

Doç. Dr. Sabiha Manaw Yalçın

J. Yalçın

Prof. Dr. M. Arıcıoğlu

~~Prof. Dr. M. Arıcıoğlu~~

Prof. Dr. Ahmet Gül

Ahmet Gül



**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**p-TERT-BUTİLKALİKS[4]ARENLERİN
TÜREVLERİ VE
Pd(II) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ**

Kimyager Yüksel ÖZDEMİR

**F.B.E Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programına
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

106204

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Sabiha MANAV YALÇIN

İSTANBUL, 2001

**T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTIMA LİSTESİ.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	ii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİ.....	4
2.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi.....	4
2.2 Kaliksarenlerin Adlandırılması.....	7
2.3 Kaliksarenlerin Sentez Yöntemleri.....	9
2.3.1 Bazik ortamda fenol türevli kaliksarenlerin sentezi.....	9
2.3.1.1 p-tert-Butil-kaliks[4]arenin sentezi.....	9
2.3.1.2 Modifiye Zinke-Cornforth işlemi (kaliks[4]aren sentezi).....	9
2.3.1.3 Modifiye Petrolite İşlemi (p-tert-butil-kaliks[6]aren sentezi).....	9
2.3.1.4 Standart Petrolize işlemi (p-tert-butilkaliks[8]aren sentezi).....	9
2.3.2 Asit katalizli tek basamaklı kaliksarenlerin sentezi.....	9
2.3.2.1 Fenol türevli kaliksarenlerin sentezi.....	9
2.3.2.2 Rezorsinol türevli kaliksarenlerin sentezi.....	10
2.3.3 Niederl-Högberg işlemi.....	10
2.3.4 Hidroksil içermeyen kaliksarenlerin sentezi.....	10
2.3.5 Nötr ortamda tek basamaklı kaliksarenlerin sentezi.....	11
2.3.6 Stepwise yöntemleri ile kaliksarenlerin sentezi.....	12
2.3.7 Convergent Stepwise yöntemi.....	14
2.4 Kaliksarenlerin Şekilleri.....	16
2.4.1 Mobil kaliksarenler.....	16
2.4.2 İmmobil kaliksarenler.....	17
2.4.3 Ester ve eter oluşumu ile şekilsel dondurma.....	17
2.4.4 Köprü ile konformasyonel donma.....	18
2.5 Kaliksarenlerin Özellikleri.....	18
2.5.1 Fiziksel özellikleri.....	18
2.5.2 Çözünürlük.....	19
2.5.3 pKa değerleri.....	19
2.5.4 Kaliksarenlerin spektroskopik özellikleri.....	21
2.5.4.1 IR spektrumu.....	21
2.5.4.2 UV spektrumu.....	21
2.5.4.3 NMR spektrumu.....	21
2.5.4.4 Kütle spektrumu.....	21
2.5.5 Kaliksarenlerin TLC ve HPLC analizleri.....	22

2.5.6	X-ışını kristalografisi.....	22
2.6	Kaliksarenlerin Kullanım Alanları.....	25
2.6.1	Endüstride kaliksaren.....	26
3	DENEYSEL KISIM.....	27
3.1	Kaliks[4]arenler ve Türevleri için Kullanılan Maddeler ve Malzemeler.....	27
3.1.1	Silikajel ayırma kolonu.....	27
3.1.2	Çözücüler.....	27
3.1.3	Cam malzemeler.....	28
3.1.4	Diğer malzemeler.....	28
3.1.5	Spektrometreler.....	28
3.2	Kaliks[4]aren ve Türevlerinin Sentezi.....	29
3.2.1	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (C)	29
3.2.2	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (C ₁).....	31
3.2.3	5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimetiletil) -25,27-dimetoksi-26,28-bis [N,N ¹ - dimetil (tiyokarbamoil) oksil] kaliks[4]aren (C ₂).....	32
3.2.4	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-bis[N,N ¹ -dimetil (karbamoil) tiyo] kaliks[4]aren (C ₃).....	33
3.2.5	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-ditiyokaliks[4]aren (C ₄).....	35
3.2.6	C ₄ Ligandı ile Pd(II) kompleksinin sentezi (C ₅).....	36
4	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	
4.1	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (C).	37
4.2	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (C ₁).....	40
4.3	5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimetiletil) -25,27-dimetoksi-26,28-bis [N,N ¹ -dimetil (tiyokarbamoil) oksil] kaliks[4]aren (C ₂).....	44
4.4	5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-bis [N,N ¹ -dimetil (karbamoil) tiyo] kaliks[4]aren (C ₃).....	51
4.5	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-ditiyokaliks[4]aren (C ₄).....	53
4.6.1	C ₄ Ligandının Pd(II) ile verdiği kompleksin (C ₅) IR spektrumu	58
4.6.2	C ₄ Ligandının Pd(II) ile verdiği kompleksin (C ₅) absorbans ölçümü ve değerlendirmesi.....	60
	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGE LİSTESİ

APT	Rezonans dışı eşleşmemiş ^{13}C spektrumu
$^{\circ}\text{C}$	Celsius derece
DMSO	Dimetilsülfoksit
EI	Elektron iyonlaşması
E.N	Erime Noktası
FAB	Hızlı atom bombardımanı
g	gram
sa	saat
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IR	Kırmızı ötesi
mL	mililitre
M	Molarite
m/e	Kütle/yük
MS	Kütle spektroskopisi
NMR	Çekirdek spini geçişleri
N	Normalite
-o-	Orto
-p-	Para
pH	Asitlik derecesi
pK	Çözünürlük sabiti K'nın anti logaritması
TLC	İnce tabaka kromatografi
UV	Mor ötesi
tert-	Tersiyer
Vis	Görünür

KISALTMA LİSTESİ

C	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren
C ₁	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dihidroksi- 26,28-dimetoksikaliks[4]aren
C ₂	5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimetiletil) -25,27-dimetoksi-26,28-bis [N,N ¹ -dimetil (tiyokarbamoil) oksi] k aliks[4]aren
C ₃	5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-bis [N,N ¹ -dimetil (karbamoil) tiyo] kaliks[4]aren
C ₄	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)25,27-dimetoksi-26,28-ditiyokaliks[4]aren
C ₅	Pd(II) Kompleksi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Kaliksarenlerin vazo görünümüleri.....	1
Şekil 1.2	p-tert-Fenolün 2-orto konumlu lineer yapısı.....	2
Şekil 1.3	p-tert-Fenolün siklik tetramerik yapısı.....	2
Şekil 2.1	Mesitil metanın kondensasyon tepkimeleri.....	4
Şekil 2.2	p-Alkil fenollerin kondensasyon tepkimeleri.....	5
Şekil 2.3	Niederl-Högberg Yöntemi.....	6
Şekil 2.4	tetra p-tert-Butil kaliks[4]aren.....	7
Şekil 2.5	25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren.....	8
Şekil 2.6	36,37,38,39,40,41,42-hekza hidroksi kaliks[4]aren.....	8
Şekil 2.7	49,50,51,52,53,54,55,56-okta hidroksi kaliks[4]aren.....	8
Şekil 2.8	49,50,51,52,53,54,55,56-okta hidroksi kaliks[8]aren.....	8
Şekil 2.9	c-Metil kaliks[4]rezorsinaren.....	10
Şekil 2.10	Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezi.....	11
Şekil 2.11	Nötral şartlarda kaliksarenlerin sentezi.....	12
Şekil 2.12	Hayes ve Hunter Metodu ile p-metil kaliks[4]arenlerin adım adım sentezi.....	13
Şekil 2.13	Convergent Sentezi.....	15
Şekil 2.14	Kaliks[4]arenlerin konformasyonları.....	16
Şekil 2.15	Kaliks[4]arenlerin tetraasetatı elde edilerek dondurulması.....	17
Şekil 2.16	Kaliksarenlerin oksijen köprülenmesi ile dondurulması.....	18
Şekil 2.17	Mononitro kaliksarenler.....	20
Şekil 2.18	Kaliksarenlerin X ışını kristallografik yapıları.....	23
Şekil 2.19	Kaliksarenlerin X ışını kristallografik yapıları.....	24
Şekil 3.1	p-tert-Butil fenolün formaldehit ile kondensasyonu.....	29
Şekil 3.2	C maddesinin tepkime mekanizması.....	30
Şekil 3.3	C ₁ maddesinin tepkime mekanizması.....	31
Şekil 3.4	C ₂ maddesinin tepkime mekanizması.....	32
Şekil 3.5	C ₃ maddesinin tepkime mekanizması.....	34
Şekil 3.6	C ₄ maddesinin tepkime mekanizması.....	35
Şekil 4.1	C maddesinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.2	C maddesinin ¹ H NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4.3	C ₁ maddesinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 4.4	C ₁ maddesinin ¹ H NMR Spektrumu.....	42
Şekil 4.5	C ₁ maddesinin ¹³ C APT Spektrumu.....	43
Şekil 4.6	C ₂ maddesinin IR Spektrumu.....	45
Şekil 4.7	C ₂ maddesinin ¹ H NMR Spektrumu.....	46
Şekil 4.8	C ₂ maddesinin ¹³ C APT Spektrumu.....	47
Şekil 4.9	C ₂ maddesinin Kütle Spektrumu.....	48
Şekil 4.10	C ₃ maddesinin IR Spektrumu.....	50
Şekil 4.11	C ₃ maddesinin ¹ H NMR Spektrumu.....	51
Şekil 4.12	C ₃ maddesinin Kütle Spektrumu.....	52
Şekil 4.13	C ₄ maddesinin IR Spektrumu.....	54
Şekil 4.14	C ₄ maddesinin ¹ H NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.15	C ₄ maddesinin ¹³ C APT Spektrumu.....	56
Şekil 4.16	C ₄ maddesinin Kütle Spektrumu.....	57
Şekil 4.17	C ₅ Maddesinin IR spektrumu.....	58

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Suda çözünen p-sülfanato kaliksaren ve p-nitro kaliksarenlerin pKa değerleri.....	20
Çizelge 4.1	5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren ve türevlerinin IR spektrumlarındaki frekans değişim çizelgesi.....	58
Çizelge 4.2	Pd(II) Kompleksinin konsantrasyon, absorbands değerleri.....	60
Çizelge 4.3	Pd(II) Kompleksinin konsantrasyon, absorbands grafiği.....	61



ÖNSÖZ

1999 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya / Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladığım andan itibaren, çalışmalarım ile ilgili her türlü imkanı sağlayan ve değerli önerileriyle bana yol gösteren tez yöneticim, hocam Sayın Doç.Dr. Sabiha MANAV YALÇIN'a,

çalışmalarım süresince büyük ölçüde yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr.Vefa AHSEN, Dr.Ayşegül GÜREK başta olmak üzere TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Laboratuvarı elemanlarına,

tezim ile ilgili bütün çalışmalarım da büyük yardımlarını gördüğüm Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndan Sayın Yrd.Doç.Dr.Naciye COŞKUN'a,

eğitim ve öğretimim ile ilgili hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme,

saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.



ÖZET

Kaliks[n]arenler, genellikle formaldehit ve p-alkil fenollerin baz katalizörlüğünde elde edilen makrosiklik bileşikleridir. Adlandırma D.Gutsche tarafından yapılmıştır ve vazoya benzer yapısından dolayı Latince vazo anlamına gelen “kaliks” kelimesinden türetilmiştir. Kaliksarenler iki genel yöntemle sentezlenmişlerdir. Birincisi, uzun ve çok adımlı Hayes ve Hunter yöntemine bağlı olarak sentez, diğeri Zink-Cornforth yöntemiyle sentezlenen formaldehit ile p-süstitüe fenolün baz katalizörlü kondensasyonudur.

Kaliksarenlerin vazo şeklindeki yapıları, yeni ev sahibi moleküllerin elde edilmesi için çok kullanılmıştır. Aynı zamanda kaliksaren türevleri katyonlarla veya nötral moleküllerle kompleks oluşturabilirler.

Bu çalışmada önce p-tert-butilkaliks[4]arenin fenol grupları 1,3 metoksi grupları ile seçici olarak yer değiştirildi. 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksi kaliks[4]aren (C₁) elde edildi. İkinci adımda C₁ bileşiği 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28- [(N,N¹-dimetiltiyokarbamoil) oks] kaliks [4] aren (C₂) e dönüştürüldü.(C₂) bileşiğinin OCSNMe₂ gruplarının termal yer değiştirmesi Newman-Karnes yöntemiyle yapıldı. 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28- [(N,N¹-dimetilkarbamoil)tiyo]kaliks[4]aren (C₃). Son olarak, (C₃) bileşiği LiAlH₄ ile indirgendi 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-ditiyokaliks[4]aren (C₄) ve bu tiyol türevinin Pd(II) kompleksi sentezlendi.(C₅). Pd komplekslerinde C₄ , metal oranları Pd (II) / C₄ , 1/2 olarak bulundu.

Tepkimelerin bütün adımları UV, IR, NMR, MS, spektrumlarından alınan sonuçlar ile karşılaştırıldı.

ABSTRACT

The calix[n]arenes are macrocyclic compounds which are usually obtained by base catalyzed condensation of p-alkylphenols and formaldehyde. The name was coined by Gutsche and derives from the Latin "calix" because of the vase-like structure. Two general routes are available for the synthesis of calixarenes. One is a rather lengthy multistep process originally devised by Hayes and Hunter, the other is base catalyzed condensation p-substituted phenol with formaldehyde, it was reported by Zinke and Cornforth.

Owing to their cavity – shaped architecture, calixarenes are useful building blocks in the design of novel host molecules. Same time, calixarene derivatives can form inclusion complexes with cations or with neutral molecules.

In this study firstly, phenol groups of p-tert-butylcalix [4]arene selected 1,3 – methoxy groups and obtained 5,11,17,23 – tetrakis (1,1 – dimethylethyl) - 25,27 – dihydroxy - 26,28 - dimethoxycalix[4]arene (C₁). Second step, compound of C₁ converted to 5,11,17,23 – tetrakis(1,1-dimethylethyl)-25,27-dimethoxy-26,28-[(N,N¹-dimethylthiocarbamoyl)oxy] calix[4]arene (C₂). Thermal rearrngment of the OCSNMe₂ groups of C₂ then accomplished by the Newman – Karnes method 5,11,17,23 – tetrakis(1,1– dimethylethyl) -25,27– dimethoxy–26,28 – [(N,N¹-dimethylcarbamoyl)thyo]calix[4]arene (C₃). Finally, compound of C₃ reductived with LiAlH₄, 5,11,17,23–tetrakis(1,1–dimethylethyl)-25,27–dimethoxy–26,28– dithiocalix[4]arene (C₄), and Pd (II) complex of this dithio derivative synthesised, metal to C₄ ratio of the Pd (II) complexes found for Pd (II) / C₄ , 1/2

All step of reaction compared with experimental results obtained from UV, IR, NMR, MS spectro.

1 GİRİŞ

Kaliksarenler; p-alkil fenoller ile formaldehitin alkali ortamda kondensasyon tepkimesinden elde edilen vazo (calix=vazo) görünümünde siklik oligomerlerdir. En fazla çalışılan bileşikleri siklik tetramer ve hekzamerleridir. Şekil 1.1.



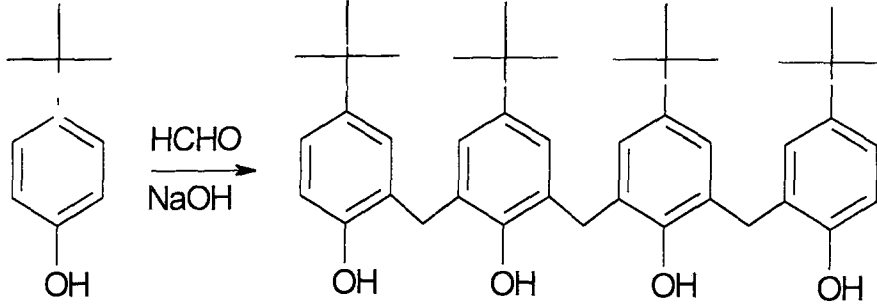
Şekil 1.1. Kaliksarenlerin vazo görünümü

Vazonun alt ve üst ucuna fonksiyonel gruplar katılabilmektedir, fonksiyonel grupların takılabilmesi, bir çok patent alınabilmesine ve ticari önemlerinin artmasına neden olmuştur. Kaliksarenler alkali, toprak alkali, geçiş metal katyonları, anyonları ve nötral moleküller ile kompleks oluştururlar.

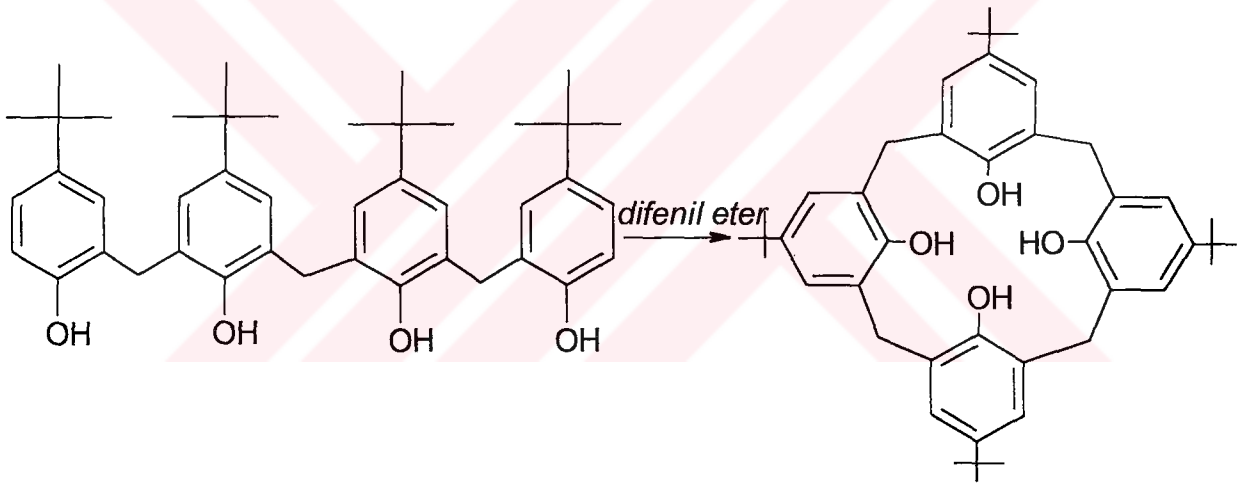
Kaliksarenler, üniversitelerin araştırma konusu olması yanında özel enstitü ve şirketlerde; ağaç, deri, seramik, plastik ve metal sanayiinde kullanılmıştır. Nükleer atıklardan Cs un kazanıldığı, deniz suyundan UO_2^{2+} un uzaklaştırıldığı, laktik asidin geri kazanıldığı, iyon seçici alan transistörlerde kullanıldığı, saç boyalarında kullanıldığı, metallerin ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde kullanıldığı, kromatografide durucu faz olarak kullanıldığı, enzimatik tepkimelerde katalizör olarak kullanıldığı ve sıvı kristal olarak kullanıldığı literatür araştırmalarında görülmüştür.

p-Süstitüe fenollerin, formaldehit ile bazik ortamdaki kondensasyon tepkimelerini ilk olarak A. Zinke ve çalışma arkadaşları gerçekleştirmiştir. p-tert-Butil fenol ile 2 orto konumuna sahip olabilen, lineer polimerik yapıları elde etmişlerdir. Şekil 1.2. Ancak bu maddelerin yapıları daha

sonra kesin olarak J.Niederl ve H.Vogel tarafından belirlenmiştir. Bu yapıların siklik tetramerik olabileceğini öne sürmüşlerdir. Şekil 1.3.



Şekil 1.2. p-tert-Butil-fenolün 2-orto konumlu lineer yapısı



Şekil 1.3. p-tert-Butil-fenolün siklik tetramerik yapısı

p-tert-Butil kaliks[4]arenlerin erime sıcaklıkları oldukça yüksektir. Ester ve eterleri ise düşük sıcaklıkta erirler. p-Alkil gruplarının bulunması nedeniyle oldukça apolardır. Kloroform, toluen, diklormetan gibi apolar çözücülerde çözünürler. Su, metanol, etanol gibi polar çözücülerde çözünmezler.

Biz bu çalışmada, p-tert-butil fenollerin, formaldehit ile bazik ortamda sentezlenen p-tert-butil kaliks[4]arenin inorganik metal komplekslerini elde etmeyi amaçladık. Bu sebeple p-tert-butil kaliks[4]arenin karşılıklı iki OH grubu ile O-CH₃ grubunun yer değiştirme tepkimesini uyguladık. Bu şekilde OH gruplarının kolayca aktiflenebilme özelliğini önledik. Daha sonra diğer iki karşılıklı olan OH gruplarını önce tiyokarbamoil klorür ile etkinleştirdik, C ile S'ün termoliz ile yer değiştirmesini sağladık, lityumalüminyumhidrür ile de indirgeme tepkimesi

uyguladık. Bu şekilde OH gruplarının kolayca aktiflenebilme özelliğini önledik. Daha sonra diğer iki karşılıklı olan OH gruplarını önce tiyokarbamoilklorür ile etkinleştirdik. C ile S`ün termoliz ile yer değiştirmesini sağladık, lityumalüminyumhidrür ile de indirgeme tepkimesi yaparak, p-tert-butil fenolün –SH lı türevini sentezledik. S ün geçiş metalleri ile bağ yapabilme özelliğini gözönünde bulundurarak Pd kompleksini sentezledik.

Elde edilen maddelerin yapılarını elementel analiz, NMR, IR, kütle ve UV spektrumları ile saptadık.

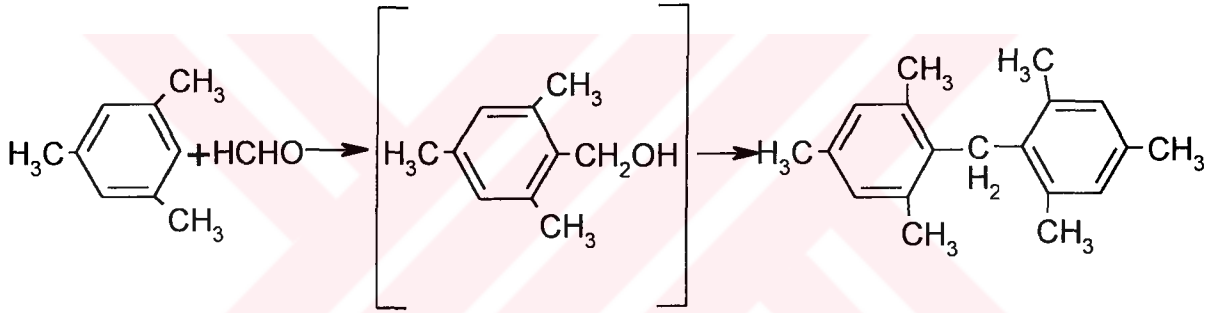
Kaliksarenlerin kolay sentezlenilebilmeleri ve sanayiideki geniş kullanım alanları nedeniyle, bunlara olan ilginin önümüzdeki yıllarda daha da artacağı sanılmaktadır.



