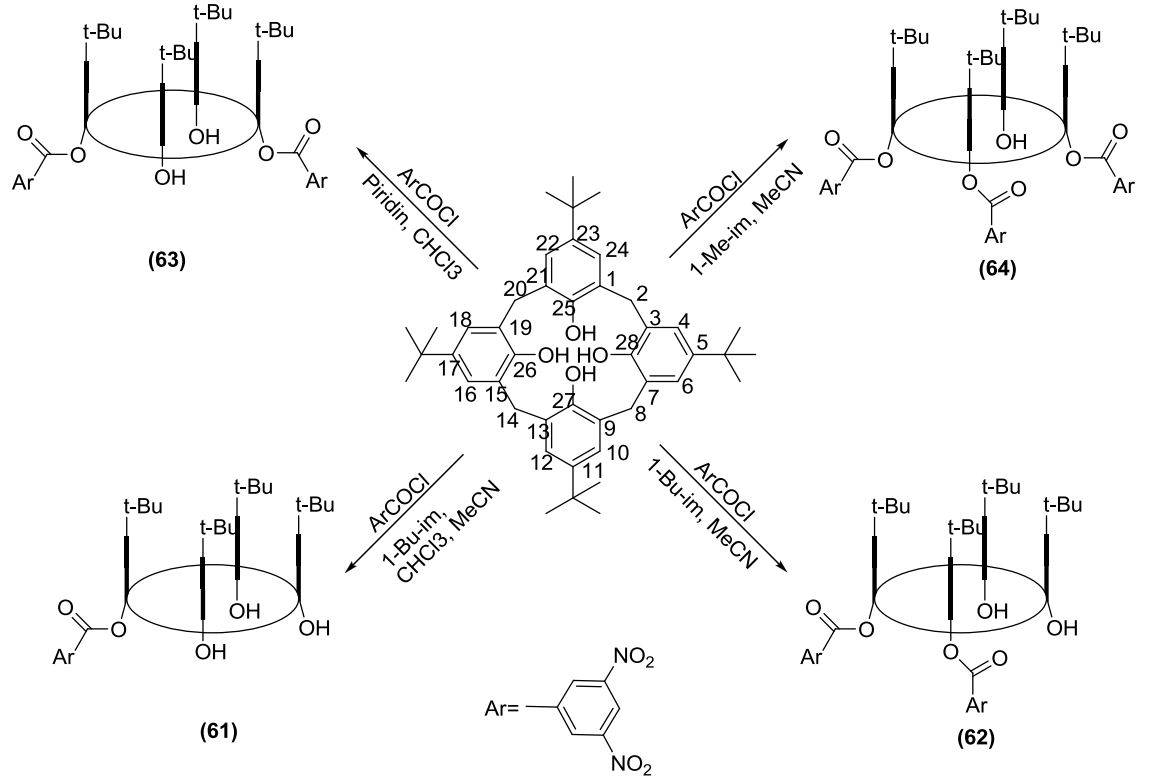


Şekil 2.28. Birinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü (59) ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü (60)

3. Kaynak Araştırması

Eterifikasyon, kaliksarenlerin türevlendirilmesi için kullanılan en yaygın yaklaşımlardan biridir. Ancak literatür taramasında kaliksarenler ile yapılmış esterifikasyon çalışmaları daha az olduğu görülmüştür. Kaliksarenlerin basit esterleri genellikle ana bileşiğe göre daha fazla çözünür ve daha düşük erime noktasına sahiptir. Kaliksarenlerin ester türevleri genel olarak zayıf bir baz varlığında açıl klorür ile kaliksarenin reaksiyona sokulmasından hazırlanmaktadır [67].

Gutsche ve arkadaşları farklı bazlar ve çözücüler kullanarak kaliksarenin 3,5-dinitrobenzoil klorür ile reaksiyonundan p-ter-bütikaliks[4]arenin seçici olarak esterleştirildiğini gördüler. Bu reaksiyonlar sonucunda bir mono ester (**61**), iki di ester (1,2 ve 1,3 disübstitüe) (**62** ve **63**) ve bir triesterin (**64**) seçici olarak hazırlanabildiğini belirtmişlerdir (Şekil 2.29) [68-70].

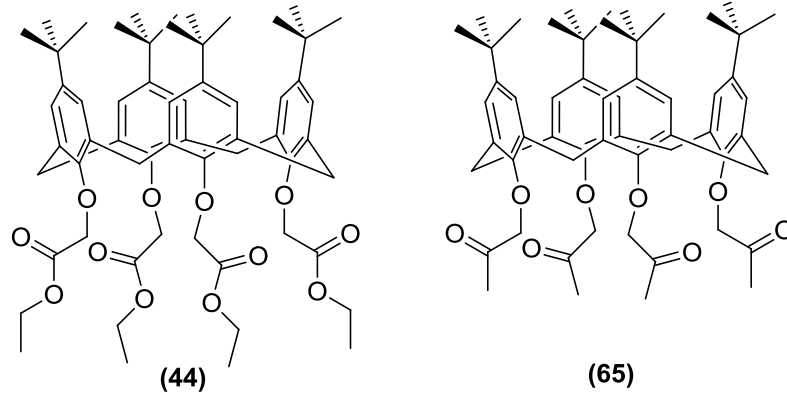


Şekil 2.29. p-ter-bütilkaliks[4]arenin seçimli esterifikasyonu

Tablo 2.2. p-ter-bütilkaliks[4]arenden 3,5-dinitrobenzoil esterlerin hazırlanması

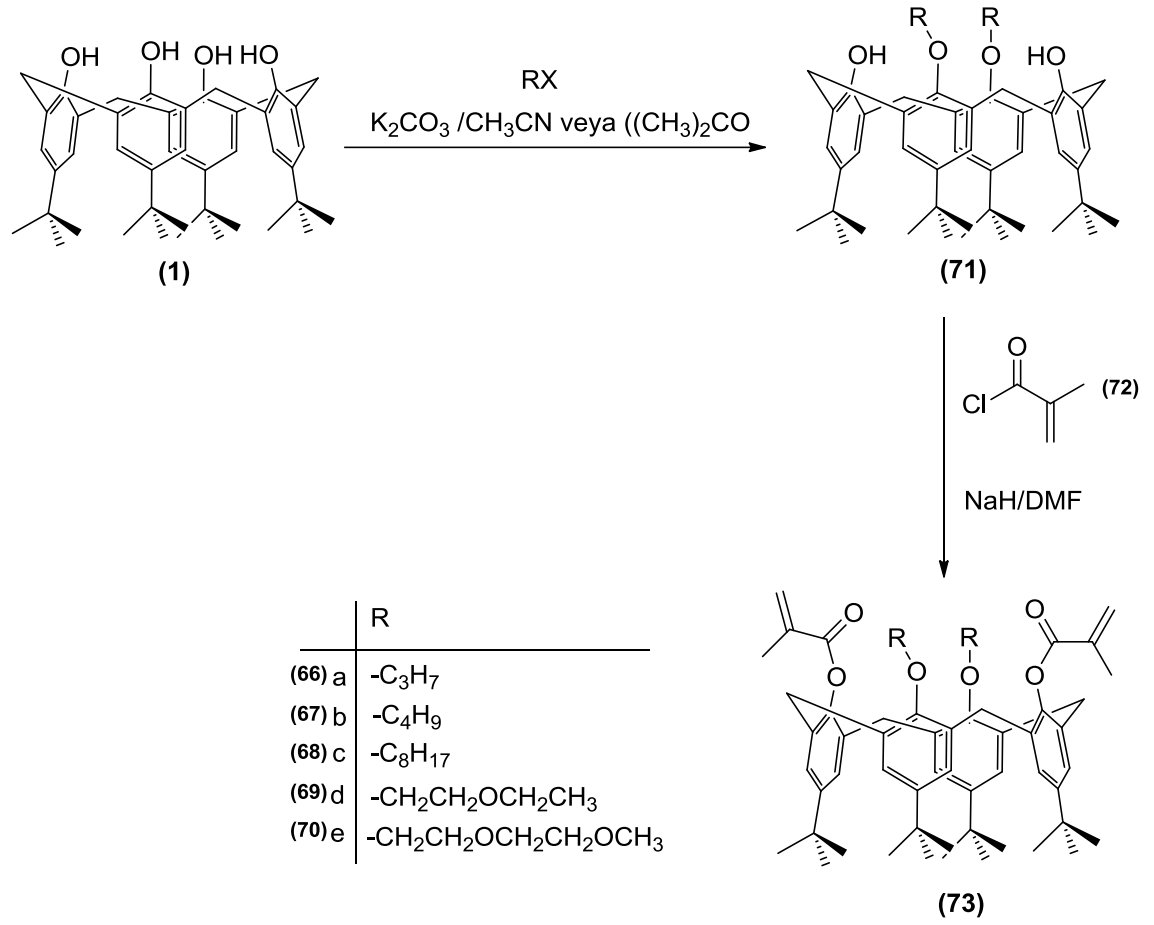
Baz	Baz ekivalenti	ArCOCl ekivalenti	Çözücü	Zaman saat	Ürün	Verim%
1-bütülimidazol	15	1.3	CH ₃ CN	24	Monoester (61)	83
1-bütülimidazol	27	2.3	CH ₃ CN	24	1,2-diester (62)	90
piridin	20	2.0	CH ₂ Cl ₂	96	1,3-diester (63)	95
1-metilimidazol	10	4.0	CH ₃ CN	6	Triester (64)	95

Bu çalışmaya benzer başka bir çalışmada Antipin ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılmıştır. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-eterikester ve tetraeterikketon türevlerini sentezleyerek bu bileşikleri radyoaktif atıklarda bulunan teknesyum (Tc(VII)) iyonunun ekstraksiyonu için kullanmışlardır (Şekil 2.30) [71].



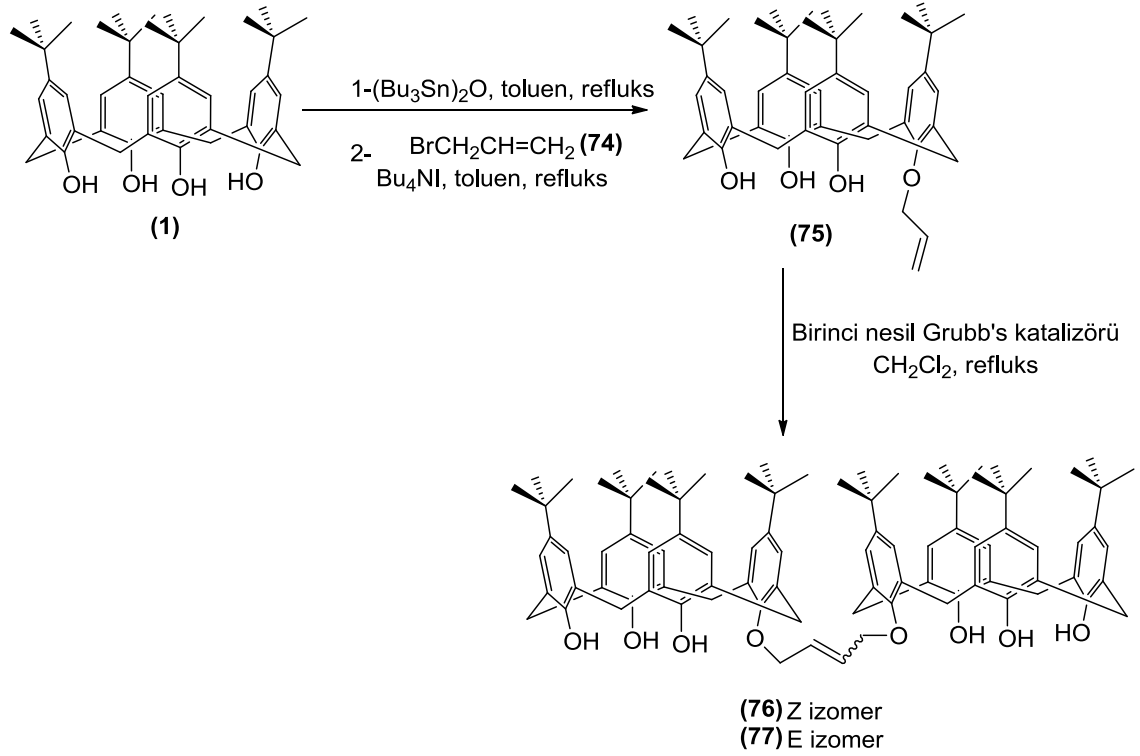
Şekil 2.30. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-keton (65) ve tetra-ester (44) türevleri

Polimerik kaliksarenler rijit yapıları, termal kararlılığa sahip olmaları, geri kazanılabilmeleri ve kolay sentezlenebilmeleri sayesinde yoğun ilgi görmektedir. M. Tabatabai ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada p-ter-bütikaliks[4]arenleri çeşitli alkil halojenürler ile muamele ederek dialkil türevlerini elde etmişlerdir. Daha sonra kalan fenolik OH grupları metakriloil klorür ile reaksiyona sokulup dimetakrilat türevleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu ile polimerleştirerek esneme elastikiyetine ve esneme mukavemetine sahip diş kompozitleri yapımında kullanıma uygun hale getirmişlerdir (Şekil 2.31) [72].



Şekil 2.31. p-ter-bütikaliks[4]aren dialkoksi dimetakrilatlarının sentezi

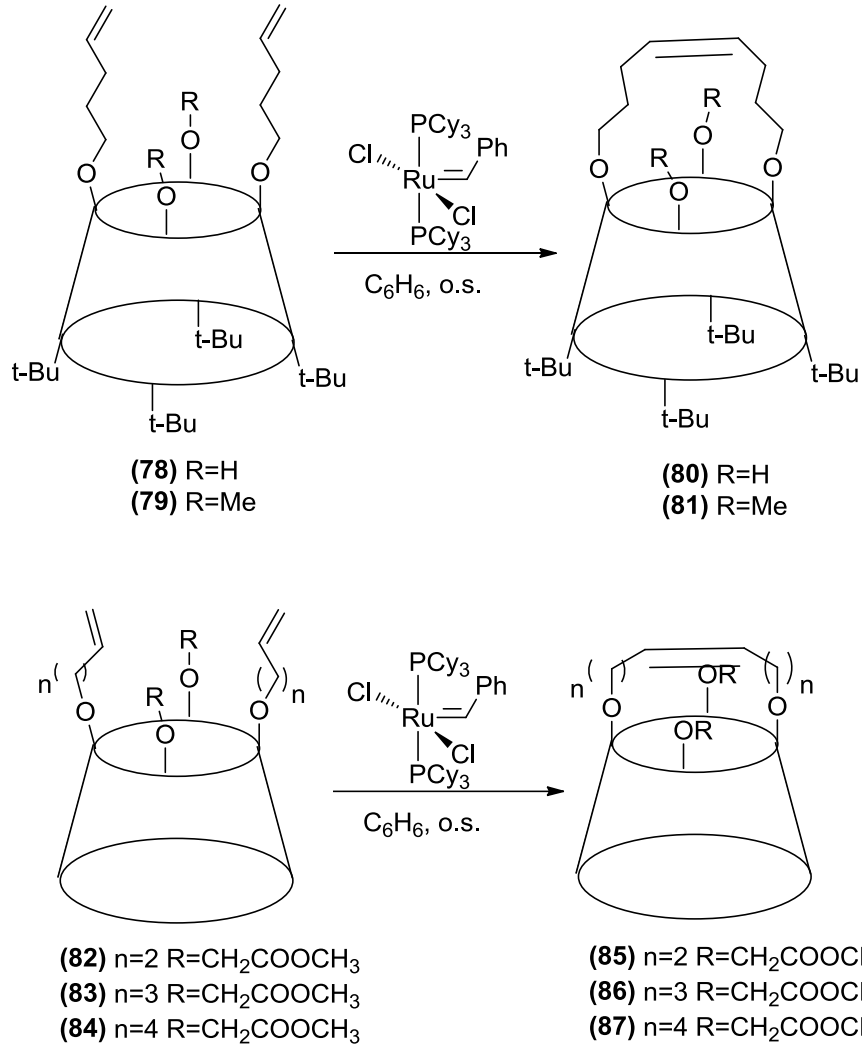
Literatürde p-ter-bütikaliks[4]arenlerin terminal alken içeren türevlerinden molekül içi ve moleküller arası metatez reaksiyonları ile dimer, polimer, köprülü ve tüp şeklinde kaliksaren türevi bileşikler sentezlenebilmektedir. Santoyo-Gonzalez ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada p-ter-bütikaliks[4]areni allil bromür ile muamele ederek %56 verim ile monoallil türevi bileşiği sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bu mono allil türevini Grubbs katalizörü kullanarak alt kenarlarından birbirine bağlanmış 3:1 oranında Z/E karışımı halinde bulunan homodimer kaliksarenleri elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Şekil 2.32) [73].



Şekil 2.32. p-ter-bütilkaliks[4]arenin monoalkil türevinin homodimerizasyonu

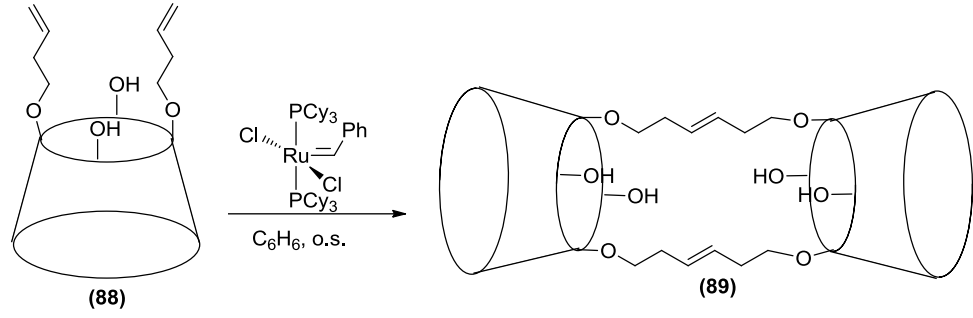
Pitarch ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir çalışmada halka kapanma metatez (RCM) yoluyla köprülü kaliksarenlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu kafes şeklindeki bileşiklerin iyonik ve nötral moleküller için seçici reseptör olarak kullanılabilirdiğini rapor etmişlerdir [74].

Grup önce p-ter-bütilkaliks[4]arenin ve kaliks[4]arenin aseton içerisinde K_2CO_3 varlığında alkenilasyon reaktifi olarak uygun alkenil bromürler ile reaksiyona sokulmasından koni konformasyonunda 1,3-dialkenil türevlerini hazırlamışlardır. Daha fazla sübstituent bağlamak için THF içerisinde NaH varlığında alkenilasyon gerçekleştirilmiş ve elde edilen tetra sübstitüe kaliks[4]arenler Grubbs katalizörü ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonunda, halka kapanma metatezi sayesinde E/Z izomerlerinin karışım halinde olduğu alkenil köprülü bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.33) [74].



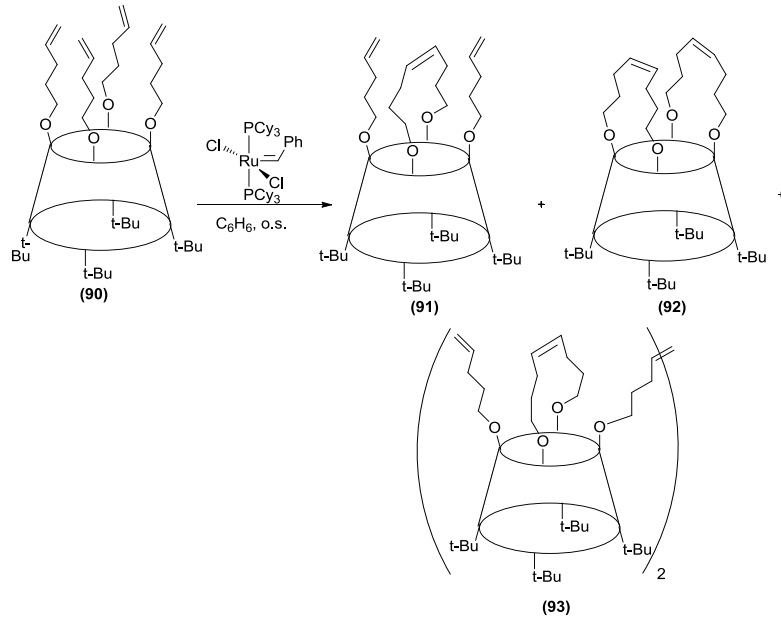
Şekil 2.33. tetra-sübstitüe kaliks[4]arenlerin halka kapanma metatezi reaksiyonu sonucunda köprülü kaliksaren türevi bileşiklerin sentezi

Koni konformasyonuna sahip üst kenarında t-bütül grupları içermeyen eter türevi 1,3-dialkenil-kaliks[4]arenin Grubbs reaktifi ile moleküller arası metatez reaksiyonundan %53 verimle dimerik bir yapının oluştuğu görülmüştür (Şekil 2.34) [74].



Şekil 2.34. di-sübstitüe kaliks[4]arenin moleküller arası metatezi

Pitarch ve arkadaşları tarafından aynı makalede yayınlanan denemesinde tetraalkenil eter türevi kaliksarenin halka kapanma metatez reaksiyonunu incelemiştir. Bu reaksiyon sonunda iki molekül içi metatez ürünü (**91,92**) ve hem molekül içi hem moleküller arası metatez ürününün bir arada olduğu dimerik yapı (**93**) karışım halinde elde edilmiştir (Şekil 2.35) [74].



Şekil 2.35. tetra-sübstitüe p-ter-bütilkaliks[4]arenin molekül içi ve moleküller arası metatez reaksiyonu

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

p-ter-bütil fenol	(Merck)
Formaldehit	(Merck)
Difenileter	(Merck)
Asetik asit	(Merck)
Sodyum hidroksit	(Merck)
Toluen	(Merck)
p-ter-bütilkaliks[4]aren	(Aldrich)
Akrioloil klorür	(Aldrich)
4-pentenoil klorür	(Aldrich)
10-undekenoil klorür	(Aldrich)
İkinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü	(Aldrich)
Sodyum karbonat	(Merck)
Magnezyum sülfat	(Merck)
Diklorometan	(Merck)
Etil asetat	(Teknik)
Hekzan	(Teknik)
Silikajel 60	(Aldrich)
Metanol	(Merck)
Aseton	(Merck)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Azot tüpü

Brook Crompton 2 aşamalı vakum pompası

Buchi Labrotechnik AG, R-114a29 B-480 Rotevaporatör

Chittern Scientific magnetik karıştırıcılı ısıtıcı; 4 kademe sıcaklık, 10 kademeye kadar hız ayarlı karıştırıcı

Desaga Sarstedt-Gruppe Min UVIS 254/366 nm UV lambası

Elekto-manyetik, 300 °C termostatlı ısıtıcı

Elektrothermal marka ceketli ısıtıcı, 450 °C termostatlı ısıtıcı

Gec Avery dört haneli terazi

Nüve EV= (Vakum etüvü, 250 °C, -760mmHg vakummetre)

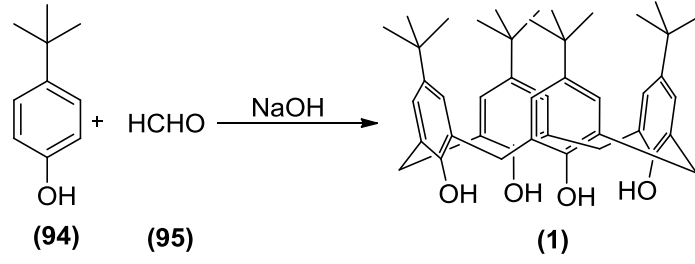
Varian 300 MHz Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi

Perkin Elmer FT-IR/FIR Spectrometer Frontier

Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS

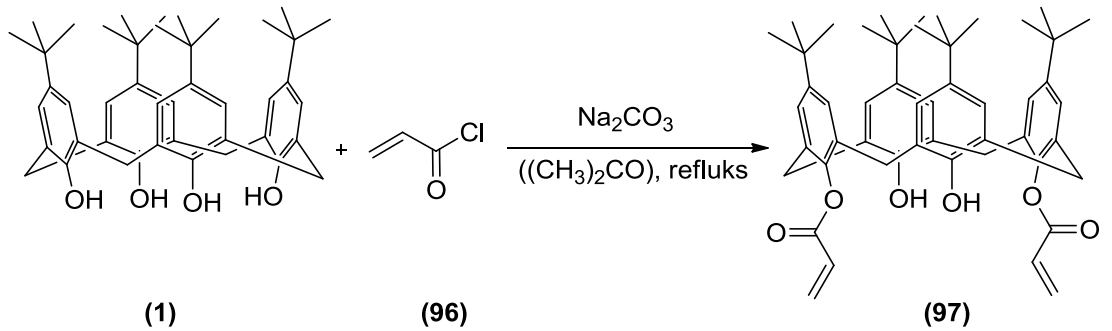
3.3. Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

Yapılan çalışmalar literatürde kullanılan yöntemler göz önüne alınarak denenmiştir. Öncelikle p-ter-bütilfenol (**94**) ile formaldehit (**95**) sodyum hidroksit varlığında 12 saat süreyle 110-120 °C de reaksiyona sokulmuş p-ter-bütilkaliks[4]aren (**1**) % 59 verim ile elde edilmiştir.