2 GENEL BİLGİ

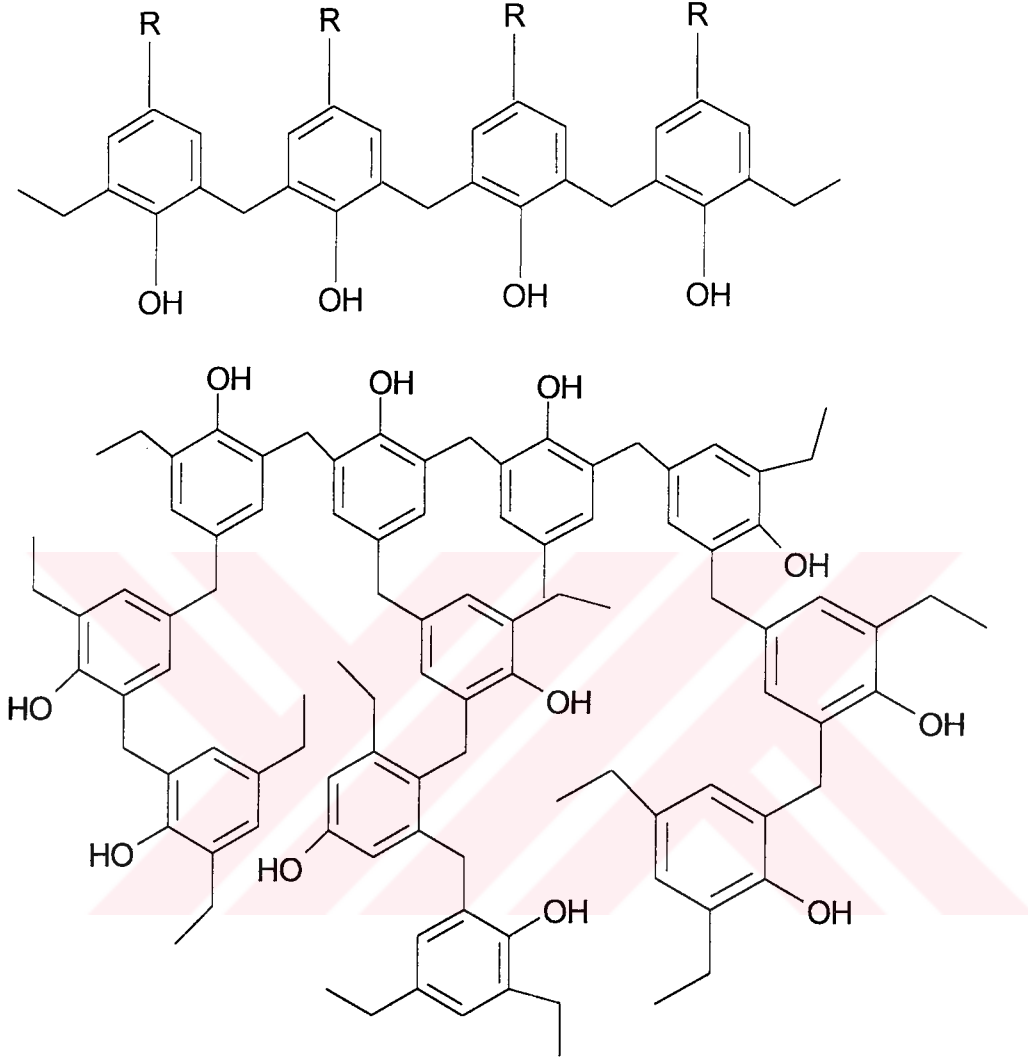
2.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi

Kaliksarenler ilk olarak 1872 yılında, Johann Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer (1905-Nobel) tarafından fenollerin formaldehit tepkimeleri ile incelenmiştir. İlk çalışmalarında benzaldehit ve benzen-1,2,3-triolü karıştırarak kırmızı-kahverengi, çimento gibi bir ürün elde etmişlerdir. Bu ilk denemelerden sonraki çalışmalarında Baeyer formaldehit ile mesitilmetanın asit katalizörlüğünde kondensasyon tepkimesi ile dimesitilmetanı elde etmişlerdir. Ancak elde ettikleri maddeler oldukça karışıktır ve o zamanlar yapısı aydınlatılamamıştır.



Şekil 2.1. Mesitilmetanın kondensasyon reaksiyonu

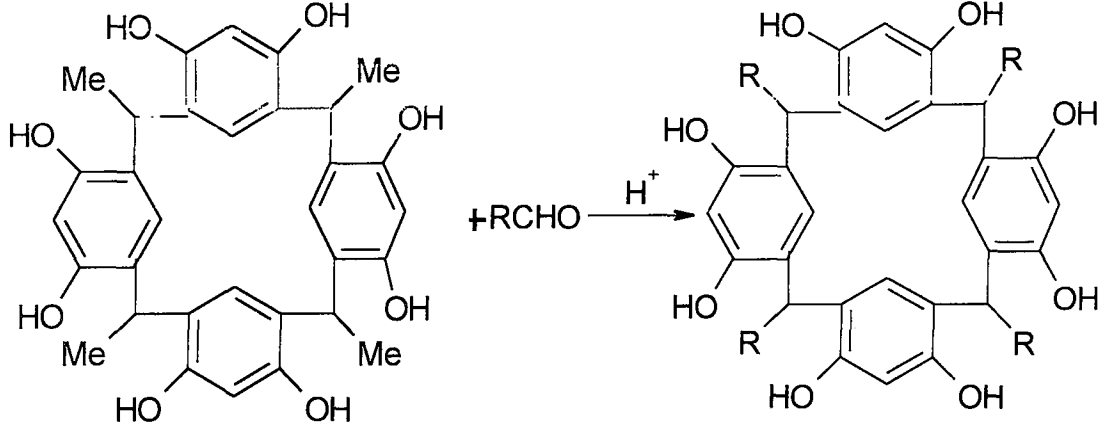
Baeyer'den sonra, 1894 yılında Alman L.Lederer ve O.Manesse fenol-formaldehit tepkimelerini araştırmayı sürdürmüşlerdir. Formaldehit ve fenol tepkimesi ile o-hidroksi fenol, p-hidroksi fenol karışımından oluşan kristaller elde etmişlerdir.



Şekil 2.2. p-Alkilfenolün kondensasyon tepkimesi

O dönemlerde, Blumer, Storey, Luft gibi bilim adamları da birçok denemeler yapmışlardır.

1900 lü yıllarda Belçikalı Leo Hendrik Baekeland başarılı denemeler yapmıştır. “VELOX” adını verdiği ve hala fotoğrafçılıkta kullanılan maddeyi sentezlemiş, o yıllarda 1 milyon dolara satmıştır. Devam eden yoğun çalışmalar sonunda 1907 yılında bakalitin patenti alınarak modern sentetik plastik devri başlamıştır. Bu konuda 400 kadar patent daha alınmıştır.



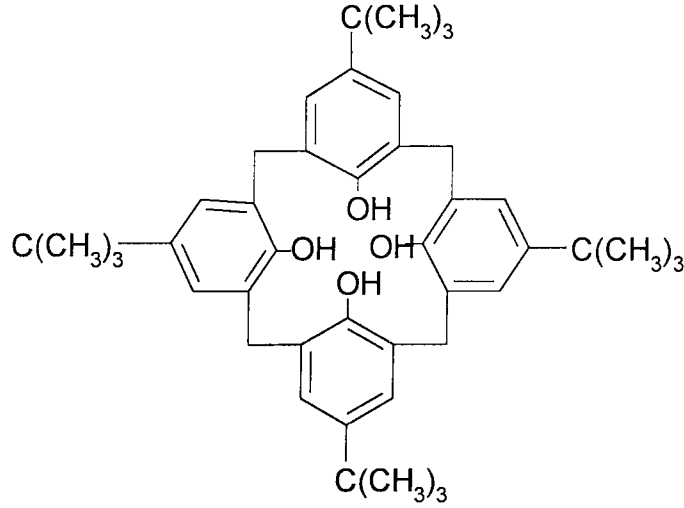
Şekil 2.3. Niederl-Högberg Yöntemi

1942 yılında Avusturyalı bilim adamları Alois Zinke ve Erich Ziegler p-süstitüe fenollerin formaldehit ile kondensasyon tepkimelerini gerçekleştirdiler, ve p- alkil fenol ile sadece 2 orto konumuna sahip olabilen lineer polimerik yapıları elde ettiler. Bunun için aşağıdaki deneyi yaptılar.

Zinke ve Ziegler deneyi :

100 g p-tert- Butil fenolün ısıtılmasıyla elde edilen reçineyi 100 mL 3 N NaOH ve 97 g % 35 lik formaldehit çözeltisi ile ısıtılar ve 200 g bezir yağı ile karıştırarak sıcaklığı 200-220 °C ye çıkardılar. Elde edilen kahverengi macunu etil asetatla yıkadılar. CCl_4 yada $CHCl_3$ dan kristalize bir ürün elde ettiler. Bu kristalize ürünün 300 °C nin üzerinde bozunduğunu gördüler. Ancak bu maddenin moleküler yapısını çizemediler.

Daha sonraları, 1944 lü yıllarda J.Niederl ve H.Vogel bu yapının siklik tetramerik yapıda olabileceğini öne sürdüler ve rezorsinolün asetaldehit ve isoveraldehit ile tepkimesi sonucu katı, erime noktası yüksek olan maddeyi elde ettiler. Bu maddelerin yapıları kesin olarak belirlendikten sonra gerçek adlandırılmaları yapılmıştır [Gutsche, 1989].



Şekil 2.4. tetra p-tert-Bütil kaliks[4]aren

2.2 Kaliksarenlerin Adlandırılmaları

Zinke, 1948 yılında elde ettiği tetramere “Mehrkernmetylene phenolverbindungen” adını vermiştir.

Hayes ve Hunter “cyclic tetra nüklear novalaks” olarak adlandırmıştır.

Cornforth ise daha sistematik bir adlandırma yapmış ve;

“1:8:15:22-tetrahydroxy-4:11:18:25-tetra-m-benzylenes” adını vermiştir.

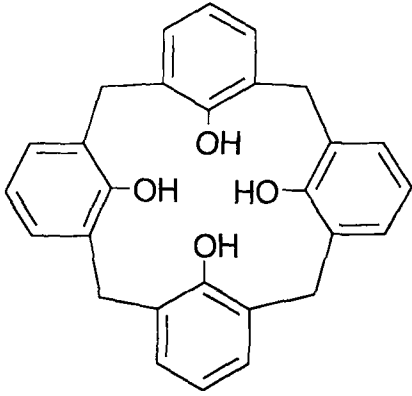
Chemical Abstracts’da ise adlandırma şu şekildedir. “[19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}] octacos-1(25),3,5,7(28), 9,11,13,(27),15,17,19(26)21,23 dodecaene”

CALIXARENE adı, siklik tetramerin molekülünde görülen Yunan vazosuna benzerlik nedeniyle, Yunanca VAZO anlamına gelen “CALIX” kelimesinden türetilmiştir.

1975 yılında David Gutche bu yapıdaki maddeleri genel olarak “calixaren” olarak adlandırmıştır. Ancak bu isme 1978’ e kadar çıkan yayınlarda rastlanmamıştır.

IUPAC adlandırması ise şu şekildedir.

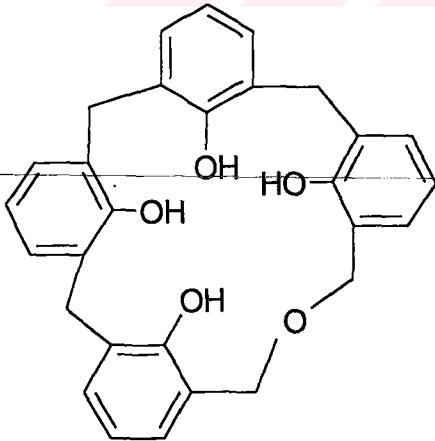
“Pentacyclo [19.3,1,1^{3.7},1^{9.13},1^{15.19}] octacos-1(25),5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetrols.



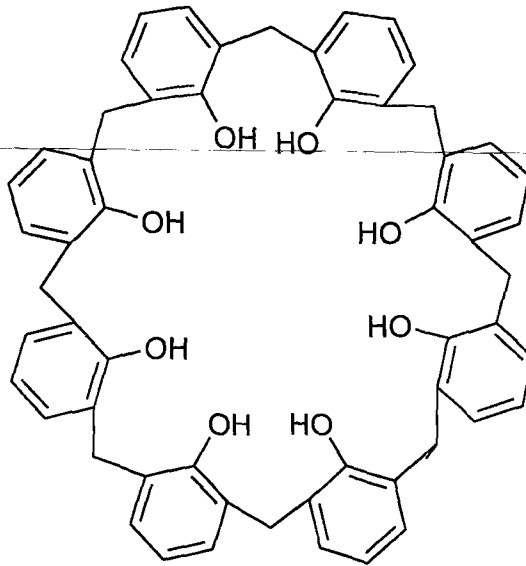
Şekil 2.5 25,26,27,28-
tetrahidroksikaliks[4]aren



Şekil 2.6 36,37,38,39,40,41,42-
heksahidroksikaliks[6]aren



Şekil 2.7. 49,50,51,52,53,54,55,56
-oktahidroksikaliks[4]aren



Şekil 2.8. 49,50,51,52,53,54,55,56-
oktahidroksikaliks[8]aren

p-tert-bütilfenolden türetilen siklik tetramere kısaca p-tert bütil kaliks[4]aren, rezorsinolden türetilen kaliksarenlere ise, kaliks[n]rezorsinaren adı verilmiştir [Gutsche, 1989].

2.3 Kaliksarenlerin Sentez Yöntemleri

2.3.1 Bazık ortamda tek basamaklı fenol türevli kaliksarenlerin sentezi

2.3.1.1 p-tert-Butil kaliksarenlerin sentezi

2.3.1.1.1 Modifiye Zinke-Cornforth işlemi (kaliks[4]aren sentezi)

p-tert-Butil fenol, % 37 lik formaldehit ve sodyum hidroksit ile 2 saat 110-120 °C de ısıtılır. Çökelti difenil eterde 2 saat daha kaynatılır, süzülür ve toluende kristallendirilir. Erime noktası 342-344 °C olan bir ürün elde edilir. Burada sodyum hidroksit miktarı önemlidir.

2.3.1.1.2 Modifiye petrolite işlemi (p-tert-bütil kaliks[6]aren sentezi)

p-tert-Butil fenol, % 37 lik formaldehit, potasyum hidroksit karışımı ile 2 saat, renk sarıya dönüşünceye kadar ısıtılır. Sonra ksilen katılır ve 3 saat kaynatılır. Tepkime karışımı soğutulur, süzülür ve nötralleştirilir, kloroform-metanol karışımında kristallendirilir. Erime noktası 380-381 °C olan beyaz renkli bir madde elde edilir.

2.3.1.1.3 Standart petrolize işlemi (p-tert-bütil kaliks[8]aren sentezi)

p-tert-Butil fenol, p-formaldehit, NaOH içeren ksilendeki çamur 4 saat kaynatılır. Soğutulan tepkime çamuru süzülür, kloroformda kristallendirilir. Erime noktası 411-412 °C dir.

2.3.2 Asit katalizli tek basamaklı kaliksarenlerin sentezi

2.3.2.1 Fenol türevli kaliksarenler

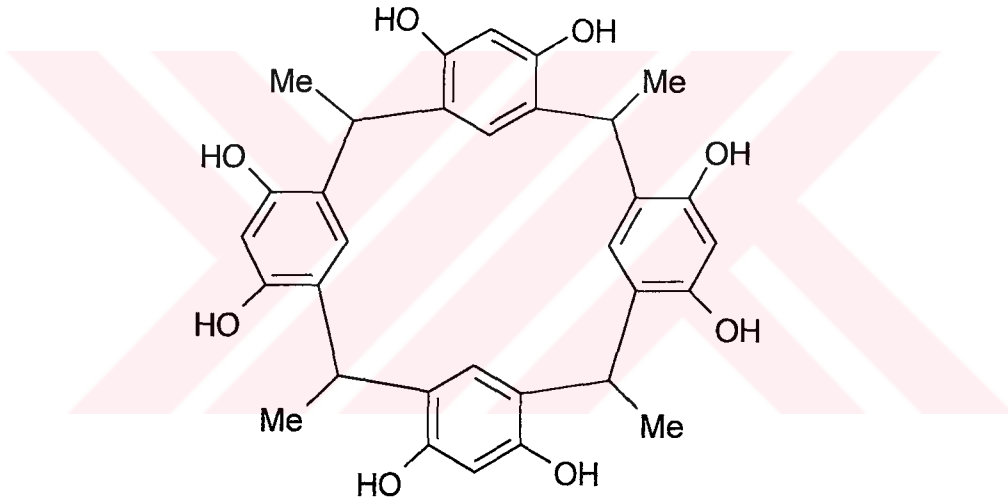
Formaldehit veya yüksek aldehitlerin fenollerle asit katalizli tepkimelerinden kaliksarenler izole edilmediği halde ham tepkime karışımında küçük miktarlarda var oldukları saptanmıştır.

2.3.2.2 Rezorsinol türevli kaliksarenler

Rezorsinol ve formaldehitin asit katalizli tepkimesinden elde edilen ürün lineer dinamik yapıdadır. Bu madde uzun yıllar yapıştırıcı olarak kullanılmıştır.

2.3.3 Neiderl-Högberg işlemleri

Rezorsinol ve asetaldehit sulu etanolde 80 °C de 16 saat bekletilir. Soğutulan karışım süzülür. % 70 verimle şekil 2.9 daki madde elde edilir. Burada tepkime zamanı önemlidir.

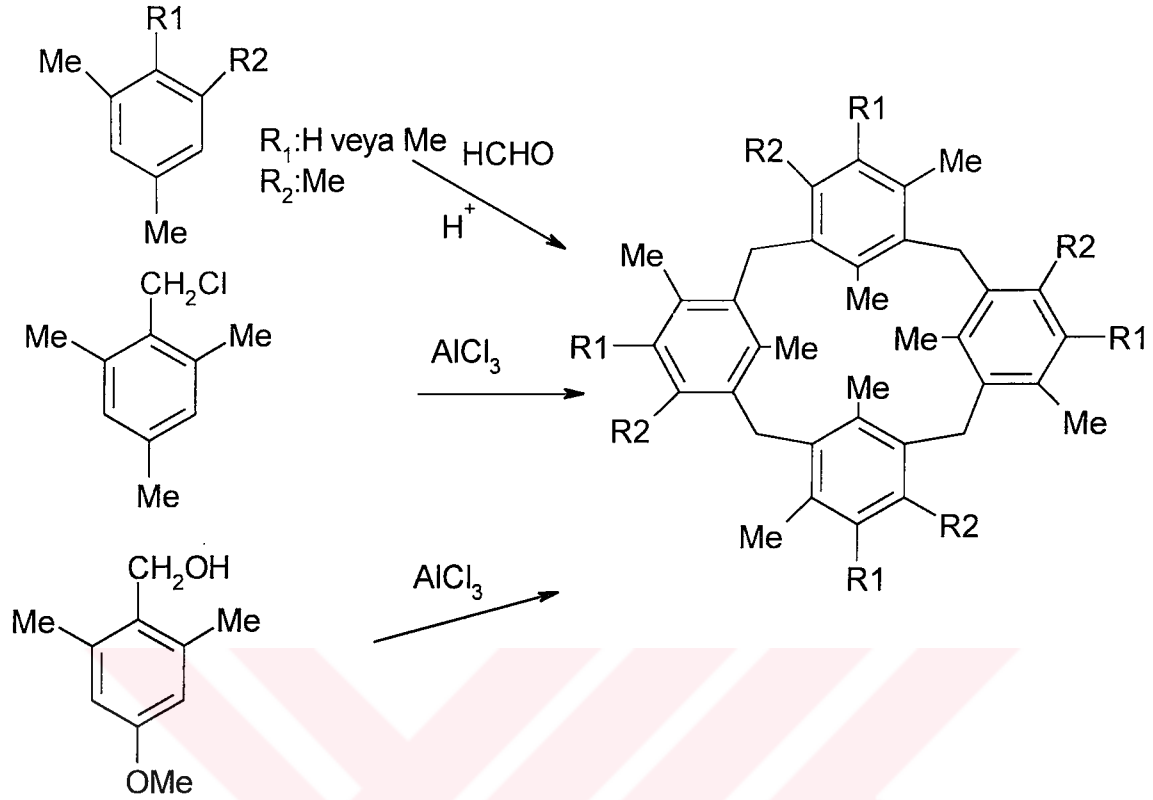


Şekil 2.9. c-Metilkaliks[4]rezorsinaren

Aldehit olarak, asetaldehit, propiyonaldehit, izobütiraldehit, izovaleraldehit, heptaldehit, dodesilaldehit kullanılır.

2.3.4 Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezi

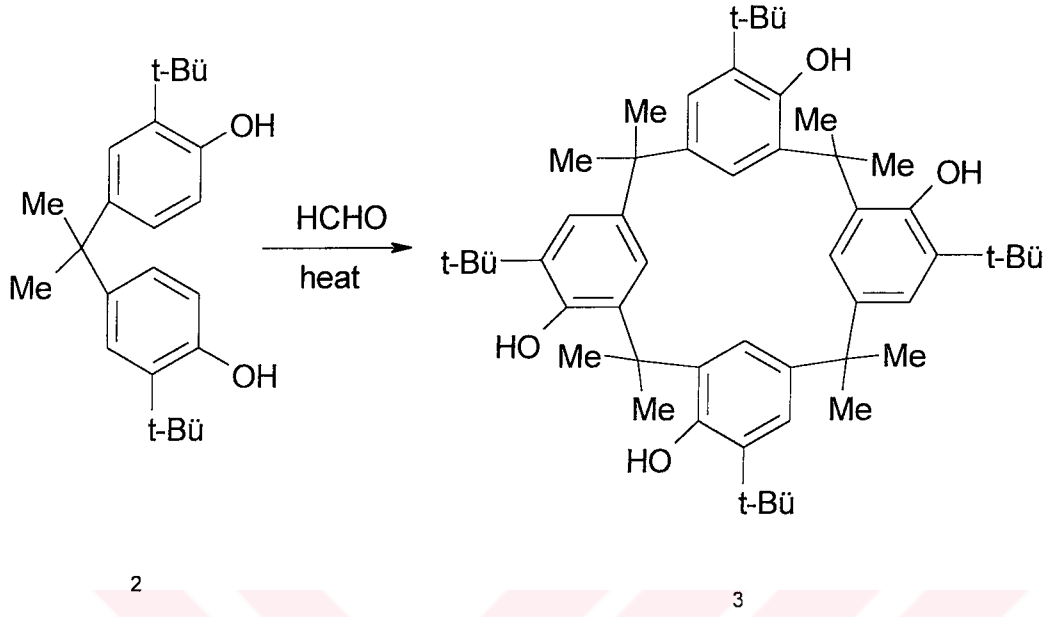
Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezinde; mesitilen ve 1,2,3,5-tetrametil benzen beraberce asetik asit varlığında formaldehit ile tepkimeye girerek siklik tetramerleri verir.



Şekil 2.10. Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezi

2.3.5 Nötr ortamda tek basamaklı kaliksarenlerin sentezi

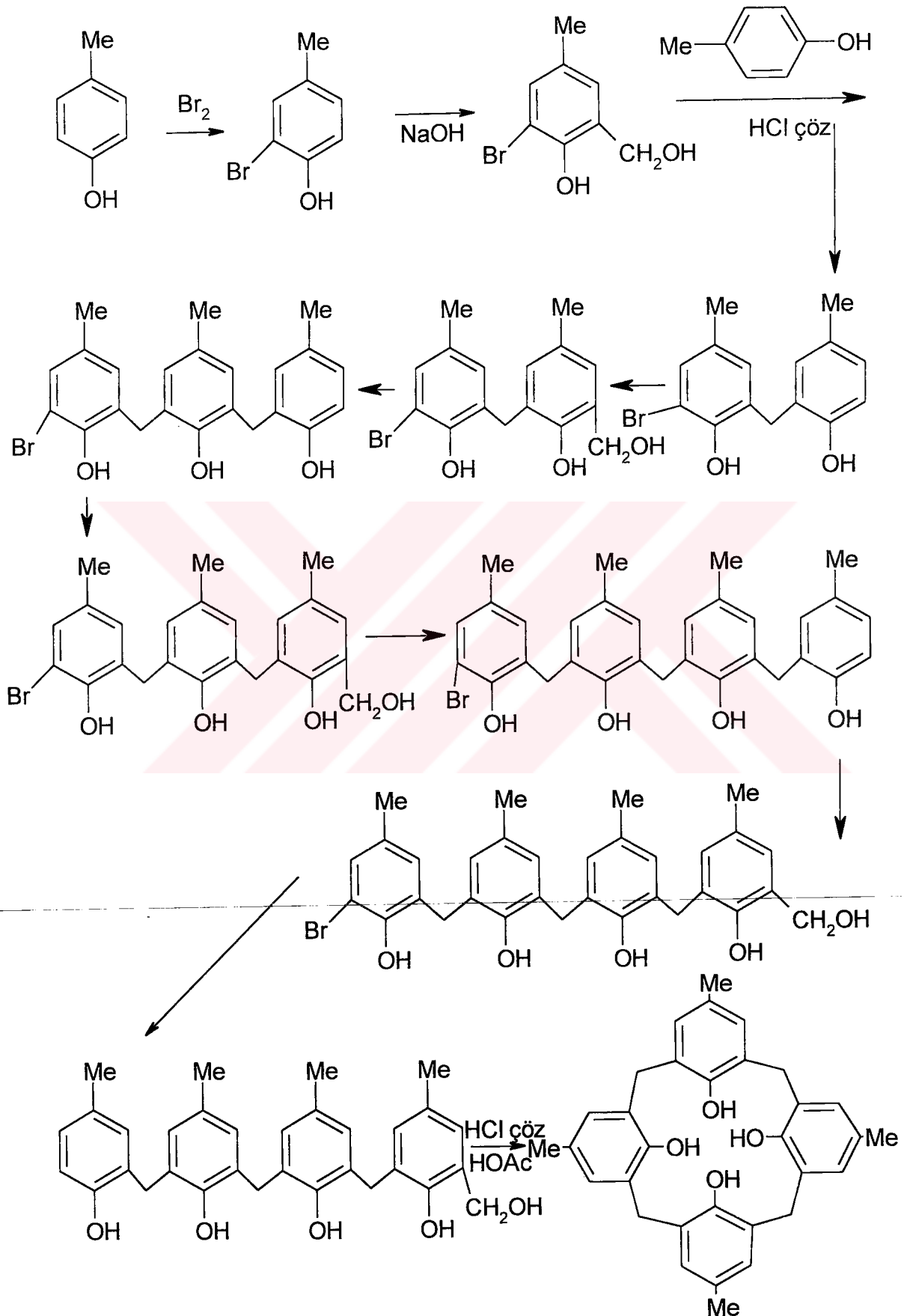
Fenol ve formaldehit arasındaki tepkimeler genellikle baz veya asit katalizlidir, nötral koşullarda ise lineer oligomerler oluşabilir. Chasar 2,2'-di-tert-bütıl-4,4'-izopropiliden-bis (fenol) ve para formaldehit ksilen ile 12 sa otoklavda, 175 °C de tutarak aşağıdaki 3 bileşimini elde etti, 2 bileşiği intramoleküler hidrojen bağı oluşturamadığı halde hidroksimetilasyondan ya önce ya da sonra kolayca intermoleküler hidrojen bağı oluşturabilir. Şekil.2.11.