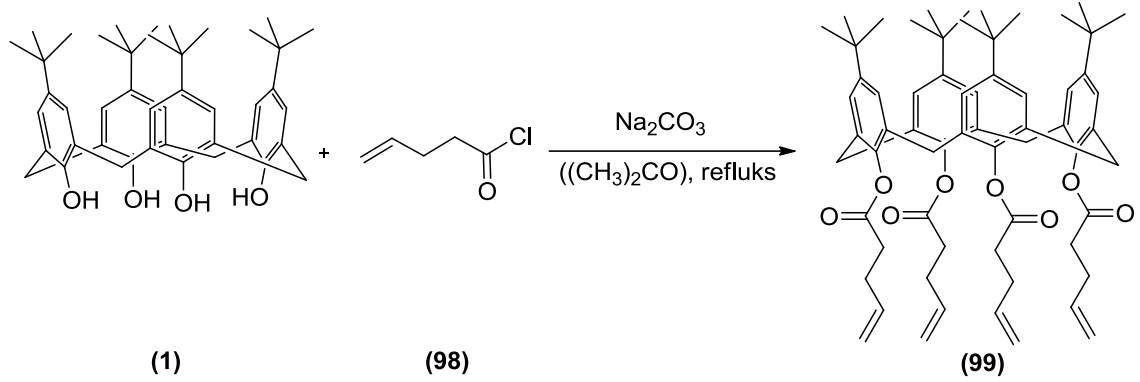
Şekil 3.1. p-ter-bütilkaliks[4]arenin sentezi

p-ter-bütilkaliks[4]aren (**1**) aseton içerisinde sodyum karbonat varlığında asetil klorür (**96**) ile 3 gün azot gazı altında reflüks edildi ve %70 verim ile 5,11,17,23-tetra-ter-bütil-25,27-diakriloiloksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**97**) nolu bileşik elde edildi.



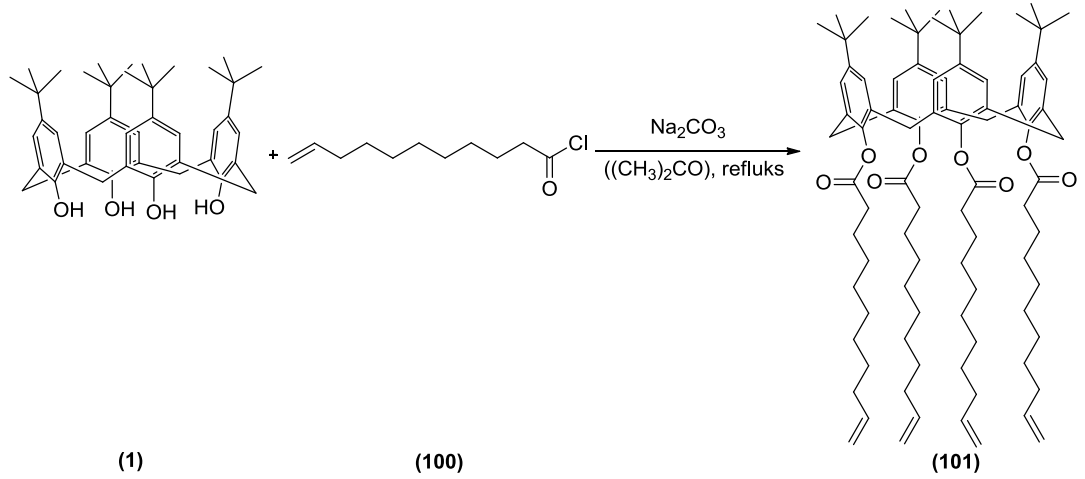
Şekil 3.2. p-ter-bütilkaliks[4]arenin di-akriloil ester sentezi

p-ter-bütikaliks[4]aren (**1**) aseton içerisinde sodyum karbonat varlığında 4-pentenoil klorür (**98**) ile 3 gün azot gazı altında reflüks edildi ve %44 verim ile 5,11,17,23-tetra-ter-bütıl-25,26,27,28-tetra-4-pentenoiloksikaliks[4]aren (**99**) nolu bileşik elde edildi.



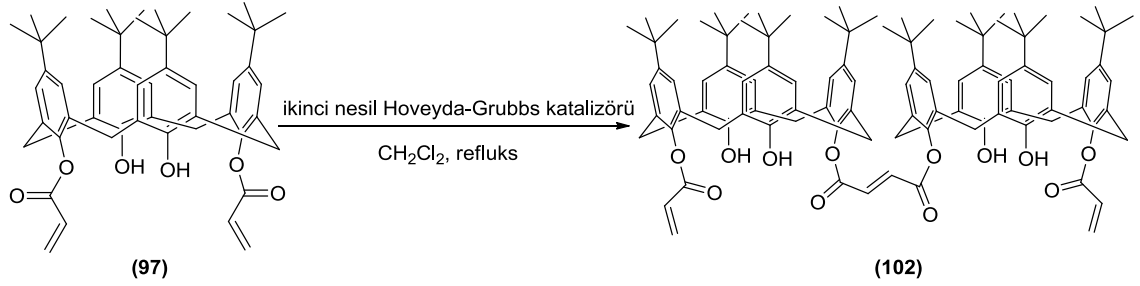
Şekil 3.3. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-4-pentenoil ester sentezi

p-ter-bütikaliks[4]aren (**1**) aseton içerisinde sodyum karbonat varlığında 10-undekenoil klorür (**100**) ile 3 gün azot gazı altında reflüks edildi ve %31 verim ile 5,11,17,23-tetra-ter-bütıl-25,26,27,28-tetra-10-undekenoiloksikaliks[4]aren (**101**) nolu bileşik elde edildi.



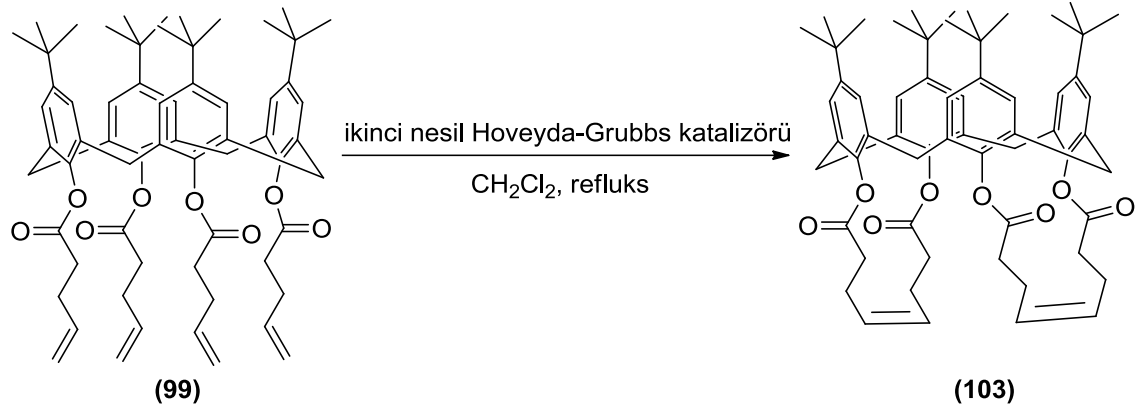
Şekil 3.4. p-ter-bütikaliks[4]arenin tetra-10-undekenoil ester sentezi

p-ter-bütikaliks[4]aren di-akrioloil ester (**97**) ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü CH_2Cl_2 çözücüsü kullanılarak 1 hafta süreyle reflüks edildi ve moleküller arası metatez ürünü (**102**) nolu homodimer % 26 verim ile elde edildi.



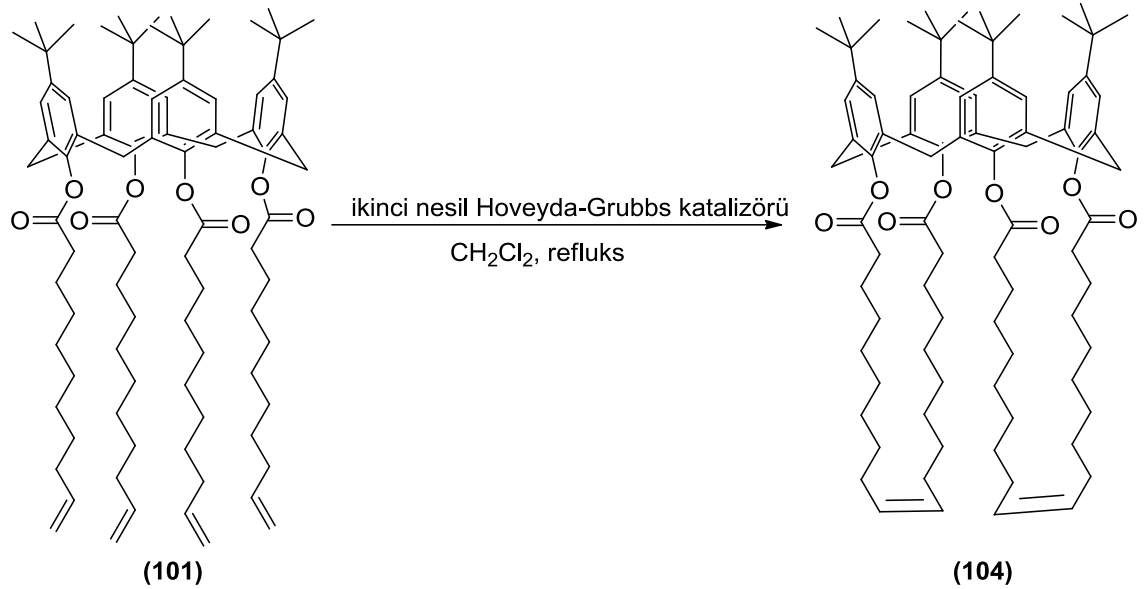
Şekil 3.5. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akrioloil esterinden dimer sentezi

p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (**99**) ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü CH_2Cl_2 çözücüsü kullanılarak 1 hafta süreyle reflüks edildi ve molekül içi metatez ürünü (**103**) nolu bileşik %20 verim ile elde edildi.



Şekil 3.6. p-ter-bütill kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez reaksiyonu

p-ter-bütill kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (**101**) ve ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü CH₂Cl₂ çözücüsü kullanılarak 1 hafta süreyle reflüks edildi ve molekül içi metatez ürünü (**104**) nolu bileşik % 77 verim ile elde edildi.

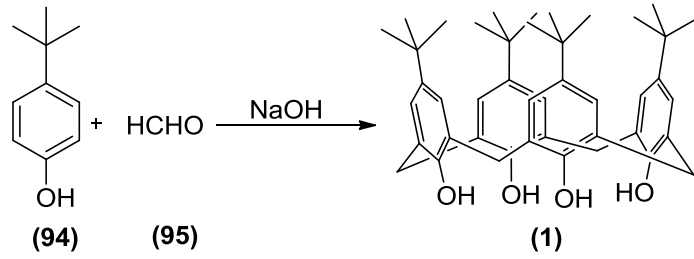


Şekil 3.7. p-ter-bütill kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez reaksiyonu

BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

4.1. p-ter-bütilkaliks[4]aren sentezi

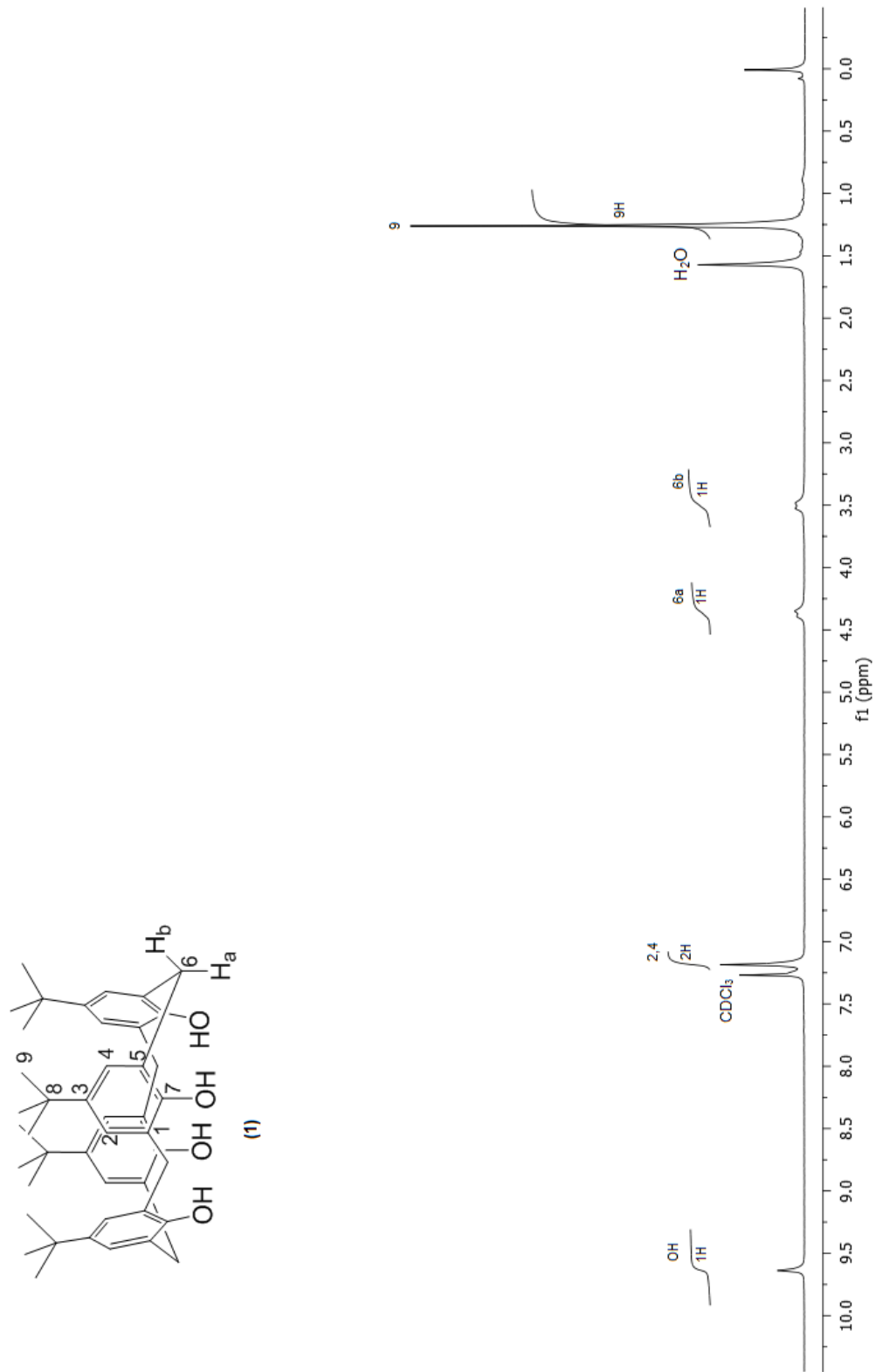


Şekil 4.1. p-ter-bütilkaliks[4]arenin sentezlenmesi

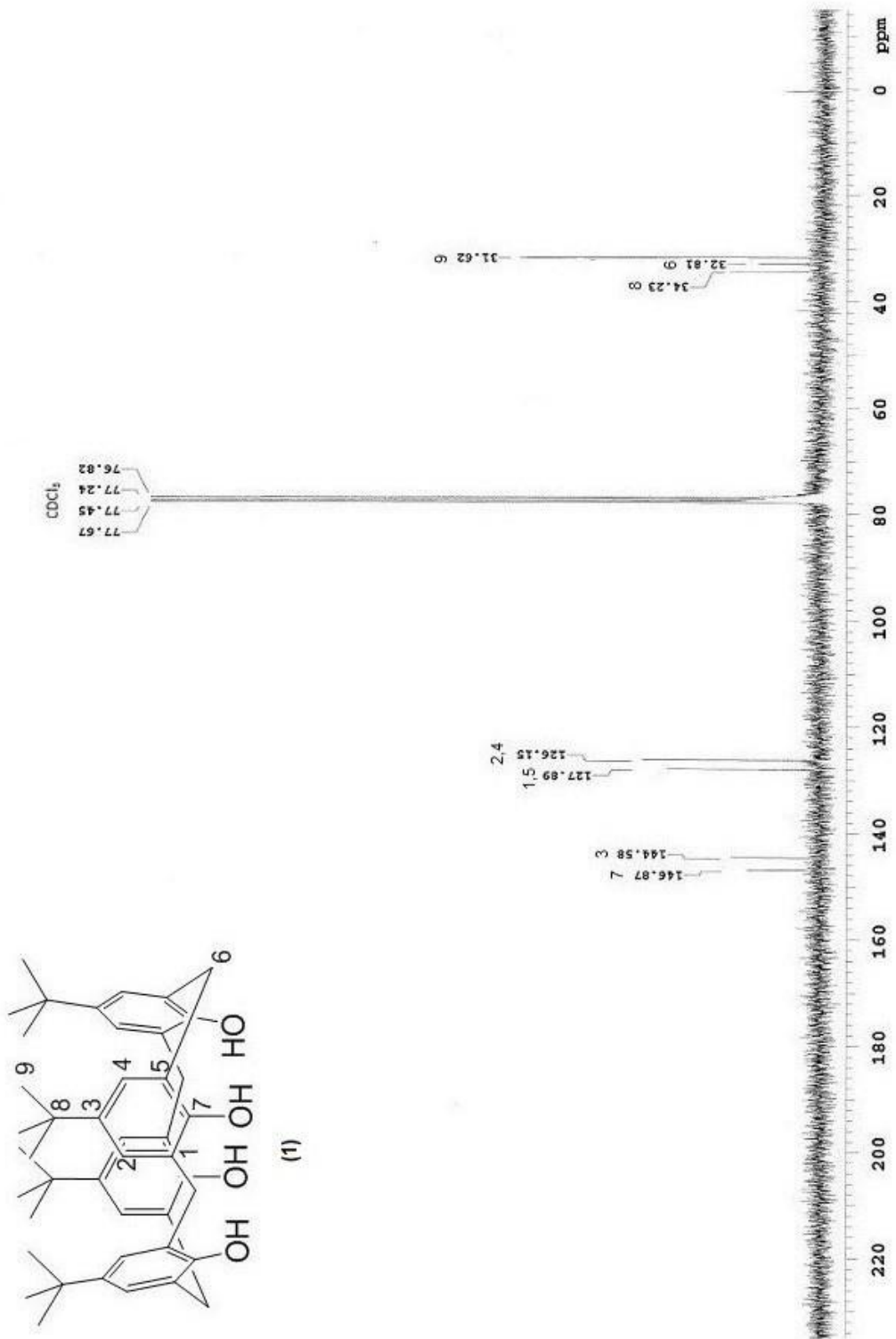
10 gr (66,6 mmol) p-ter-bütilfenol (**94**), 0,12 gr (3 mmol) NaOH ve 6,2 ml (83 mmol) %37' lik formaldehit (**95**) iki boyunlu bir balon içerisinde ağzı açık bir biçimde 15 dakika karıştırıldı. Sonrasında sıcaklık 110-120 °C sabitlendi ve karışımın rengi açık sarıdan koyu sarıya dönene kadar 2 saat boyunca ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve reçinemsî bir katı oluştu. Bu katının üzerine 100 ml difenileter ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Difenil eterin reçinemsî katıyı çözdüğü gözlemlendi. Sıcaklık 110-120 °C ye sabitlenerek 2 saat boyunca ısıtıldı ve her 15 dakikada bir sistemden azot gazı geçirildi. 2 saatin sonunda sıcaklık 150-160 °C ye sabitlenerek 3 saat boyunca ısıtmaya devam edildi. Reaksiyon ortamından su uzaklaştıkça karışım koyu kahve-siyah renge döndü. Sonrasında karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine 150 ml etilasetat eklenerek 30 dakika karıştırıldı. Süzme işlemi yapıldıktan sonra oluşan

bej renkli katı 2×10 ml etilasetat, 20 ml asetik asit, 2×30 ml su, 2×5 ml aseton ile yıkanıp kalan katı vakumda kurutuldu. Elde edilen katı toluenden kristellendirildi. %59 verim ile 6,3 gr parlak beyaz renkli p-ter-bütilkaliks[4]aren (**1**) bileşiği elde edildi.

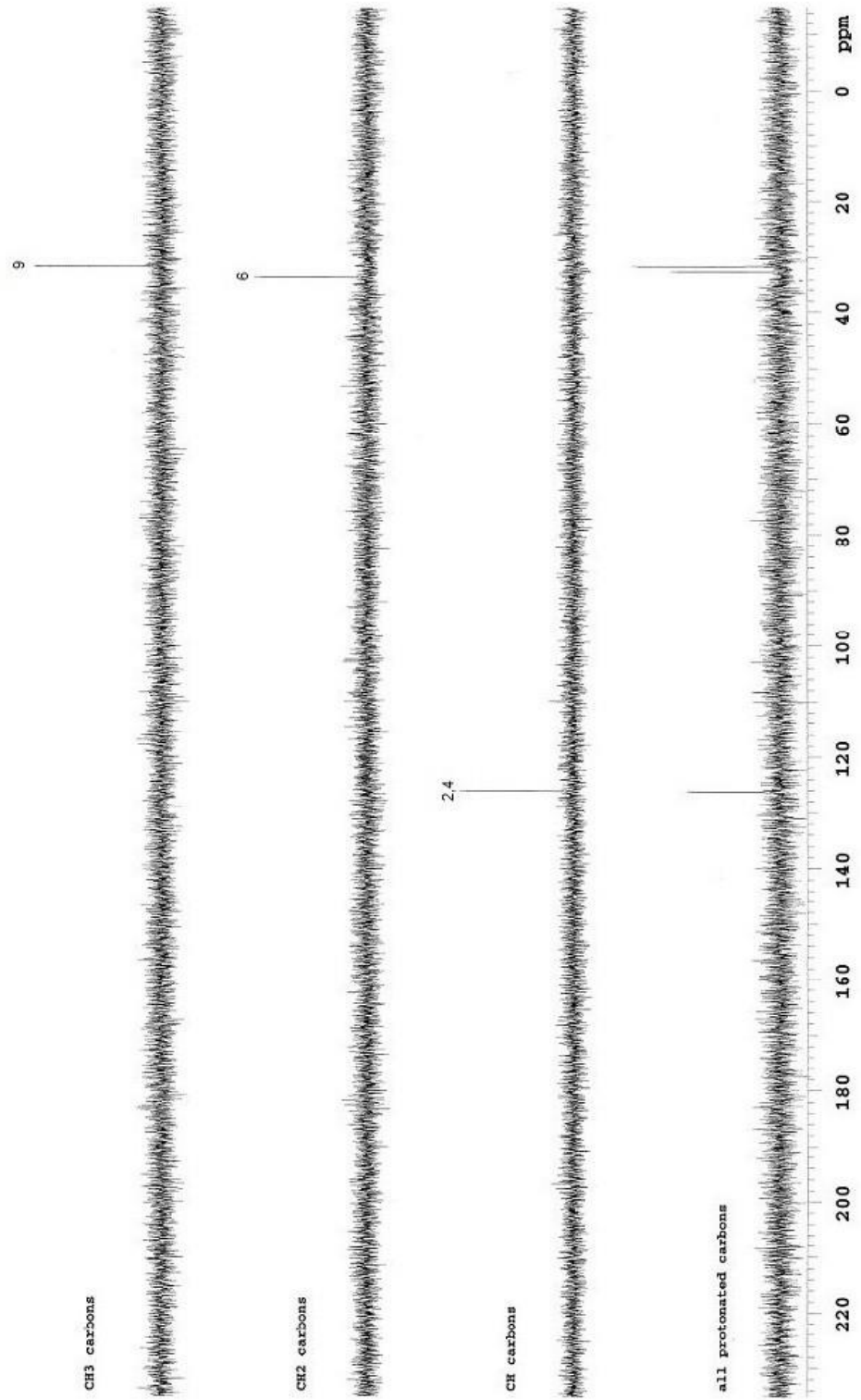
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.50 (d, ²J=15 Hz, 1H, ArCH₂Ar), 4.37 (d, ²J=12 Hz, 1H, ArCH₂Ar), 7.19 (s, 1H, ArH), 9.64 (s, 1H, ArOH).
¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 31.62 (CH₃), 32.81 (CH₂), 34.23 (C), 126.15 (CH), 127.89 (C), 144.58 (C), 146.87 (C). E.N.: 344 °C