Şekil 2.11. Nötral şartlarda kaliksarenlerin sentezi

2.3.6 Stepwise yöntemleri ile kaliksarenlerin sentezi:

Hayes ve Hunter değişik miktarlarda p-metil veya p-tert-fenolden kaliksarenleri şekil 2.12 de görüldüğü gibi gibi sentezlediler.



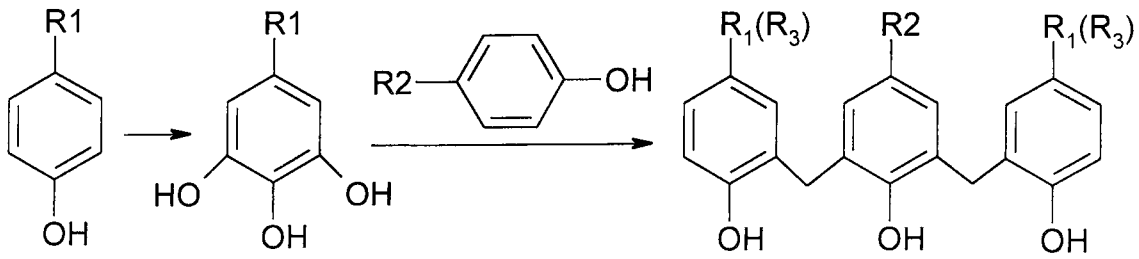
Şekil 2.12. Hayes ve Hunter yöntemi ile p-metil kaliks[4]arenin adım adım sentezi

Bromlama ile o-konumundan birinin korunması, bazik ortamda hidroksimetilasyon p-krezol ile lineer tetramer oluşumu, bromun uzaklaştırılması ve asit katalizli siklizasyon işlemi ile, birçok kaliks[4]aren sentezi yanında, kaliks[5]aren, kaliks[6]aren, hatta kaliks[7]aren sentezlendi.

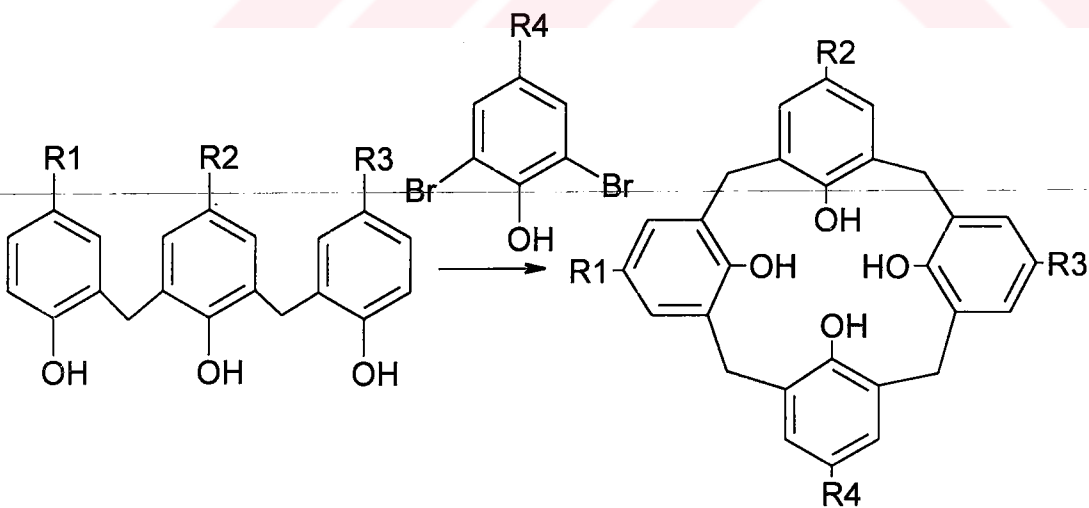
2.3.7 Convergent Stepwise sentezi

Hayes ve Hunter'ın kademeli sentezi oldukça uzun ve yorucudur, verim düşüktür. Bu nedenle araştırmacılar basamak sayılarını azaltan yolları aradılar. Böhmer, Chimm ve Kammerer Convergent yaklaşımını türettiler. Şekil 2.13 de görüldüğü gibi 2,6-bishalometil fenol ile lineer trimerin kondensasyonu yaptılar [Gutsche, 1989].





	$R_1(R_3)$	R_2	R_4	R_1	R_2	R_3	R_4
a	t-Bu	t-Bu	Me	g	Ph	t-Bu	CO_2Et Me
b	t-Bu	t-Bu	Cl	h	Ph	t-Bu	Me CO_2Et
c	Me	Br	t-Bu	i	Me	t-Bu	CO_2Et Ph
d	Me	t-Bu	Br	J	Me	t-Bu	C_6H_{11} t-Oktil
e	Me	Br	Me	k	Me	Me	t-Oktil C_6H_{11}
f	Me	NO_2	Me	l	Me	Me	t-Oktil Cl



Şekil 2.13. Kaliks[4]arenlerin Convergent sentezi

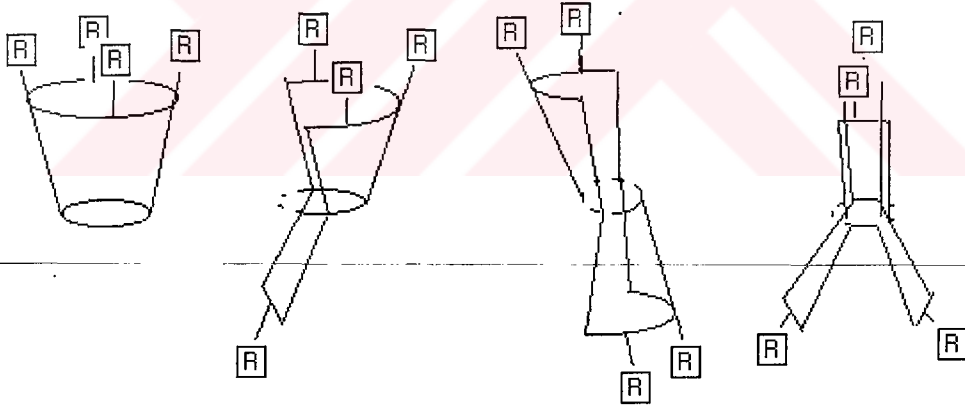
2.4 Kaliksarenlerin Şekilleri

2.4.1 Mobil kaliksarenler

Serbest fenolik grup içeren bütün kaliksarenler oda sıcaklığında konformasyonal olarak mobildir. Mobilitelerin derecesi bir halkadan diğerine değişir.

Cornforth ve arkadaşları şekil 2.14 de görüldüğü gibi kaliks[4]arenlerin dört ayrı şekli olduğunu saptamışlardır.

Kaliks[6]arenlerde bir veya daha fazla aril gruplarının molekülün dışına çıkması yanında sekiz tane yukarı-aşağı şekillerinde bulunurlar. Sıcaklığa bağlı ^1H NMR ölçümleri apolar çözücülerde siklik heksamerler, siklik tetramer veya siklik oktamerlere göre daha esnek olduğunu göstermektedir. Düşük sıcaklıktaki spektrumlarında ise kaliks[6]aren için X-ışını kristolografik verileri henüz elde edilememiştir.



Şekil 2.14. Kaliks[4]arenlerin konformasyonları

Kaliks[8]arenlerin şekillerinde bir veya daha fazla sayıda aril gruplarının dışarı doğru çıkmasının yanı sıra 16 adet de yukarı aşağı şekilleri vardır. Alan doldurma moleküler modelleri, siklik oktamerlerin siklik tetramerlere göre çok daha fazla esnek olduklarını göstermektedir. Apolar çözücülerdeki çeşitli kaliks[8]arenlerin sıcaklığa bağlı ^1H NMR spektrumları benzerdir.

p-tert-Bütilkaliks[8]arenin X-ışını kristalografik yapısı, katı durumdaki molekülün “pleated loop” olarak isimlendirilen yassı şekli olduğunu göstermektedir.

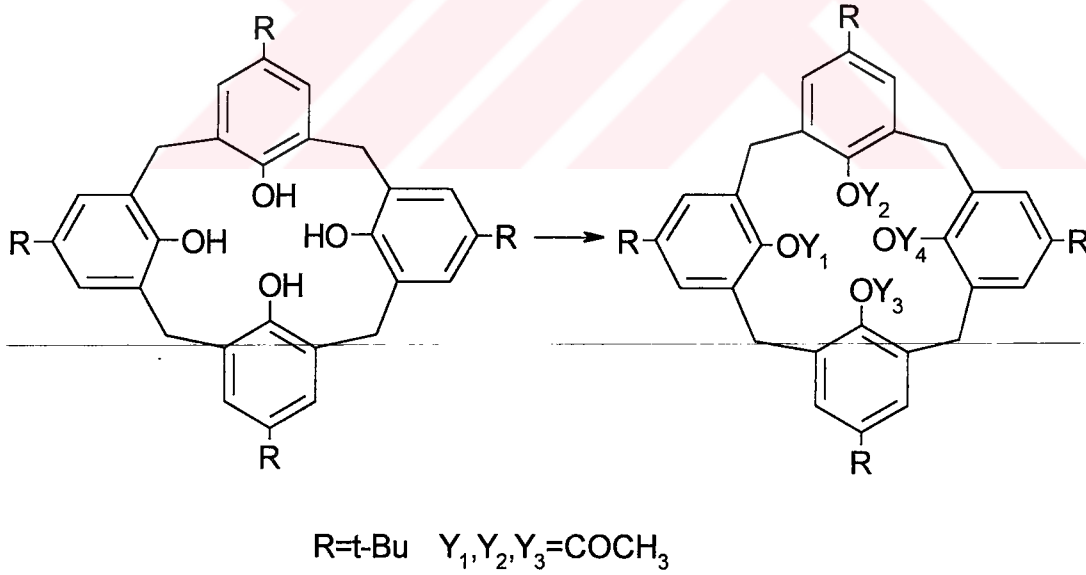
Kaliks[8]arenlerin X-ışını kristalografisi katı durumda “koni” şeklinde olduğunu göstermektedir. Siklik heptamerler kaliksarenlerin en fazla esnek olanıdır.

Rezorsinol türevli kaliksarenlerde iç dairede OH grubunun olmaması sisteme daha esneklik verir.

2.4.2 İmmobil kaliksarenler

2.4.2.1 Ester ve eter oluşumu yoluyla şekilsel dondurma

Kaliks[4]areni dondurmak için en kolay yol hidroksil gruplarının hidrojenleriyle daha büyük grupların yer değiştirmesidir. Örneğin;



Şekil 2.15. Kaliks[4]arenlerin tetraasetatı elde edilerek dondurulması

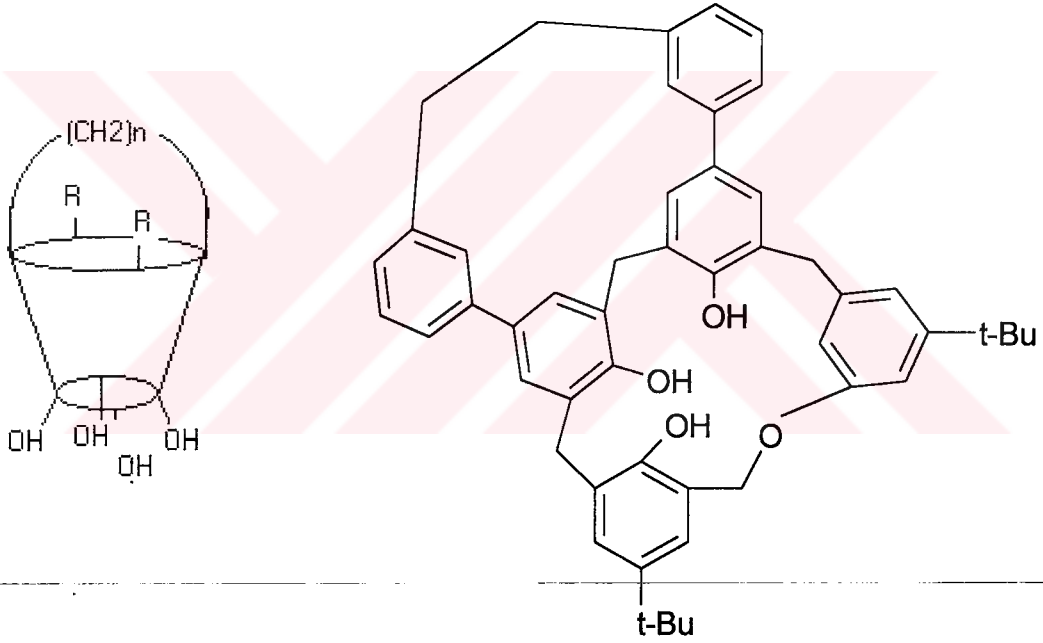
Şekil 2.15 de görüldüğü gibi tert-butil kaliks[4]aren tetraasetatı elde edilerek “partial cone” şeklinde dondurulmuştur. Bu yapı X-ışını kristalografisi ile doğrulanmıştır.

Kaliks[6]arenlerde ise konformasyonel donma, fenolik oksijenlere daha büyük sübstitüenlerin bağlanmasıyla elde edilmiştir.

Kaliks[8]arenlerde konformasyonel mobilitiyi etkilemek için çok daha büyük grupların bağlanması gereklidir.

2.4.3 Köprü ile konformasyonel donma

Deneysel olarak zor olsada bir kaliksarenin konformasyonel mobilitisini sınırlamak için bir yol ; ariller arasında köprüler yapmaktır. Bu donma aşağıdaki formüllendirmelerde görüldüğü gibi alt kenarlarının köprülenmesi ve metal-oksijen köprülenmesiyle olur [Gutsche, 1989]. Şekil 2.16.



Şekil 2.16. Kaliksarenlerin üst-kenar köprülenmesi

2.5 Kaliksarenlerin Özellikleri

2.5.1 Fiziksel özellikleri

Kaliksarenler yüksek erime noktasına sahiptir. Özellikle serbest hidroksil grupları olan kaliksarenlerin erime noktaları 250 °C nin üzerindedir. Örneğin p-tert-butil kaliks[4]arenin erime noktası 342-344 °C, p-tert-butil kaliks[8]arenin erime noktası 411-412 °C dir.

Kaliksarenlerin ester ve eterleri ise genellikle düşük sıcaklıkta erirler. Örneğin p-tert-kaliks[4]arenin tetra metil ve tetra benzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228 °C ve 230-232 °C dir.

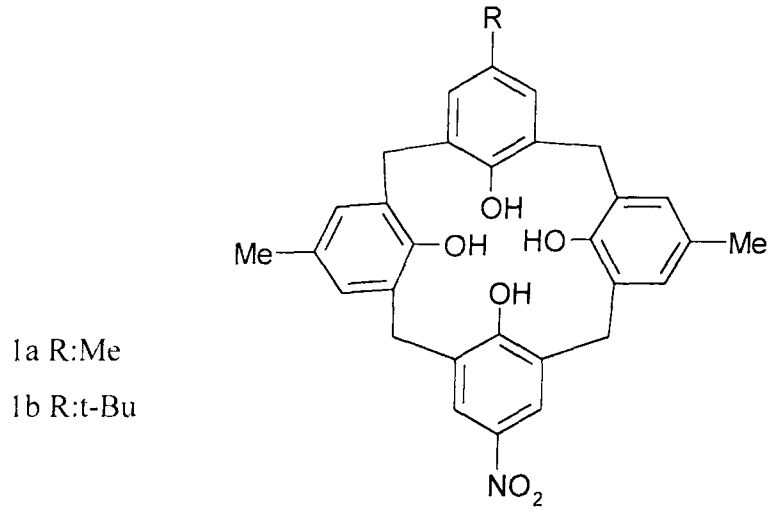
2.5.2 Çözünürlük

Kaliksarenlerin diğer bir özellikleri de suda ve bazik ortamda çözünmemeleridir. Organik çözücülerde ise az çözünürler. Kaliksarenlerin çoğu kloroform, piridin ve karbondisülfürde spektroskopik ölçümler yapılacak kadar çözünürler.

Kaliksarenlerin p-alkil grupları erime noktasını etkiledikleri gibi çözünürlüğü de etkiler. p-Konumundaki uzun zincirli alkil grupları organik çözücülerde çözünürlüğü artırırlar. Ester ve eter bileşikleri genellikle organik çözücülerde daha fazla çözünürler. Kaliksarenlere suda çözünürlük kazandırmak, araştırmacıların özel ilgisini çekmiştir. 1984 yılında Ungaro ve arkadaşları p-tert-butil kaliks[4]arenin tetra karboksi metil eterini hazırladılar. Bu beraberindeki katyona bağlı olarak 5.10^{-3} - 5.10^{-4} M derecesinde çözünürlüğe ulaştı. Gutsche ve arkadaşları tarafından hazırlanan 4-8 aromatik halkalı p-konumunda karboksil grubu içeren kaliksarenler bazik ortamda 10^{-3} M çözünürlüğe ulaştılar. Shinkai ve arkadaşları tarafından hazırlanan sülfonatlı kaliksarenlerin çözünürlüğü 0.1 M civarındadır. p-Alkil fenol türevleri bazik ortamda çok az çözünürlüğe sahip oldukları halde rezorsinol türevli kaliks[4]arenler 0.01 M sodyum hidroksitte tetra anyonlar oluşturarak çözünürler.

2.5.3 pKa Değerleri

Önceleri p-tert-butil kaliksarenlerin OH grupları için disosasyon sabitlerini elde etmek suda çözünmemesi nedeniyle olanaksız olmuştur. Böhmer ve arkadaşları mononitrokaliks (1a) ve (1b) su / metanol (1:1) de pH nın değişimine bağlı olarak UV absorpsiyonlarını ölçerek pK_a değerlerini buldular. Bu değerler 1a ve 1 b için sırasıyla 6 ve 4,3 tür. Şekil 2.17



Şekil.2 17. Mononitro kaliksarenler

Shinkai tarafından suda çözülen p-sülfonato kaliksaren ve suda çözülen p-nitro kaliksarenle pKa değerleri ölçülmüş ve çizelge 2.1 de sonuçları verilmiştir.

Bileşik	Çözücü	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	
		H ₂ O	<1	3.0+0.4	4.0+0.4	>11
		H ₂ O	8.9+1			
		H ₂ O-THF(7:3)	<0	10.3+0.3	13+1	
		H ₂ O-THF(7:3)	7.1+0.1			

R:SO₃Na

R:NO₂

Çizelge 2.1. Suda çözünen p-sülfonato kaliksaren ve p-nitrokaliksarenlerin pKa değerleri

2.5.4 Kaliksarenlerin Spektroskopik Özellikleri

2.5.4.1 IR spektrumu

Kaliksarenlerin OH gerilme titreşim frekansları düşük alanda görülmüştür. Düşük alana kayma siklik tetramerde 3150 cm^{-1} den siklik pentamerde 3300 cm^{-1} e kadar değişir. Bu değişme makrosiklik olan bu moleküllerdeki intramoleküler hidrojen bağlanması sonucudur. Lineer fenol-formaldehit oligomerler içinde düşük gerilme frekansları gözlenmiştir. Bunun nedeni psödokaliksaren veya hemikaliksaren oluşumudur.

Parmakizi bölgesinde kaliksarenler birbirlerine benzerler. ($1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ise örnekler biraz farklılık gösterirler. $693\text{-}571\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde siklik pentamer, 762 cm^{-1} siklik heksamer ve 796 cm^{-1} siklik heptamer bölgesidir. Siklik oktamer ise $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde absorpsiyon verir. 400 cm^{-1} deki band siklik tetrameri, siklik heksamer ve siklik oktamerden ayırdetmek için yararlıdır.

2.5.4.2 UV spektrumu

Tepkimeler; TLC, HPLC veya ^1H NMR verileri ile kontrol edilmiştir. UV spektrumu pek kullanılmamıştır.

2.5.4.3 NMR spektrumu

Simetrik süstitüe kaliksarenlerin ^1H NMR spektrumu oldukça basittir. Aromatik proton, t-butil protonu ve hidroksil protonunun rezonansları singlettir. Buna karşılık CH_2 protonlarının rezonansları bir çift dublettir.

İlk kez Kammerer $20\text{ }^\circ\text{C}$ de kaliks[4]arenin kloroformda spektrumunun bir çift dubletten oluştuğunu ve bunların $600\text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtıldığında singlete dönüştüğünü göstermişlerdir.

2.5.4.4 Kütle Spektrumu

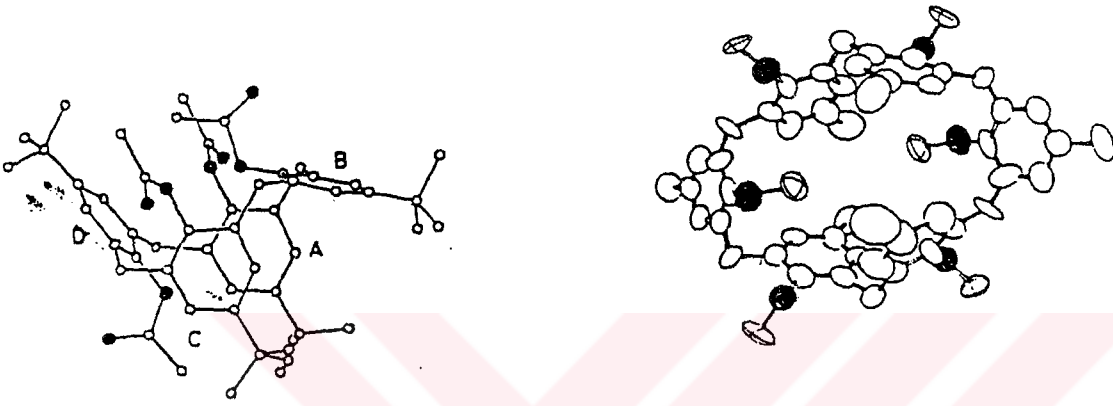
1964 yılında ilk kütle spektrumu için resorsinol ve aldehit türevi kaliksaren kullanılmış, bu oktametiler ve diazometana dönüştürülmüş, m/e 656 bulunmuştur. p-tert-Butil kaliks[8]aren m/e 648 de güçlü bir sinyal vermiştir.

2.5.5 Kaliksarenlerin TLC ve HPLC analizleri

İnce tabaka kromatografisi (TLC) uzun zamandan beri kullanılan, HPLC ise daha yeni olan bir yöntemdir. p-tert-Butil kaliksaren karışımının silikajel kolonda % 60 kloroform ve % 40 heptan eluatı ile HPLC de ayrılma sıraları, siklik oktamer > siklik heptamer > siklik heksamer > siklik tetramer > siklik pentamer > dihomookso bileşiği şeklindedir. Eluat olarak asetonitril-metil tert-butil eter kullanıldığı zaman ters-faz HPLC de ayrılma sırası siklik tetramer > dihomooksa bileşiği > siklik heksamer > siklik pentamer > siklik heptamer > siklik oktamer > siklik nanomer > siklik dekamerdir.