Şekil 4.2. p-ter-bütikaliks[4]aren (1) bileşiminin ¹H NMR spektrumu

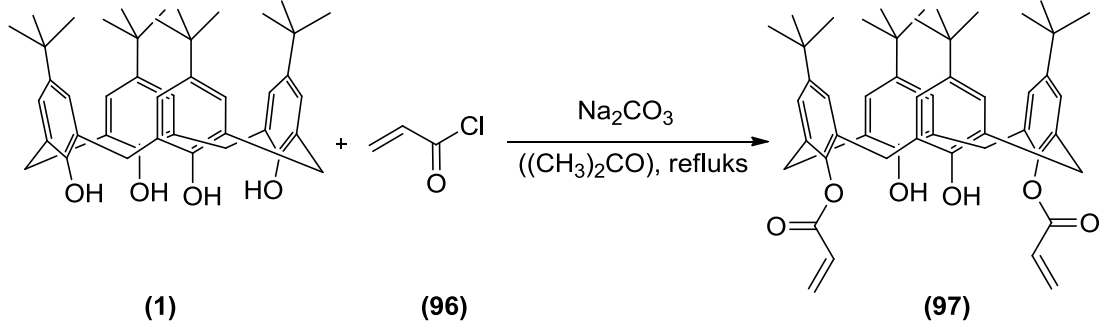


Şekil 4.3. p-ter-bütikaliks[4]aren (1) bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.4. p-ter-bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin DEPT spektrumu

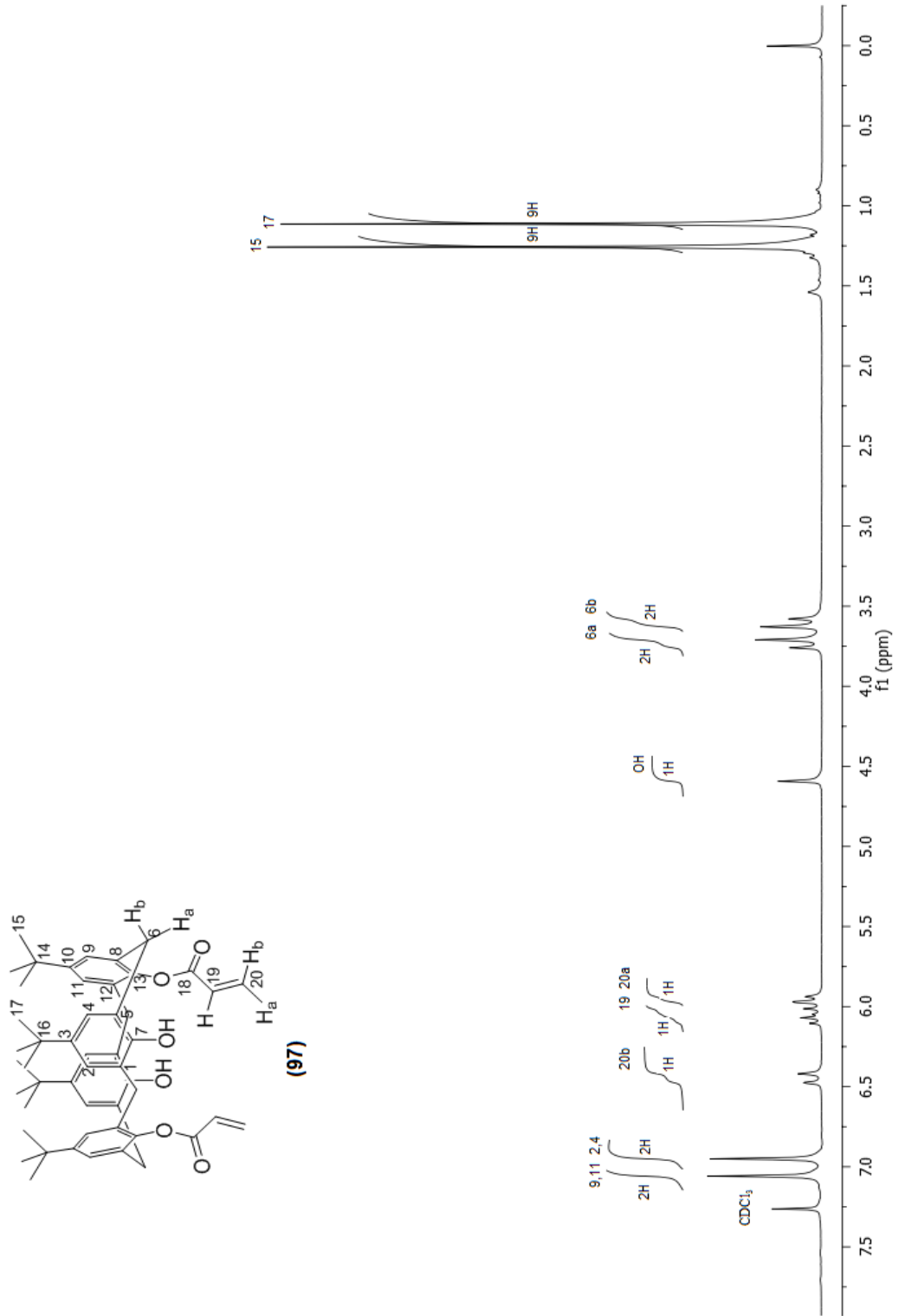
4.2. p-ter-bütikaliks[4]arenin akriloil klorür ile esterleşme reaksiyonu



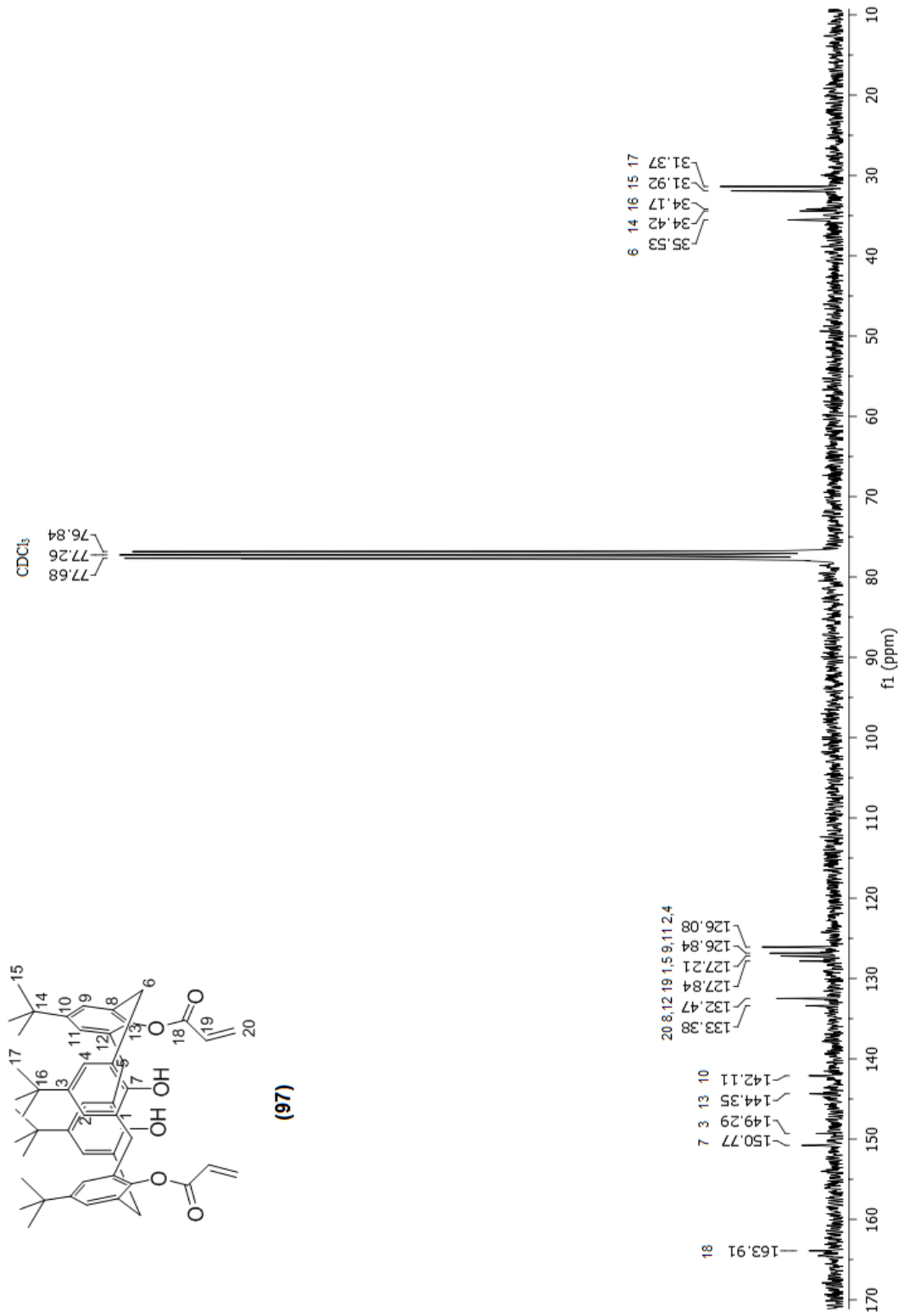
Şekil 4.5. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil ester bileşiğinin eldesi

Azot gazı altında 0,65 gr (1 mmol) p-ter-bütikaliks[4]aren (1) 20 ml kuru aseton ile karıştırılarak beyaz süspansiyon haline geldikten sonra üzerine 1,3 gr (12 mmol) Na₂CO₃ ilave edildi ve reflüks yapıldı. 30 dakika sonra reaksiyon ortamına 1 ml (12 mmol, d=1,114 gr/ml) akriloil klorür (2-propenoil klorür) (96) damla damla eklenerek reflüksa devam edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 3 gün sonra sonlandırıldı. Sistem oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon ortamındaki çözücü vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilip organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Alınan TLC sonucunda görülen 3 spot, hekzan:etilasetat (3:1) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %70 verim ile 0,53 gr beyaz renkli 5,11,17,23-tetra-ter-bütül-25,27-diakriloiloksi-26,28-dihidroksikaliks[4]-aren (97) bileşiği elde edildi.

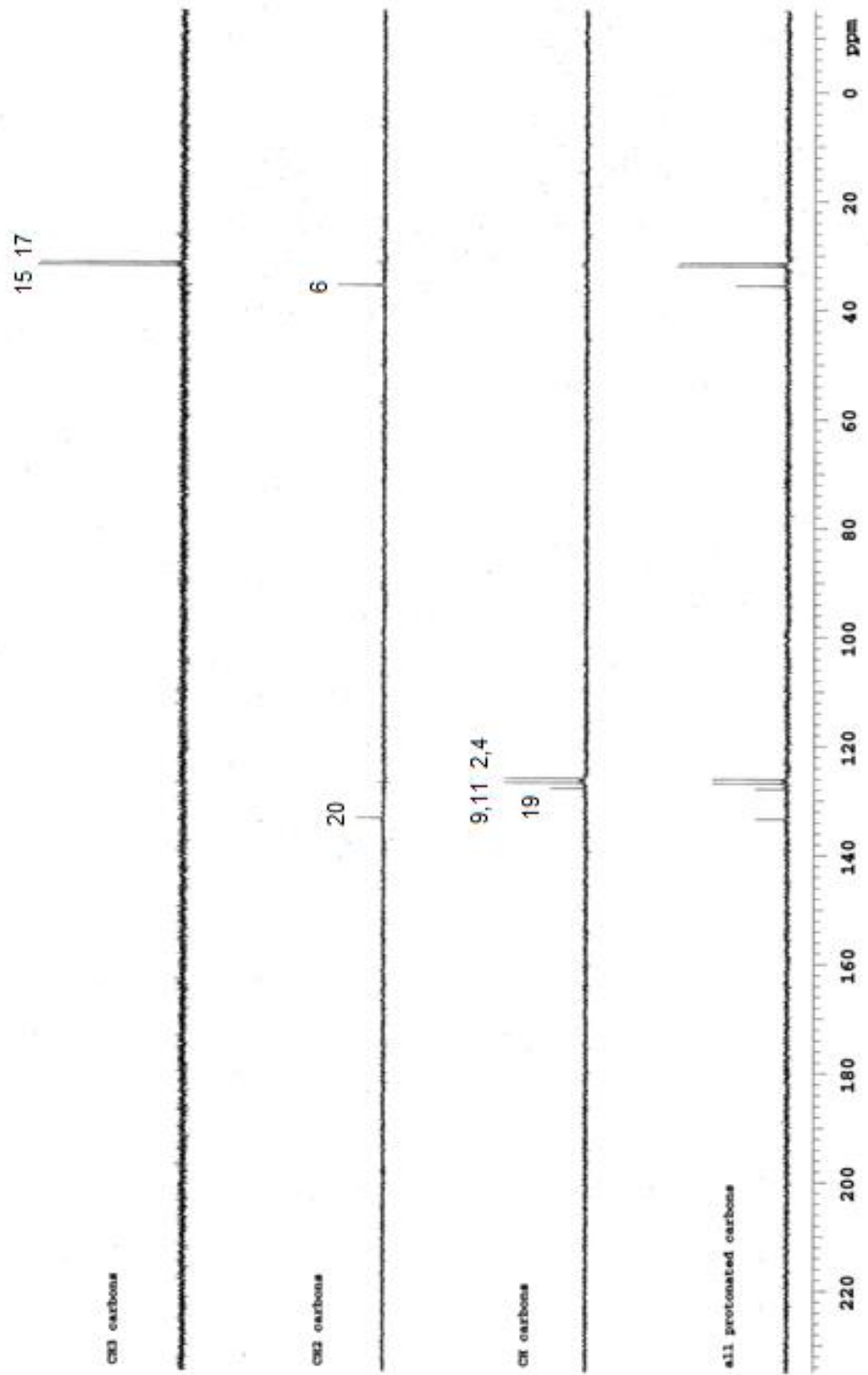
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 1.11 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.60 (d, ²J=14.4 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.73 (d, ²J=14.7 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.59 (s, 1H ArOH), 5.95 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.06 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.45 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.95 (s, 2H, ArH), 7.06 (s, 2H, ArH). ¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 31.37 (CH₃), 31.92 (CH₃), 34.17 (C), 34.42 (C), 35.53 (CH₂), 126.08 (CH), 126.84 (CH), 127.21 (C), 127.84 (CH), 132.47 (C), 133.38 (CH₂), 142.11 (C), 144.35 (C), 149.29 (C), 150.77 (C), 163.91 (C=O). MALDI-TOFF MS: m/z 757.20 [M + H]⁺, (hesaplanan: C₅₀H₆₀O₆H, 757.45). E.N.: 293 °C



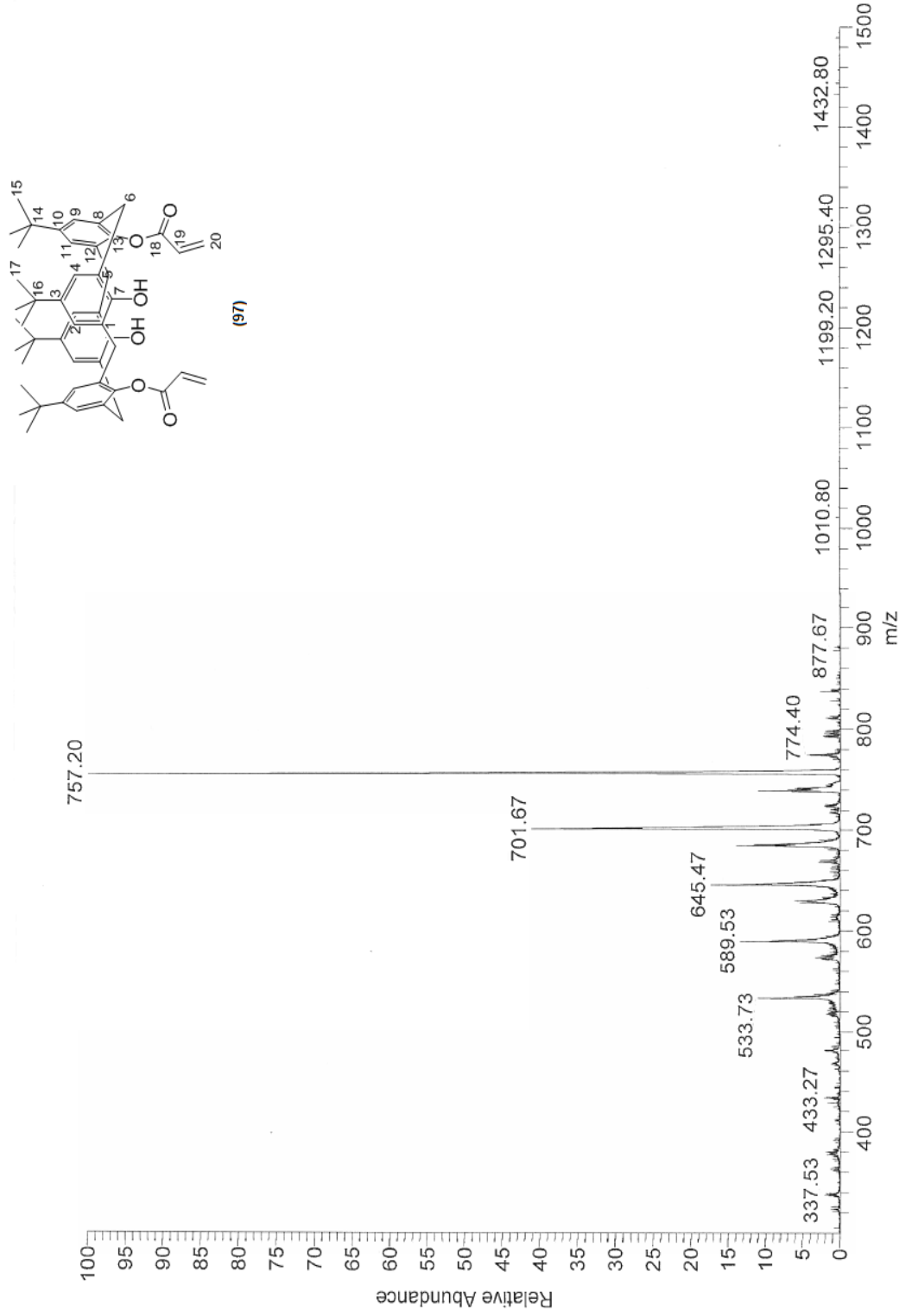
Şekil 4.6. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil ester (**97**) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.7. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil ester (97) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

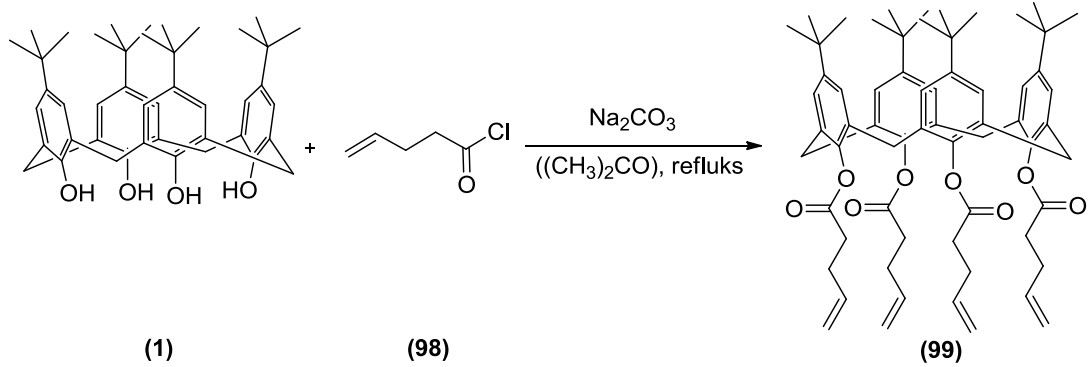


Şekil 4.8. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akrioloil ester (97) bileşğinin DEPT spektrumu



Şekil 4.9. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil ester (97) bileşğinin kütle spektrumu

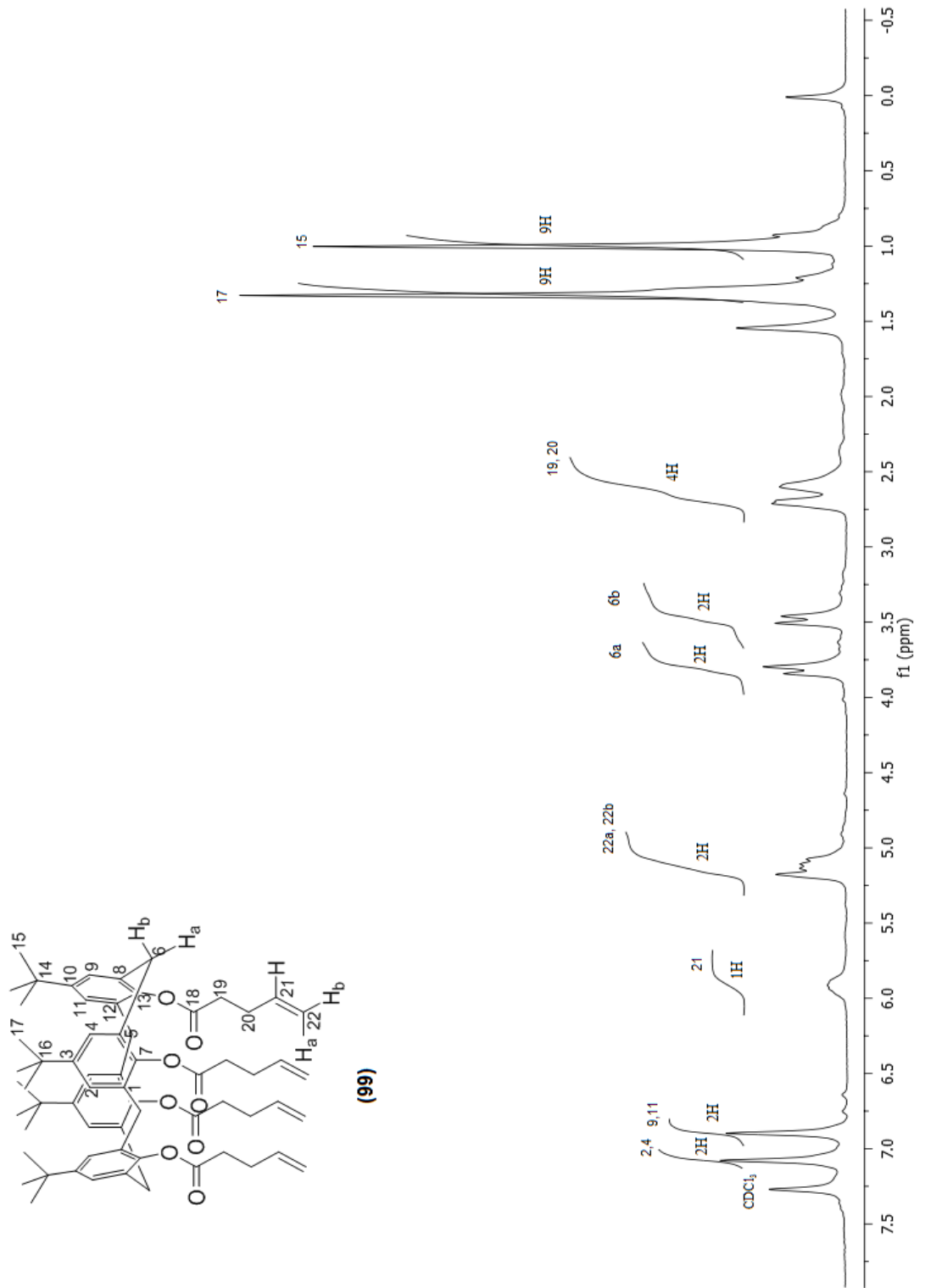
4.3. p-ter-bütikaliks[4]arenin 4-pentenoil klorür ile esterleşme reaksiyonu



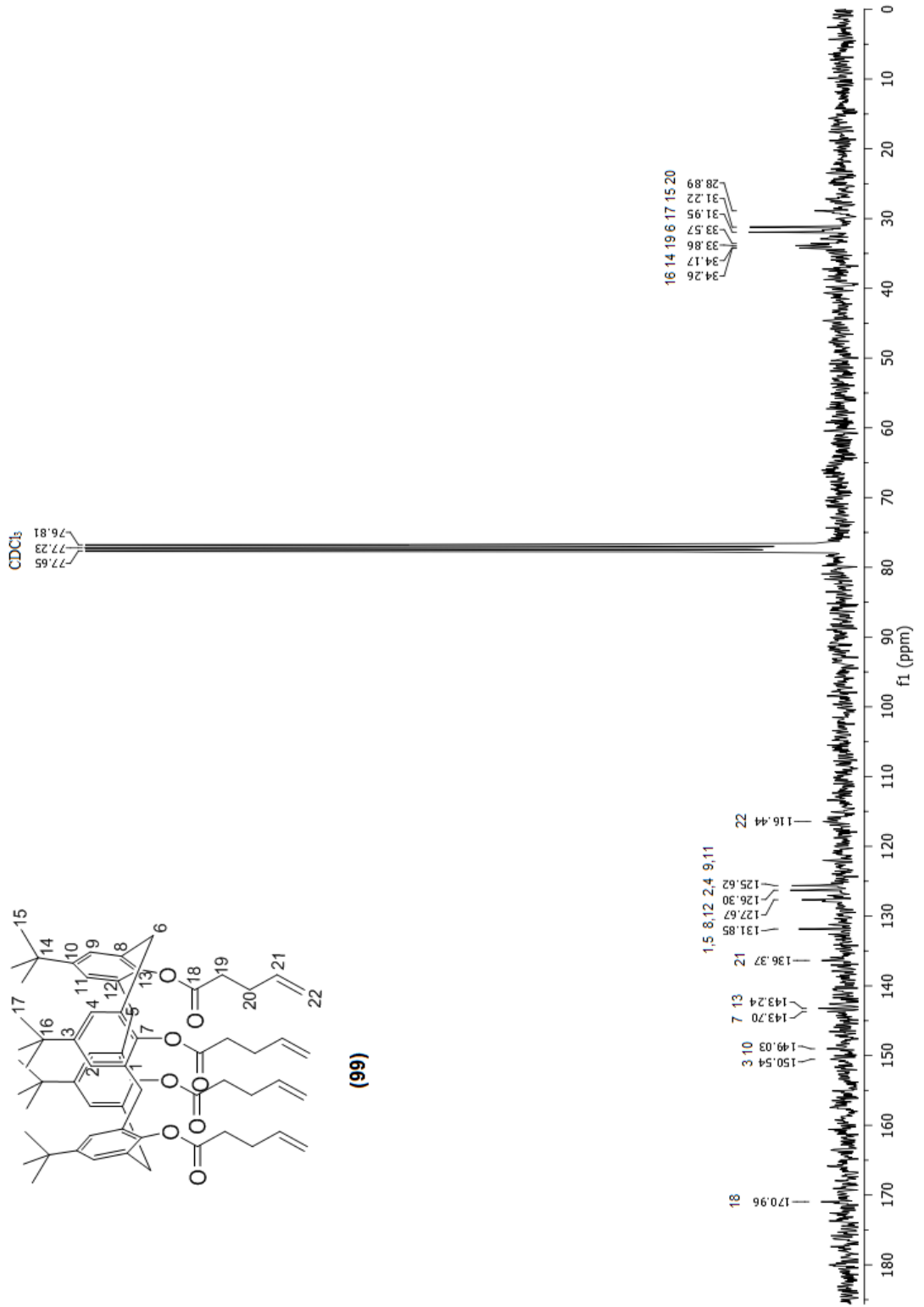
Şekil 4.10. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester bileşiğinin eldesi

Azot gazı altında 0,65 gr (1 mmol) p-ter-bütikaliks[4]aren (1) 20 ml kuru aseton ile karıştırılarak beyaz süspansiyon haline geldikten sonra üzerine 1,3 gr (12 mmol) Na₂CO₃ ilave edildi ve reflüks yapıldı. 30 dakika sonra reaksiyon ortamına 1,3 ml (12 mmol, d=1,074g/cm³) 4-pentenoil klorür (98) damla damla eklenerek reflüksa devam edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 3 gün sonra sonlandırıldı. Sistem oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon ortamındaki çözücü vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilip organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Alınan TLC sonucunda görülen 2 spot, hekzan:etilasetat (3:1) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %44 verim ile 0,42 gr beyaz renkli 5,11,17,23-tetra-ter-bütül-25,26,27,28-tetra-4-pentenoiloksikaliks[4]aren (99) bileşiği elde edildi.