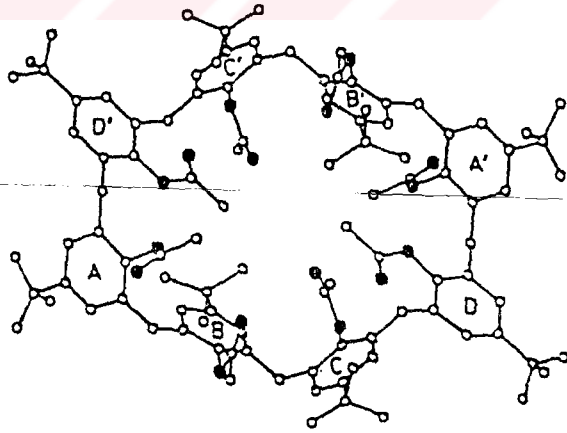
2.5.6 X Işını kristallografisi

X ışını kristallografisi sayesinde molekül yapıları saptanabilmektedir. Bazı kaliksaren bileşiklerinin X ışını kristallografik yapıları aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibidir. Sayısız kaliksaren türevleri bu yöntemle aydınlatılmıştır. [°Gutsche, 1989] Şekil 2.18 ve şekil 2.19.



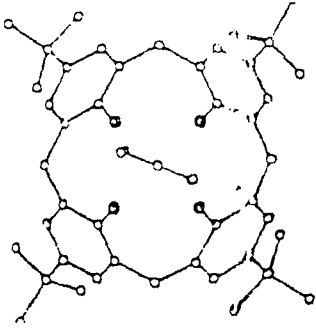
p-tert-butilkaliks[4]arenin tetraasetatı

p-allikaliks[6]arenin heksametil eteri

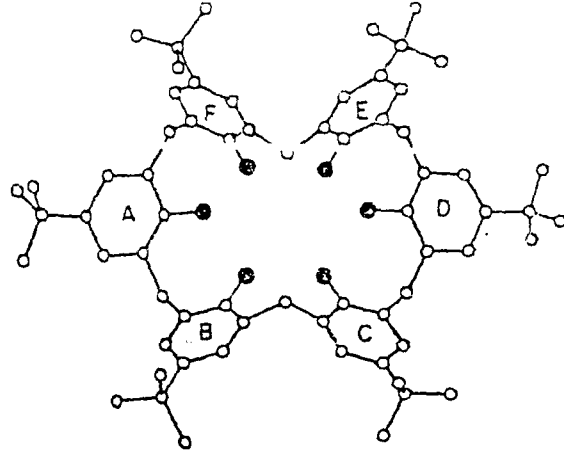


p-tert-butilkaliks[8]arenin oktaasetatı

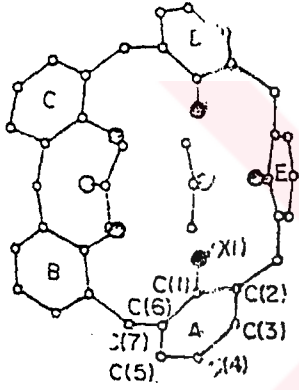
Şekil 2.19 Kaliksarenlerin X ışını kristalografik yapıları



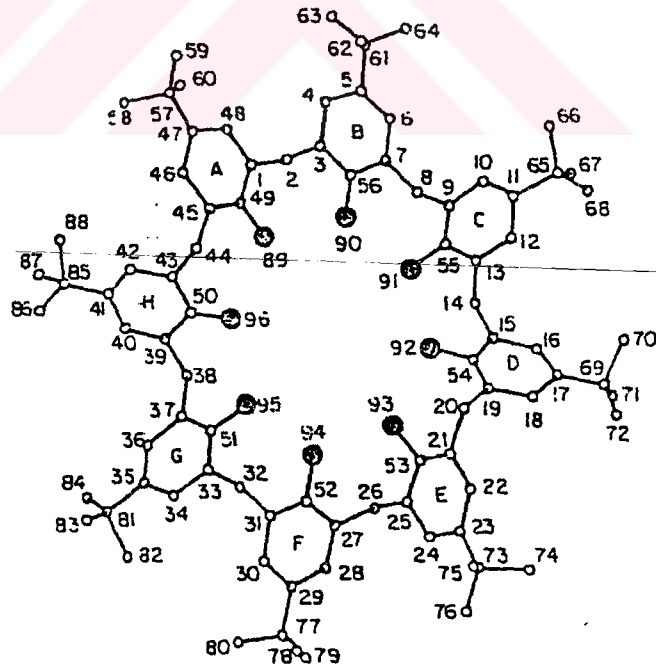
p-tert-Butilkaliks[4]aren



p-tert-Butilkaliks[6]aren



Kaliks[5]aren



p-tert-Butilkaliks[8]aren

Şekil 2.18 Kaliksarenlerin X ışını kristalografik yapıları

2.6 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

Kaliksaren kimyası ilginç ve karmaşıktır. Kaliksarenler ilk olarak üniversitelerin araştırma konusu olmasına karşın zamanla özel enstitü ve şirketlerin de ilgisini çekerek kullanım alanında gelişmeler yapılmıştır. Örneğin “bakalit” imalatında kaliksarenler en karlı maddeler olarak kullanılmıştır.

Kaliksarenler; ağaç, deri, seramik, plastik ve metal için kullanılan siyanoakrilat yapıştırıcılar için faydalı bir akseleratördür.

1984’ te Hitachi Kimya şirketi 8 patent çıkartmıştır. Bunlar kaliksarenlerin p-fenil fenol, p-(4-R-fenil)fenil fenol (R belirtilmemiştir), p-R-fenil fenol ($R=C_1-C_{10}$) dur. Ürünler, kaliks[6]aren, kaliks[7]aren ve kaliks[8]aren ağır metal iyonları için emici madde olarak açıklanmıştır. Örneğin kaliksaren ile bakırlı bir çözelti karıştırıldığında, kaplama çözeltisinde bakır kaplaması artmıştır. Bu da plastik ve seramiklerin bakır kaplamasında oldukça avantajlı olmuştur. Aynı firma 1987’ de kaliksarenlerin iyi metal emiciliği ve ısı dayanıklılığında bahseden iki patent daha almışlardır.

Kimura ve arkadaşları, kaliksaren esterleri ve amidlerine dayalı Na^+ için seçilen elektrotlar geliştirmişlerdir. Bu elektrotlar potansiyometrik olarak çalıştıkları gibi primer iyon için de iyi bir seçicilik gösterirler.

Shinkai ve arkadaşlarının aldığı bir çift patentin içeriği, kaliksarenlerin uranofil olarak kullanılmasıdır. Okyanuslar, UO_2^{2+} şeklinde (UO_2CO_3) 3 trilyon ton uranyum içermektedir. Yapılan deneyler sonucunda patent konusu olan kaliksarenlerin günde 1 g reçine başına 50 mikrogram uranyumu kompleksasyon sonucu absorbe ettiği gözlenmiştir.

2.6.1 Endüstride kaliksaren

Artan patent sayısı ticari ilginin olduğunu göstermesine karşın, endüstri sırları olayın tam olarak öğrenilmesini engellemektedir. Ancak kullanım alanlarından dolayı bize fikir vermektedir.

Petrolite bir endüstriyel fenol-formaldehit maddesi olup, içinde kaliksaren bulunduğu saptanmıştır. Petrolite üzerinde yapılan deneyler sonucunda, petrolitenin yüksek emiciliğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

Loctit ve Hitachi patentlerinde kaliksarenlerin anorganik katyonların etkileşiminin endüstriyel uygulamasından söz etmişlerdir.

Pastör ve Odarisio asetat kaliksarenin antioksidant ve ısı stabilize özelliklerini inceleyerek bu konuyla ilgili bir patent almışlardır.

Isıya dayanıklı poliamid için semi-enzim olarak p-tert-butilkaliks[8]arenin çok kullanışlı olduğu da ayrı bir patent konusudur. Kaliksarenler aynı zamanda iyi bir katalizör olarak da kullanılmaktadırlar.

Kaliksarenlerin kolay elde edilmeleri, bunlara olan ilginin önümüzdeki yıllarda daha da artacağını göstermektedir. [Gutsche, 1989].

3 DENEYSEL KISIM

3.1 Kaliks[4]aren ve Türevleri İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

3.1.1 Silikajel ayırma kolonu

Silikajel kolonu için yürütücü faz olarak , 5 / 2 oranında diklormetan / hekzan kullanıldı. Cam kolonun alt ucuna pamuk yerleştirildi. Üzerine bir miktar deniz kumu ilave edildi, kolon yürütücü çözücüsü ile yıkanarak kumun ve pamuğun yerleşmesi sağlandı. Bir beher içine silikajel alındı, silikajelin üzerine 5 / 2 oranındaki diklormetan / hekzan karışımı akıcılık sağlanıncaya kadar katıldı. Bu karışım kolona dolduruldu, diğer tarafta C₃ maddesi diklormetanda çözüldü, silikajel ilave katılarak emdirildi. Kolonun üzerine bir spatül ile yerleştirildi, tekrar deniz kumu katılarak kolon yürütücü çözücüsü ile saf madde gelinceye kadar yıkandı. Saf madde elde edilene kadar TLC kontrolü yapıldı.

3.1.2 Çözücüler

Kuru toluen: Toluen armudi bir balona alındı, metalik sodyum küçük parçalara bölündü ve toluen üzerine katıldı, magnet ile karıştırılarak, geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı, bir gün sonra basit bir distilasyon düzeneği ile distilasyon yapıldı.

Kuru aseton: 55.5-56 °C de argon atmosferinde armudi bir balona alındı, daha önce kurutulmuş potasyumkarbonat katılarak bir gece geri soğutucu altında karıştırıldı, bir gün sonra basit bir distilasyon düzeneği ile distillendi.

Kuru dimetilformamid: Aluminyumoksit bir krozeeye alındı, 400-500 °C sıcaklıktaki bir fırında 4-5 sa kurutuldu. Dimetilformamid armudi bir balona alındı, kurutulmuş olan aluminyumoksit katıldı. Manyet ile geri soğutucu altında bir gece karıştırıldı ve bir gün sonra vakum atmosferinde distilasyon yapılarak saflaştırıldı.

Kuru n-heptan: n-Heptan armudi bir balona alındı. Metalik sodyum küçük parçalara ayrılarak n-heptan üzerine katıldı, inert atmosferde manyet ile geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı ve bir gün sonra basit bir distilasyon düzeneği ile destillendi.

Kuru tetrahidrofuran: Tetrahidrofur armudi bir balona alındı. Metalik sodyum küçük parçalara ayrılarak tetrahidrofur üzerine katıldı, inert atmosferde manyet ile geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı ve bir gün sonra basit bir distilasyon düzeneği ile distillendi.

% 37 lik formaldehit çözeltisi, difenil eter, etilasetat, asetikasit, saf su, diklormetan, metanol, etanol, hidroklorikasit, kloroform, doymuş sodyumklorür çözeltisi, sülfürikasit, dietiler, tetrahidrofur, petrol eteri, Merck, Fluka ve Aldrich firmalarının saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.1.3. Cam Malzemeler

Dereceler, çeşitli boyutlarda beherler, mezürler, nuçe erlenleri, filtreler, santrifüj tüpleri, saat camları, yağ banyoları, ayırma hunileri, armudi balonlar, iki boyunlu balonlar, manyet, geri soğutucular, kolonlar, kapiler tüpler.

3.1.4. Diğer Malzemeler

Kuru potasyumkarbonat: 100-110 °C de kurutma tabancası ile küçük bir deney tüpünde bulunan fosforpentoksit varlığında 1 gece bekletilerek kurutuldu.

Metil-p-toluen sülfonat, sodyumhidrür, N,N¹ dimetiltiyokarbamoilchlorür (argon atmosferinde tutulmalıdır), aktif kömür, çeşitli boyutlarda manyetler, alüminyum TLC kartları, silika jel gibi kullanılan malzemeler Merck ve Fluka firmalarının kimyaca saf malzemeleridir. Yağ banyoları, tuz banyoları, buz banyoları, elektrikli ısıtıcılar.

3.1.5 Spektrometreler

IR spektrofotometresi: Perkin Elmer 983 (TÜBİTAK-Gebze)

NMR spektrometresi: Burger A.C 200 L MHz (TÜBİTAK-Gebze)

Kütle spektrometresi: V.G ZAB Spec (TÜBİTAK-Gebze)

Elementel analiz cihazı: Carlo Erba 1106 (TÜBİTAK-Gebze)

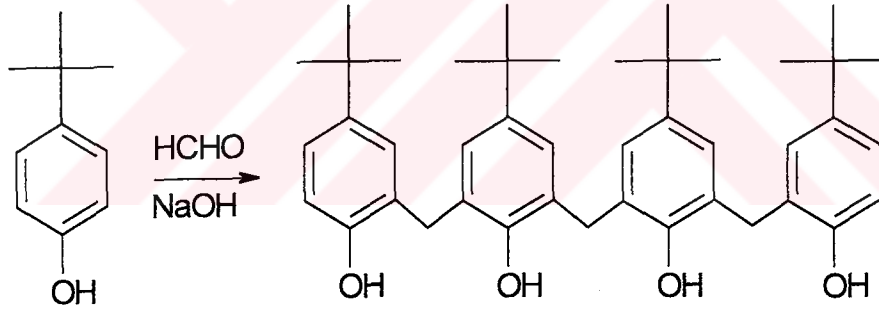
UV-Vis spektrofotometre Philips PU 8700 UV-Vis, Küvet 10-10,45 mm Hellma, 100-QS(YTÜ)

3.2 Kaliks[4]aren ve Türevlerinin Sentezi

3.2.1 5,11,17,23-tetrakis-(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (C, C₄₆H₆₆O₄)

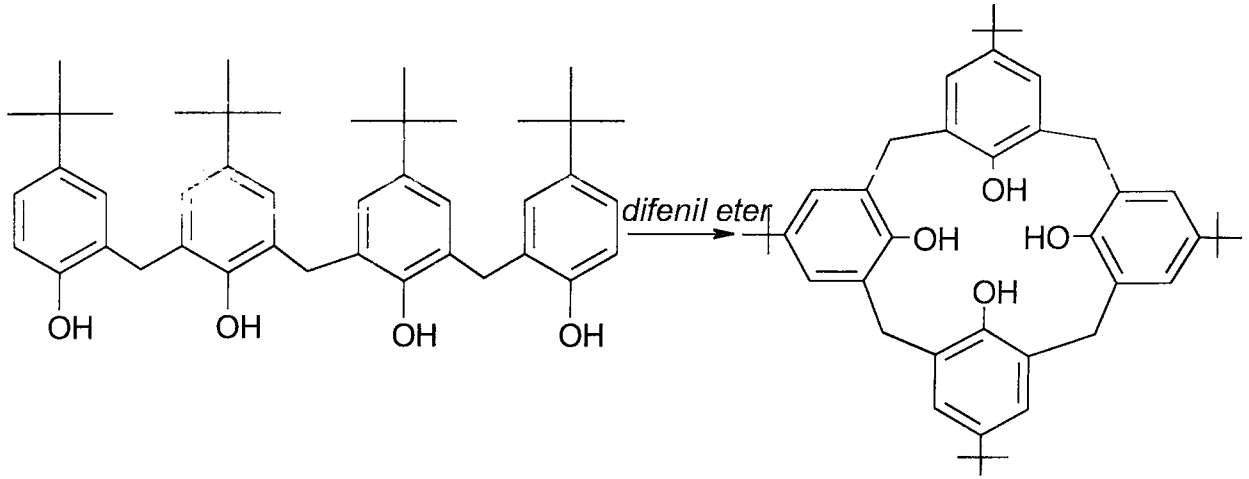
Tepkime Zinke-Cornforth yöntemiyle sentezlenmiştir [^aGutche, 1983.]

500 mL lik armudi balona 100 g (0.67 mol) p-tert-butil fenol alındı. 62 mL % 37 lik formaldehit katıldı. Çözününceye kadar manyet ile karıştırıldı, 1.2 g (0.03 mol) sodyumhidroksit katıldı. Yağ banyosunda 110-120 °C ye kadar ısıtıldı. Açık ve berrak olan başlangıç çözeltisi gittikçe vizkozlaştı ve sarıya döndü. Bu zaman boyunca köpürme oldu ve bu nedenle tepkime karışımı balonun hacmini doldurdu. Tamamen katılaşıma gerçekleştiğinde armudi balon yağ banyosundan alındı, soğumaya bırakıldı. Açık sarı madde (şekil 3.1) kırılarak armudi balondan alındı. Bir havanda dövüldü.



Şekil 3.1. p-tert-Butilfenolün formaldehit ile kondensasyonu

Açık sarı madde yaklaşık 110 g olarak tartıldı. Bu madde 1000 mL lik iki boyunlu balona alındı, üzerine 750 mL difenileter katıldı. İneratmosferde, manyet ile karıştırılarak geri soğutucu altında 110-120 °C de 3-4 sa karıştırıldı. Bu sırada su çıkışı oldu ve su çıkışı tamamlanincaya kadar yağ da yapılan kızartmalarda olduğu gibi patlamalar oldu. Daha sonra, sıcaklık tuz banyosunda 259 °C ye çıkarıldı ve 2-3 sa kaynatıldı. Bu sırada tepkimenin rengi kahverengiye döndü, dönüşüm tamamlandıktan sonra tuz banyosundan alındı.



Şekil 3.2. C maddesinin tepkime mekanizması

Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, 2000 mL lik bir behere alındı, 750 mL etilasetat katıldı, 15-20 dakika karıştırıldı, bu karışımdan küçük miktarlarda alınıp santrifüjle çöktürüldü, etilasetat süzülerek ayrıldıktan sonra çöken maddeler toplandı. İki kere 100 mL etil asetat ile yıkanarak nuçe erleni ile süzüldü, bir kere de 200 mL asetik asit ile yıkandı. Son olarak asetik asiti uzaklaştırmak için 2-3 defa saf su ile yıkama yapıldı. Elde edilen madde fosforpentoksit üzerinden kurutma tabancası ile 100 °C de kurutuldu. Krem rengine benzeyen madde yaklaşık 70 g olarak tartıldı. Şekil 2.3.

Verim: % 70

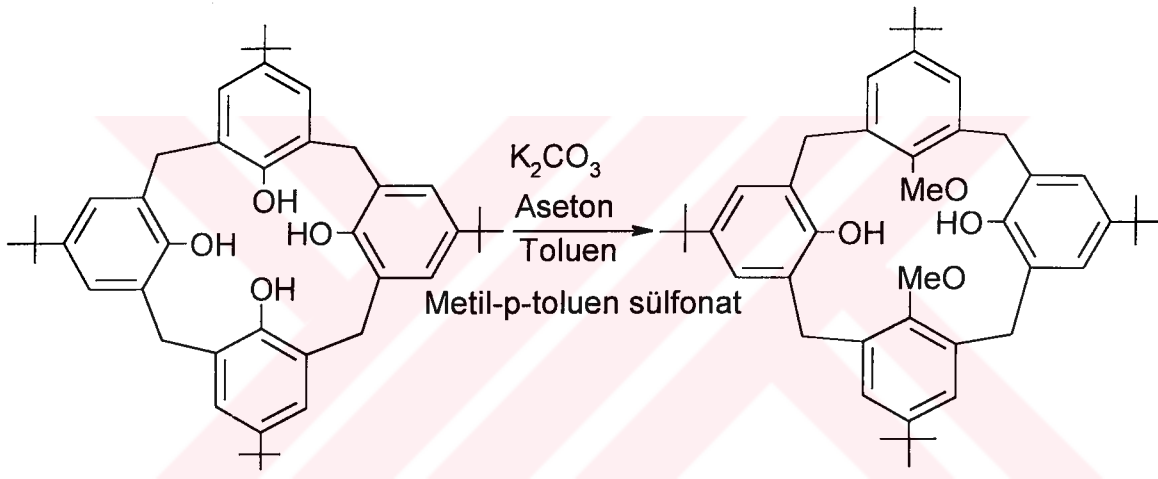
E.N: 342-344 °C

Elementel analiz:

	C	H	O
Teorik;	% 81.44	% 8.7,0	% 9.86,
Deneysel;	% 79.05	% 9.72	% 9.72

3.2.2 5,11,17,23-tetrakis-(1,1-dimetiletil)-25,27-dihidroksi-26-28-dimetoksikaliks[4]aren (C₁, C₄₆H₆₀O₄)

10 g (0.15 mol) C maddesi (kuru) iki boyunlu balona alındı, yağ banyosunda, argon atmosferinde 90 mL toluen (kuru) katıldı, manyet ile karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. 38 g (0.34 mol) potasyum karbonat (kuru) eklendi, 5 g (0,3 mol) metil-p-toluen sülfonat 80 mL asetonda (kuru) çözülerek tepkime kabına katıldı. 110-120 °C 24 sa argon atmosferinde kaynatıldı [^aGutsche, 1983].



Şekil 3.3. C₁ maddesinin tepkime mekanizması

Kaynatılan madde oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Balonun altında katılaştıran madde, asetonda çözülerek alındı ve nuçe erleni ile süzüldü, ayrılan potasyumkarbonattır. Toluen + aseton karışımı su trompu ile vakum yapılarak döner buharlaştırıcı ile tamamen kuruyana kadar ayrıldı. Beyaz katı madde diklormetan ile çözüldü, 100 mL 0,5 N hidroklorikasit ilave katıldı, 5-10 dakika manyet ile karıştırıldı. Ayırma hunisine alındı, organik faz ayrıldı ve bir behere alındı, organik faz 100 mL saf su ile tekrar ekstrakte edildi, organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu, süzüldü, yaklaşık 100 mL metanol katılarak çöktürüldü, TLC kontrolü yapılarak katı beyaz madde saflaşmaya kadar diklormetanda çözüldü ve metanol ile çöktürmeye devam edildi. Çöken beyaz madde süzüldü, bir etüvde kurutuldu. Yaklaşık 6-7 g parlak beyazlıkta, toz halinde katı bir madde elde edildi. Şekil 3.3.

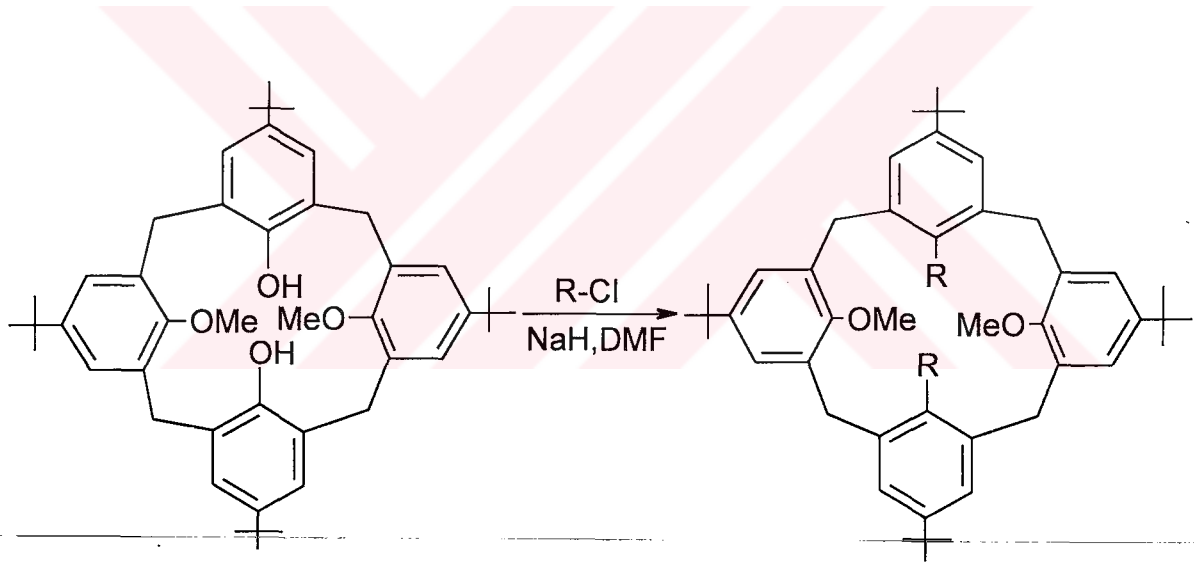
Verim: % 60-70

E.N: 241-243⁰C

Elementel analiz:

	C	H	O
Teorik;	% 81.66	% 8.87	% 9.43
Deneysel;	% 80.64	% 9.59	-

3.2.3 5,11,17,23-tetrakis- (1,1-dimetiletil)-25,2-dimetoksi-26,28-[bis(N,N¹-dimetil) (tiyokarbamoil)oksi] kaliks[4]aren (C₂, C₅₂H₇₀N₂S₂O₄)



R-Cl: N,N¹Dimetiltiyokarbamoilklörür

R: OC=SN(CH₃)₂

Şekil 3.4. C₂ maddesinin tepkime mekanizması

İki boyunlu balonda, inert atmosferde, manyet varlığında, 10 g (0,015 mol) C₁ maddesi alındı ve 90 mL dimetilformamid ile oda sıcaklığında çözüldü. Tepkime karışımı buz banyosuna alındı, 0⁰C de 6,6 g (0.275 mol) sodyumhidrür n-heptan ile parafini alındıktan sonra katıldı. 1 sa bu sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra yağ banyosuna alındı, 10⁰C de 5 g (0,036 mol) N,N¹ dimetiltiyokarbamoilklörür katıldı, köpürme olduğu gözlemlendi. Sıcaklık hızla 25⁰C ye sonra,

yavaşça 40 °C ye çıkarıldı. Daha sonra 80 °C ye kadar yükseltildi ve bu sıcaklıkta 1 sa kaynatıldı. Sıcaklık 40-50 °C ye düşürüldü ve bir gece karıştırıldı [Newman-Karnes, 1966]. Karıştırılan madde oda sıcaklığında soğutuldu. Sırasıyla yavaş yavaş önce 200 mL % 1'lik potasyumhidroksit katıldı, 200 mL doymuş sodyumklorür çözeltisi katıldı, karıştırıldı ve daha sonra 200 mL diklormetan katılarak ayırma hunisine alındı. Ayırma hunisinde iyice karıştırıldıktan sonra organik faz ile su fazı ayrıldı , su fazı tekrar 200 mL diklormetan ile yıkandı. Organik faz 200 mL saf su ile yıkandı. 200 mL % 5 hidroklorikasit katıldı, % 10'luk potasyumhidrosit ile nötralleştirildi, 200 mL sodyumklorür ile doyuruldu. 200 mL saf su ile yıkandı, organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu. Diklormetan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı, katılaşmaya yakın metanol katılarak çökme sağlandı. TLC kontrolü yapılarak saflaşma oluncaya kadar açık sarı, katı olan madde diklormetan ile çözülüp, metanol ile çöktürülerek, kristallendirildi. 6 g açık sarı bir madde elde edildi. Şekil 3.4.

Verim : % 60

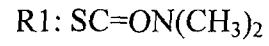
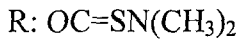
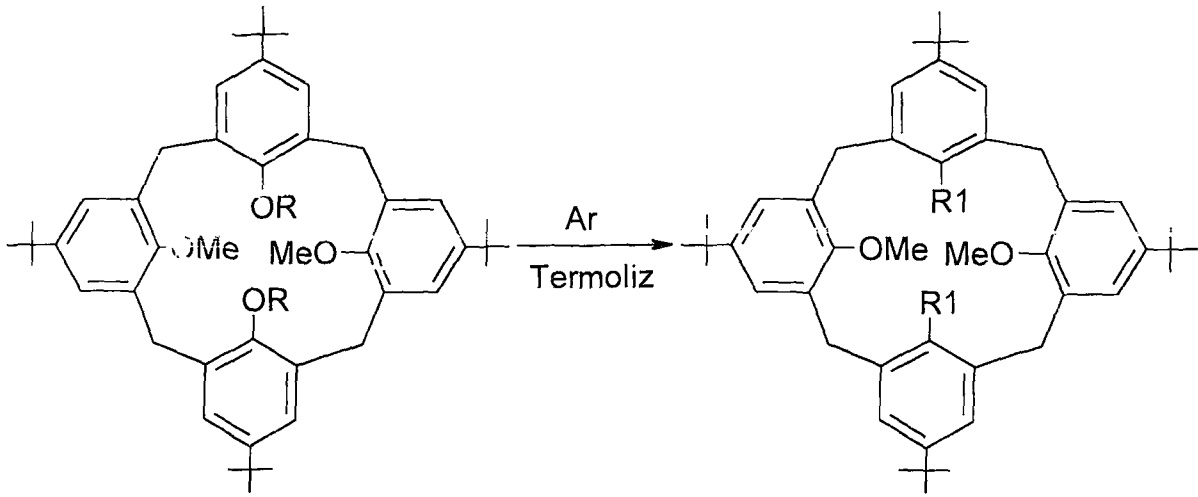
E.N: 310 °C

Elementel analiz:

	C	H	N
Teorik;	% 73,14	% 7.37	% 3.29
Deneysel;	% 75.36	% 8.54	% 3.99

3.2.4 5,11,17,23-Tetrakis-(1,1-dimetiletıl)-25,27-dimetoksi-26,28-[bis(N,N¹ dimetil karbamoil) tiyo] kaliks[4]aren (C₃, C₅₂H₇₀N₂S₂O₂)

10 g (0,012 mol) C₂ maddesinden 100 mL lik iki boyunlu balona alındı, argon atmosferinde manyet ile karıştırılarak tuz banyosunda 310-320 °C ye kadar ısıtıldı, 2-3 sa termoliz edildi. Renk koyu kahverengiye dönüştü ve çok miktarda kirlilik içerdiği görüldü. Sıcaklık kontrollü olmalıdır, madde 320 °C'nin üzerine çıkıldığında bozunmaktadır [Newman ve Karnes, 1966].



Şekil 3.5. C₃ maddesinin tepkime mekanizması

C₃ ü çözebilmek için 150 şer mL diklormetan, toluen, kloroform, metanol katıldı ve kaynama sıcaklığında çözününceye kadar kaynatıldı, daha sonra aktif kömür katıldı ve 1 sa kaynatıldı. Aktif kömür süzülde. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uçuruldu. Katılaşılan madde diklormetanda çözülüp metanol ile çöktürüldü. TLC kontrolü yapılarak madde saflaşincaya kadar kristallendirme işlemine devam edilerek veya silikajel kolonu ile yürütücü olarak diklometan / hekzan, 5 / 2 oranında hazırlanıp, ayırma yapılarak saflaştırıldı. Şekil 3.5.

Verim : % 25-30

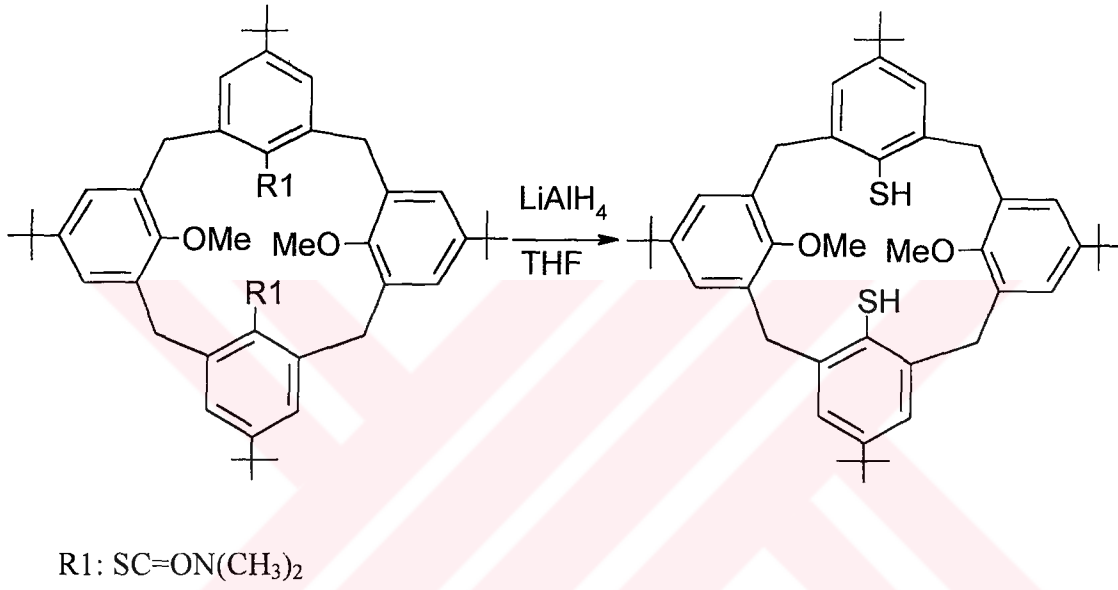
E.N: 292 °C

Elementel analiz:

	C	H	N
Teorik;	% 73.37	% 8.29	% 3.29
Deneyisel;	% 75.12	% 8.76	% 4.34

**3.2.5 5,11,17,23-Tetrakis-(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-ditiyo-kaliks[4]arene
(C₄, C₄₆ H₆₀ S₂ O₂)**

1 g (0.0012 mol) C₃ 150 mL lik iki boyunlu cam balona alındı, argon atmosferinde 0,8 g (0.022 mol) lityumalüminyumhidrür eklendi, 90 mL tetrahidrofuran katılarak manyet ile karıştırılıp, yağ banyosunda 110-120 °C ye kadar ısıtıldı ve 8 sa kaynatıldı [Gibbs. 1995].



Şekil 3.6. C₄ maddesinin tepkime mekanizması

Kaynatılan maddeye etilasetat katıldı. Ayırma hunisi ile lityumalüminyumhidrür fazı ayrıldı, 50 mL % 10'luk sülfürikasit katıldı. 20 dakika karıştırıldı. 50 mL diklormetan katıldı ve organik faz ekstrakte edildi. Organik faz 50 mL saf su ile yıkandı, 50 mL doymuş sodyumklorür çözeltisi ile yıkandı. Sodyumsülfat ile kurutuldu, sodyumsülfat süzülerek ayrıldı, diklormetan döner buharlaştırıcı ile uçuruldu. Açık sarı renkte katı bir madde elde edildi. Şekil 3.6. Yaklaşık 0.6 g olarak tartıldı.

Verim % 60

E.N: 224 °C

Elementel analiz:

	C	H	O
Teorik;	% 77.87	% 8.53	-
Deneysel;	% 74.29	% 7.95	-

3.2.6 C₄ Ligandı ile Pd (II) kompleksinin (C₅) sentezi

0.07 g (0.1 mmol) C₄ maddesi 15 mL THF de argon atmosferinde çözüldü, 0.045 g (0.2 mmol) palladyumasetat 10 mL THF de çözülp yine argon atmosferinde tepkime kabına ilave edildi. Karışım 5 sa kaynatıldı. Santrifüj edilerek, oluşan çökelti ayrıldı. Çökelti THF de çözülererek etanol ile kristallendirildi.

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada p-tert-butil fenol ile formaldehitin bazik (sodyumhidroksit) ortamda tepkimesinden siklik tetramerik yapı olan 5,11,17,23,-tetrakis-(1,1-dimetiletıl)-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren ve türevleri elde edilmiştir. Bu kaliksarenlerin aktif olan grupları ile yer değiştirme tepkimeleri yapılarak geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR , kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. IR Spektrumları KBr pelletleri halinde hazırlanan örneklerden elde edilmiştir.

Kaliksarenlerin ^1H NMR spektrumlarında konformer izomerlerin fazlalığı nedeniyle piklerde genişlemeler görölmektedir.

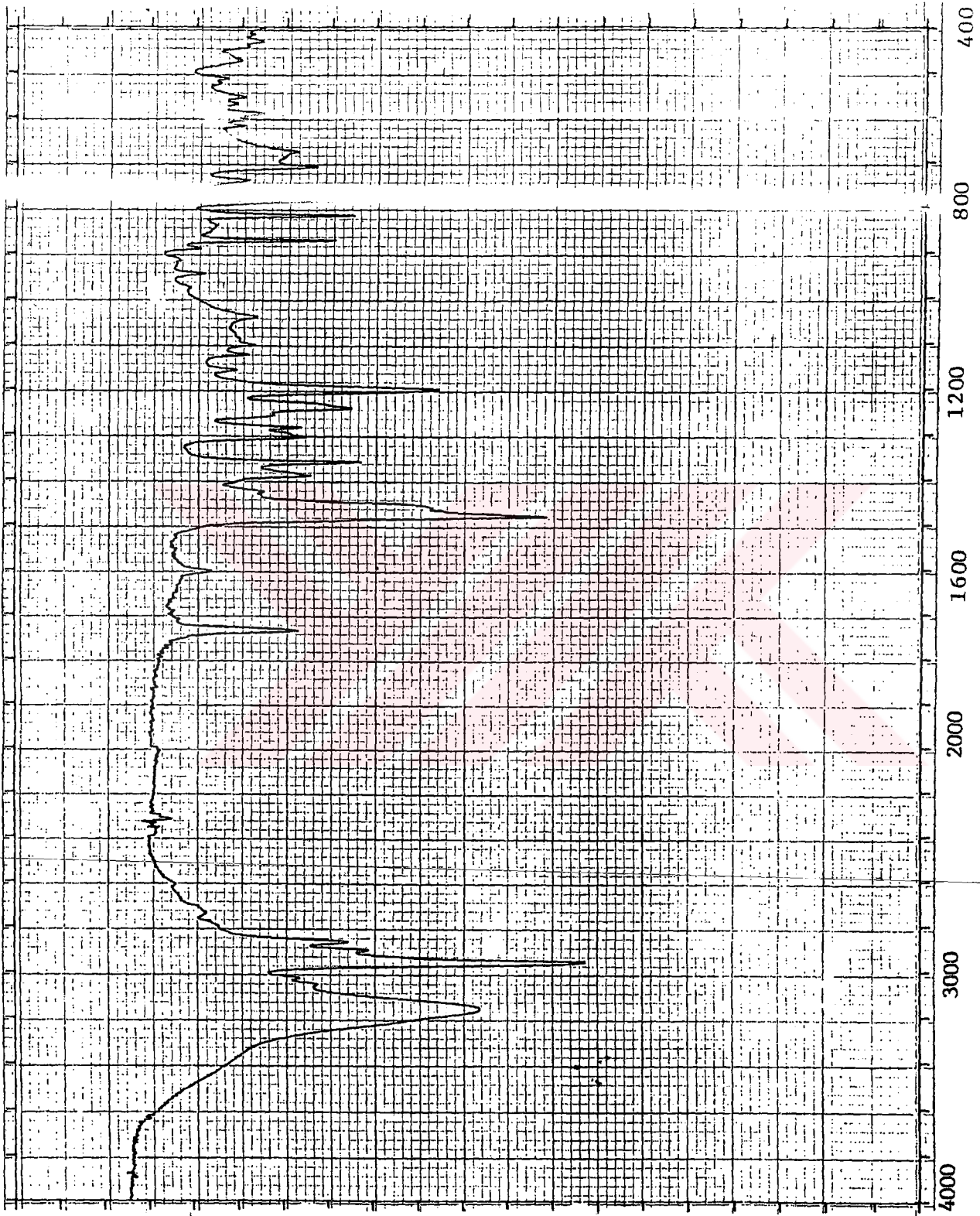
Sentezini yaptığımız kaliks[4]aren türevlerinin IR spektrumlarında görölen frekans kaymaları çizelge 4.1 de gösterilmiştir.

4.1 5,11,17,23-tetrakis-(1,1-dimetiletıl)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (C)

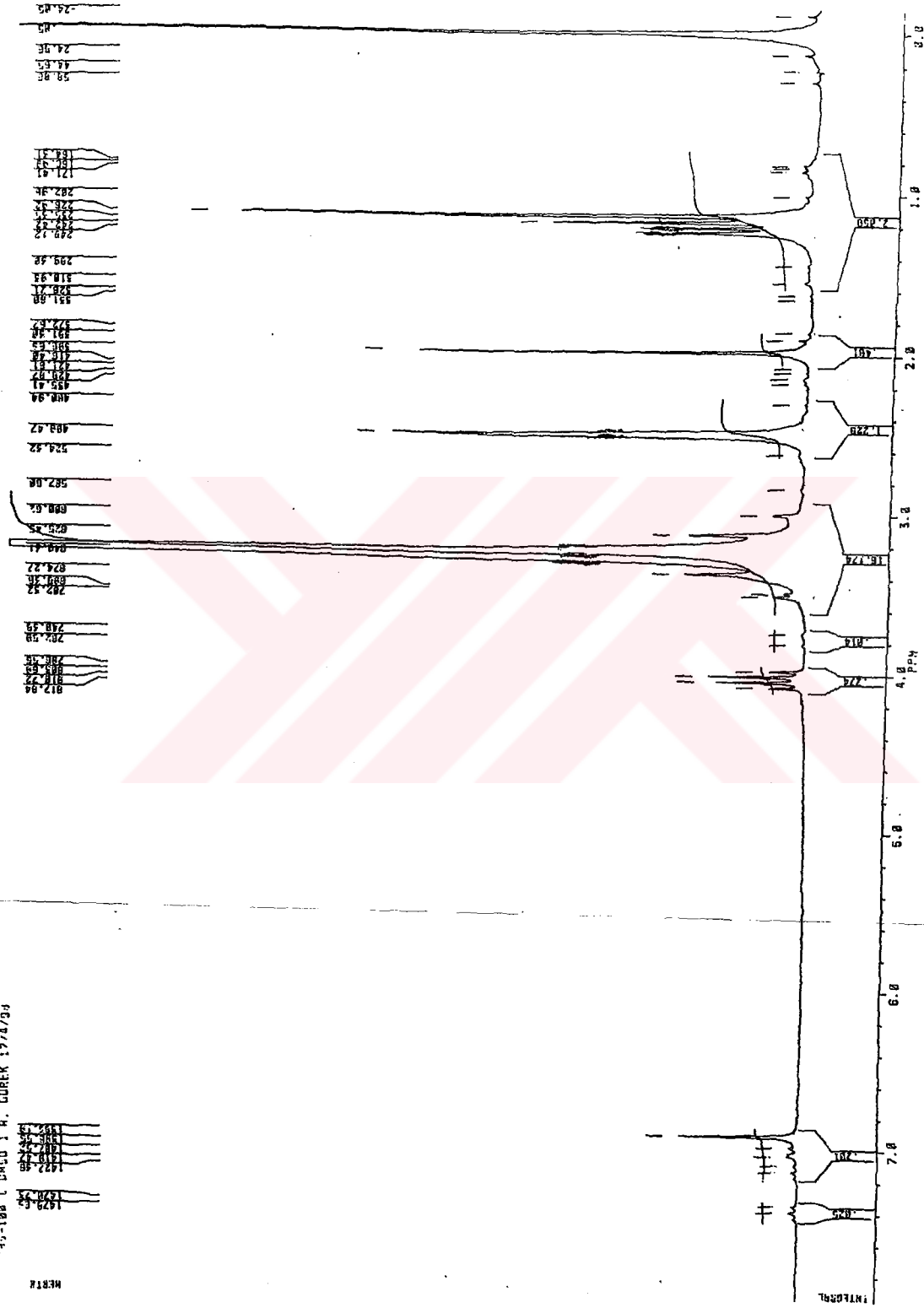
p-tert-Butil fenol ile formaldehitin bazik ortamda literatürdeki Zinke-Cornforth Yöntemiyle sentezlenmiştir [^aGutsche, 1983].

IR spektrumunda OH gerilme frekansı 3160 cm^{-1} de bir bant halinde, aromatik gerilme frekansı 3010 cm^{-1} de zayıf şiddette bir pik , alifatik gerilme frekansı $2840 - 2800\text{ cm}^{-1}$ de zayıf şiddette pik, konjuge alken eğilme frekansları $1600 - 1480\text{ cm}^{-1}$ de orta şiddette pikler, 1360 cm^{-1} alifatik tersiyer butil C-H eğilme titreşimleri, 1200 cm^{-1} de aromatik-O eğilme titreşimleri göröldü. Şekil 4.1.

Bu maddelerin ^1H NMR spektrumları DMSO da çözümlenerek alınmıştır. Aromatik protonları, 6.9 ppm de 8 proton değerinde singlet, OH protonu 4 ppm de dört proton değerinde kuartet, CH_2 protonları 2 ppm de 8 proton değerinde singlet, CH_3 protonları 1.2 ppm de 36 proton değerinde multipler olarak görölmüştür. Şekil 4.2.



Şekil 4.1 C maddesinin IR Spektrumu



Şekil 4.2 C maddesinin ^1H NMR Spektrumu..

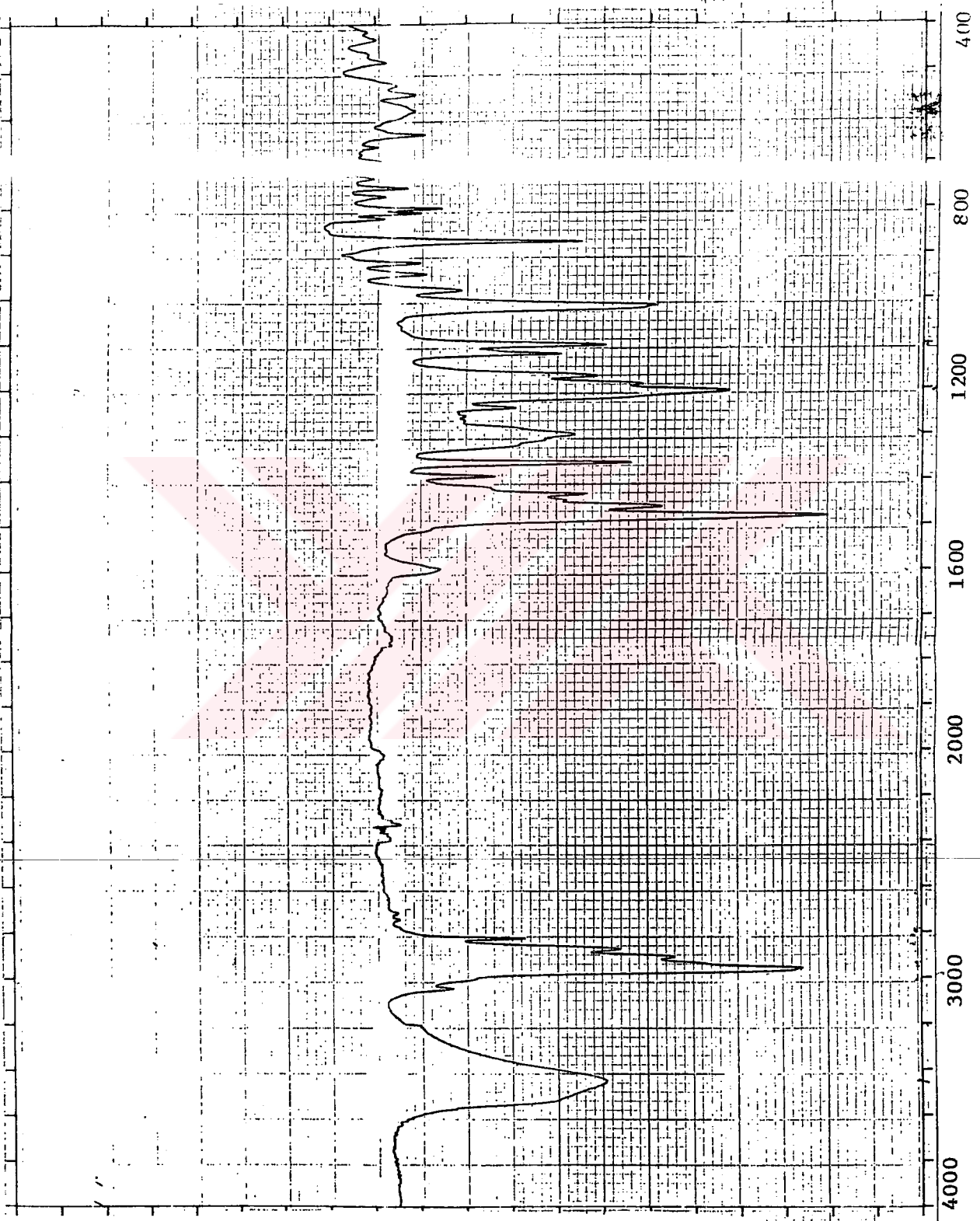
4.2 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,27-dihidroksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (C₁)

Bu madde C maddesi ile, argon atmosferi altında, oldukça kuru bir ortamda p-toluen sulfonat katılarak sentezlenmiştir [^aGutsche, 1983].