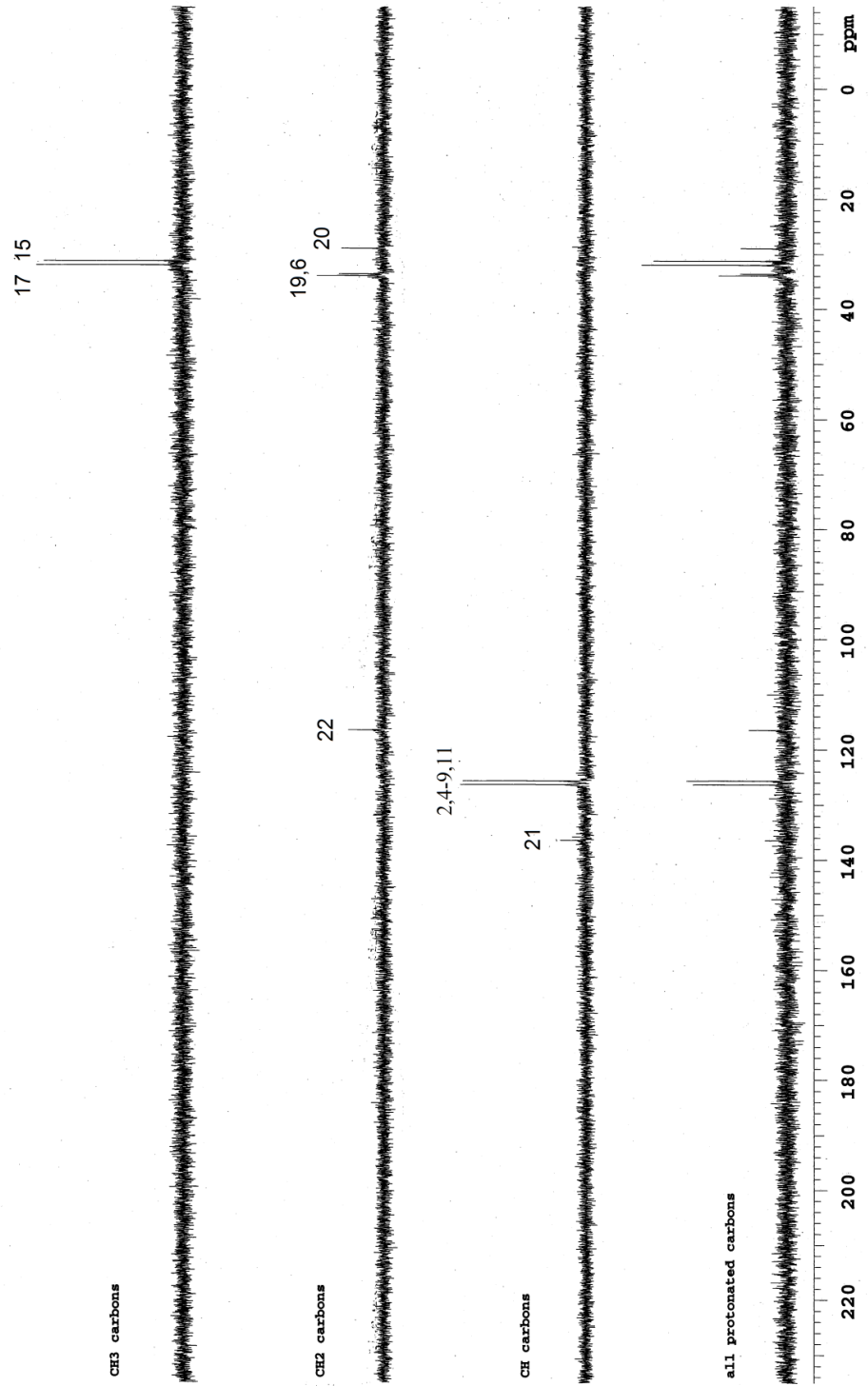
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 1.00 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2,60 (t, 2H, O=CCH₂), 2.68 (m, 2H, CH₂), 3.48 (d, ²J=14.1 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.82 (d, ²J=13.5 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 5.12 (dd, 2H, -CH=CH₂), 5.93 (m, 1H, -CH=CH₂), 6.90 (s, 2H, ArH), 7.08 (s, 2H, ArH). ¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 28.89 (CH₂), 31.22 (CH₃), 31.95 (CH₃), 33.57 (CH₂), 33.86 (CH₂), 34.17 (C), 34.26 (C), 116.44 (CH₂), 125.62 (CH), 126.30 (CH), 127.67 (C), 131.85 (C), 136.37 (CH), 143.24 (C), 143.70 (C), 149.03 (C), 150.54 (C), 170.96 (C=O). MALDI-TOFF MS: m/z 975.33 [M - H]⁺, (hesaplanan: C₆₄H₇₉O₈, 975.58). E.N.: 201.6 °C



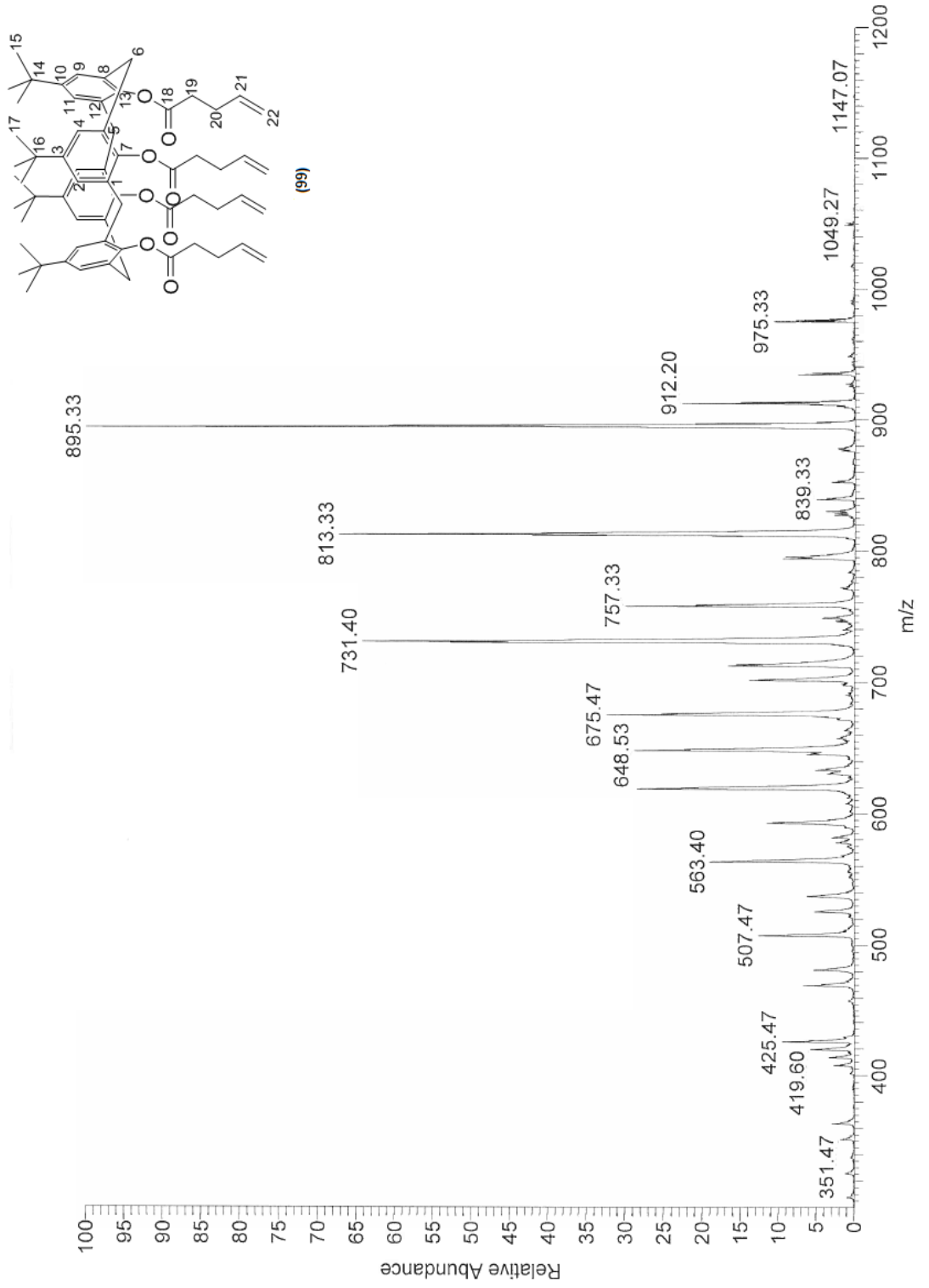
Şekil 4.11. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (**99**) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.12. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (**99**) bileşğinin ^{13}C spektrumu

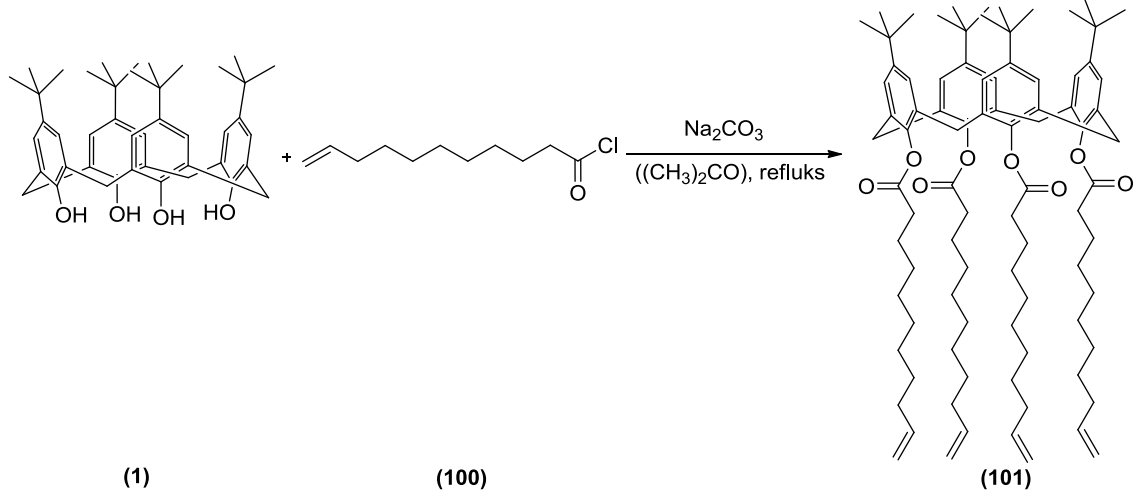


Şekil 4.13. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (**99**) bileşğinin DEPT spektrumu



Şekil 4.14. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (**99**) bileşiğinin kütle spektrumu

4.4. p-ter-bütikaliks[4]arenin 10-undekenoil klorür ile esterleşme reaksiyonu

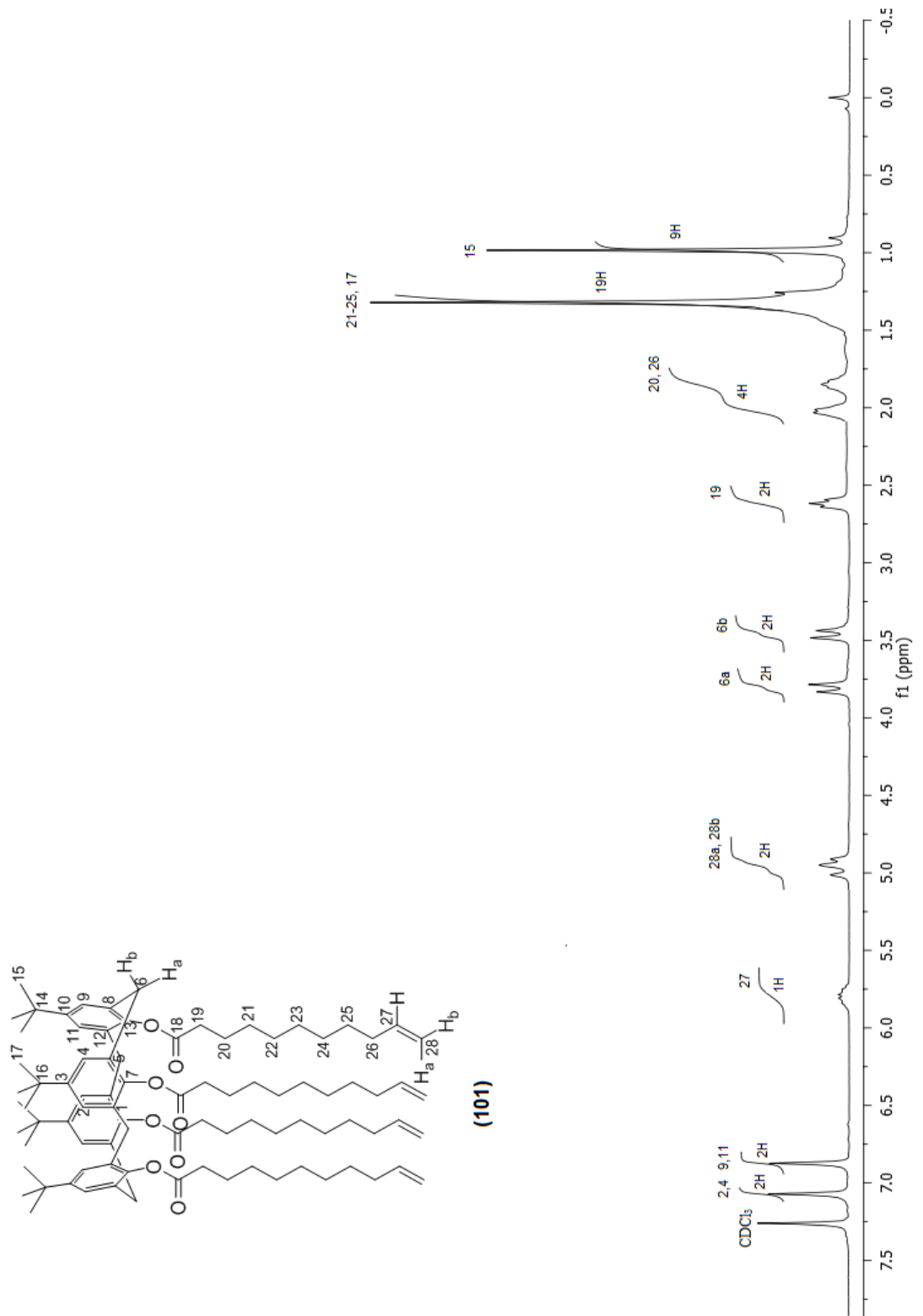


Şekil 4.15. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester bileşiğinin eldesi

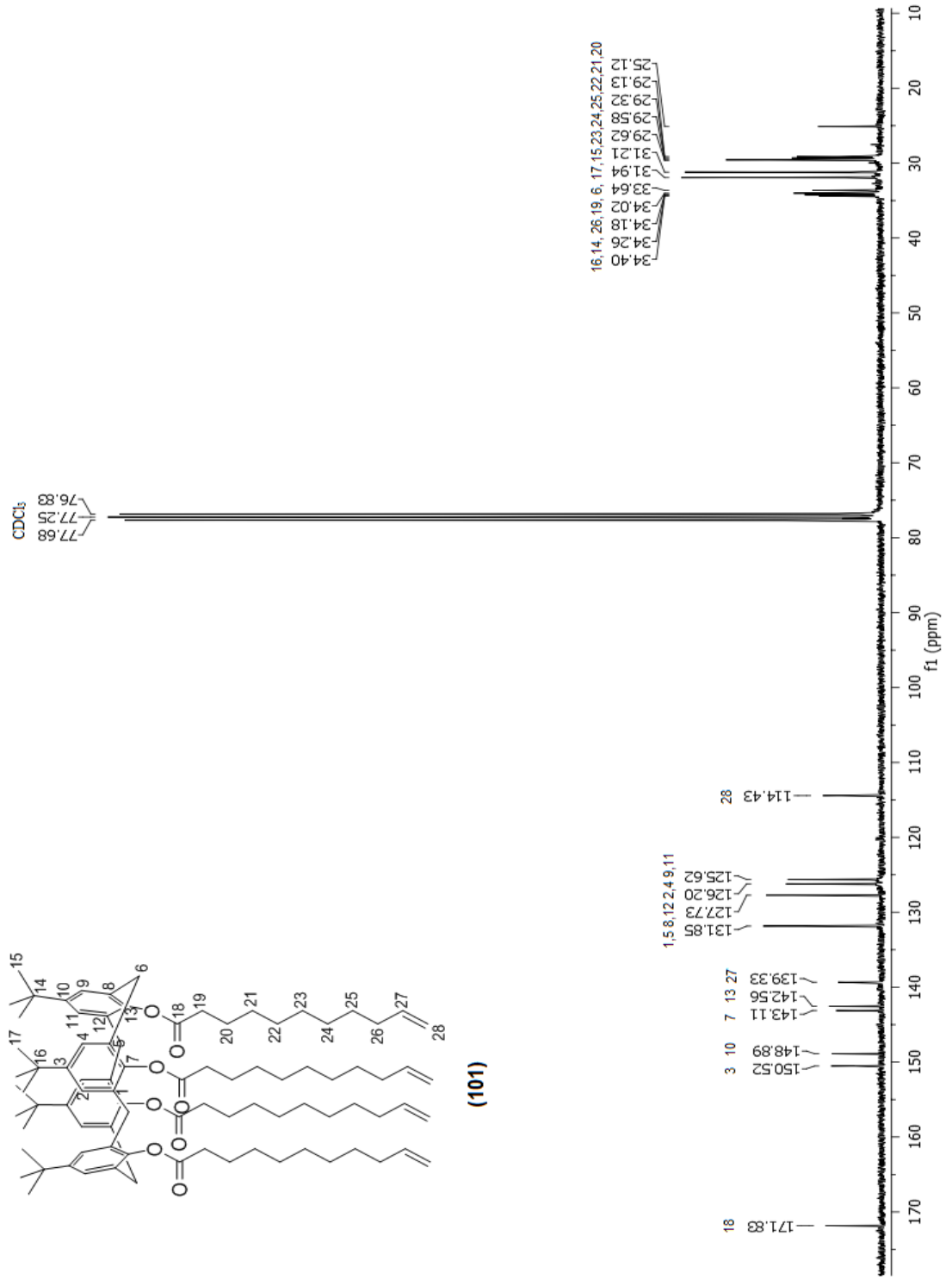
Azot gazı altında 0,65 gr (1 mmol) p-ter-bütikaliks[4]aren (1) 20 ml kuru aseton ile karıştırılarak beyaz süspansiyon haline geldikten sonra üzerine 1,3 gr (12 mmol) Na₂CO₃ ilave edildi ve reflüks yapıldı. 30 dakika sonra reaksiyon ortamına 1 ml (12 mmol, d=0,944 g/cm³) 10-undekenoil klorür (100) damla damla eklenerek reflüksa devam edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 3 gün sonra sonlandırıldı. Sistem oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon ortamındaki çözücü vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı H₂O:CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilip organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Elde edilen katı sıcak metanolden kristallendirilerek %31 verim ile 0,4 gr beyaz renkli kristal halinde 5,11,17,23-tetra-ter-bütil-25,26,27,28-tetra-10-undekenoiloksikaliks[4]aren (101) bileşiği elde edildi.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 0.98 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.10-1.51 (m, 10H, 5CH₂), 1.75-2.13 (m, 4H, 2CH₂), 2.62 (t, 2H, CH₂C=O), 3.46 (d, ²J=14.4 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.81 (d, ²J=13.8 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.96 (dd, 2H, -CH=CH₂), 5.80 (m, 1H, -CH=CH₂), 6.87 (s, 2H, ArH), 7.07 (s, 2H, ArH). ¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 25.12 (CH₂), 29.13 (CH₂), 29.32 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.62 (2CH₂), 31.21 (CH₃), 31.94 (CH₃), 33.64 (CH₂), 34.02 (CH₂), 34.18 (CH₂), 34.26 (C),

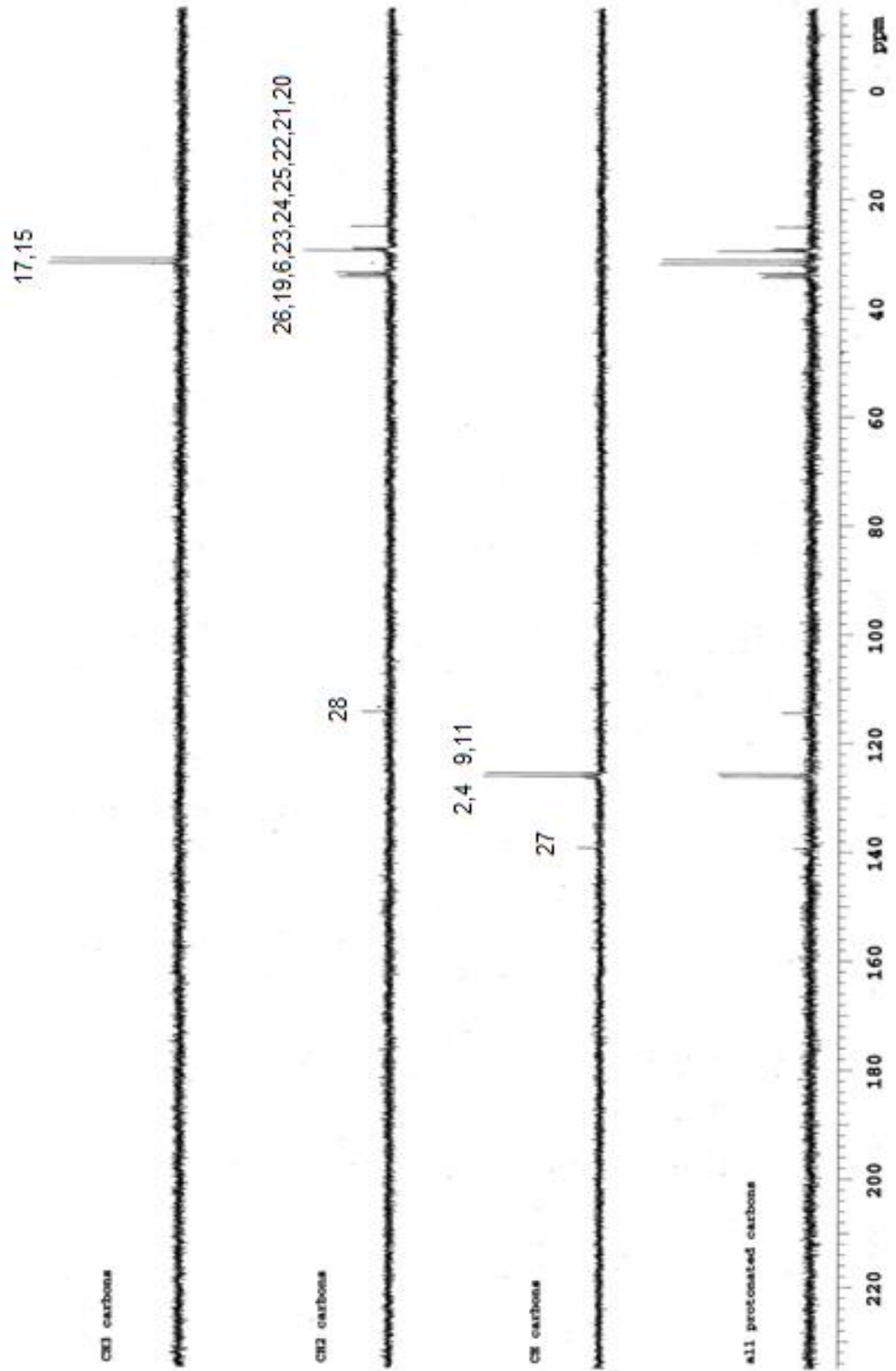
34.40 (C), 114.43 (CH₂), 125.62 (CH), 126.20 (CH), 127.73 (C), 131.85 (C), 139.33 (CH), 142.56 (C), 143.11 (C), 148.89 (C), 150.52 (C), 171.83 (C=O). MALDI-TOFF MS: m/z 1314.53 [M + H]⁺, (hesaplanan: C₈₈H₁₂₈O₈H, 1313.97). E.N.:211 °C



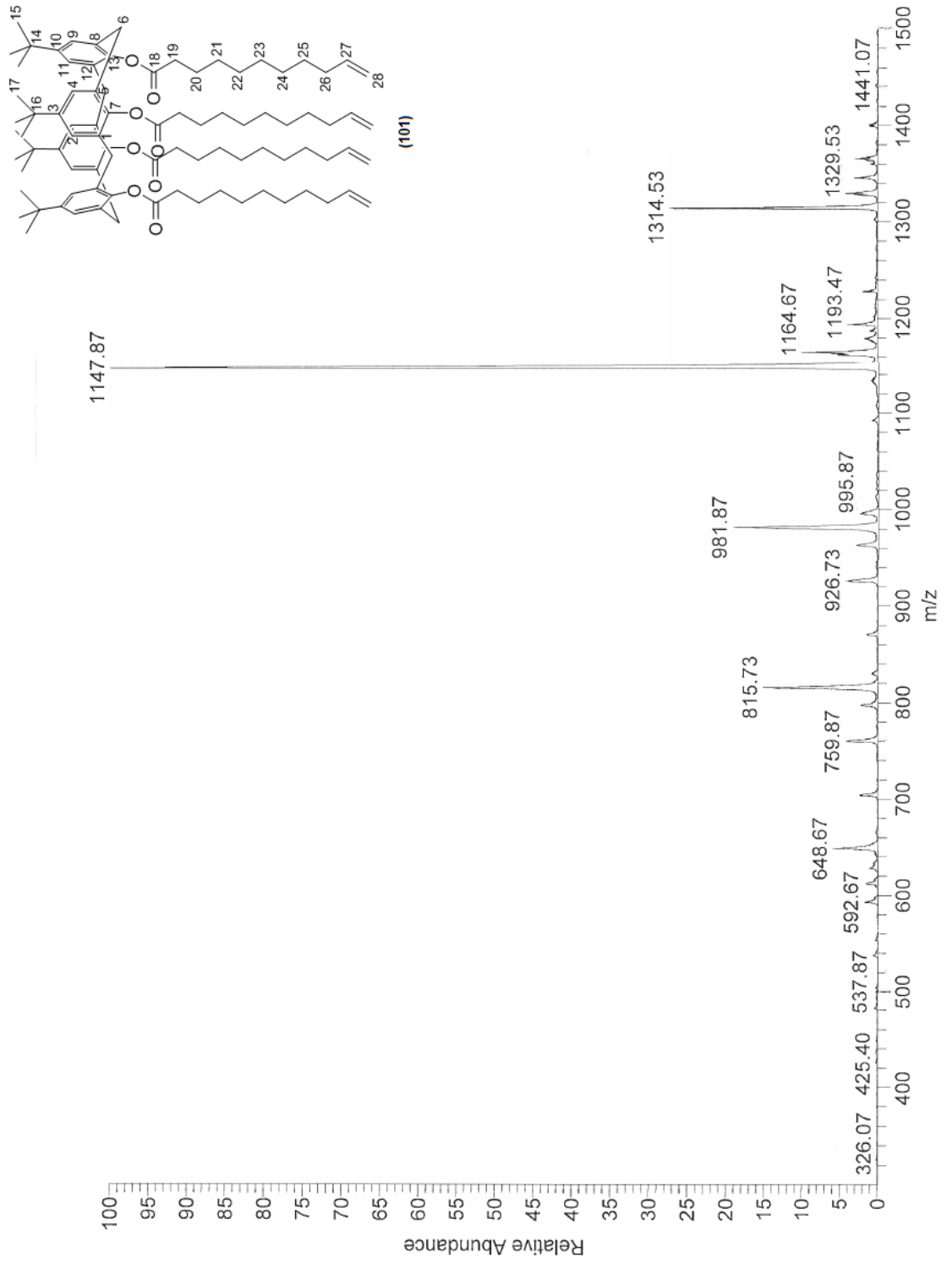
Şekil 4.16. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (**101**) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.17. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (101) bileşğinin ^{13}C spektrumu

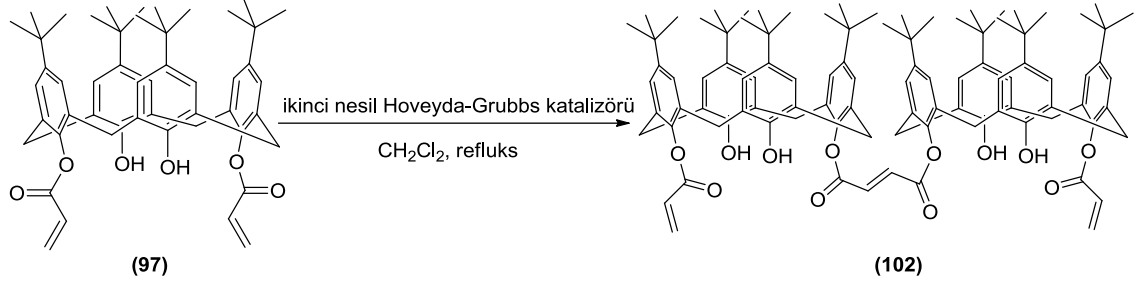


Şekil 4.18. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (**101**) bileşğinin DEPT spektrumu



Şekil 4.19. p-ter-bütilkaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (**101**) bileşiğinin kütle spektrumu

4.5. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil esterinin dimerleşme reaksiyonu



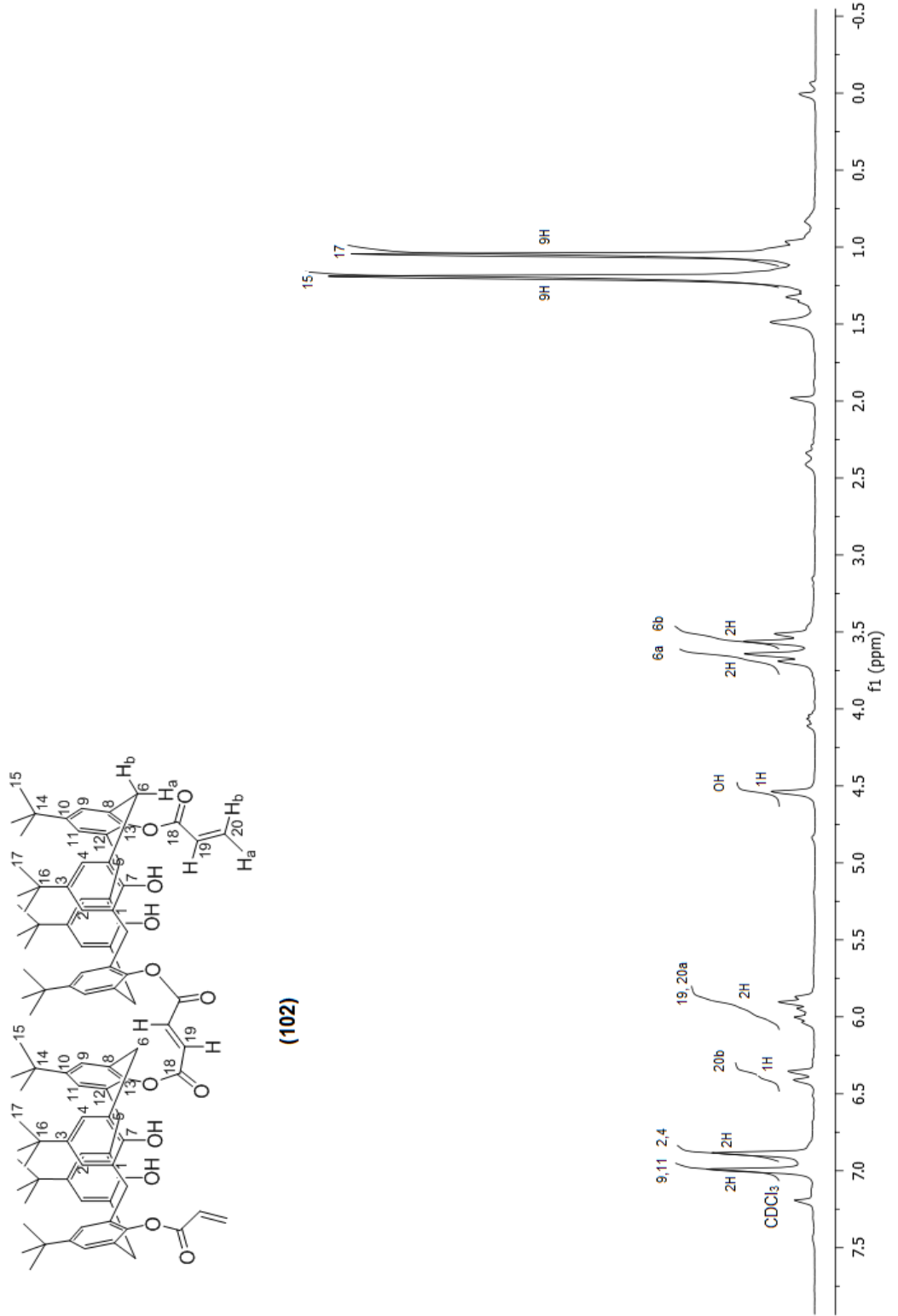
Şekil 4.20. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil esterinden dimer eldesi

0,2 gr (0,2642 mmol) p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloil esterini (97) ve 33,1 mg (0.05284 mmol) ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörünü 10 ml kuru CH₂Cl₂ de çözdü. Karışım geri yıkama sıcaklığında azot altında 1 hafta süreyle karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra CH₂Cl₂ ortamdaki uzaklaştırıldı. Alınan TLC sonucunda görülen 4 spot, heksan:etilasetat (3:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. % 26 verim ile 0,05 gr beyaz renkli katı (102) elde edildi.

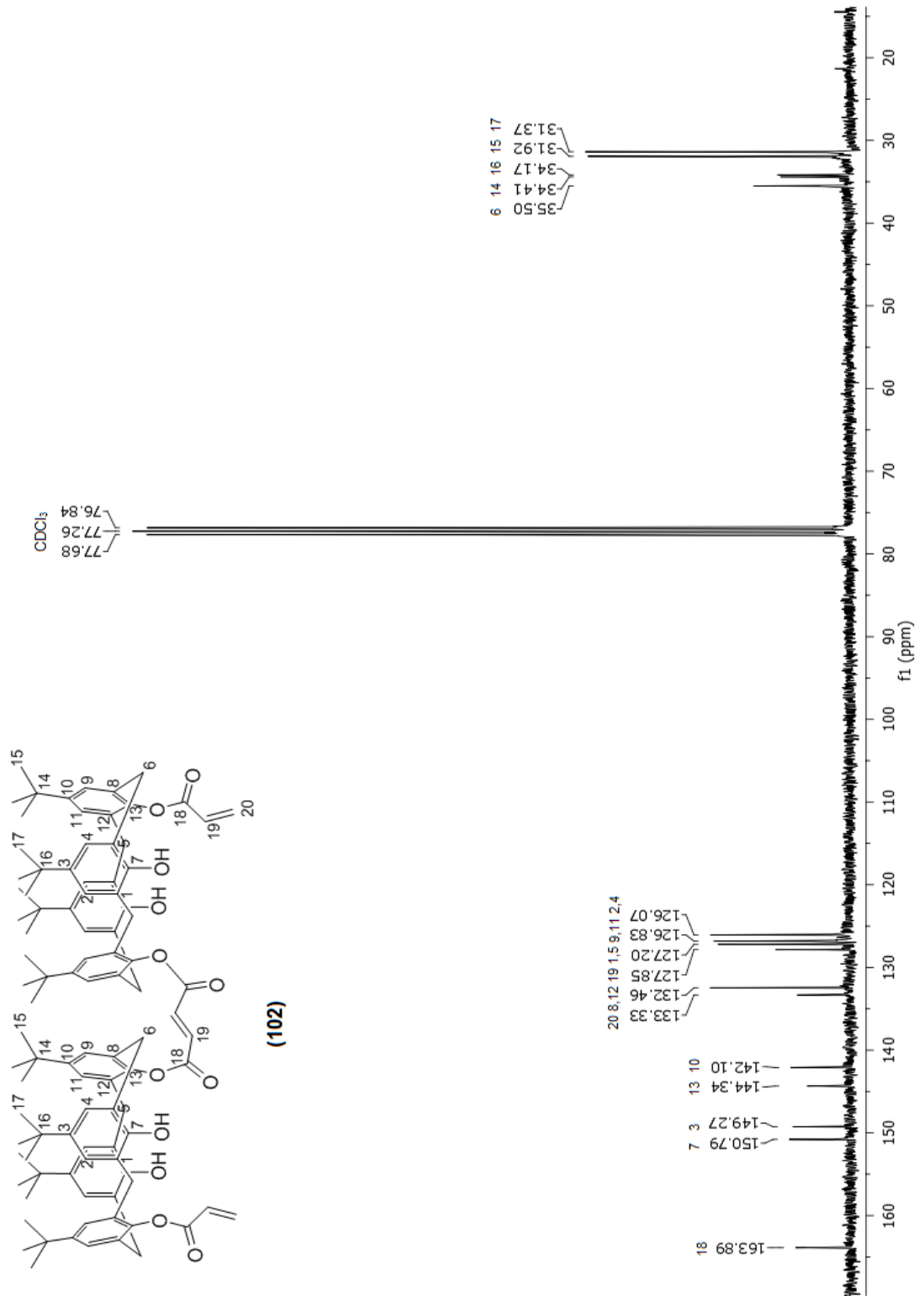
FT-IR cm⁻¹; 3525.55 (-OH), 1731.86 (C=O), 1638.53 (=CH), 1626.30 (=CH).
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 1.04 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.54 (d, ²J=14.6 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.64 (d, ²J=14.3 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 4.54 (s, 1H ArOH), 5.91 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.00 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.38 (dd, 1H, -CH=CH₂), 6.88 (s, 2H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH). ¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 31.37 (CH₃), 31.92 (CH₃), 34.17 (C), 34.41 (C), 35.50 (CH₂), 126.07 (CH), 126.83 (CH), 127.20 (C), 127.85 (CH), 132.46 (C), 133.3 (CH₂), 142.10 (C), 144.34 (C), 149.27 (C), 150.79 (C), 163.89 (C=O).
MALDI-TOFF MS: m/z 1486.13 [M + H]⁺, (hesaplanan: C₉₈H₁₁₆O₁₂H, 1485.85).
E.N.: 288 °C



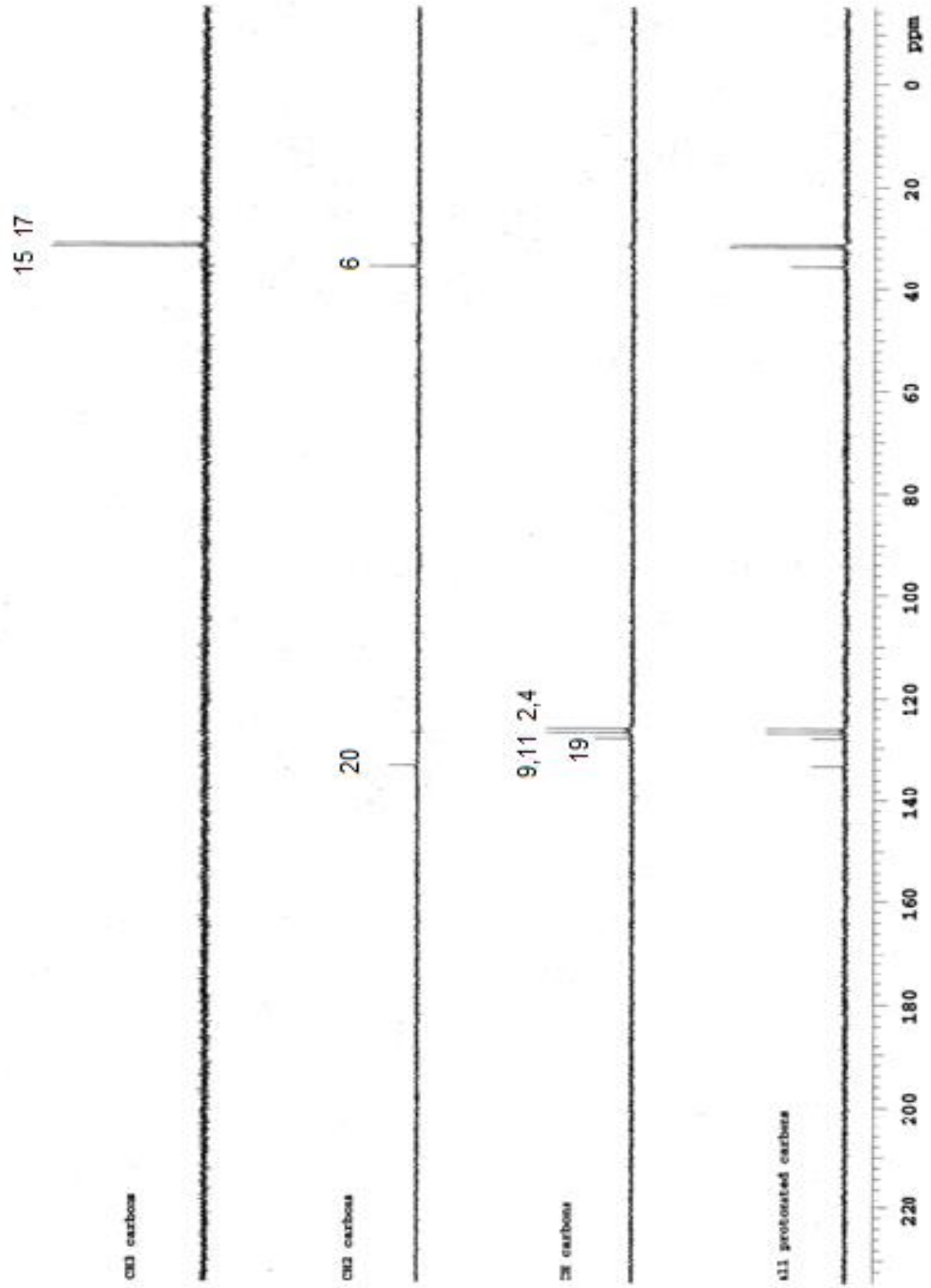
Şekil 4.21. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil homodimer (**102**) bileşğinin IR spektrumu



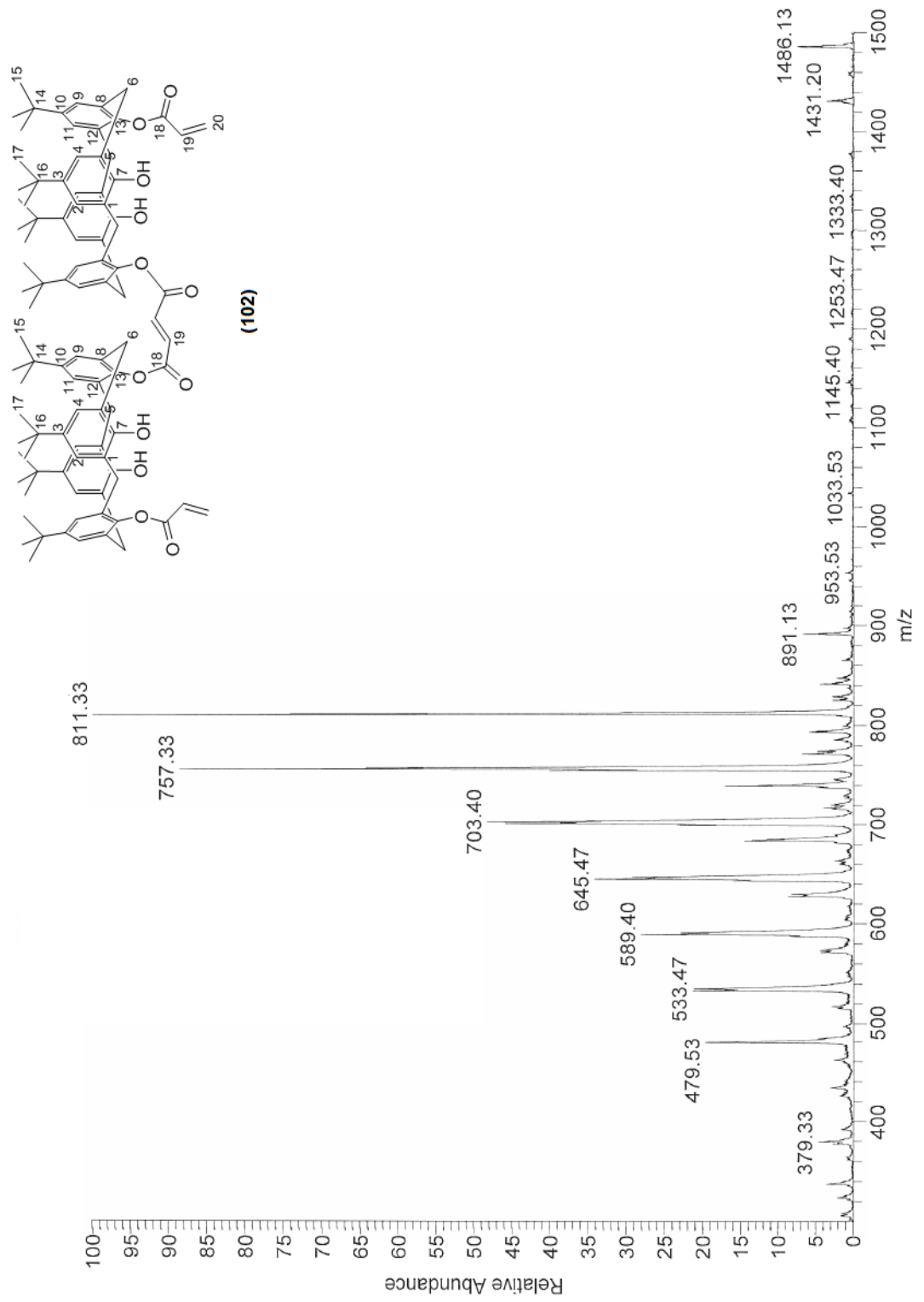
Şekil 4.22. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.23. p-ter-bütilkaliks[4]aren di-akriloyl homodimer (102) bileşiğinin ¹³C spektrumu