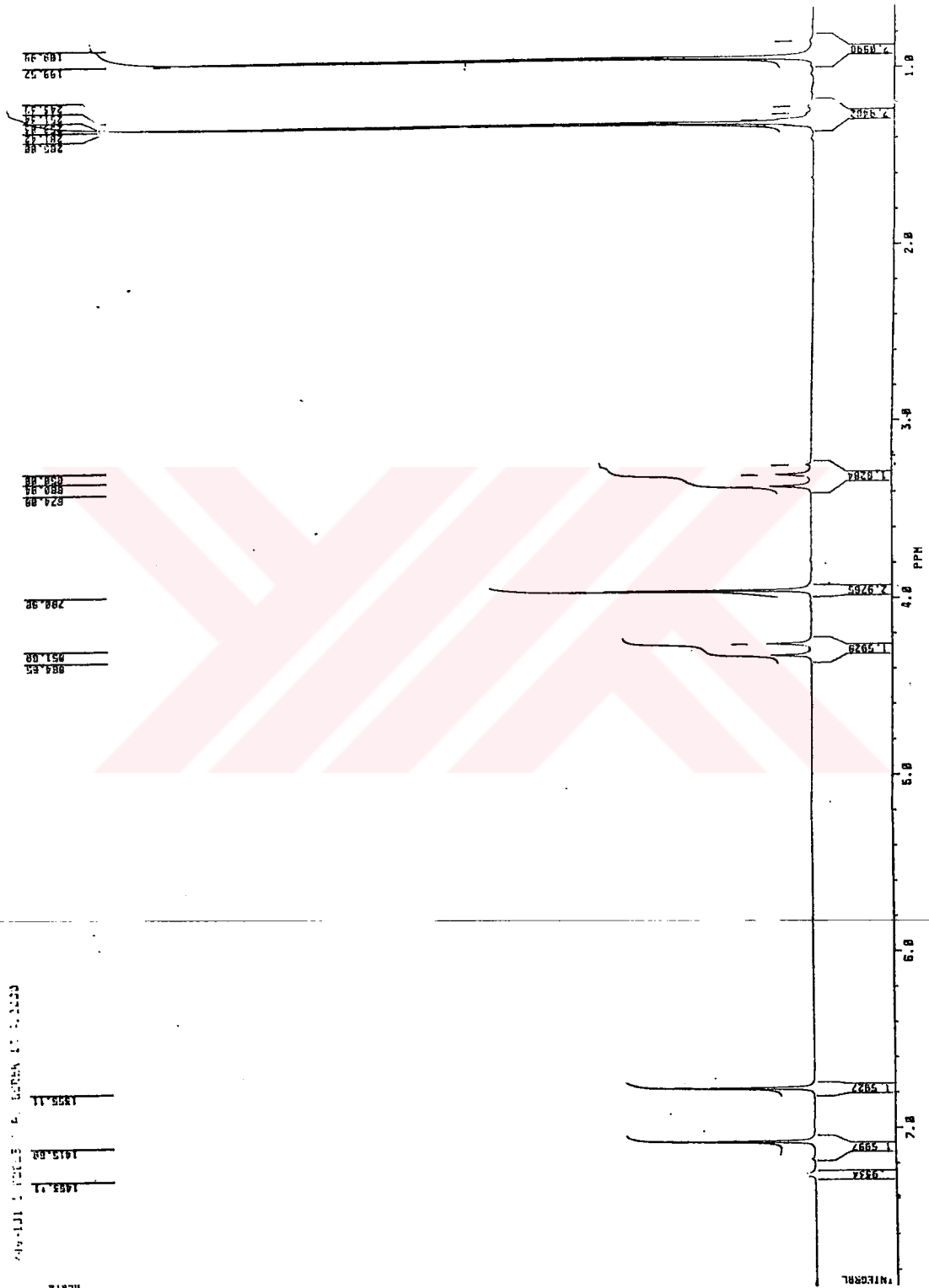
Bu maddelerin IR spektrumları genel olarak birbirine benzemektedir. C maddesinin IR spektrumundan farklı olarak metoksi grubunun bağlanmasıyla OH gerilme frekansı 3420 cm⁻¹ e kaymıştır, aril-O eğilme titreşimleri 1200 cm⁻¹ de orta şiddetli pik ve O-CH₃ eğilme titreşimi 1100 cm⁻¹ de orta şiddetli pik olarak olarak görülmüştür. Şekil 4.3.

Bu maddelerin ¹H NMR spektrumları da birbirine benzemektedir, CDCl₃ de çözülerek alınan ¹H NMR spektrumunda aromatik protonları, oluşan yeni kimyasal çevreleri nedeniyle 6.8-7.1 ppm de 8 proton değerinde dubletler halinde görülmüştür, OH protonu gözlenememiştir, CH₂ protonları 4.3-3.3 ppm de 8 proton değerinde dublet, tersiyer bütıl grubunda bulunan metil protonları 1.3 ppm de 36 proton değerinde multipler, O-CH₃ protonları 3.9 ppm de 6 proton değerinde singlet olarak görülmüştür. Yine metoksi grubunu karakterize eden 3.9 ppm deki 6 proton değerindeki bu singlet molekülün yeni yapısını işaret etmektedir. Şekil 4.4.

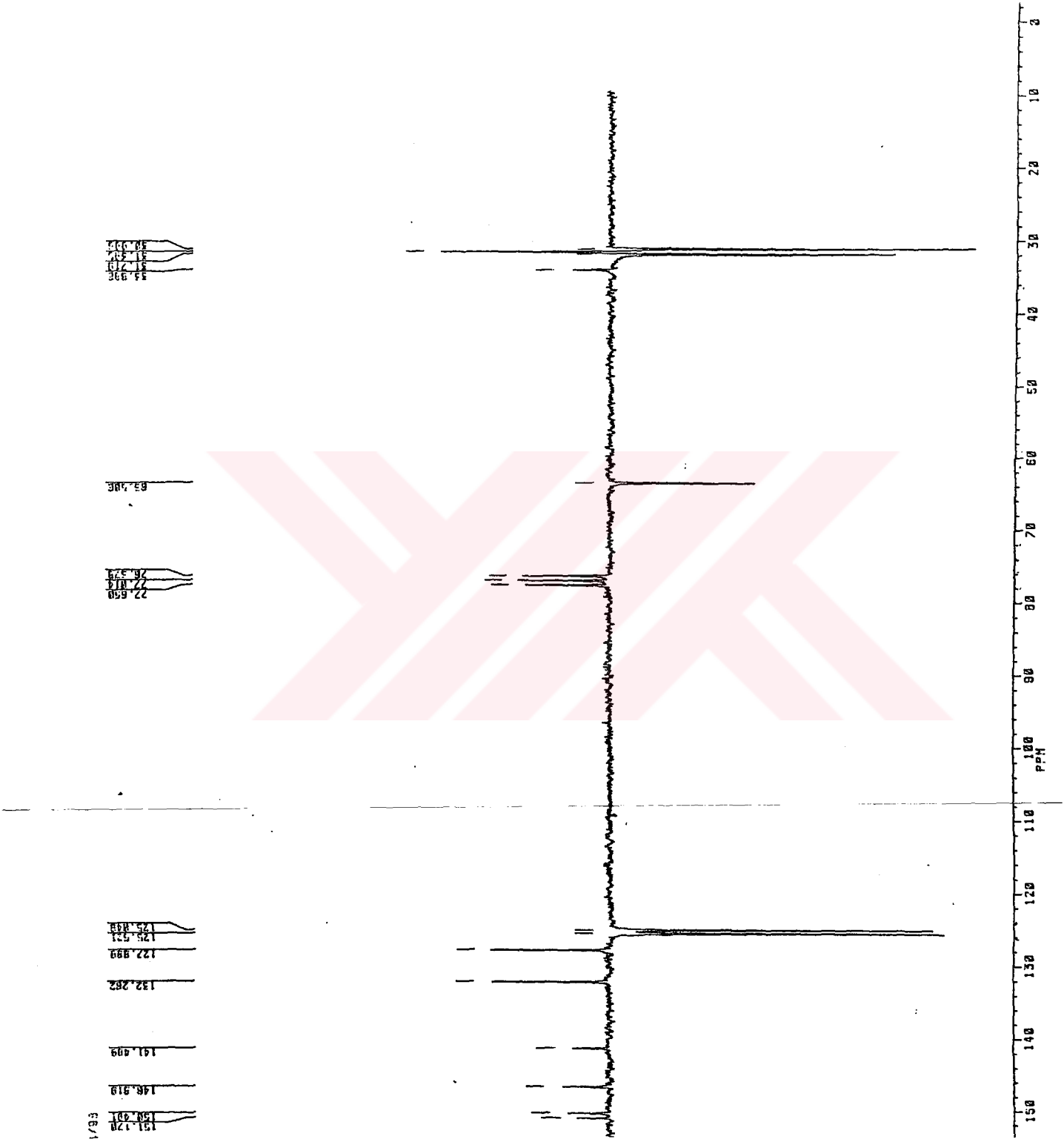
¹³C APT Spektrumu CDCl₃ de çözülerek alınmıştır. Spektrumda tersiyerbutil metilinin C una ait pikler 31-32 ppm de çok yakın iki pik olarak, tersiyerbutilin katerner C pikleri 31-32 ppm de, 34 ppm de metilen C u pikleri, metoksi C na ait pikler 62 ppm de , 78 ppm de CHCl₃' e ait C pikleri, aromatik C pikleri 124-126 ppm de ve 128 ppm ve sonrasında da katerner aromatik pikleri görülmüştür. Şekil 4.5



Şekil 4.3 C₁ maddesinin IR Spektrumu..



Şekil 4.4 C_1 maddesinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 4.5 C_1 maddesinin ^{13}C APT Spektrumu

4.3 5,11,17,23-tetrakis (1,1-dimetiletil) -25,27-dimetoksi-26,28- bis (N, N¹ dimetil (tiyokarbamoil) oksii) kaliks[4]aren (C₂)

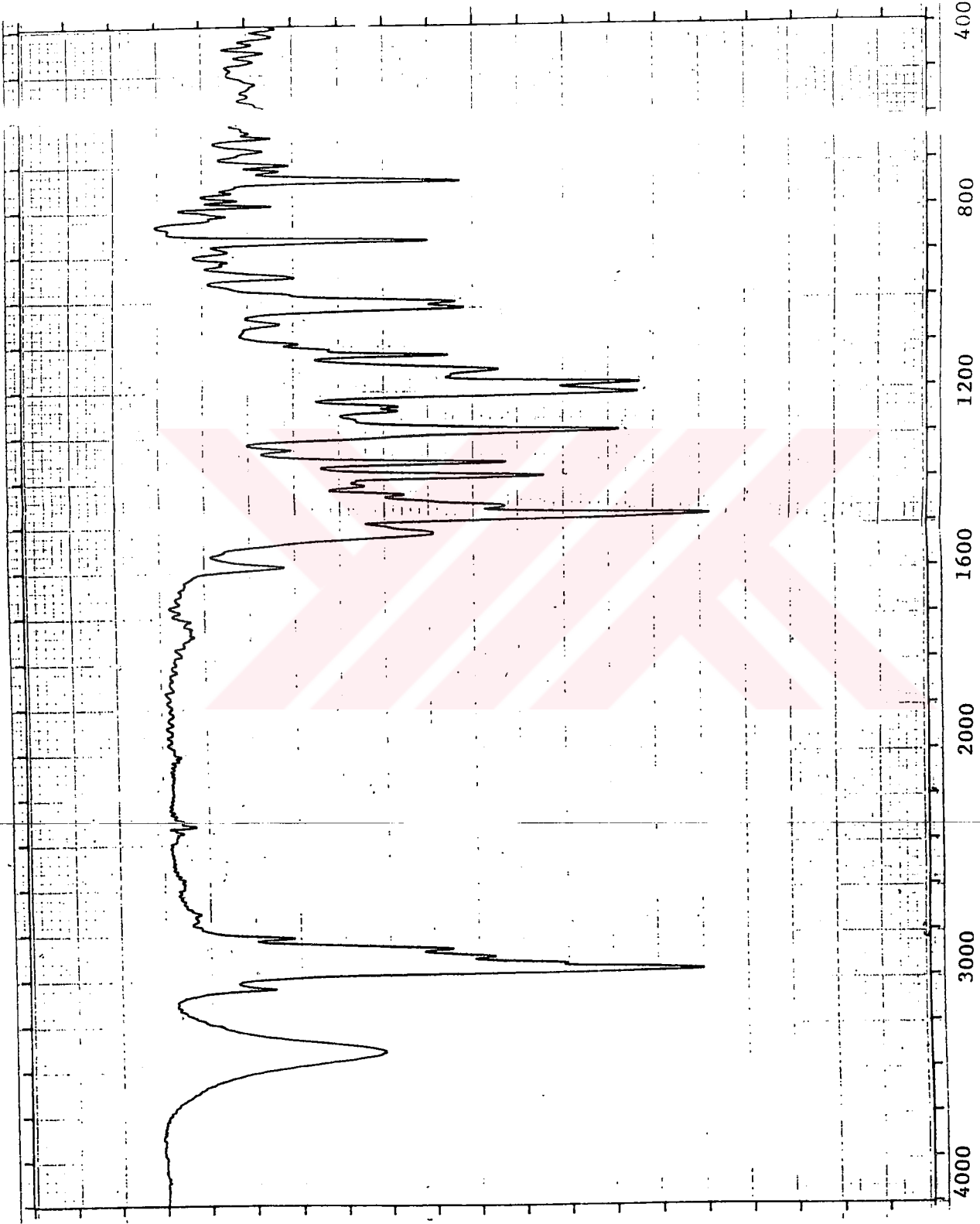
C₁ maddesi N,N¹ dimetiltiyokarbamoilklorür ile etkileştirilerek, Newman ve Karnes Yöntemiyle [Newman and Karnes, 1966] sentezlenmiştir.

Bu maddenin IR spektrumu C₁ maddesinden farklı olarak, molekülü karakterize eden, 1280 cm⁻¹ de C-S simetrik eğilme frekansı, 1200 cm⁻¹ deki aril-O simetrik eğilme frekansı ile ve 1020 cm⁻¹ deki C-S asimetrik eğilme frekansı ile 1190 cm⁻¹ de asimetrik O-CH₃ frekanslarında bir çatallaşma olarak görülmüştür. C=N eğilme titreşimleri 1540 cm⁻¹ de orta şiddette tek pik, N(CH₃)₂ 1260-1280 cm⁻¹ de orta şiddette tek pik olarak görülmüştür. Şekil 4.6.

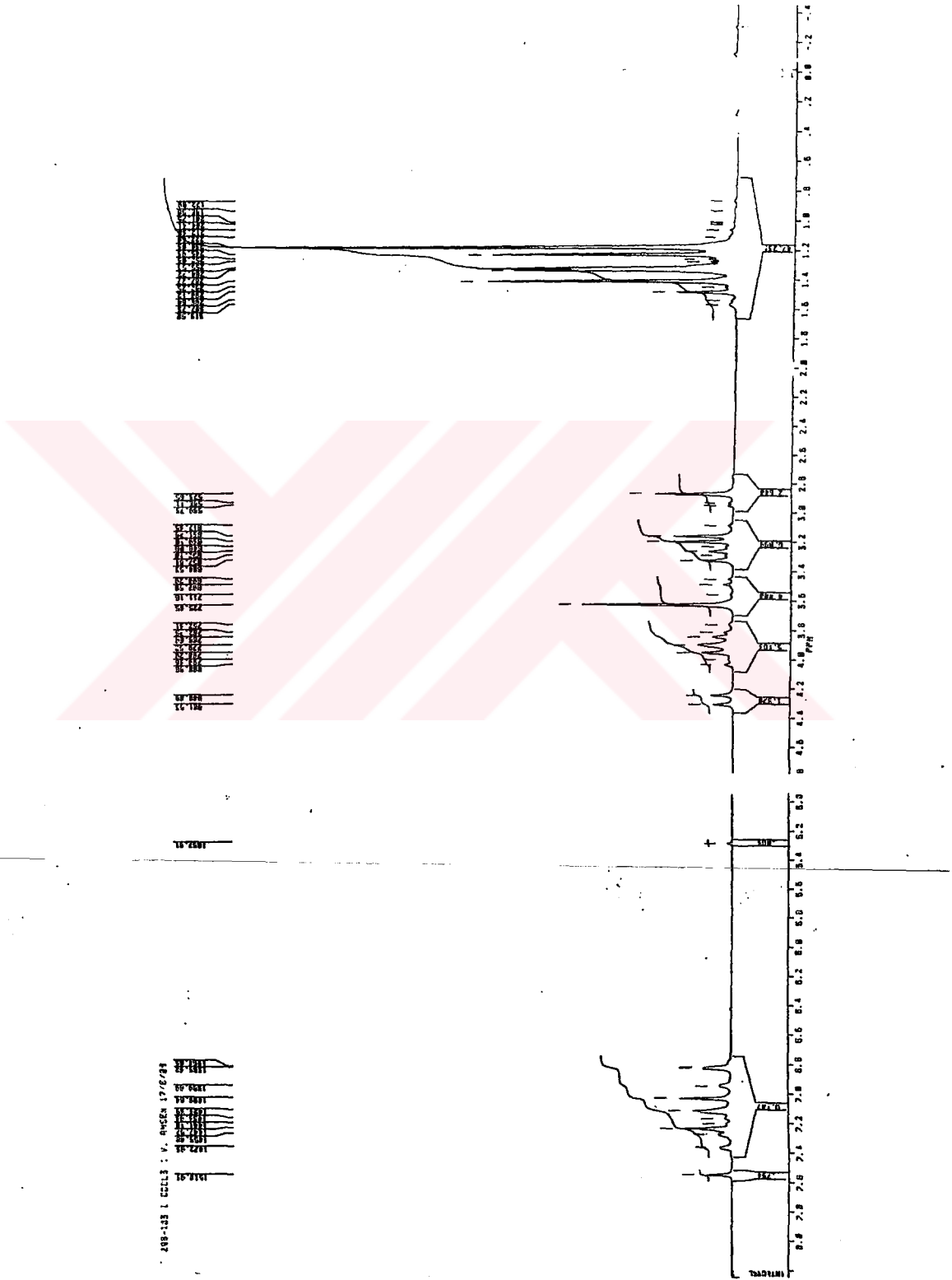
C₂ maddesinin CDCl₃ de çözülerek alınan ¹H NMR spektrumunda , C₂ maddesi ile benzerlik görülmüştür. Aromatik protonları 6.5-7.5 ppm de iki dubletlerden oluşan 8 protonluk multiplet, tersiyer butil metillerine ait 36 proton alanı kadar 1.2 ppm de multiplet görülmüştür, OH protonu gözlenmemiştir, CH₂ protonları 4.3-3.2 ppm de 8 proton değerinde dublet, OCH₃ protonları 3.9 ppm de 6 proton değerinde multiplet, N(CH₃)₂ 2.9-3.6 ppm de 6 proton değerinde singlet halinde görülmüştür. Şekil 4.7.

C₂ maddesinin ¹³C APT spektrumu CDCl₃ de çözülerek alınmıştır. 32 ppm de tersiyer butil metillerinin C ları birbirlerine çok yakın iki pik halinde görüldü, katerner tersiyerbutil C ları 30 ppm de iki ayrı pik, 36-40 ppm de metilen C larına ait pikler, 38-44 ppm de N-(CH₃)₂ C u pikleri, 58-60 ppm de metoksi C'u pikleri, 128 ppm de aromatik C pikleri 132-156 ppm de katerner aromatik C pikleri ve 186 ppm de O-C=S C piki görülmüştür. Şekil 4.8.

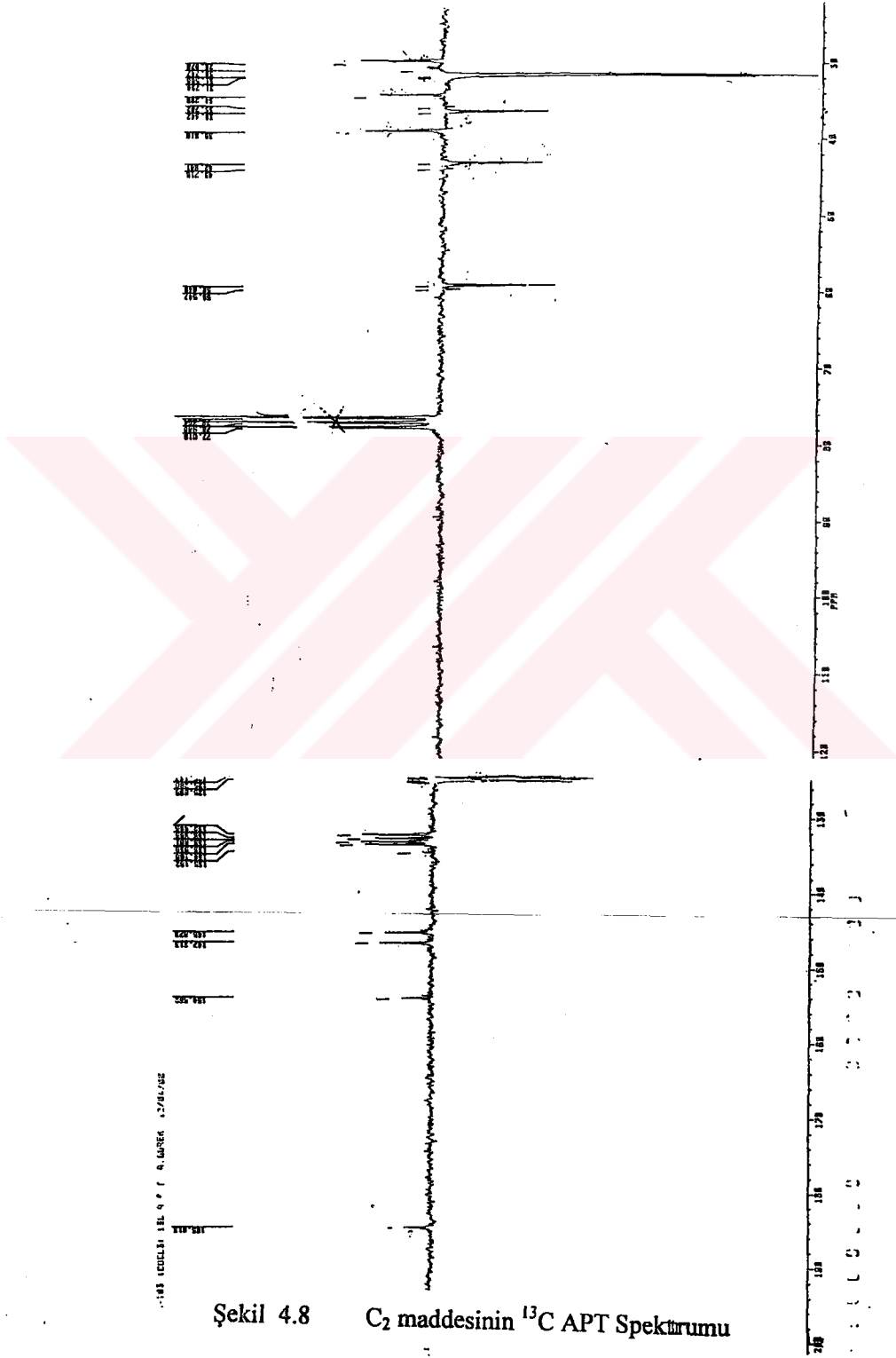
Bu maddenin kütle spektrumunda molekül piki 851 de gözlenmiştir. N(CH₃)₂ kopması 851- 764 de gözlenmiştir. Şekil 4.9.