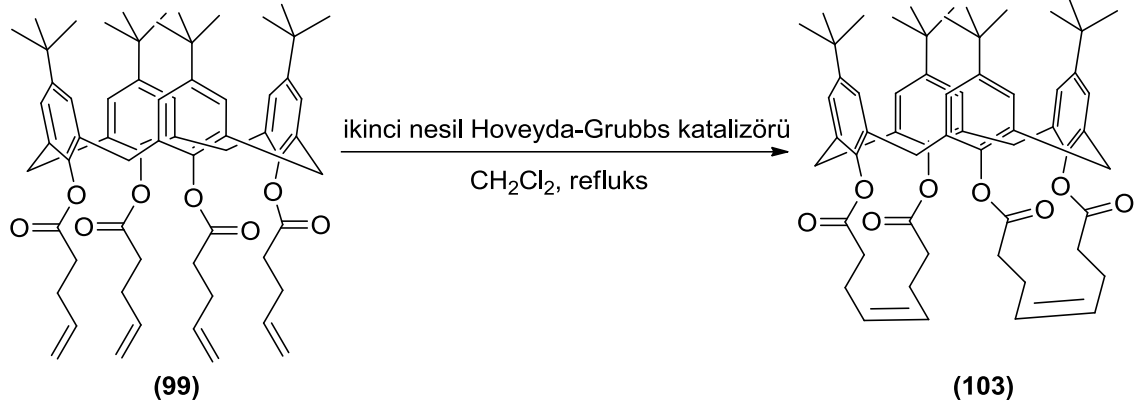


Şekil 4.24. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akrilolil homodimer (102) bileşğinin DEPT spektrumu



Şekil 4.25. p-ter-bütikaliks[4]aren di-akriloil homodimer (102) bileşiminin kütle spektrumu

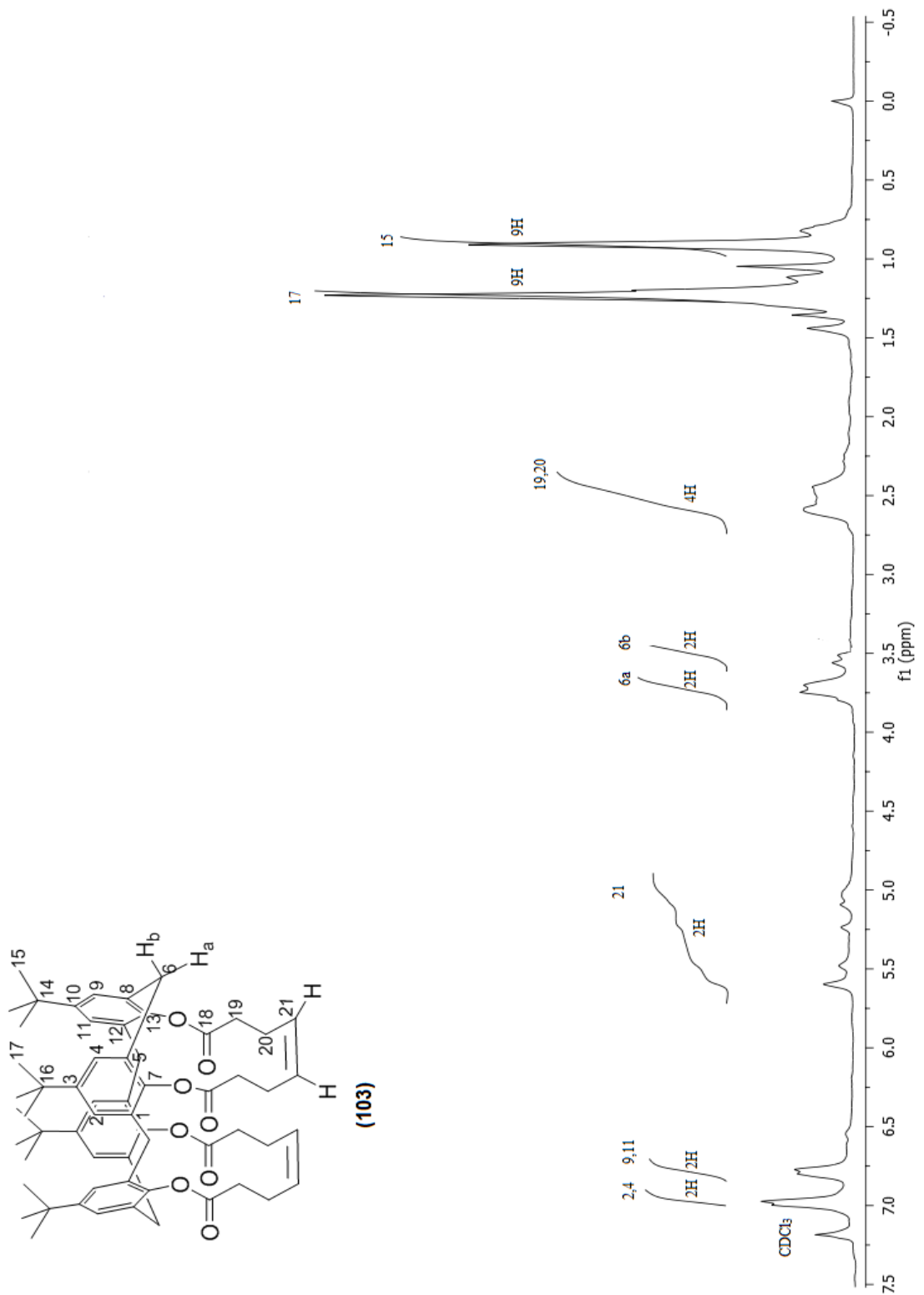
4.6. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez reaksiyonu



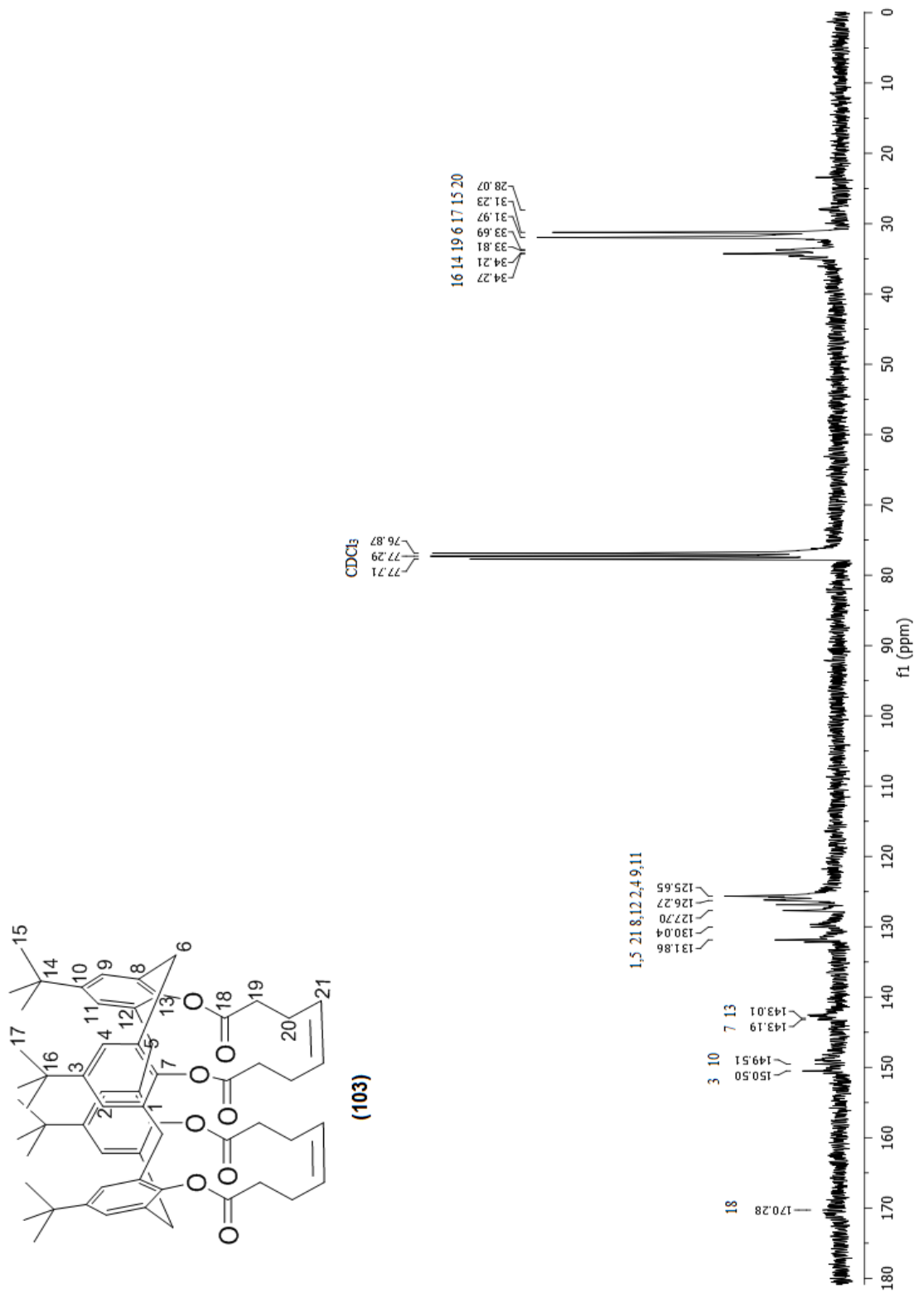
Şekil 4.26. p-ter-bütıl kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez reaksiyonu

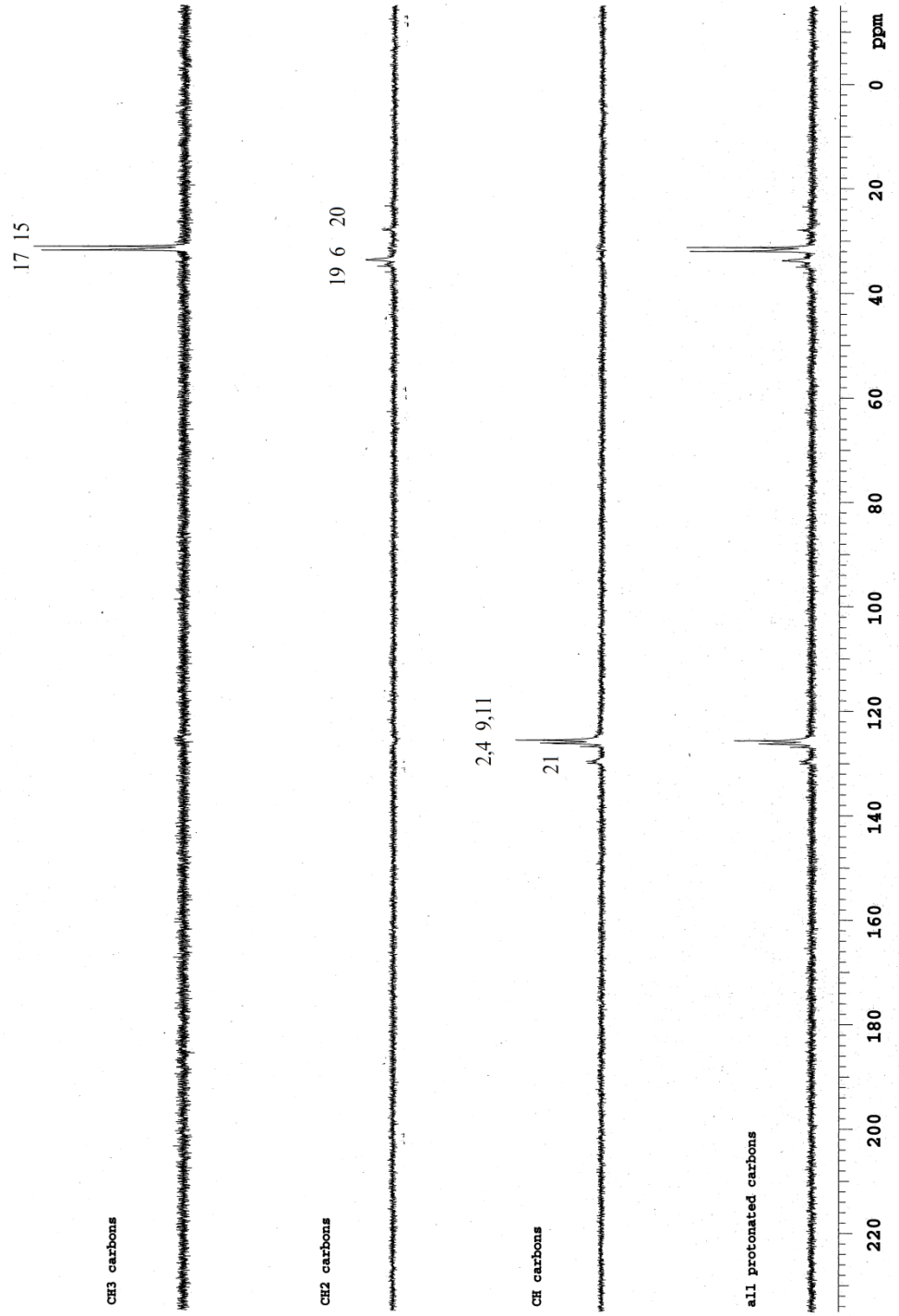
0,158 gr (0,1617 mmol) p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterini (**99**) ve 20,26 mg (0.03233 mmol) ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü 10 ml kuru CH₂Cl₂ de çözüldü. Karışım geri yıkama sıcaklığında ve azot altında 1 hafta süreyle karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra CH₂Cl₂ ortamdan uzaklaştırıldı. Alınan TLC sonucunda görülen 3 spot, heksan:etilasetat (3:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %20 verim ile 0,03 gr beyaz renkli bileşik (**103**) elde edildi.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 0.91 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.53 (m, 4H, 2CH₂), 3.54 (d, ²J=14.4 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.72 (d, ²J=13.3 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 5.35 (dd, J=15.9, 2H, -CH=CH-), 6.77 (s, 2H, ArH), 6.97 (s, 2H, ArH). ¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 28.07 (CH₂), 31.23 (CH₃), 31.97 (CH₃), 33.69 (CH₂), 33.81 (CH₂), 34.21 (C), 34.27 (C), 125.65 (CH), 126.27 (CH), 127.70 (C), 130.04 (CH), 131.86 (C), 143.01 (C), 143.19 (C), 149.51 (C), 150.50 (C), 170.28 (C=O). MALDI-TOFF MS: m/z 921.73 [M + H]⁺, (hesaplanan: C₆₀H₇₂O₈H, 921.53). E.N.: 130 °C

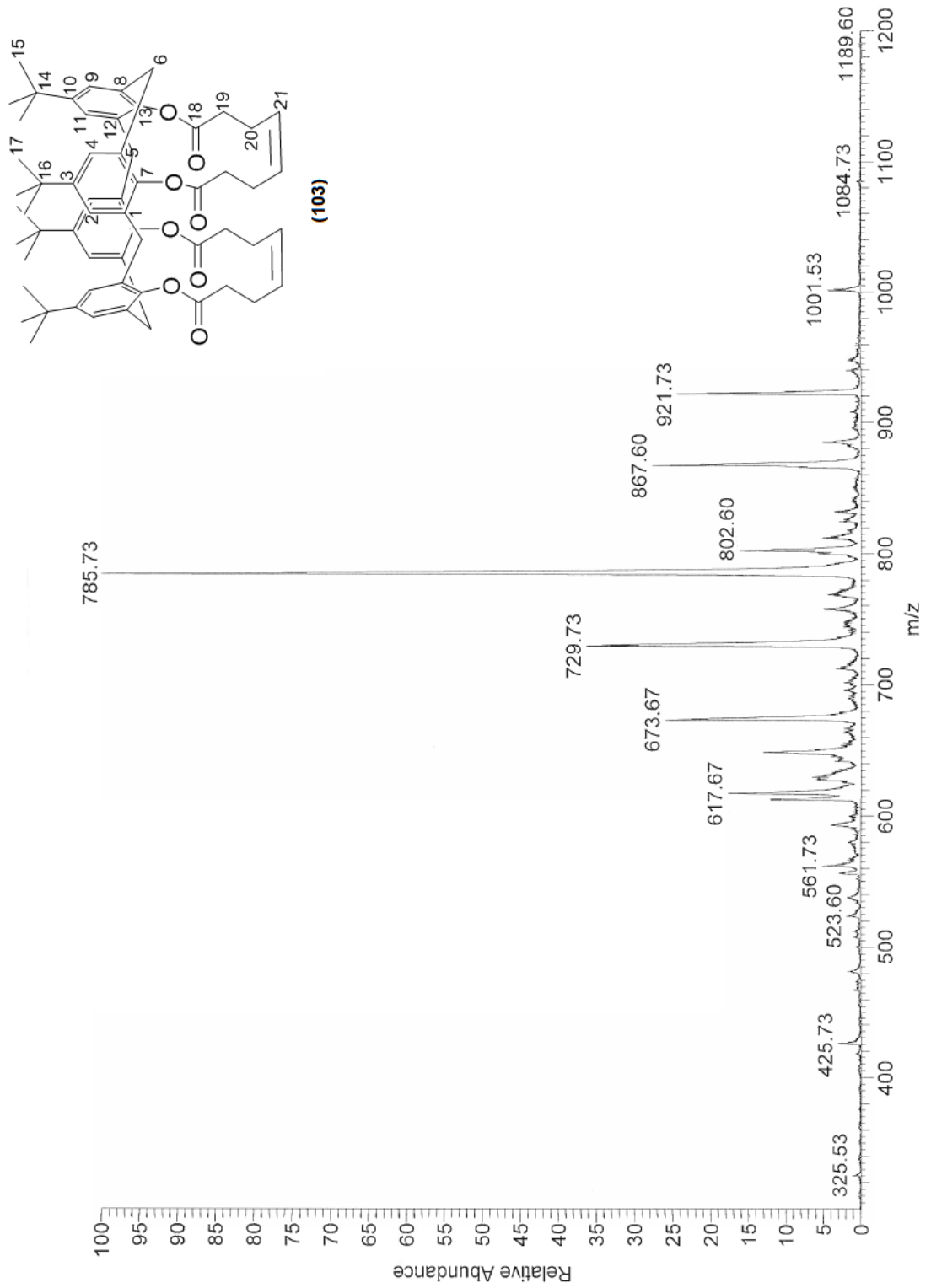


Şekil 4.27. p-ter-bütül kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün **(103)** 1H NMR spektrumu



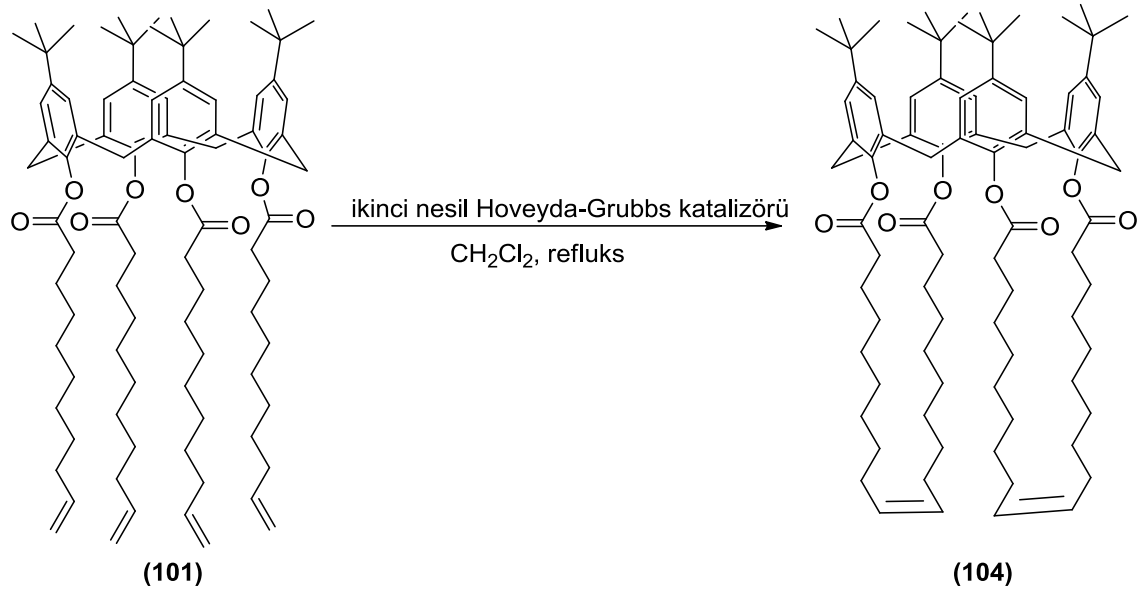


Şekil 4.29. p-ter-bütil kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün (103) DEPT spektrumu



Şekil 4.30. p-ter-bütill kaliks[4]aren tetra-4-pentenoil esterinin metatez ürününün (103) kütle spektrumu

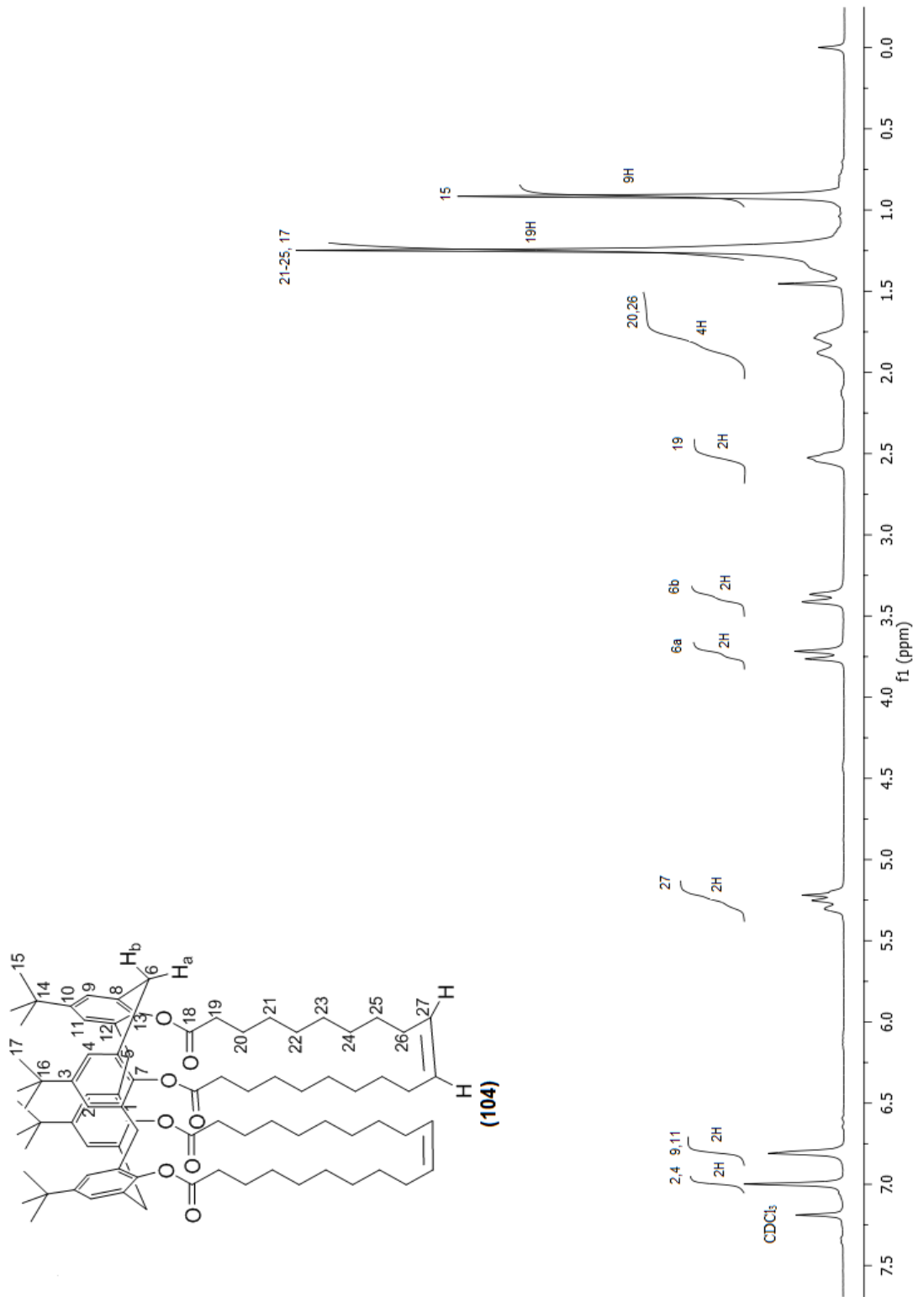
4.7. p-ter-bütikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez reaksiyonu



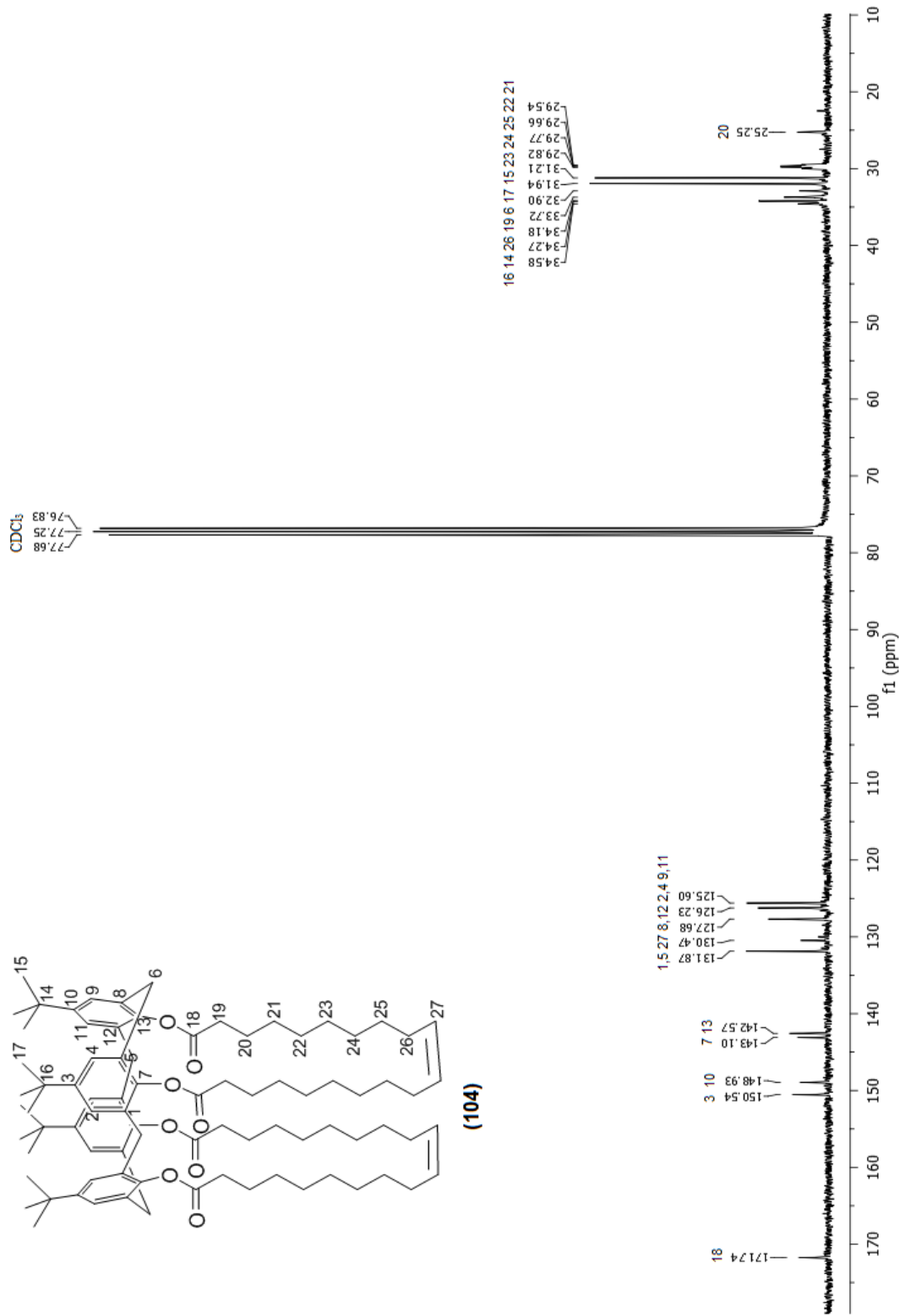
Şekil 4.31. p-ter-bütıl kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez reaksiyonu

0,4 gr (0,3044 mmol) p-ter-bütikalikas[4]aren tetra-10-undekenoil ester (**101**) ve 38,15 mg (0.06088 mmol) ikinci nesil Hoveyda- Grubbs katalizörü 10 ml kuru CH₂Cl₂ de çözüldü. Karışım geri yıkama sıcaklığında ve azot altında 1 hafta süreyle karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra CH₂Cl₂ ortamdan uzaklaştırıldı. Alınan TLC sonucunda görülen 2 spot, heksan:etilasetat (10:1) çözücü karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. % 77 verim ile 0,29 gr beyaz renkli (**104**) elde edildi.

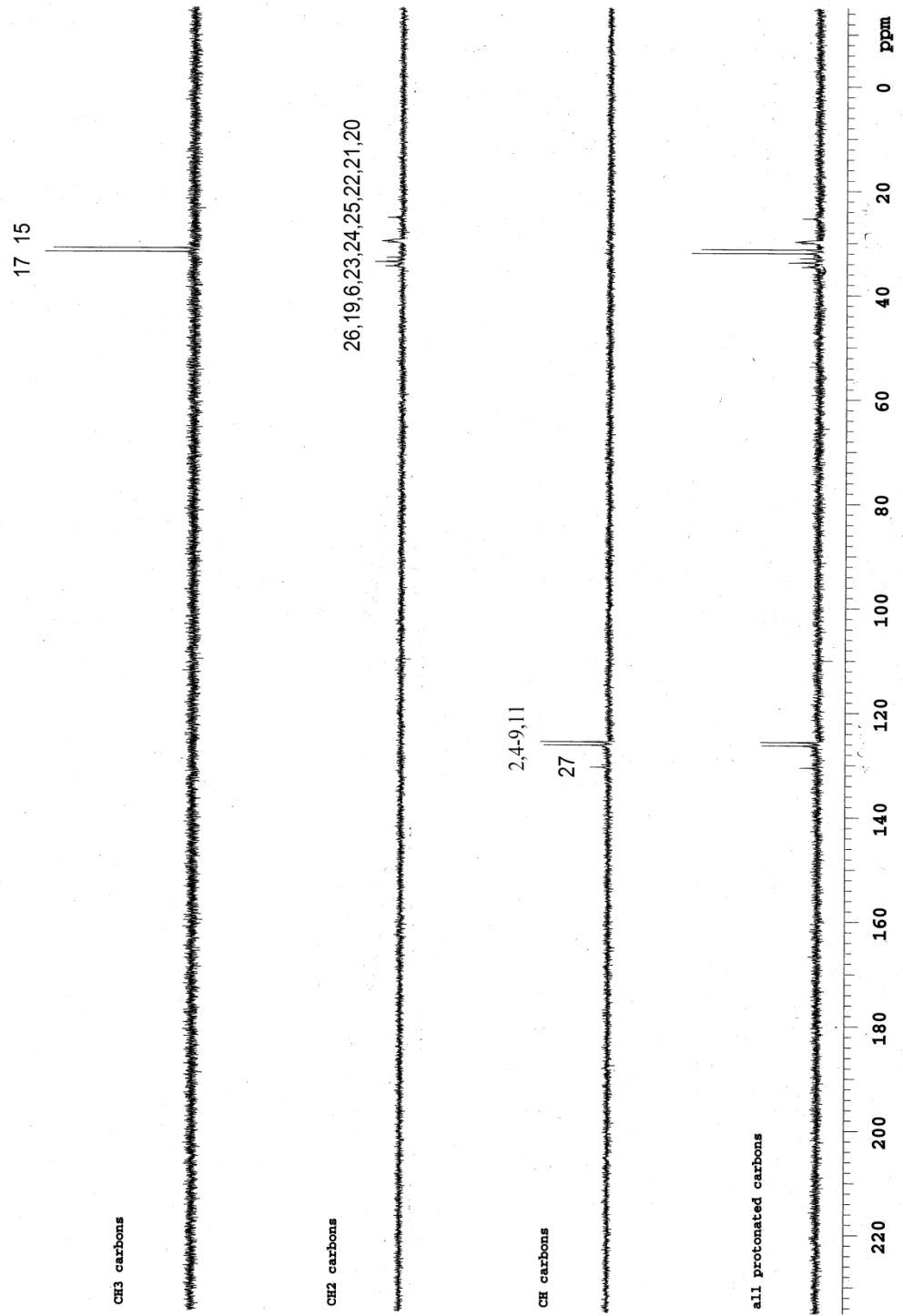
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃); δ 0.92 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.20-1.30 (m, 10H, 5CH₂), 1.64-2.08 (m, 4H 2CH₂), 2.54 (t, 2H, O=CCH₂), 3.39 (d, ²J=13.8 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 3.74 (d, ²J=14.4 Hz, 2H, ArCH₂Ar), 5.22 (t, J=8.3 Hz, 2H, -CH=CH-), 6.81 (s, 2H, ArH), 7.00 (s, 2H, ArH). ¹³C NMR, (75 MHz, CDCl₃); δ 25.25 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.66 (CH₂), 29.77 (CH₂), 29.82 (2CH₂), 31.21 (CH₃), 31.94 (CH₃), 32.90 (CH₂), 33.72 (CH₂), 34.18 (CH₂), 34.27 (C), 34.58 (C), 125.60 (CH), 126.23 (CH), 127.68 (C), 130.47 (CH), 131.87 (C), 142.57 (C), 143.10 (C), 148.93 (C), 150.54 (C), 171.74 (C=O). MALDI-TOFF MS: m/z 1257.67 [M + H]⁺, (hesaplanan: C₈₄H₁₂₀O₈H, 1257.91). E.N.: 129.6 °C



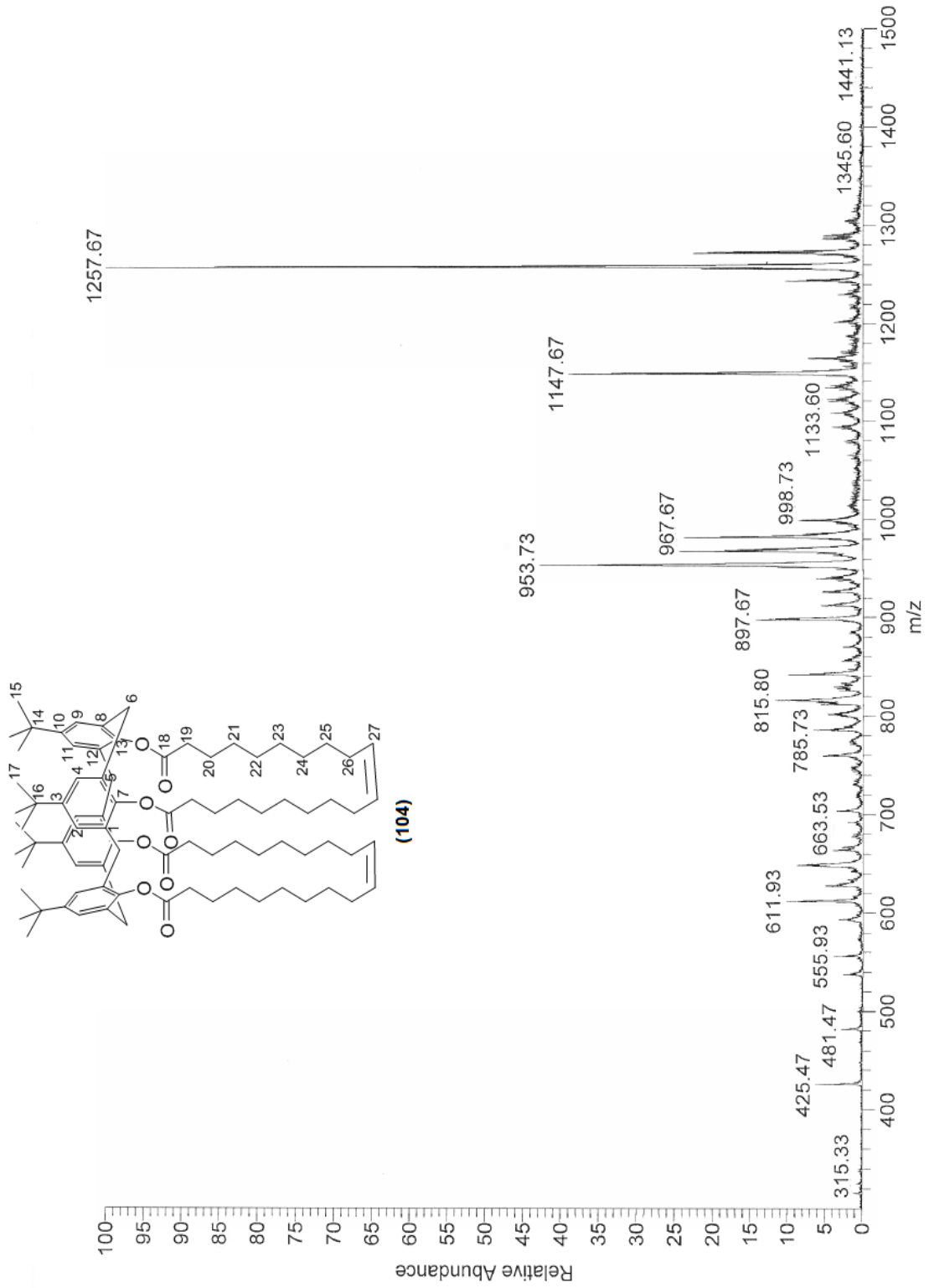
Şekil 4.32. p-ter-bütül kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.33. p-ter-bütül kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) ^{13}C NMR spektrumu



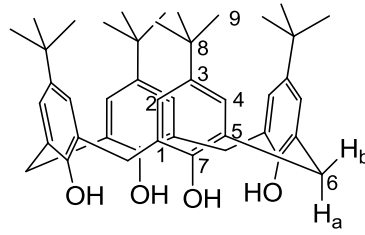
Şekil 4.34. p-ter-bütül kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) DEPT spektrumu



Şekil 4.35. p-ter-bütül kaliks[4]aren tetra-10-undekenoil esterinin metatez ürününün (104) kütle spektrumu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR



(1)

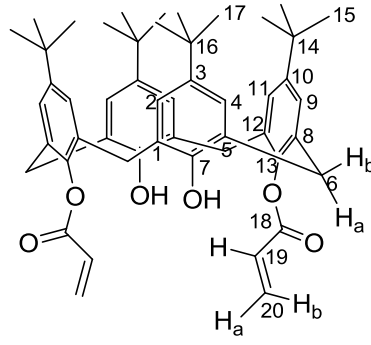
Reaksiyonlarda başlangıç maddesi olarak kullanılan p-ter-bütilkaliks[4]aren (1), NaOH bazı varlığında p-ter-bütilfenolün (94) ve %37 lik formaldehitin (95) reaksiyonundan %59 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.2) incelendiğinde 1.26 ppm de tersiyer bütil grubuna ait metil hidrojenleri görülmektedir. 3.50 ve 4.37 ppm deki dublet pikler metilen köprüsü protonlarına aittir. Ayrıca aromatik halka hidrojenleri 7.19 ppm de görülür iken aromatik halkaya bağlı hidroksil grubunun protonu 9.64 ppm de görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.3) 31.62 ppm de tersiyer bütil grubunun metil karbonu, 32.81 ppm de görülen pik metilen köprüsü karbonunu gösterir. DEPT spektrumunda (Şekil 4.4) bir tane CH_3 , bir tane CH_2 , bir tane CH pikinin varlığı da yapıyı doğrulamaktadır. ^1H , ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları (Şekil 4.2, 4.3, 4.4) incelendiğinde metilen köprüsünün varlığı siklik bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ışığında elde edilen p-ter-bütilkaliks[4]aren (1) bileşiğinin yapısı doğrulanmıştır.

Literatür araştırması yapılmış ve p-ter-bütikaliks[4]areni esterleştirmek için çok fazla çalışmanın olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda değişik baz ve çözücülerin farklı oranlarda kullanıldığı belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalardan bazıları kendi deneylerimize yol göstermesi açısından denenmiştir ve en iyi sonuç alınan yöntem belirlenmiştir. Aşağıda tabloda kullanılan farklı baz ve çözücüler verilmiştir.

Tablo 5.1. p-ter-bütikaliks[4]arenin akriloil klorür esterinin sentezi için yapılan çalışmalar

p-ter-bütikaliks[4]aren + Akriloil klorür	Çözücü	Baz
	CH ₃ CN	K ₂ CO ₃
	C ₆ H ₅ CH ₃	Et ₃ N
	THF	NaH
	CH ₂ Cl ₂	C ₅ H ₅ N
	CH ₂ Cl ₂	DMAP
	DMF	% 60 NaH
	CH ₃ CN	(CH) ₂ N(NH)CH

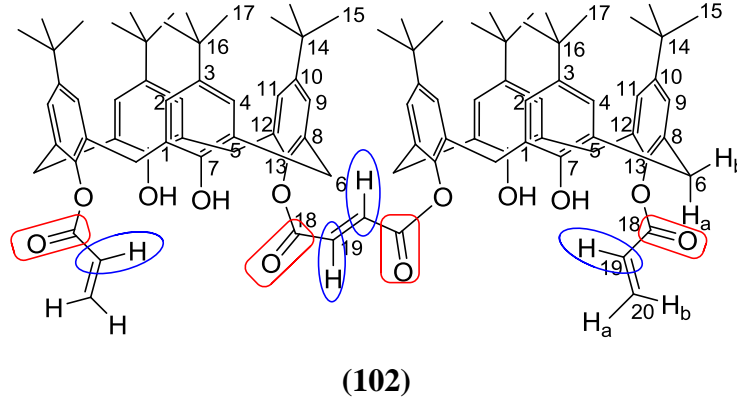
p-ter-bütikaliks[4]aren ve akriloil klorür farklı baz ve çözücü kullanılarak esterleşme reaksiyonu yapılmıştır. Ancak bu deneyler sonucunda elde edilen ürünler saflaştırılamamıştır ve dolayısıyla yapıları aydınlatılamamıştır. Ancak Na₂CO₃ bazı ve çözücü olarak kuru aseton kullanımı sonucunda saf ürünlerin elde edildiği görülmüş ve kullandığımız reaktiflere göre uyarlanmıştır.



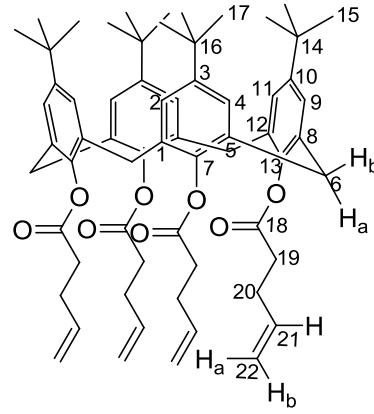
(97)

p-ter-bütikaliks[4]aren (**1**), sodyum karbonat varlığında kuru aseton içerisinde akriloil klorür (**96**) ile reaksiyona sokulup p-ter-bütikaliks[4]arenin di-akriloil esteri (**97**) elde edildi. ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.6) incelendiğinde, 1.11 ppm deki pik akriloil grubu içermeyen halkadaki tersiyer bütül grubunun hidrojenlerine ait iken, 1.26 ppm deki pik akriloil grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki tersiyer bütül metil hidrojenlerine aittir. 3.60 ve 3.73 ppm deki dublet pikler metilen köprüsündeki hidrojenleri göstermektedir. Bileşiğimizin ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.6) incelendiğinde başlangıç maddesinde 9.64 ppm de fenolik $-\text{OH}$ ' a ait pikin molekül içi hidrojen bağı yapmamasından dolayı 4.59 ppm e kaydığını dolayısı ile 1,3-disüstitüe koni konformasyonda olduğunu göstermektedir [75]. D_2O ile alınan NMR sonucunda 4.59 ppm deki pikin ortadan kalkması bu pikin fenolik hidrojene ait olduğunu ispatlamaktadır. Bununla birlikte 5.95 ppm de çıkan pik terminal alkene (H_{20a}) ait protonlardan birinin karbonil grubuna göre E (trans) konumda bulunduğunu, 6.45 ppm deki pik ise terminal alkendeki (H_{20b}) diğer protonun karbonil grubuna göre Z (cis) konumda olduğunu göstermektedir. Ayrıca 6.06 ppm de görülen pik karbonil grubunun alfa pozisyonunda bulunan hidrojeni göstermektedir. Akriloil grubu bağlı olmayan aromatik halkaya ait hidrojenler 6.95 ppm de görülür iken, akriloil kökünde bulunan karbonil grubunun elektronları çekmesi sonucu perdeleme etkisi azaldığı için akriloil grubu bağlı olan aromatik halkanın hidrojenleri daha aşağı alan olan 7.06 ppm de gözlenmektedir. ^{13}C spektrumunda (Şekil 4.7) terminal alkenin $-\text{CH}=\text{C}$ piki 127.84, $=\text{CH}_2$ piki 133.38, $\text{C}=\text{O}$ piki 163.91 ppm de görülmektedir. DEPT spektrumunda (Şekil 4.8) iki tane CH_3 , iki tane CH_2 , üç tane CH pikinin varlığı ve MALDI-TOFF MS

spektroskopisinde (Şekil 4.9) molekülün kütesinin $[M + H]^+$ olarak 757.20 (hesaplanan: 757.45) görünmesi yapıyı doğrulamaktadır.

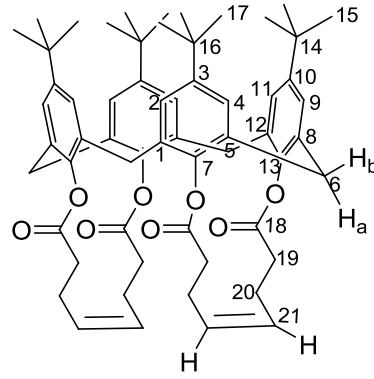


p-ter-bütikaliks[4]aren di-akrilol ester (**97**) ile %5 mol ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü kuru CH_2Cl_2 içerisinde reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucunda 97 numaralı bileşiğin dimeri (**102**) elde edilmiştir. Bu bileşiğin 1H , ^{13}C NMR ve DEPT spektrumu (Şekil 4.22, 4.23, 4.24) 97 numaralı bileşiğin spektrumları ile karşılaştırılmış, ayrıca kütle spektrumu alınmıştır. Kütle spektrumunda (Şekil 4.25), metatez reaksiyonu sonucunda elde edilen bileşiğin kütesinin 1486.13 $[M + H]^+$ (hesaplanan: 1485.85) olarak görülmesi ve terminal alkene ait $-CH_2$ pikinin varlığı molekül içi kapanmanın değil dimer şeklinde bir bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. Ancak metatez reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiğin 1H NMR' ında (Şekil 4.22) iki farklı vinilik $-CH=$ protonu görülmesi, ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.23) iki farklı karbonil karbonu ve vinilik $-CH=$ karbonu görülmesi beklenirken kimyasal kayma değerlerinde farklılığın çok az olmasından dolayı birer pik gözlenmektedir. Yapının IR spekturumu (Şekil 4.21) 1731 cm^{-1} de tek bir karbonil piki görülmektedir. Ayrıca IR deki 1638 cm^{-1} - 1626 cm^{-1} deki C-H gerilmesine ait iki pik bize yapının trans olduğunu göstermektedir. Metatez reaksiyonu sonucunda akrilol gruplarının halka içi kapanmaya yetecek bağ mesafesine sahip olmamasından dolayı dimerik formun oluştuğu düşünülmektedir. DEPT spektrumunda (Şekil 4.24) da 97 numaralı bileşikte olduğu gibi iki CH_3 , iki CH_2 ve üç tane CH piki görülmektedir.



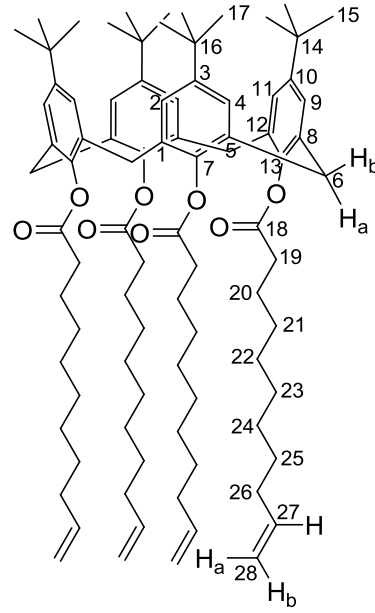
(99)

p-ter-bütüikaliks[4]aren (**1**), sodyum karbonat varlığında kuru aseton içerisinde 4-pentenoil klorür (**98**) ile reaksiyona sokuldu ve p-ter-bütüikaliks[4]arenin tetra-4-pentenoil ester (**99**) bileşiği elde edildi. ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.11) incelendiğinde tersiyer bütüil gruplarının metil hidrojenleri 1,00 ve 1,33 ppm de, 3.48 ve 3.82 ppm deki dublet pikler metilen köprüsündeki hidrojenleri göstermektedir. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.11) 9.64 ppm deki fenolik $-\text{OH}$ ların kaybolması tetra sübstitüe p-ter-bütüikaliks[4]aren türevi bileşiğin elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca 5.12 ppm de gözlenen dubletin dubleti pik terminal alkendeki $=\text{CH}_2$ protonların varlığını gösterir iken, 5.93 ppm de gözlenen multipllet yarılma terminal alkenin $-\text{CH}=\text{H}$ protonuna aittir. Aromatik halkaya ait hidrojenler ise 6.90 ve 7.08 ppm de görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.11) tetra sübstitüe kaliksaren elde edilmesine rağmen iki farklı aromatik CH ve tersiyer bütüle ait metil piklerinin görülmesi yapının tam olarak koni formunda olmadığını göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.12) incelendiğinde terminal alkenin $-\text{CH}=\text{H}$ piki 136.37, $=\text{CH}_2$ piki 116.44 ppm de görülür iken, $\text{C}=\text{O}$ piki 170.96 ppm de görülmektedir. DEPT spektrumunda (Şekil 4.13) iki tane CH_3 , dört tane CH_2 , üç tane CH pikinin varlığı ve MALDI-TOFF MS spektroskopisinde (Şekil 4.14) molekülün kütesinin $[\text{M} - \text{H}]^+$ olarak 975.33 (hesaplanan: 975.58) görülmüş ayrıca bileşiğin yapısında bulunan 4-pentenoil gruplarının kopması sonucunda oluşan parçalanma ürünlerinin kütesinin $[\text{M} + \text{H}]^+$ olarak ($\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{O}_7\text{H}$) 895.33 (hesaplanan: 895.55), ($\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{O}_6\text{H}$) 813.33 (hesaplanan: 813.51), ($\text{C}_{49}\text{H}_{62}\text{O}_5\text{H}$) 731.40 (hesaplanan: 731.47) görünmesi yapıyı doğrulamaktadır.