Şekil 4.6 C₂ maddesinin IR Spektrumu

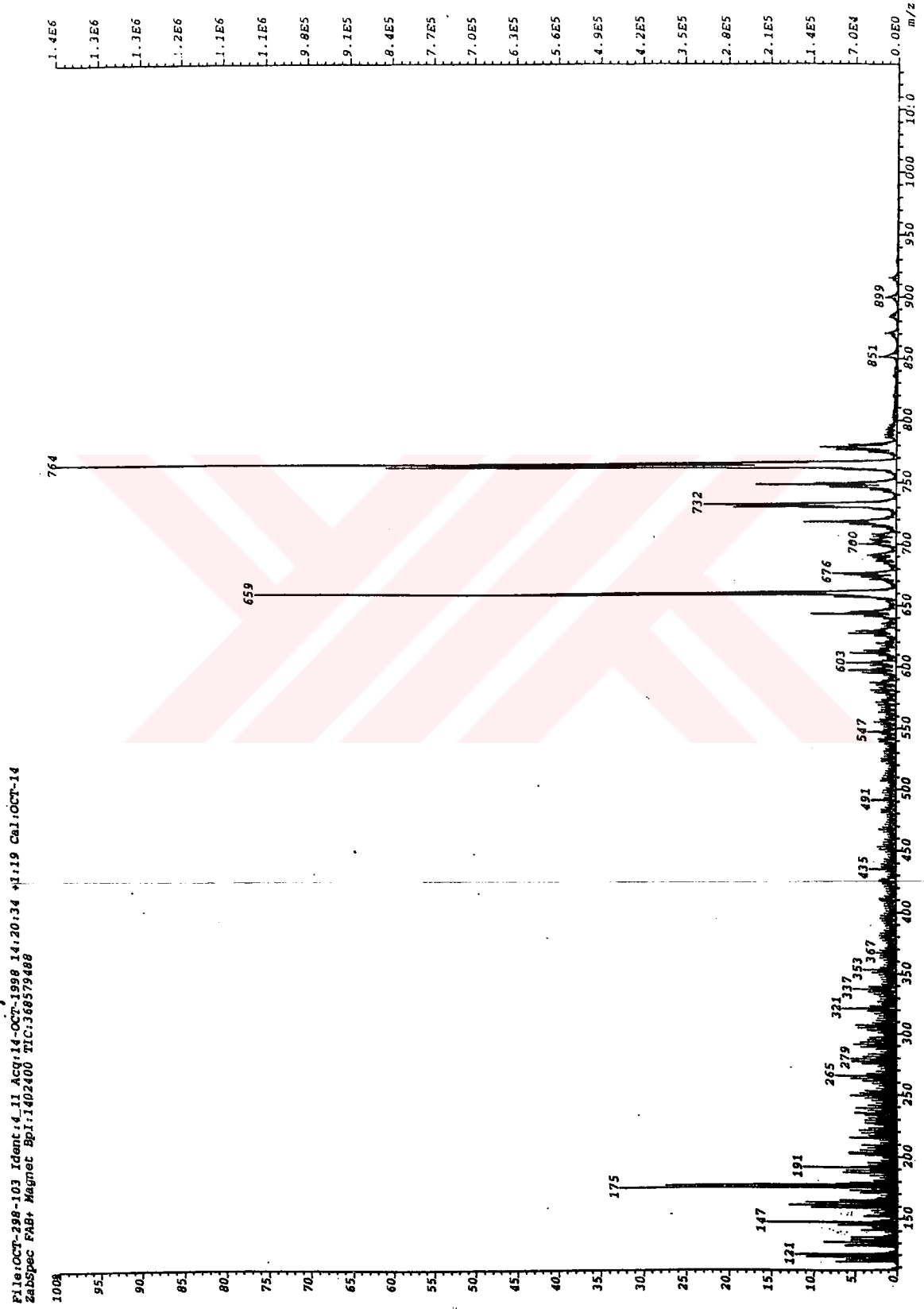


Şekil 4.7 C₂ maddesinin ¹H NMR Spektrumu



Şekil 4.8

 C_2 maddesinin ^{13}C APT Spektürü



Şekil 4.9 C₂ maddesinin Kütle Spektrumu

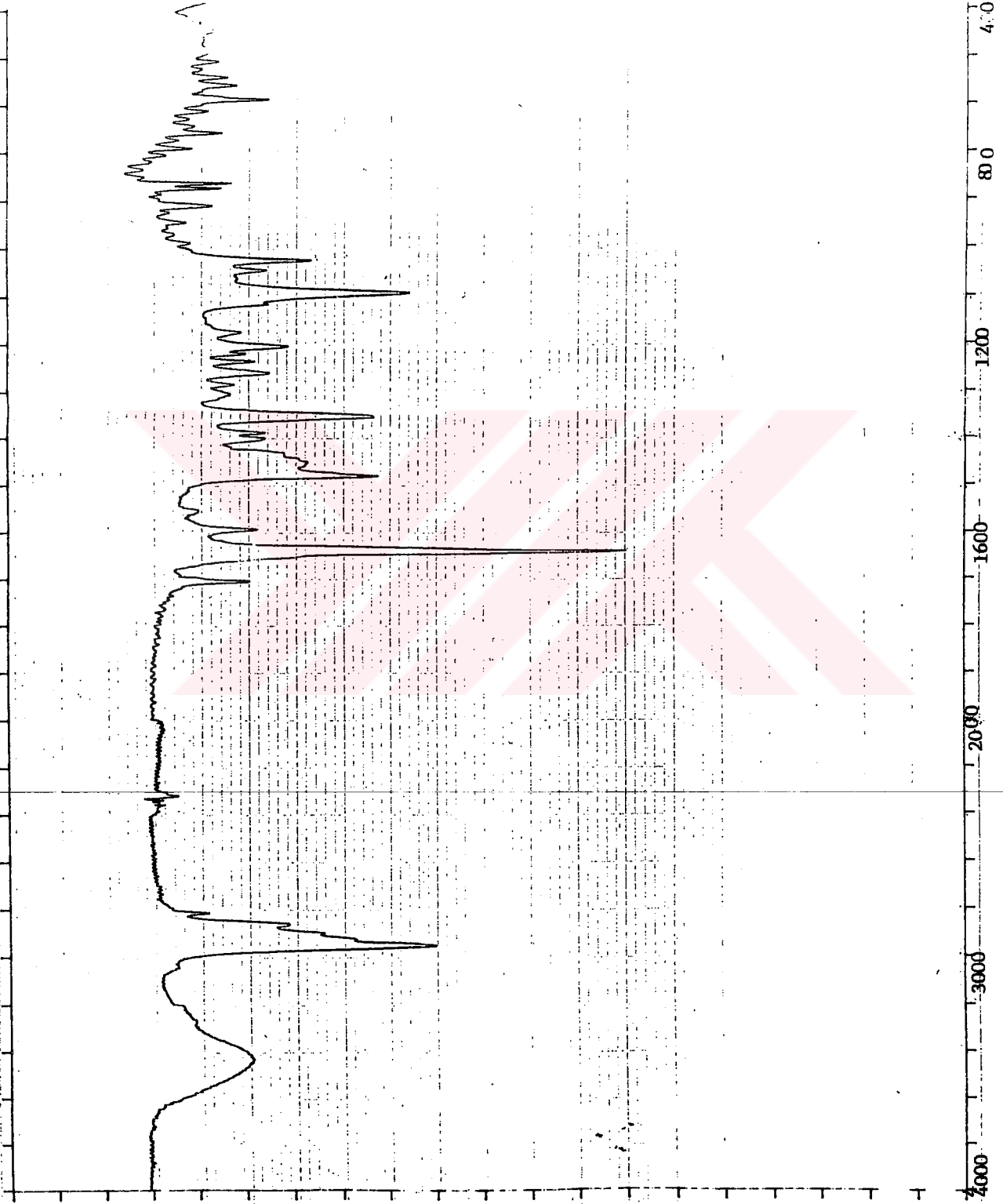
4.4 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil-25,27-dimetoksi-26-28-(bis(N,N¹ dimetil) karbamoil)tiyo)kaliks[4]aren (C₃)

C₂ maddesinin 310-320 °C de inert atmosferde 4 saat termolizi ile Newman-Karnes Yöntemiyle sentezlenmiştir. [Newman and Karnes, 1966]

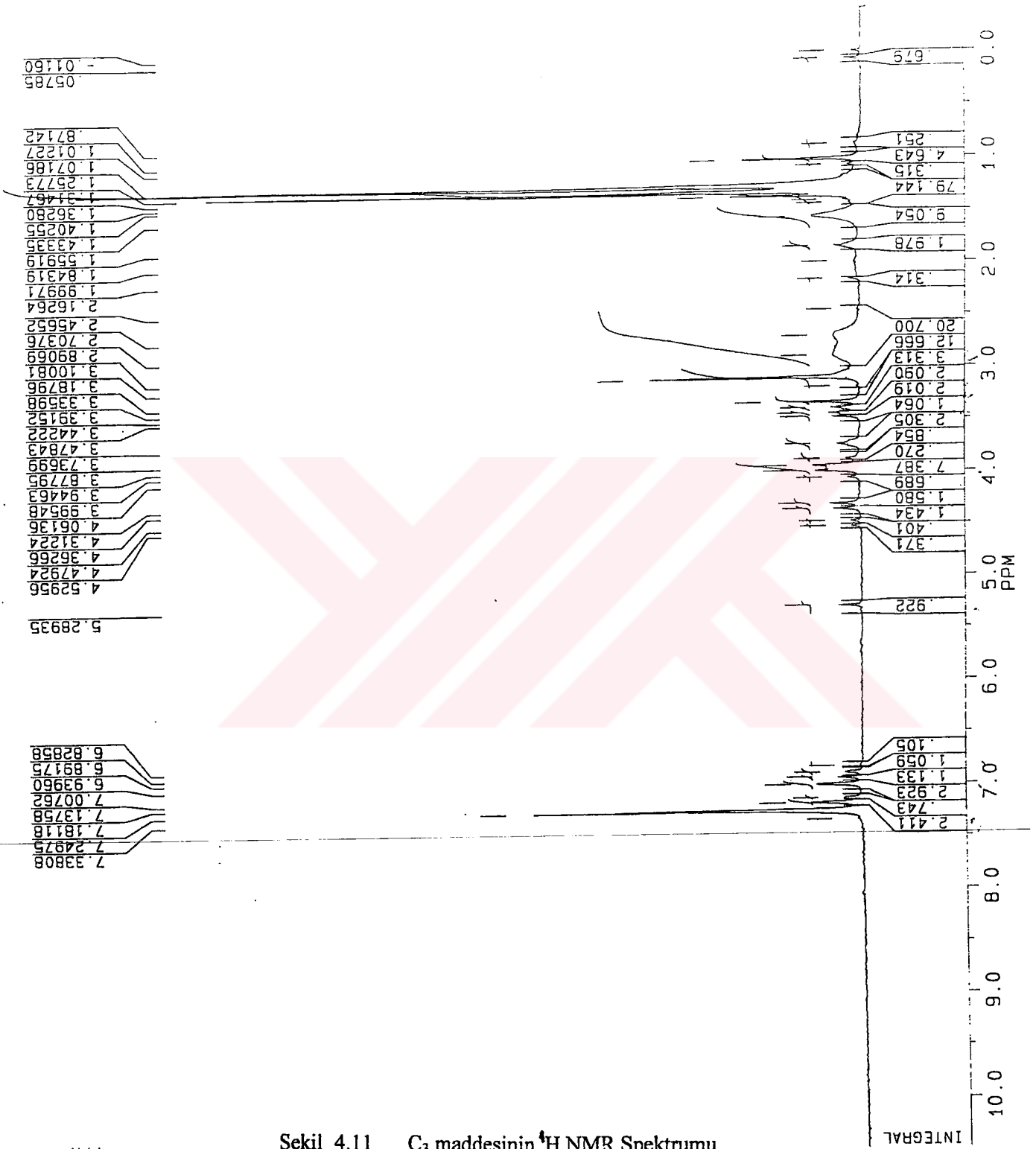
C₃ maddesinin IR spektrumu C₂ maddesinden farklı olarak: OH gerilme frekansı 3410 cm⁻¹ de geniş bir band, C=O- eğilme titreşimleri 1640 cm⁻¹ de, C-O eğilme titreşimleri 1200 cm⁻¹ de orta şiddette pik, N(CH₃)₂ 1260-1280 cm⁻¹ de orta şiddette dublet, -C-O-C- eğilme frekansı 1110 cm⁻¹ de görülmüştür. Bu spektrumda C₂ maddesinin spektrumunda görülen çatallaşmalar gözlenmemiştir. Şekil 4.10.

C₃ maddesinin CDCl₃ de çözümlenerek alınan ¹H NMR spektrumunda aromatik protonları 6.8 -7.4 ppm de iki dubletten oluşan 8 protonluk multipler, tersiyer butil metillerine ait 36 proton alanı kadar 1.3 ppm de multipler görülmüştür, OH protonu gözlenmemiştir, CH₂ protonları 3.4 - 4.3 ppm de 8 proton değerinde dublet, O-CH₃ protonları 3.9 ppm de 6 proton değerinde dublet, N(CH₃)₂ 3 ppm de 6 proton değerinde singlet olarak görülmüştür. Şekil 4.11.

C₄ maddesinin FAB yöntemine göre çekilen kütle spektrumunda M⁺ m/e 851.4 de görülmüştür. [SCON(CH₃)₂]⁺ kopması m/e 851.4 -104 746.3 de, tersiyer bütill kopması 648.3 - 57 m/e 591.2 de görülmüştür. Şekil 4.12.

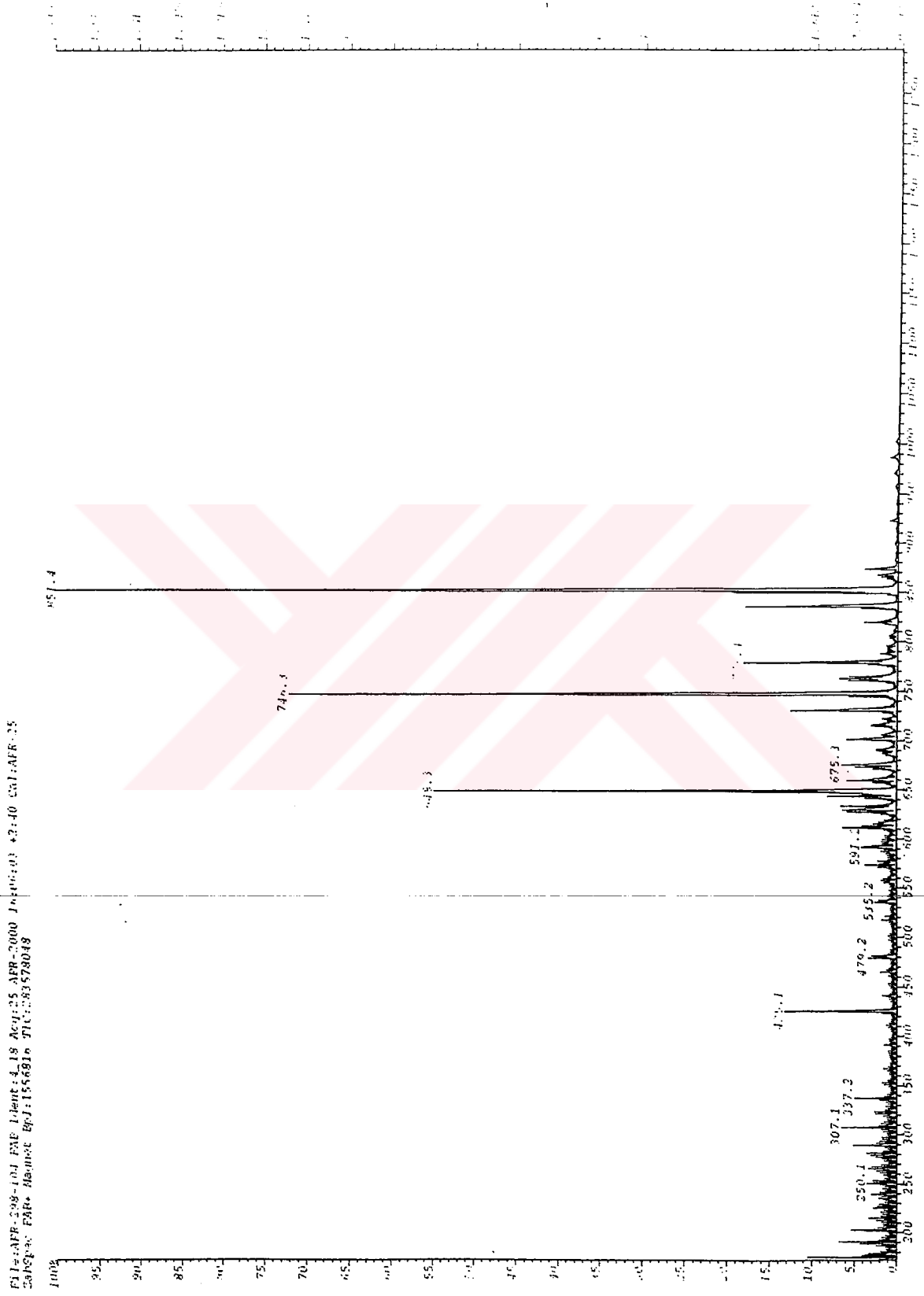


Şekil 4.10 C₃ maddesinin IR Spektrumu



Şekil 4.11 C₃ maddesinin ¹H NMR Spektrumu

PPM



Şekil 4.12 C₃ maddesinin Kütle Spektrumu

4.5 5,11,17,23-tetrakis-(1,1-dimetiletil)-25,27-dimetoksi-26,28-ditiyo-kaliks[4]aren (C₄)

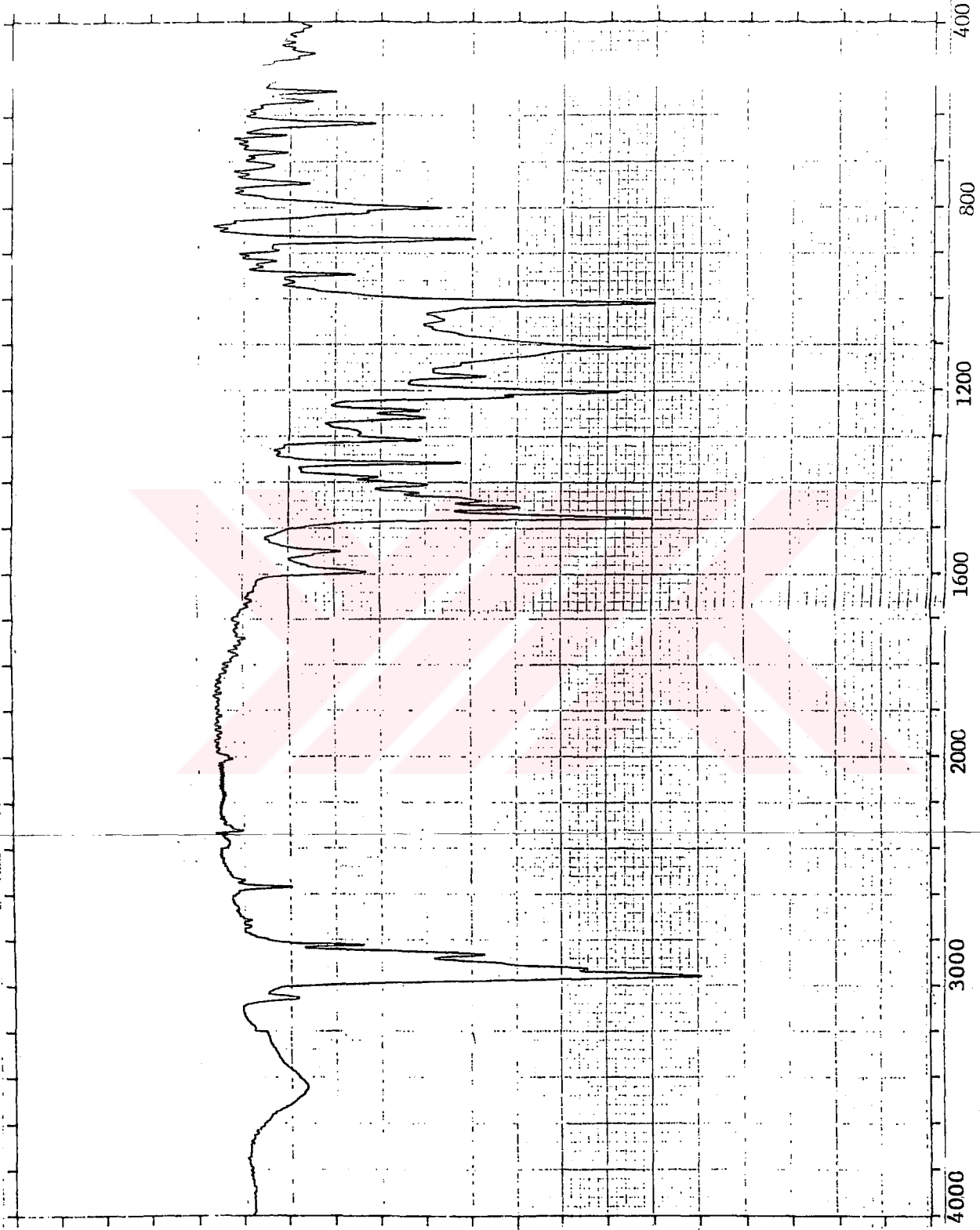
C₃ maddesi lityumalüminyumhidrür katılarak inert atmosferde oldukça kuru bir ortamda indirgenmiştir [Gibbs , 1995].

C₃ maddesinden farklı olarak C₄ maddesinin IR spektrumunda OH gerilme frekansı 3420 cm⁻¹ de geniş bir band, SH gerilme frekansı 2580 cm⁻¹ de ikili zayıf pik, 1200 cm⁻¹ de aromatik-O simetrik eğilme frekansı, O-CH₃ simetrik eğilme frekansı 1100 cm⁻¹ de orta şiddette tek pik olarak görülmüştür. Şekil 4.13.

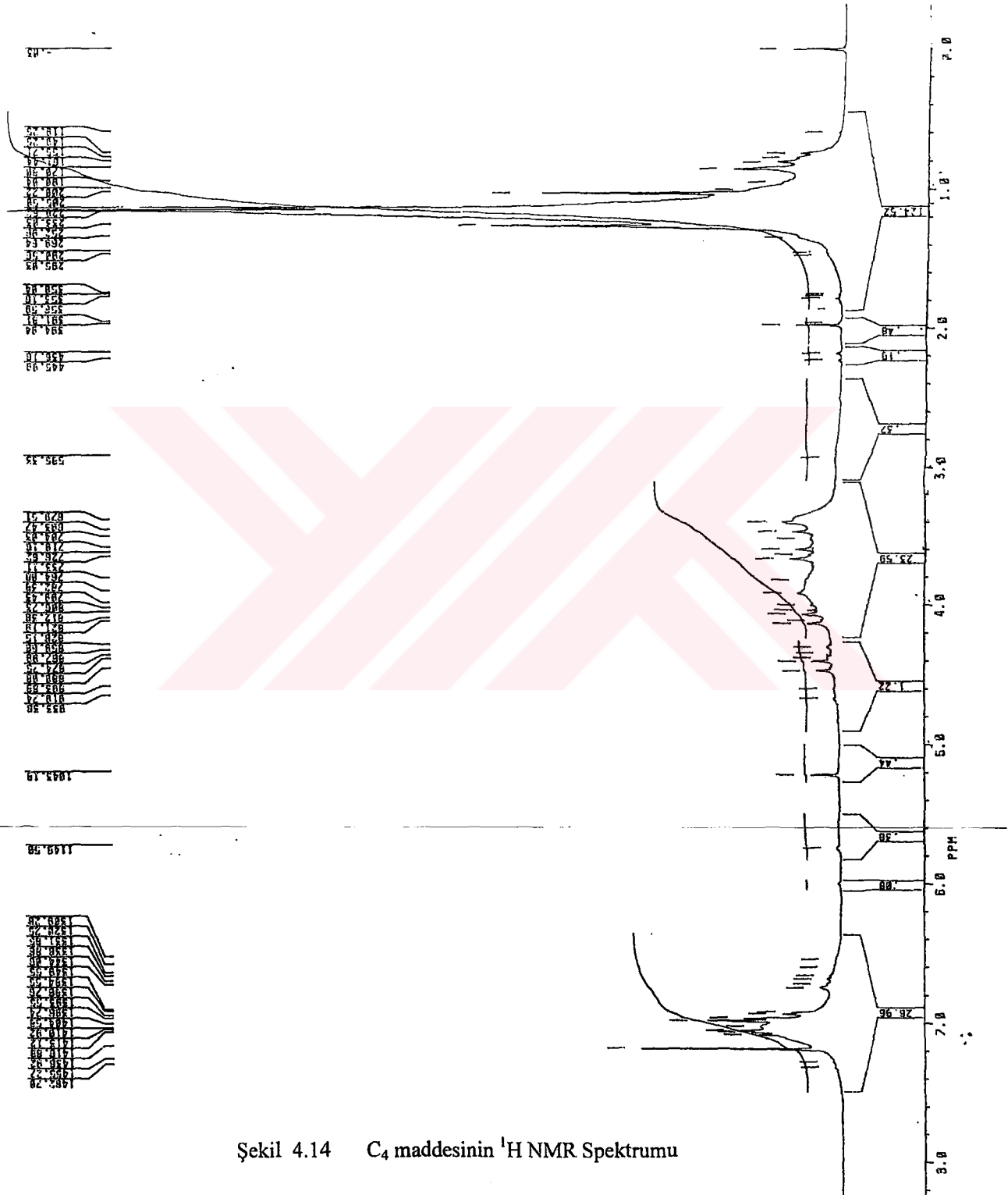
C₄ maddesinin CDCl₃ de çözülerek alınan ¹H NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.8 - 7.3 ppm de iki dubletten oluşan 8 protonluk multipler, tersiyer butil metillerine ait 36 proton alanı kadar 1.2 ppm de multipler görülmüştür, OH protonu gözlenmemiştir, CH₂ protonları 3.6 - 4.4 ppm de 8 proton değerinde dublet, OCH₃ protonları 4 ppm de 6 proton değerinde dublet, SH protonları 5.2 ppm de iki protonluk singlet olarak görülmüştür. Şekil 4.14.

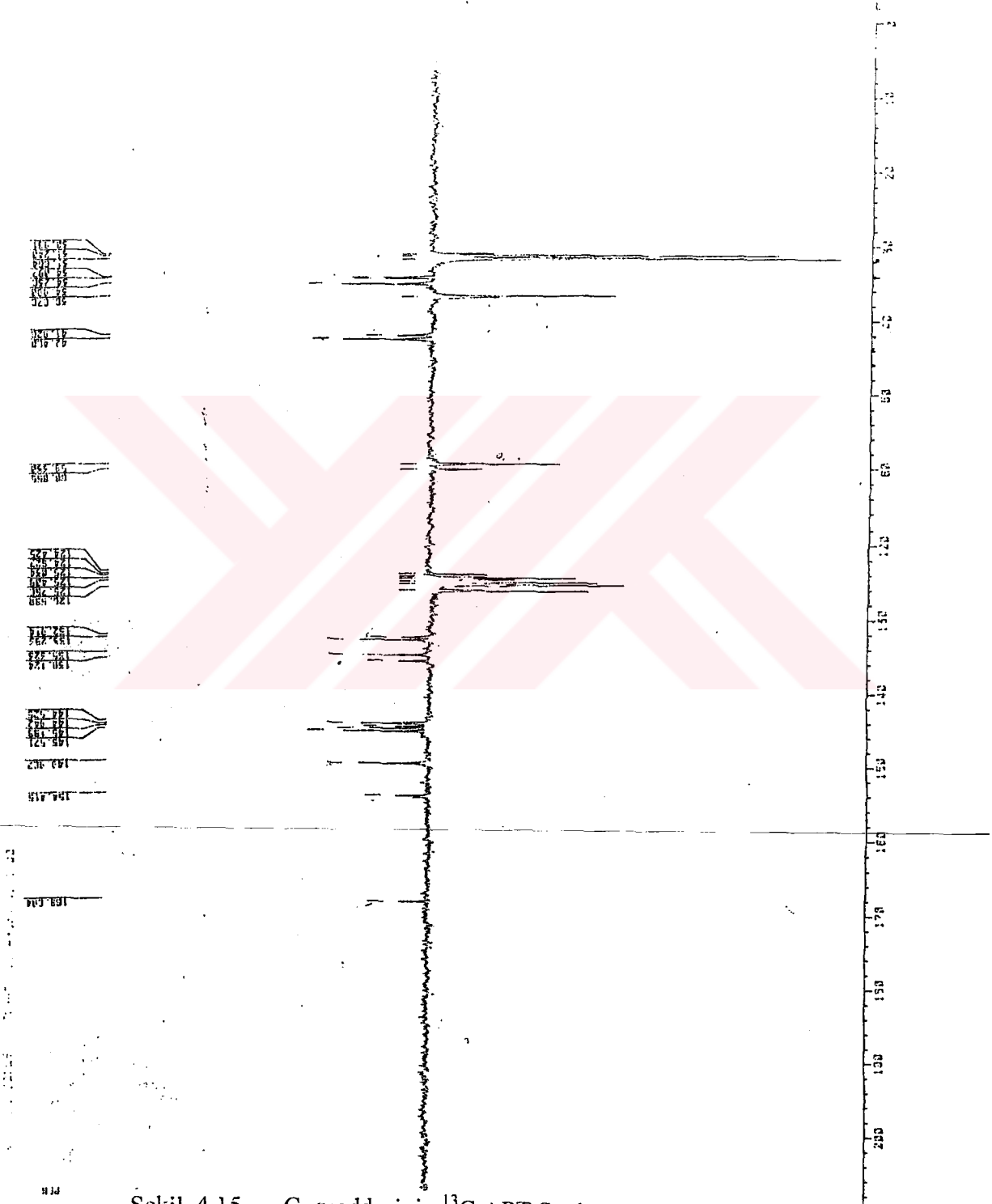
¹³C APT Spektrumu CDCl₃ de çözülerek alınmıştır. 32-38 ppm de, tersiyerbütül metillerine ait C pikleri, 34-36 ppm de tersiyerbutil katerner C larına ait pikler, 46 ppm de metilen C larına ait pikler, 60 ppm de metoksi C larına ait pikler, 126 ppm de aromatik C larına ait pikler, 138 ppm den itibaren de aromatik katerner C larına ait pikler görülmüştür. Şekil 4.15.

C₄ maddesinin FAB yöntemine göre çekilen kütle spektrumunda M⁺ m/e 708.4 de görülmüştür. Şekil 4.16.

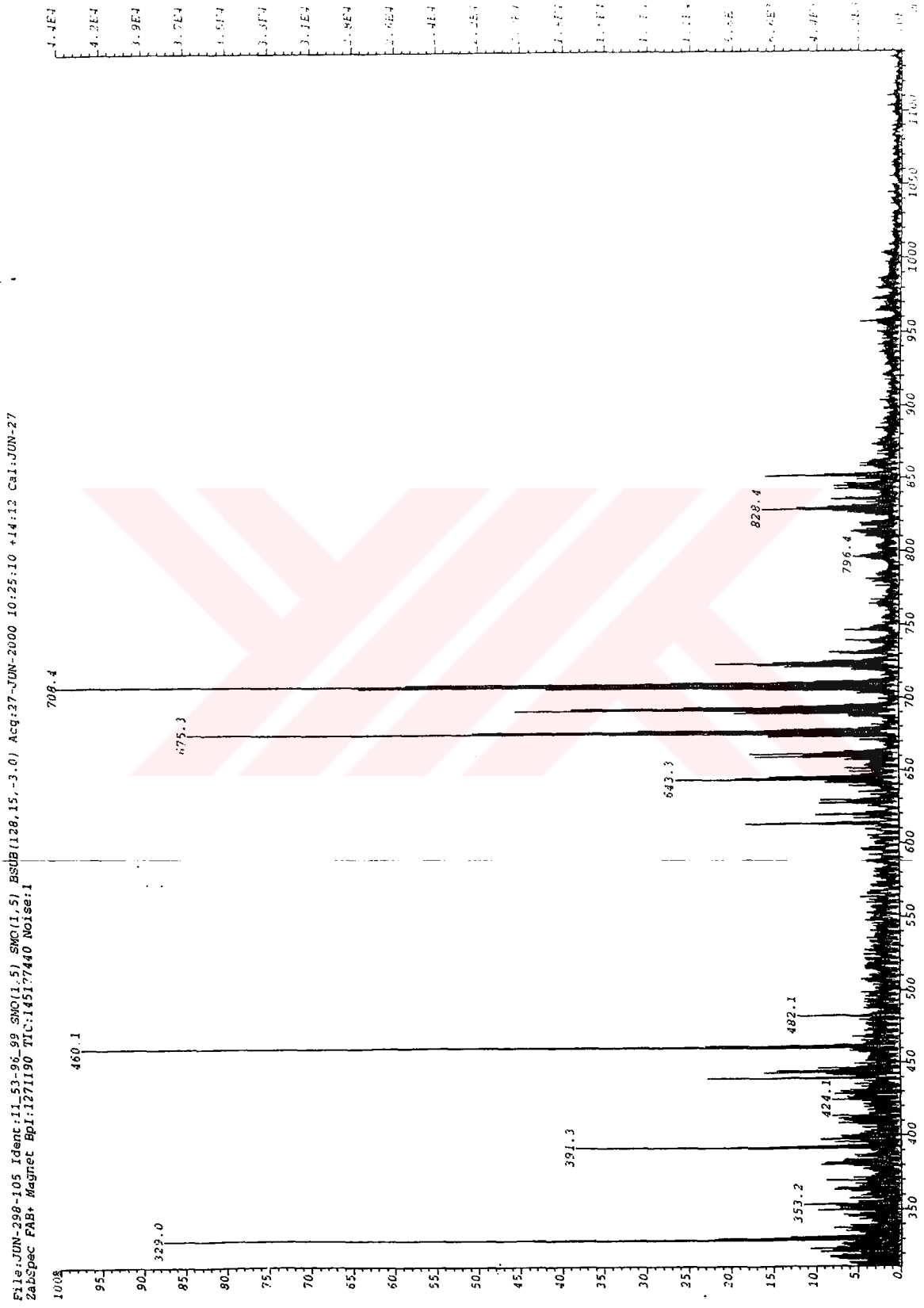


Şekil 4.13 C₄ maddesinin IR Spektrumu





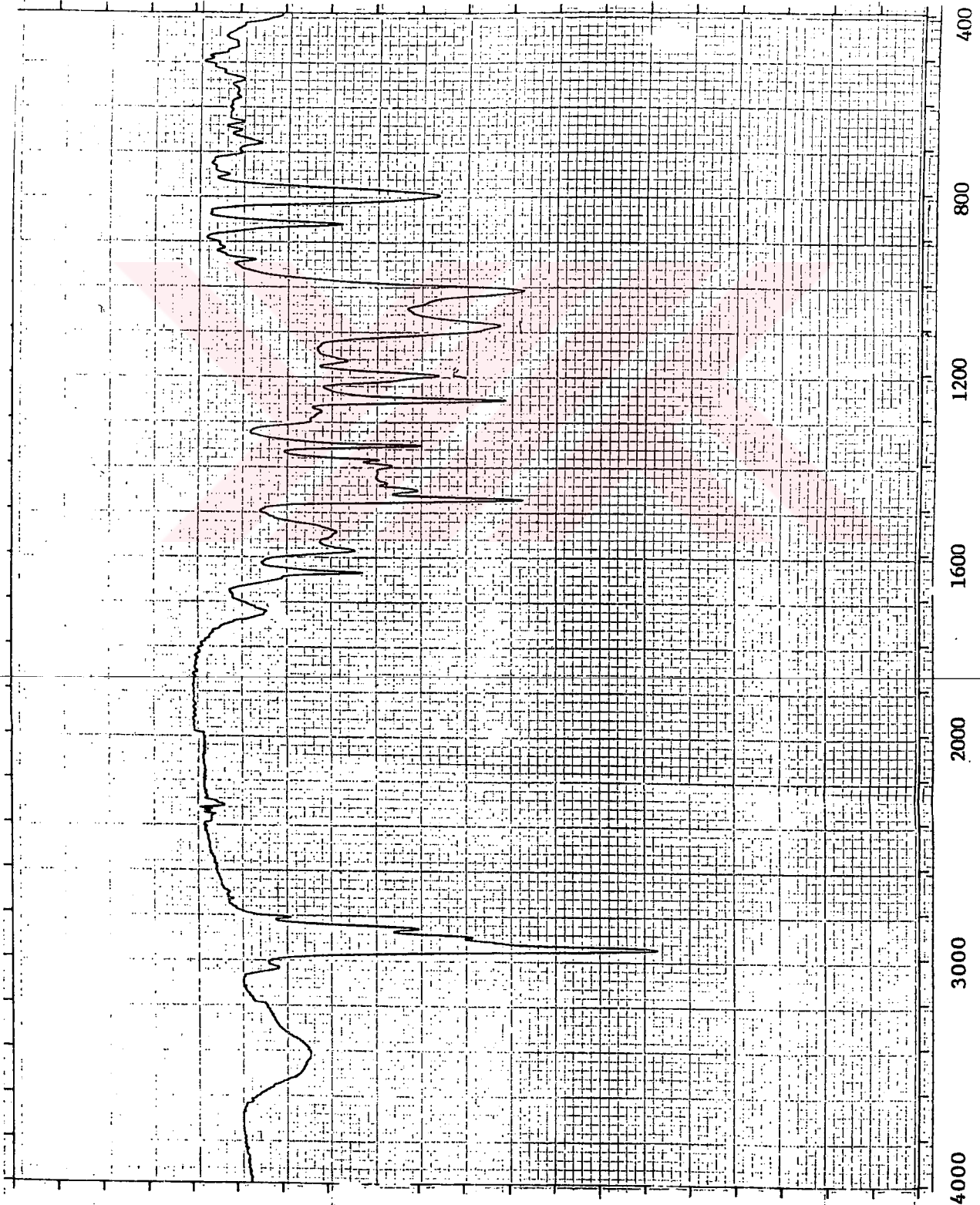
Şekil 4.15 C_4 maddesinin ^{13}C APT Spektrumu..



Şekil 4.16 C₄ maddesinin Kütle Spektrumu

4.6.1 C₄ Ligandının Pd (II) ile verdiği kompleksin (C₅) IR spektrumu

THF de çözülüp palladyumasetat katılarak sentezlenen bu kompleksin IR spektrumunda, C ligandında 2550-2560 cm⁻¹ de görülen ar-SH frekansı kaybolmuştur bu, kompleksin oluştuğunu IR spektrumu bakımından en belirleyici verisidir. Şekil 4.17.



Sentezlenen p-tert-butil-kaliks[4]arenlerin IR spektrum çizelgesi															
Madde	F		R		E		K		A		N		S		1/cm
	OH ger	Ar C-H ger	Al C-H ger	N(CH ₃) ₂	Ar SH ger	C=O ger	Ar C=H eđ	tert-BuC-H	N(CH ₃) ₂	C=C-O eđ	O-CH ₃ eđ	Ar-OCS	Ar-SCO		
C	3180	3010	2840-2800	-	-	-	1480-1600	1360	-	1200	-	-	-		
C1	3420	3010	2960-2880	-	-	-	1480-1600	1360	-	1200	1100	-	-		
C2	3320	3020	2880-2860	2820-2840	-	-	1480-1600	1360	1260-1280	1200	1190	1280	1180		
C3	3420	3010	2960-2880	2820-2840	-	1640	1400-1600	1400	1260-1280	1200	1100	-	-		
C4	3420	3020	2960-2860	-	2560-2550	-	1500-1600	1360	-	1200	1100	-	-		
C5	3420	3020	2920-2880	-	-	-	1480-1600	1360	-	1200	1100	-	-		

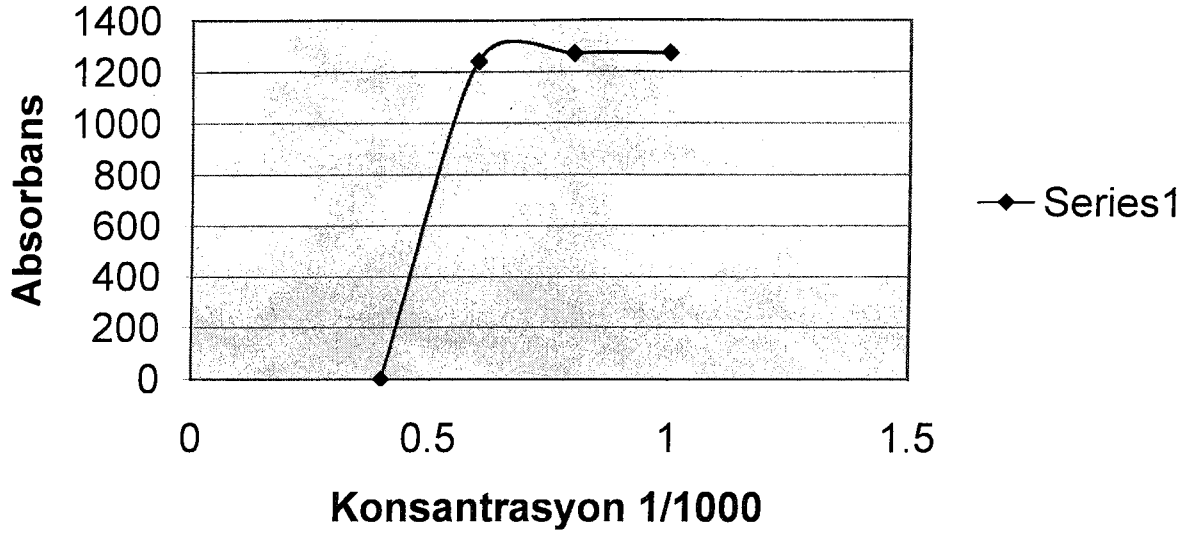
Çizelge 4.1

4.6.2 C₄ Ligandının Pd (II) ile verdiği kompleksin (C₅) absorbands ölçümü ve değerlendirilmesi

10⁻² M 25 mL palladyumasetat ve C₄ maddesinden tetrahidrofuran ile stok çözeltileri hazırlandı. 10⁻² M 25 mL THF deki stok çözelti için, C₄ ligandı 0.1773 g alındı. 10⁻² M 25 mL THF deki stok çözelti için, 0.0561 g Pd (CH₃COOH)₂ alındı. Bu stok çözeltilerden değişen oranlarda konsantrasyonu 10⁻³ M olan 10 mL lik yeni stok ligant ve metal çözeltileri hazırlandı ve bu stok çözeltileri toplam konsantrasyon 10⁻³ M olacak şekilde (çizelge 4.2) değişik miktarlarda karıştırılarak, kompleks oluşturuldu. Bu kompleks çözeltilerinin UV spektrometresi ile absorbandsları ölçüldü. UV spektrometresinde, absorbands aralığı 300-600 nm dalga boyu olarak belirlendi. Hazırlanan konsantrasyonlar için elde edilen absorbands değerleri grafik halinde çizildi. Çizelge 4.3. Pd (II) / C₄ maddesinin kompleks yapma oranı 1 / 2 olarak belirlendi.

Standart Pd.asetat çöz.(M)1/100	Standart C ₄ çöz.(M)1/100	Standart C ₅ çöz.(M)1/1000	Absorbans
0.2	0.2	0.4	0.57
0.2	0.4	0.6	1.240
0.2	0.6	0.8	1.271
0.2	0.8	1	1.272

Çizelge 4.2. Pd(II) Kompleksinin konsantrasyon, absorbands değerleri



Çizelge 4.3. Pd(II) Kompleksinin konsantrasyon, absorbans grafiği

KAYNAKLAR

- Blixt J., Detellier C., (1995), Kinetics and mechanism of the sodium cation complexation by 5,11,17,23-tert-butyl-25,26,27,28-tetra-methoxy calix[4]arene in solution". *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 8536-8540
- Delaigue X. Hosseini M.W., (1993), "Synthesis of a 1,3-alternate tetramercapto [1.1.1.1]metacyclophane", *Tetrahedron Letters*, 34: 8111-8112
- Dijkstra P.J., Brunink J.A.J., Bugge K.E., Reinhoudt D.N., Harkema S., Ungaro R., Ugozzoli F. And Gihidini E., (1989), "Kinetically stable complexes of alkali cations with rigidified calix[4]arenes: Synthesis, X-ray structures, complexation of calixcrowns and calixspherands", *J. Am. Chem. Soc.*, 111: 7567-7575
- Deligöz H., Yılmaz M., (1995), "Liquid liquid extraction of transition metal cations by calixarene-based cyclic ligands", *Solvent Extraction and ion exchange*, 13(1): 19-26,
- Gelder J.M.V., Brenn J., Thondorf I., Biali S.E., (1997), "Partial OH→Me replacement in the calixarene scaffold: Preparation, conformation, stereodynamics of tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26-28-dimethylcalix[4]arene and its dimethylcalix[4]arene", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 62: 3511-3519
- ^aGutsche, C.D., Dhawan B., Levin J.A., Kwang Hyun No and Lorenz J. Bauer, (1983), "Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes", *Tetrahedron*, 39(3): 409-426
- ^bGutsche, C.D., Igbal M, Stewart D, (1986), "Synthesis procedures for p-tert-calix[4]arene", *J. Org. Chem.*, 51: 742-745
- ^cGutsche C.D., Lin L.G., (1986), "The synthesis of functionalized calixarene", *Tetrahedron*, 42:1640-1986
- ^dGutsche, C.D., (1989), *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry, 1*, The Royal Society of Chem: London .
- ^eGutsche, C.D., (1989) *Calixarenes, British Library Cataloguing in Publication Data*, London
- ^fGutsche, C.D., (1989), *Calixarenes and the Art of Molecular Basket Making*, chapter three, department of chemistry, Washington University, St. Louis, Missouri.
- ^gGutsche, C.D., Gibbs G.C., (1993), "Synthesis and conformation of p-tert-butyltetramercapto calix[4]arene", *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 5338-5339
- ^hGutsche, Hatson H.W., Gibbs C.G., Sujeeth P.K., Rogers S.J., Stanley G.G., Krawiec M., (1995), "Synthesis and conformations of the p-tert-butylcalix[4]arene thiols", *J. Org. Chem.*, 60:8394-8402.
- ⁱGutsche C.D., Gibbs C.G., Allara D.L., Dunbar T.D., Collins G.E., Cygan M.T., (1999), "Calixarene monolayers as quartz crystal microbalance sensing elements in aqueous solution", *Anal. Chem.*, 71:142-148

Hosseini M.W., Delaigue X., (1993), "Synthesis of a 1,3-alternate tetramercapto [1.1.1.1]metacyclophane", *Tetrahedron Letters*, 34: 8111-8112

Hosseini M.W., Kaes C., Ruppert R., Cian A.D., Fisher J., (1994), "Euoditopic receptor II: Synthesis and X-ray crystal structure of a disilamacrocycle bearing two bipyridin units", *Tetrahedron Letters*, 35(39): 7233-7236

Hosseini M.W., Delaigue X., Harrowfield J.McB., Cian A.D., Fischer J., Kyritsakas N., *J.Chem.Soc., Chem Commun*, 1994, 1576

Hosseini M.W., Cian A.D., (1998), "Crystal engineering: molecular network based on inclusion phenomena", *Chem.Commun.*, 727-733

Hosseini M.W., Cian A.D., Fischer J., Mislin G., Graf E., (1998), "Sulfanate-calixarenes: A new class of molecular building block", *Chem.Commun*, 1998, 1345-1346

Hosseini M.W., Mislin G., Graf E., Bilyk A., Hall A.K., Skelton B.W., White A.H., Harrowfield J.McB., (1999), "Thiocalixarenes as cluster keeper synthesis and structural analyses of a magnetically coupled tetra copper(II) square", *Chem.Commun*, 373-374

Hosseini M.W., Cian A.D., Gilles M., Graf E., Fischer J., (1999), "tetrasulfinylcalix[4]arenes: Synthesis and solid state structural analysis", *Tetrahedron Letters*, 40: 1129-1132

Hosseini M.W., Cian A.D., Fischer J., Graf E., Enger O., Rao P., (2000), "Mercaptocalixarenes as mercury(II) extractors: Synthesis, structural analyses and extraction properties of lipophilic dimercaptocalix[4]arenes", *Eur.J.Inorg.Chem.*, 1503-1508

Koch H.F., Falana O.M., Roundhill D.M., Yordanov A.T., (1997), "[[(Methyl)thiomethyl and (N,N dimethylcarbamoyl)methyl] upper-rim-substituted calix[4]arene as potential extractants for Ag(I), Hg(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(II)]" *Am.Chem.Soc.*, 36: 6468-6471

Kumagai H., Ueda S., Hori T., Sato Y., Sugawa Y., Miyanari S., Hasagawa M., (1997), "Facile synthesis of p-tert-butylthiocalix[4]arene by the reaction of p-tert-butylphenol with elemental sulfur in the presence of base", *Tetrahedron Letters*, 38, 3971-3972

Lamartine R., Fenet B., Regnouf-de-Vaains J-B., (1998), "Induction of an enantiomeric excess in to calix[4]arene bipyridine-based chiral copper(I) complex", *Helvetica Chimica Acta*, 83: 661-669

Newman M.S. and Karnes H.A., (1966), "The conversion of phenols to thiophenols via dialkylthiocarbonyl", *J.Org.Chem.*, 31: 3980-3983

Ohseto F., Murakami H., Araki K., Shinkai S., (1992), "Substitution of OH with NH₂ in calix[4]arenes an approach to the synthesis of aminocalixarenes", *Tetrahedron Letters*, 33: 1217-1220

Pascal C.L., Dumazet-Bonnamour I., Lamartine R., Nierlich M., (2000), "Using a large calixarene as polyalkoxide ligand: Tert-butylcalix[12]arene and its complex with the uranyl cation", *Chem.Commun*, 493-494

Verboom Thing.Y., Groenen, Van Loon L.G., Rainhouda J.D., D.N., (1990). "Selectively dehydroxylated calix[4]arenes and 1.3 dithiocalix[4]arenes: Novel classes of calix[4]arenes" J.Chem.Soc.Commun. 1432-1433



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Yeri	K.Maraş	
Doğum Tarihi	1970	
Lise,	1984-1988	K.Maraş Sağlık Meslek Lisesi
Lisans	1993-1997	Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Yüksek Lisans	1999-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
AKADEMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE YAKINLAŞTIRILMASI İÇİN
YATIRIMLARIN YAPILMASI İÇİN
KURULAN
YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
AKADEMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE YAKINLAŞTIRILMASI İÇİN
YATIRIMLARIN YAPILMASI İÇİN
KURULAN