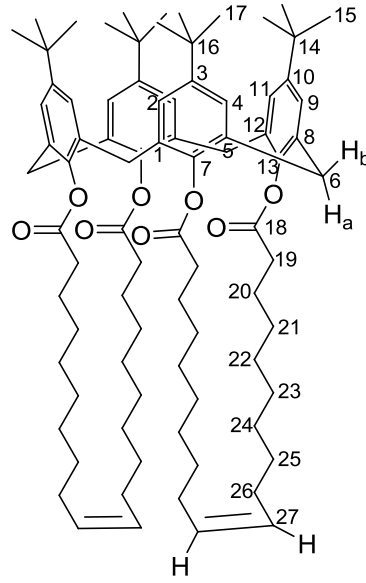
(103)

p-ter-bütüikaliks[4]aren tetra-4-pentenoil ester (**99**) ile %5 mol ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü kuru CH_2Cl_2 içerisinde reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucunda molekül içi metatez ürünü (**103**) elde edilmiştir. 103 numaralı bileşiğin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları (Şekil 4.27, 4.28, 4.29) 99 numaralı bileşiğin spektrumları ile karşılaştırılmıştır. 99 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.27) terminal alkenin 5.12 ppm de görünen $=\text{CH}_2$ ve 5.93 ppm de görünen $-\text{CH}=\text{H}$ protonuna ait piklerin kaybolup 5.35 ppm ($J=15.9$ Hz) de yeni bir $-\text{CH}=\text{H}$ pikin oluşması metatez reaksiyonun gerçekleştiğini ve oluşan alkenin E (trans) formunda olduğunu göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.28) 99 numaralı bileşikteki terminal alkene ait 116.44 ve 136.37 ppm deki piklerin kaybolup 130.04 ppm de pik görünmesi yapıyı doğrulamaktadır. MALDI-TOFF MS spektroskopisinde (Şekil 4.30) molekülün kütlelerinin $[\text{M} + \text{H}]^+$ olarak 921.73 (hesaplanan: 921.53) görünmesi yapıyı doğrulamaktadır.



(101)

p-ter-bütilkaliks[4]aren (**1**), sodyum karbonat varlığında kuru aseton içerisinde 10-undekenoil klorür (**100**) ile reaksiyona sokuldu ve p-ter-bütilkaliks[4]arenin tetra-10-undekenoil ester (**101**) bileşiği elde edildi. ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.16) incelendiğinde tersiyer bütıl gruplarının metil hidrojenleri 0.98 ve 1.32 ppm de görülmektedir. 10-undekenoil zincirinin 21-25 arası CH_2 protonlarına ait pikler 1.10-1.51 ppm arasında görülür iken 20,26 numaralı CH_2 protonları 1.75-2.13 ppm de ve 19 numaralı CH_2 protonuna ait pik 2.62 ppm de görülmektedir. 3.46 ve 3.81 ppm deki dublet pikler metilen köprüsündeki hidrojenleri göstermektedir. 4.96 ppm de gözlenen dubletin dubleti pik terminal alkendeki $=\text{CH}_2$ protonların varlığını gösterir iken, 5.80 ppm de gözlenen multipler yarılma terminal alkenin $-\text{CH}=\text{}$ protonuna aittir. Aromatik halkaya ait hidrojenler ise 6.87 ve 7.07 ppm de görülmektedir. ^{13}C spektrumunda (Şekil 4.17) terminal alkenin $-\text{CH}=\text{}$ piki 139.33, $=\text{CH}_2$ piki 114.43 ppm de görülür iken, $\text{C}=\text{O}$ piki 171.83 ppm de görülmektedir. DEPT spektrumunda (Şekil 4.18) iki tane CH_3 , dokuz tane CH_2 nin görülmesi 23 ve 24 numaralı karbonların üst üste çakıştığını düşündürmektedir. Ayrıca üç tane CH pikinin varlığı ve MALDI-TOFF MS spektroskopisinde (Şekil 4.19) molekülün kütleinin $[\text{M} + \text{H}]^+$ olarak 1314.53 (hesaplanan: 1313.97) yapıyı doğrulamaktadır.



(104)

p-ter-bütüikaliks[4]aren tetra-10-undekenoil ester (**101**) ile %5 mol ikinci nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü kuru CH_2Cl_2 içerisinde reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucunda molekül içi metatez ürünü (**104**) elde edilmiştir. 104 numaralı bileşiğin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve DEPT spektrumları (Şekil 4.32, 4.33, 4.34) 101 numaralı bileşiğin spektrumları ile karşılaştırılmıştır. 101 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.32) terminal alkenin 4.96 ppm de görünen $=\text{CH}_2$ ve 5.80 ppm de görünen $-\text{CH}=\text{H}$ protonuna ait piklerin kaybolup 5.22 ppm ($J=8.3$ Hz) de yeni bir $-\text{CH}=\text{H}$ pikin oluşması metatez reaksiyonun gerçekleştiğini ve oluşan alkenin Z (cis) formunda olduğunu göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.33) 101 numaralı bileşikteki terminal alkene ait 114.43 ve 139.33 ppm deki piklerin kaybolup 130.47 ppm de pik görünmesi yapıyı doğrulamaktadır. MALDI-TOFF MS spektroskopisinde (Şekil 4.35) molekülün kütleinin $[\text{M} + \text{H}]^+$ olarak 1257.67 (hesaplanan: 1257.91) görünmesi yapıyı doğrulamaktadır.

Sonuç olarak tez çalışma planında sentezlenmesi hedeflenen beşi yeni bileşik olmak üzere toplam altı bileşik sentezlenmiş, yapıları spektrometrik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] C. David Gutsche, "**Calixarene**", Acc. Chem. Res. 16, 161-170, (1983)
- [2] Zinke, A. , Ziegler, E. "**Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung**", Ber. Dtsch. Chem. Ges. ,77, (B), 264, (1944).
- [3] C. David Gutsche, Balram Dhawan, Kwang Hyun No, Ramamurthi Muthukrishnan, "**Calixarenes. 4. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from p-ter-Butylphenol**", J. Am. Chem. Soc., Vol. 103, No. 13. pp. 3782-3792, (1981).
- [4] C. David Gutsche, M. Iqbal, "**p-tert-butylcalix[4]arene**", Organic Syntheses, Coll. Vol. 8, p. 75, (1993); Vol. 68, p. 234, (1990).
- [5] C. David Gutsche, "**Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes**", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, (1989).
- [6] Françoise Arnaud-Neu, Geraldine Barrett, Steven J. Harris, Michael Owens, M. Anthony McKervey, Marie-Jose Schwing-Weill, Pascale Schwinte, "**Cation Complexation by Chemically Modified Calixarenes. 5. Protonation Constant for Calixarene Carboxylates and Stability Constants Their Alkali and Alkaline-earth Complexes**", Inorg. Chem., Vol. 32, No. 12, pp. 2644-2650, (1993).

- [7] Michinori Takeshita, Seiji Shinkai, ***“Recent Topics on Functionalization and Recognition Ability of Calixarenes: The ‘Third Host Molecule’***, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 68, No. 4, pp. 1088-1097, (1995).
- [8] C. David Gutsche, Lorenz J. Bauer, ***“Calixarenes.14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene”***, J. Am. Chem. Soc., Vol. 107, No. 21, pp. 6059-6063 (1985).
- [9] Fumio Hamada, Simon G. Bott, G. William Orr, Anthony W. Coleman, Hongming Zhang, Jerry L. Atwood, ***“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, Vol. 9, No. 3, pp. 195-206, (1990).
- [10] A. Arduini, A. Pochini, A. Rizzi, A. R. Sicuri, R. Ungaro, ***“A Novel Synthesis of p-Phenylcalix[4]arenes via Tetraiodo Derivatives”***, Tetrahedron Lett., Vol. 31, No. 32, pp. 4653-4656, (1990).
- [11] Willem Verboom, Alex Durie, Richard J. M. Egberink, Zouhair Asfari, David N. Reinhoudt, ***“Ipso Nitration of p-tert-Butylcalix[4]arenes”***, J. Org. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 1313-1316, (1992).
- [12] Seiji Shinkai, Seiichi Mori, Hiroshi Koreishi, Takayuki Tsubaki, Osamu Manabe, ***“Hexasulfonated Calix[6]arene Derivatives: A New Class of Catalysts, Surfactants and Host Molecules”***, J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, No. 9, pp. 2409-2416, (1986).
- [13] Yury Morzherin, Dmitry M. Rudkevich, Willem Verboom, David N. Reinhoudt, ***“Chlorosulfonylated calix[4]arenes-Precursors for Neutral Anion Receptors With a Selectivity for Hydrogen Sulfate”***, J. Org. Chem., Vol. 58, No. 26, pp. 7602-7605, (1993).

- [14] Mario Almi, Arturo Arduini, Alessandro Casnati, Andrea Pochini, Rocco Ungaro, *"chloromethylation of calixarenes and synthesis of new water soluble macrocyclic hosts"*, Tetrahedron, Vol. 45, No. 7, pp. 2177-2182, (1989).
- [15] Takeshi Nagasaki, Yusuke Tajiri, Seiji Shinkai, *"New water-soluble calixarenes modified with amino acids at the upper rim"* Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 112, No. 6, pp. 407-411, (1993).
- [16] C. David Gutsche, Lee-Gin Lin, *"Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes"*, Tetrahedron, Vol. 42, No. 16, pp. 1633-1640, (1986).
- [17] Hasalettin Deligöz, Nihal Ercan, *"The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups"*, Tetrahedron, 58, 2881-2884, (2002).
- [18] Arturo Arduini, Giuseppe Manfredi, Andrea Pochini, Anna Rita Sicuri, Rocco Ungaro, *"Selective formylation of calix[4]arenes at the 'upper rim' and synthesis of new cavitands"*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 14, 936-937, (1991).
- [19] Simon G. Bott, Anthony W. Coleman, Jerry L. Atwood, *"Inclusion of Both Cation and Neutral Molecule by a Calixarene. Structure of the [p-t-butylmethoxycalix[4]arene-sodium-toluene]⁺ Cation"*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, No. 7, pp. 1709-1710, (1986).
- [20] Arturo Arduini, Andrea Pochini, Sara Raverberi, Rocco Ungaro, *"p-t-Butyl-calix[4]arene tetracarboxylic acid. A water soluble calixarene in a cone structure"*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., No. 15, pp. 981-982, (1984).

- [21] M. Anthony McKerverey, Eileen M. Seward, George Ferguson, Barbara Ruhl, Stephen J. Harris, **"Synthesis, X-Ray crystal structures, and cation transfer properties of alkyl calixaryl acetates, a new series of molecular receptors"**, J. Chem. Soc., Chem. Commun., No. 7, pp. 388-390, (1985).
- [22] R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreotti, **"New ionizable ligands from p-t-butylcalix[4]arene"**, J. Inclusion Phenom. Macrocyc. Chem., Vol. 2, No. 1-2, pp. 199-206, (1984).
- [23] Ayşegül Karaküçük, Erdal Kocabaş, Abdulkadir Sırt, Shahabuddin Memon, Mustafa Yılmaz, D. Max Roundhill, **"Polymer Supported Calix[4]arene Schiff Bases: A Novel Shelating Resin for Hg²⁺ and Dichromate Anions"**, J. Mac. Sci., Part A: Pure and Applied Chemistry, 42, 691-704, (2005).
- [24] Mustafa Durmaz, Sabri Alpaydın, Abdulkadir Sırt, Mustafa Yılmaz, **"Chiral Schiff base derivatives of calix[4]arene: synthesis and complexation studies with chiral and achiral amines"**, Tetrahedron: Asymmetry, 17, 2322-2327, (2006).
- [25] Leo C. Groenen, Bianca H. M. Ruel, Alessandro Casnati, Peter Timmerman, Willem Verboom, Sybolt Harkema, Andrea Pochini, Rocco Ungaro, David N. Reinhoudt, **"Syn-1,2-Dialkylated Calix[4]arenes: General Intermediates in the NaH/DMF Tetraalkylation of Calix[4]arenes"**, Tetrahedron Lett., Vol. 32, No. 23, pp. 2675-2678, (1991).
- [26] S. Shinkai, K. Iwamoto, K. Araki, T. Matsuda, **"Cone-Partial Cone Isomerism In Tetramethoxy-para-tert-butylcalix[4]arene-Novel Solvent Effects and Metal Template Effects"**, Chem. Lett., 8, 1263-1266, (1990).
- [27] Mustafa Yılmaz, Serkan Erdemir, **"Calixarene-based receptors for molecular recognition"**, Turk J Chem. 37, 558-585, (2013).

- [28] Isabelle Dumazet-Bonnamour, Hatem Halouani, Farhana Oueslati, Roger Lamartine, ***"Calixarenes for metal cations extraction"***, C. R. Chimie., 8, 881-891 (2005).
- [29] Chenghua Ding, Po Han, Juanmei Song, Hongxia Liu, Shusheng Zhang, Baoxian Ye, Yangjie Wu, ***"Development of high-performance liquid chromatography and nonaqueous capillary electrophoresis methods for the separation of calixarene derivatives"***, Analytica Chimica Acta, 566, 246-252, (2006).
- [30] Wanda Sliwa, Malgorzata Deska, ***"Calixarene complexes with soft metal ions"***, ARKIVOC, (i) 87-127, (2008).
- [31] Alan P. Marchand, Hyun-Soon Chong, Mohamed Takhi, Trevor D. Power, ***"Synthesis and Alkali Metal Picrate Extraction Studies of p-tert-Butylcalix[4]arene Crown Ethers Bridged at the Lower Rim with Pyridyl Units"***, Tetrahedron, 56, 3121-3126, (2000).
- [32] Rym Abidi, Issam Oueslati, Hassen Amri, Pierre Thuery, Martine Nierlich, Zouhair Asfari, Jacques Vicens, ***"Synthesis, structure and complexing properties of new calix[4](azo)crowns"***, Tetrahedron Letters, 42, 1685-1689, (2001).
- [33] Wanda Sliwa, ***"Calixarene Complexes with Transition Metal, Lanthanide and Actinide Ions"***, Croatica Chemica Acta, 75 (1) 131-153, (2002).
- [34] Hamza Korkmaz Alpoğuz, ***"Kaliksarenlerin sentezi, özellikleri, metal katyon ekstraksiyonunda kullanımı"***, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (1997).

- [35] Daniel T. Schühle, Joop A. Peters, Jürgen Schatz, "***Metal binding calixarenes with potential biomimetic and biomedical applications***", Coordination Chemistry Reviews, 255, 2727-2745, (2011).
- [36] Bernard Valeur, Isabelle Leray, "***Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition***", Coordination Chem. Rew 205, 3-40, (2000).
- [37] Fraser Hof, Stephen L. Craig, Colin Nuckolls, Julius Rebek, Jr., "***Molecular Encapsulation***", Agnew. Chem. Int. Ed., 41, 1488-1508, (2002).
- [38] Laura Baldini, Cecilia Bracchini, Roberta Cacciapaglia, Alessandro Casnati, Luigi Mandolini, Rocco Ungaro, "***Catalysis of Acyl Group Transfer by a Double-Displacement Mechanism: The Cleavage of Aryl Esters Catalyzed by Calixcrown-Ba²⁺ Complexes***", Chem. Eur. J. 6, No.8, 1322-1330, (2000).
- [39] Peter Molenveld, Johan F. J. Engbersen, David N. Reinhoudt, "***Synthesis of a Dinuclear Zn^{II}-Calix[4]arene Enzyme Model with Additional General Base Groups-Catalytic Activity in Phosphate Diester Transesterification***", Eur. J. Org. Chem., 3269-3275, (1999).
- [40] Antonella J. Petrella, Colin L. Raston, "***Calixarenes as platform for the construction of multimetallic complexes***", J. Organometallic Chem., 689, 4125-4136, (2004).
- [41] Reed M. Izatt, Jerald S. Bradshaw, Steven A. Nielsen, John D. Lamb, James J. Christensen, "***Thermodynamic and Kinetic Data for Cation Macrocyclic Interaction***", Chem. Rev., 85, 271-339, (1985).
- [42] Cihangir Cebeci, "***Farklı fonksiyonel grup taşıyan kaliks[4]aren ve polimer destekli türevlerinin sentezi ve ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi***", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, (2007).

- [43] Hisaji Taniguchi, Eisaku Nomura, "*Catalytic Activity of an Octopus-type Calixarene on the Formation of Ethers*", Chemistry Letters, pp. 1773-1776, (1988).
- [44] Koji Araki, Akihiro Yanagi, Seiji Shinkai, "*Optimization of phase-transfer catalysts designed from calix[4]arene*", Tetrahedron, Vol. 49, No. 31, pp. 6763-6772, (1993).
- [45] Shahabuddin Memon, Mustafa Yılmaz, "*A complimentary study of calixarene based bifunctional receptors for alkali or transition metal cations and Cr₂O₇²⁻ anions*", Journal of Molecular Structure 595, 101-109, (2001).
- [46] Aydan Yılmaz, Shahabuddin Memon, Mustafa Yılmaz, "*Synthesis and study of allosteric effects on extraction behavior of novel calixarene-based dichromate anion receptors*", Tetrahedron, 58, 7735-7740, (2002).
- [47] A. Blazejczyk, M. Szczupak, W. Wieczorek, P. Cmoch, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, R. Kovarsky, D. Golodnitsky, E. Peled, "*Anion-Binding Calixarene Receptors: Synthesis, Microstructure, and Effect on Properties of Polyether Electrolytes*", Chem. Mater., 17, 1535-1547, (2005).
- [48] Vitaly I. Kalchenko, "*Calixarene receptor of environmentally hazardous and biorelevant molecules and ions*", Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 7, pp. 1449-1458, (2008).
- [49] Roymon Joseph, Chebrolu Pulla Rao, "*Ion and Molecular Recognition by Lower Rim 1,3-Di-conjugates of Calix[4]arene as Receptor*", Chem. Rev., 111, 4658-4702, (2011).
- [50] Jong Seung Kim, Duong Tuan Quang, "*Calixarene-Derived Fluorescent Probes*", Chem. Rev. 107, 3780-3799, (2007).

- [51] Bernard Valeur, Isabelle Leray, ***"Ion-responsive supramolecular fluorescent systems based on multichromophoric calixarenes: A review"***, *Inorganica Chimica Acta* xxx xxx–xxx, (2006).
- [52] Pik Kwan Lo, Man Shing Wong, ***"Extended Calix[4]arene-Based Receptors for Molecular Recognition and Sensing"***, *Sensors*, 8, 5313-5335, (2008).
- [53] Sun Young Park, Jung Hee Yoon, Chang Seop Hong, Rachid Souane, Jong Seung Kim, Susan E. Matthews, Jacques Vicens, ***"A Pyrenyl-Appended Triazole-Based Calix[4]arene as a Fluorescent Sensor for Cd²⁺ and Zn²⁺"***, *J. Org. Chem.*, Vol. 73, No. 21, pp. 8212-8218, (2008).
- [54] Melis Şardan, ***"Chemoenzymatic Synthesis of Enantiomerically Enriched Gamma and Delta Lactones"***, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2010).
- [55] Robert H. Grubbs, ***"Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture 2005)"***, *Adv. Synth. Catal.*, 349, 34–40, (2007).
- [56] Jean-Louis Herisson, Yves Chauvin, *Macromoleculer Chem.*, 141, 161-176 (1971).
- [57] http://tr.wikipedia.org/wiki/Olefin_metathesis, (2014).
- [58] Huan Wang, Steven N. Goodman, Qunying Dai, Gregory W. Stockdale, William M. Clark, Jr., ***"Development of a Robust Ring-Closing Metathesis Reaction in the Synthesis of SB-462795, a Cathepsin K Inhibitor"***, *Org. Process DeV.*, Vol. 12, No. 2, pp. 226–234, (2008).
- [59] Robert H. Grubbs, Sukbok Chang, ***"Recent Advances in Olefin Metathesis and Its Application in Organic Synthesis"***, *Tetrahedron*, 54, 4413-4450, (1998).

- [60] Richard R. Schrock, John S. Murdzek, Gui C. Bazan, Jennifer Robbins, Marcello DiMare, Marie O'Regan, **"Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins"** J. Am. Chem. Soc., Vol. 112, No. 10, pp. 3875–3886, (1990).
- [61] Peter Schwab, Robert H. Grubbs, Joseph W. Ziller, **"Synthesis and Applications of $RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity"**, J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, No. 1, pp. 100–110, (1996).
- [62] Nele Ledoux, **"Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Tuning of the Ligand Environment"**, (2007).
- [63] Georgios C. Vougioukalakis, Robert H. Grubbs, **"Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts"**, Chem. Rev., 110, 1746-1787, (2010).
- [64] Jason S. Kingsbury, Joseph P. A. Harrity, Peter J. Bonitatebus, Jr., Amir H. Hoveyda, **"A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst"**, J. Am. Chem. Soc., 121, 791-799, (1999).
- [65] Steven B. Garber, Jason S. Kingsbury, Brian L. Gray, Amir H. Hoveyda, **"Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Methatesis Catalysts"**, J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, No. 34, pp. 8168-8179, (2000).
- [66] Florian Michalek, Daniel Madge, Jürgen Rühle, Willi Bannwarth, **"The activity of covalently immobilized Grubbs–Hoveyda type catalyst is highly dependent on the nature of the support material"**, J. Org. Chem., 691, 5172-5180, (2006).
- [67] Chun-mei Shu, Wen-chin Liu, Ming-chung Ku, Fa-shin Tang, Mei-ling Yeh, Lee-gin Lin, **"25,27-Bis(benzoyloxy)calix[4]arenes: Synthesis and Structure Elucidation of syn and anti Isomers"**, J. Org. Chem., Vol.59, No.13, pp. 3730-3733, (1994).

- [68] Jong Min Kim, Jong Chul Chun, Kye Chun Nam, **"Selective Acyl and Alkylation of Monobenzoyl *p*-tert-Butylcalix[4]arene"**, Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 18, No. 4, pp. 409-415, (1997).
- [69] Keat Aun See, Frank R. Fronczek, William H. Watson, Ram P. Kashyap, C. David Gutsche, **"Calixarenes. 26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes"**, J. Org. Chem., Vol. 56, No. 26, (1991).
- [70] C. David Gutsche, Keat Aun See, **"Calixarenes. 27. Synthesis, Characterization, and Complexation Studies of Double-Cavity Calix[4]arenes"**, J. Org. Chem., Vol. 57, No. 16, (1992).
- [71] I. S. Antipin, S. E. Solovieva, I. I. Stoikov, I. S. Vershinina, G. A. Pribylova, I. G. Tananaev, B. F. Myasoedov, **"Extraction of technetium(vii) by calix[4]arene tetraketones and tetraesters from acidic and basic media"**, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 53, No. 1, pp. 127-132, (2004).
- [72] Monir Tabatabai, Bernd Garska, Urs Fischer, Norbert Moszner, Andreas Utterodt, Helmut Ritter, **"New calix[4]arene dimethacrylate derivatives for dental composites"**, Polym Int., 61: 407-412, (2012).
- [73] Francisco Santoyo-Gonzalez, Antonio Torres-Pinedo, Adolfo Sanchez-Ortega, **"Regioselective monoalkylation of calixarenes. Synthesis of homodimer calixarenes"**, J. Org. Chem., 65, 4409-4414, (2000).
- [74] Miguel Pitarch, Vickie McKee, Mark Nieuwenhuyzen, M. Anthony McKervey, **"Synthesis of Bridged, Multifunctional Calixarenes via Ring Closing Metathesis"**, J. Org. Chem., 63, 946-951, (1998).

- [75] Sevil Özkınalı, Hasan Kocaokutgen, "*Synthesis, spectral characterisation and thermal behaviours of some new p-tert-butylcalix[4]arene and calix[4]arene-esters containing acryloyl groups*", Journal of Molecular Structure 1031, 70–78, (2013).

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Kırklareli ilinin Lüleburgaz ilçesinde doğdum. İlkokulu Ayvalı Köyü ilköğretim okulunda, ortaokulu Hürriyet ilköğretim okulunda okudum. Lise eğitimini 2002–2005 yılları arasında Lüleburgaz lisesinde tamamladım. 2006 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandım ve buradan 2010 yılında mezun oldum. 2011 yılında Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya AnaBilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladım.