

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve  
YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

Kimyager Hemra HAYIROV

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN**

*Prof. Dr. Vefa Ahsen*

*Prof. Dr. Ulvi Avcıoğlu*

**İSTANBUL, 2002**

128632

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL BİLGİ.....	4
2.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi.....	4
2.2 Kaliksarenlerin Adlandırılması.....	7
2.3 Kaliksarenlerin Sentez Yöntemleri.....	10
2.3.1 Bazık Ortamda Fenol Türevli Kaliksarenlerin Sentezi.....	10
2.3.1.1 p-tert-Bütikaliks[4]arenin Sentezi.....	10
2.3.1.2 Modifiye Zinke-Kornforth İşlemi(Kaliks[4]aren Sentezi).....	10
2.3.1.3 Modifiye Petrolite İşlemi(p-tert-Bütikaliks[6]aren Sentezi).....	10
2.3.2 Asit Katalizli Tek Basamaklı Kaliksarenlerin Sentezi.....	10
2.3.2.1 Fenol Türevli Kaliksarenlerin Sentezi.....	10
2.3.2.2 Rezorsinol Türevli Kaliksarenlerin Sentezi.....	11
2.3.3 Niederl-Högberg İşlemi.....	11
2.3.4 Hidroksil İçermeyen Kaliksarenlerin Sentezi.....	11
2.3.5 Nötr Ortamda Tek Basamaklı Kaliksarenlerin Sentezi.....	12
2.3.6 Stepwise Yöntemleriyle Kaliksarenlerin Sentezi.....	13
2.3.7 Konvergent Stepwise Yöntemi.....	15
2.4 Kaliksarenlerin Şekilleri.....	17
2.4.1 Mobil Kaliksarenler.....	17
2.4.2 İmmobil Kaliksarenler.....	18
2.4.3 Ester ve Eter Oluşumu ile Şekilsel Dondurma.....	18
2.4.4 Köprü ile konformasyonel Donma.....	19
2.5 Kaliksarenlerin Özellikleri.....	21
2.5.1 Fiziksel Özellikleri.....	21
2.5.2 Çözünürlük.....	21
2.5.3 pKa Değerleri.....	21
2.5.4 Kaliksarenlerin Spektroskopik Özellikleri.....	23
2.5.4.1 IR Spektrumu.....	23
2.5.4.2 UV Spektrumu.....	23
2.5.4.3 NMR Spektrumu.....	23
2.5.4.4 Kütle Spektrumu.....	25
2.5.5 Kaliksarenlerin TLC ve HPLC Analizleri.....	25
2.5.6 X-ışını Kristalografisi.....	25
2.6 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları.....	28

2.6.1	Endüstride Kaliksaren.....	29
3	DENEYSEL KISIM.....	30
3.1	Kaliks[4]arenler ve Türevleri İçin Kullanılan Maddeler ve Malzemeler.....	30
3.1.1	Slikajel Ayırma Kolonu.....	30
3.1.2	Çözücüler.....	30
3.1.3	Cam Malzemeler.....	31
3.1.4	Diğer Malzemeler.....	31
3.1.5	Kullanılan.....	31
3.2	Kaliks[4]aren ve Türevlerin Sentezi.....	32
3.2.1	5,11,17,23-Tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(A).....	32
3.2.2	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-28-[(N,N <sup>1</sup> -dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren-25,26,27-triol(A <sup>1</sup> ).....	34
3.2.3	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-hidroksikaliks[4]aren(A <sub>1</sub> ).....	35
3.2.4	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-[(N,N <sup>1</sup> -dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren(A <sub>2</sub> ).....	36
4	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1	5,11,17,23-Tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(A).....	37
4.2	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-28-[(N,N <sup>1</sup> -dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren-25,26,27-triol(A <sup>1</sup> ).....	40
4.3	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-hidroksikaliks[4]aren(A <sub>1</sub> ).....	42
4.4	5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-[(N,N <sup>1</sup> -dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren(A <sub>2</sub> ).....	45
	KAYNAKLAR.....	47
	ÖZGEÇMİŞ.....	48

## SİMGE LİSTESİ

APT	Rezonans dışı eşleşmemiş <sup>13</sup> C NMR spektrumu
<sup>0</sup> C	Celcius 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	Nükleer manyetik rezonans
N	Normalite
-o-	Orto
-p-	Para
pH	Asitlik derecesi
pK	Çözünürlük sabiti K'nın antilogaritması
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV	Mor ötesi
tert-	Tersiyer
Vis	Görünür

## KISALTMA LİSTESİ

- A 5,11,17,23-Tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren  
A<sup>1</sup> 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren-  
25.26.27-triol  
A<sub>1</sub> 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-hidroksikaliks[4]aren  
A<sub>2</sub> 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-[(N,N<sup>1</sup>-  
dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Kaliksarenlerin vazo görünüşleri.....	1
Şekil 1.2	p-tert-Bütil-fenolün 2-orto konumlu lineer yapısı.....	2
Şekil 1.3	p-tert-Bütil-fenolün siklik tetramerik yapısı.....	2
Şekil 2.1	Mesitilmetanın kondenzasyon tepkimesi.....	4
Şekil 2.2	p-Alkilfenolün kondenzasyon tepkimeleri.....	5
Şekil 2.3	Niederl-Högberg yöntemi.....	6
Şekil 2.4	tetra p-tert-Bütilkaliks[4]aren.....	7
Şekil 2.5	25.26.27.28-tetrahidroksikaliks[4]aren.....	9
Şekil 2.6	37.38.39.40.41.42-hekzahidroksikaliks[6]aren.....	9
Şekil 2.7	27.28.29.30-tetrahidroksi-2,3-dihomo-3-oksokaliks[4]aren.....	9
Şekil 2.8	49.50.51.52.53.54.55.56-oktahidroksikaliks[8]aren.....	9
Şekil 2.9	c-Metilkaliks[4]rezorsinaren.....	11
Şekil 2.10	Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezi.....	12
Şekil 2.11	Nötral şartlarda kaliksarenlerin sentezi.....	13
Şekil 2.12	Hayes ve Hunter yöntemi ile p-metil kaliksarenin adım adım sentezi.....	14
Şekil 2.13	Kaliks[4]arenlerin Convergent sentezi.....	16
Şekil 2.14	Kaliks[4]arenlerin konformasyonları.....	17
Şekil 2.15	Kaliks[4]arenlerin tetraasetatı elde edilerek dondurulması.....	18
Şekil 2.16	Kaliks[4]arenlerin üst-kenar köprülenmesi.....	19
Şekil 2.17	Kaliks[4]arenlerin alt-kenar köprülenmesi.....	20
Şekil 2.18	Mononitro kaliksarenler.....	22
Şekil 2.19	Lineer oligomer ve siklik tetramer yapıdaki p-tert-bütilfenolün <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	24
Şekil 2.20	Kaliksarenlerin X-ışını kristallografik yapıları.....	26
Şekil 2.21	Kaliksarenlerin X-ışını kristallografik yapıları.....	27
Şekil 2.22	Titan-kaliks[4]aren bileşiğinin X-ışını kristallografik yapısı.....	28
Şekil 3.1	p-tert-Bütilfenolün formaldehit ile kondenzasyonu.....	32
Şekil 3.2	A maddesinin tepkime mekanizması.....	33
Şekil 3.3	A <sup>1</sup> maddesinin tepkime mekanizması.....	34
Şekil 3.4	A <sub>1</sub> maddesinin tepkime mekanizması.....	35
Şekil 3.5	A <sub>2</sub> maddesinin tepkime mekanizması.....	36
Şekil 4.1	A maddesinin IR spektrumu.....	38
Şekil 4.2	A maddesinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.3	A <sup>1</sup> maddesinin IR spektrumu.....	41
Şekil 4.4	A <sub>1</sub> maddesinin IR spektrumu.....	43
Şekil 4.5	A <sub>1</sub> maddesinin MS spektrumu.....	44
Şekil 4.6	A <sub>2</sub> maddesinin IR spektrumu.....	46

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Suda çözünen p-sülfanato kaliksaren ve p-nitro kaliksarenlerin pKa değerleri.....	22
-------------	---	----



## 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 Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN'a,

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,

çalışmalarım süresince büyük ölçüde katkılarını gördüğüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Bölümü'nden Sayın Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e

eğitim ve öğretimim ile ilgili hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, sürekli destek gördüğüm aileme,

saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## ÖZET

Kaliks[n]arenler genellikle formaldehit ve p-alkil fenollerin baz katalizörlüğünde elde edilen makrosiklik bileşiklerdir. 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 Zinke-Cornforth yöntemiyle sentezlenen formaldehit ile fenolün baz katalizörlü kondenzasyonudur.

Kaliksarenlerin vazo görünümündeki 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 –OH gruplarının üçü metoksi grupları yer değiştirilerek trimetoksi yapıldı. 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-hidroksikaliks[4]aren(A<sub>1</sub>) elde edildi. Aynı zamanda, p-tert-bütilkaliks[4]arenin bir tane –OH grubunun yerine N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil)oksi grubu bağlanarak 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren-25,26,27-triol(A<sup>1</sup>) elde edildi. Bu birinci bileşik üzerinden 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren(A<sub>2</sub>) sentezlendi. Bundan sonraki çalışmalarda –OCSNMe<sub>2</sub> grubunun termal yer değiştirmesi ile 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(karbamoil))tiyo]kaliks[4]aren(A<sub>3</sub>) elde edilmesi ve bu bileşik de LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenerek 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-tiyokaliks[4]aren(A<sub>4</sub>), bunun dioksim türevi ve geçiş metal kompleksinin oluşturulması amaçlanmıştır.

## ABSTRACT

The calix[n]arenes are makrosiklik compounds which are usually obtained by base catalyzed condensation of p-alkylphenols and formaldehyde. The name was coined by D. Gutsche and derives from Latin "calix" because of the vase-like structure. Two general routses are available for the synthesis of calixarenes. One is a rather lengthy multistep process orginally 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, caliksarene are useful building blocks in the design of novel host molecules. Same time, calixarenes derivatives can form inclusion complexes with cation or with neutral molecules.

In this work, formerly, the trimethoxy type were synthesized by changing the places of -OH groups of p-tert-butylkalix[4]arene compound. 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27-trimethoxy-28-hidroxykalix[4]arene(A<sub>1</sub>) has ben produced. In the same time, 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimethyl(thiocarbamoil))oxy]kalix[4]arene-25,26,27-triol(A<sup>1</sup>) has ben produced by binding the N,N<sup>1</sup>-dimethyl(thiocarbamoil))oxy group in the place of one -OH group of p-tert-butylkalix[4]arene compound. Lately, 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27-trimethoxy-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimethyl(thiocarbamoil))oxy]kalix[4]arene(A<sub>2</sub>) was synthesized by these way. Subsequently, our aims are to produce 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27-trimethoxy-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimethyl(carbamoil))thio]kalix[4]arene(A<sub>3</sub>) by changing the position of -OCSNMe<sub>2</sub> group of the last product thermally, and to produce produce 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27-trimethoxy-28-thiokalix[4]arene(A<sub>4</sub>) by inducing (A<sub>3</sub>) by LiAlH<sub>4</sub>, and, to form dioxime and its transient metal complex.

## 1. GİRİŞ

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

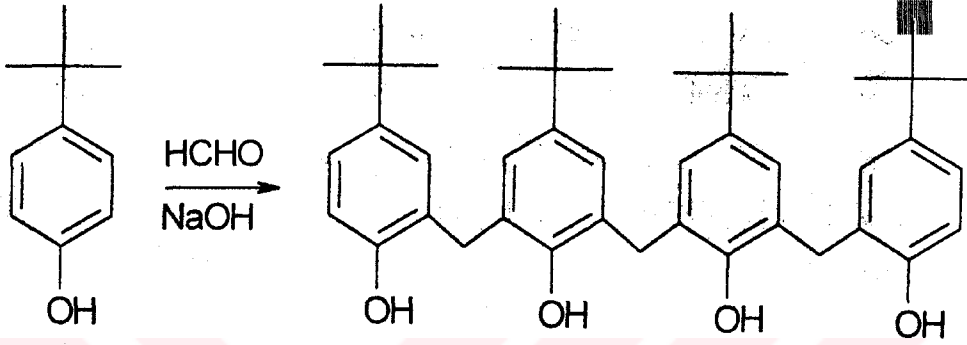


Şekil 1.1 Kaliksarenlerin vazo görünümü

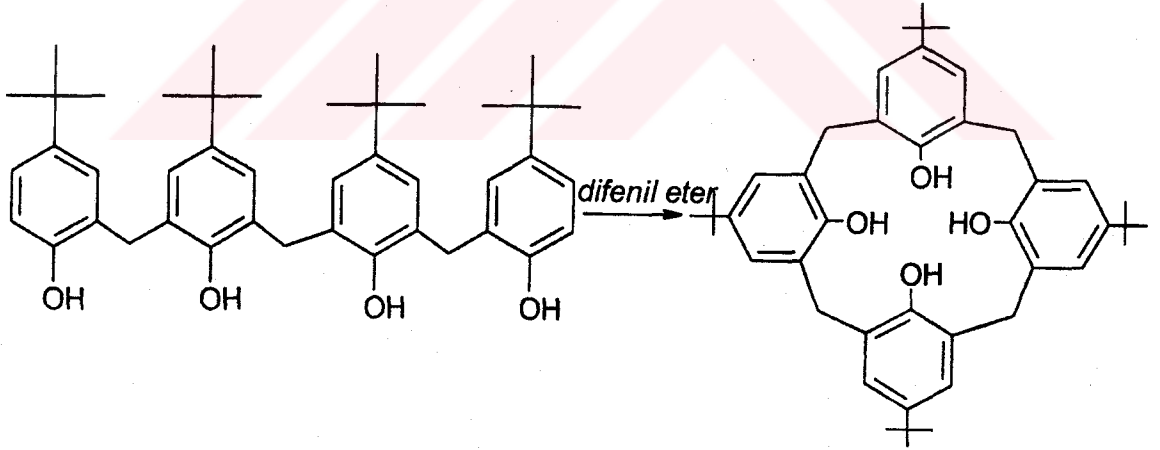
Vazonun alt ve üst ucuna fonksiyonel gruplar katılabilmektedir, fonksiyonel grupların takılabilmesi, bir çok patent alınabilmesine ve ticari önemlerinin artmasına neden olmuştur. Kaliksarenler alkali, toprak alkali, geçiş metal iyonları, anyonları ve nötral moleküller ile kompleks oluştururlar.

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

p-süstitüe fenollerin, formaldehit ile bazik ortamdaki kondenzasyon tepkimelerini ilk olarak Zinke ve çalışma arkadaşları gerçekteşirmiştir. p-tert-Bütilfenol ile 2-orto konumuna sahip olabilen, lineer polimerik yapıları elde etmişlerdir(şekil 1.2). Ancak bu maddelerin yapıları daha sonra kesin olarak Niederl ve Vogel tarafından belirlenmiştir. Bu yapıların siklik tetramerik olabileceğini öne sürmüşlerdir(şekil 1.3).



şekil 1.2 p-tert-Bütilfenolün 2-orto konumlu lineer yapısı



şekil 1.3 p-tert-Bütilfenolün siklik tetramerik yapısı

p-tert-Bütilkaliks[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 çözümlenir. Su, metanol, etanol gibi polar çözücülerde çözünmezler.

Biz bu çalışmada, p-tert-bütilfenollerin, formaldehit ile bazik ortamda sentezlenen p-tert-bütilkaliks[4]arenin türevlerini elde etmeyi amaçladık.

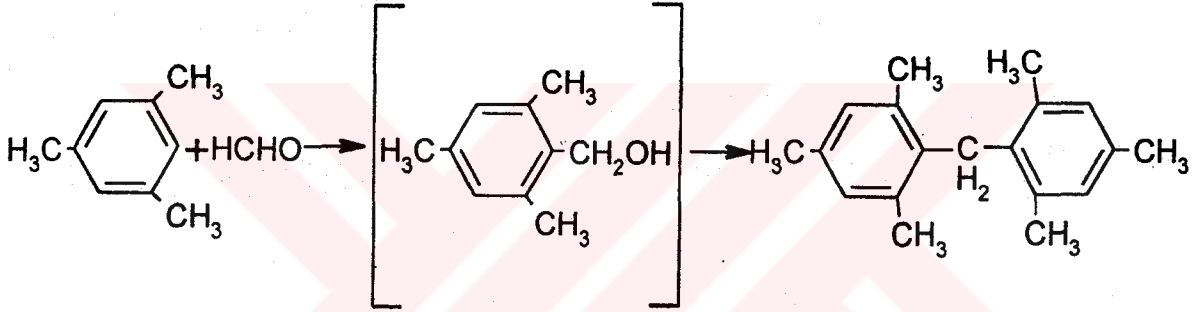
Elde edilen maddelerin yapılarını elementel analiz, NMR, IR, kütle ve UV spektrumları ile saptadık.

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

## 2. GENEL BİLGİ

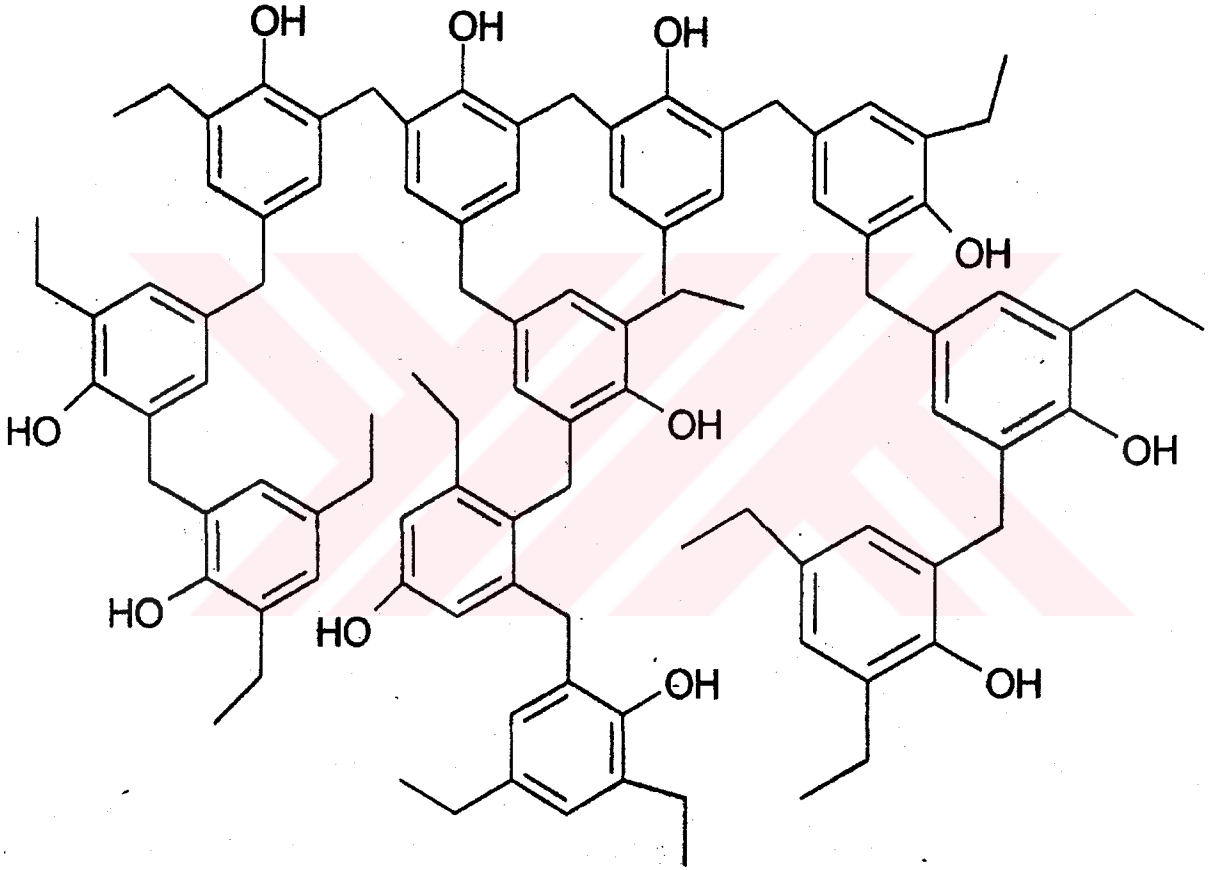
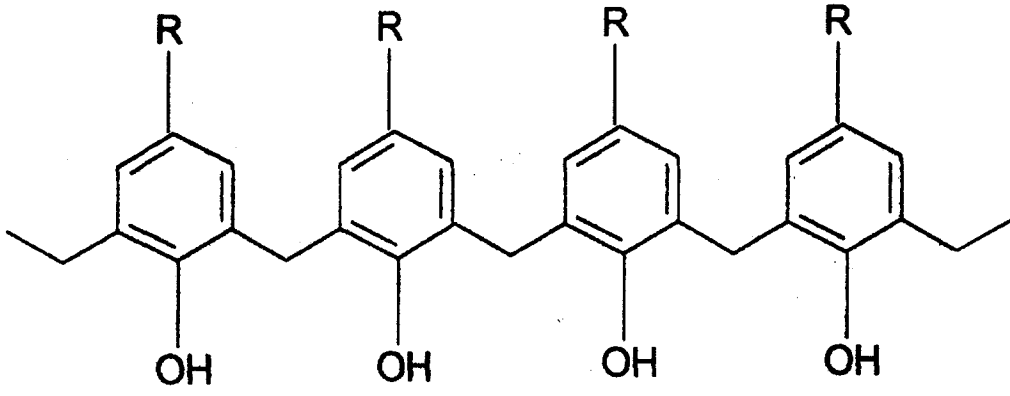
### 2.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi

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 kondenzasyon tepkimesi ile dimesitilmetanı elde etmişlerdir. Ancak elde ettikleri maddeler oldukça karışıktır ve o zamanlar yapısı aydınlatılamamıştır.



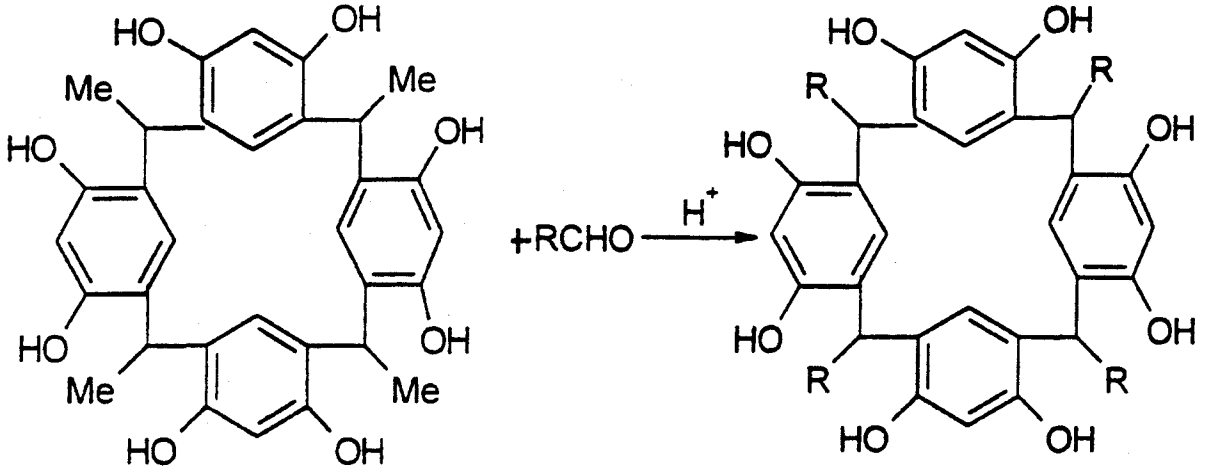
Şekil 2.1 Mesitilmetanın kondenzasyon reaksiyonu

Baeyer'den sonra, 1894 yılında Alman Lederer ve Manesse fenol-formaldehit tepkimelerini araştırmayı sürdürmüşlerdir. Formaldehit ve fenol tepkimesi ile o-hidroksifenol, p-hidroksifenol 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 hâlâ fotoğrafçılıkta kullanılan maddeyi sentezlemiştir, o yıllarda bir 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.



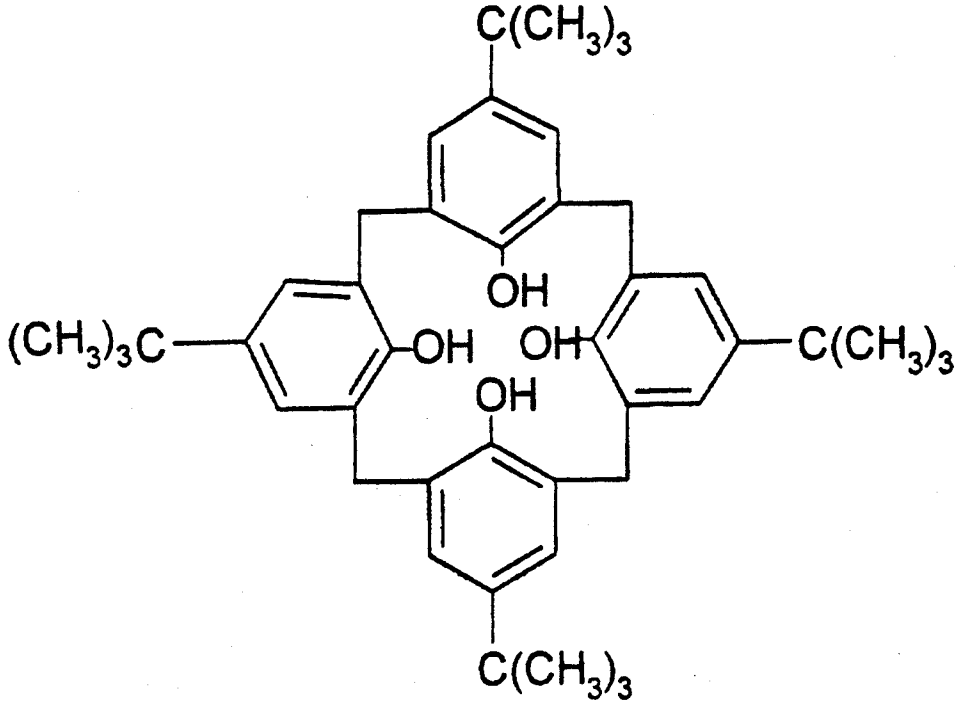
Şekil 2.3 Niederl-Högberg yöntemi

1942 yılında Avusturyalı bilim adamları Alois Zinke ve Erich Ziegler p-süstitüe fenollerin formaldehit ile kondenzasyon 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-bütül fenolün ısıtılmasıyla elde edilen reçineyi 100 mL 3N NaOH ve 97 g %35'lik formaldehit çözeltisi ile ısıttılar 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 bozduğunu gördüler. Ancak bu maddenin moleküler yapısını çizemediler.

Daha sonraları, 1944'lü yıllarda Niederl ve 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-Bütilkaliks[4]aren

## 2.2 Kaliksarenlerin Adlandırılması

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<sup>3,7</sup>,1<sup>9,13</sup>,1<sup>15,19</sup>] octacosal(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23 dodecaene”

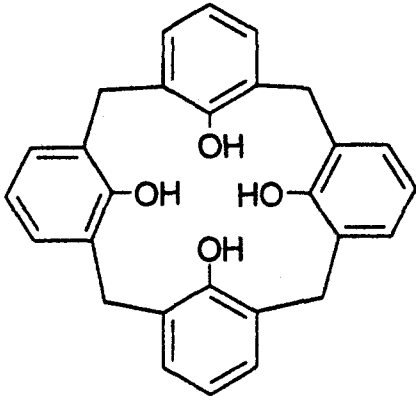
CALIXARENE adı, siklik tetramerin molekülünde görülen Yunan vazosuna benzerlik nedeniyle, Yunanca VAZO anlamına gelen “CALIX” kelimesinden türetilmiştir.

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

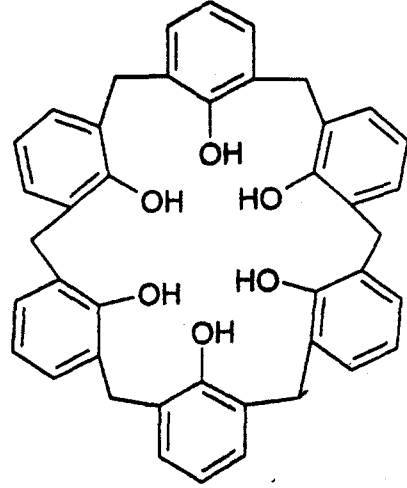
IUPAC adlandırması ise şu şekildedir.

“Pentacyclo [19,3,1,1<sup>3,7</sup>,1<sup>9,13</sup>,1<sup>15,19</sup>] octacos-1(25),5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetrols.

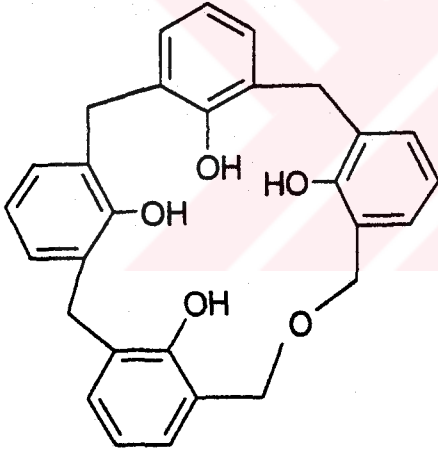




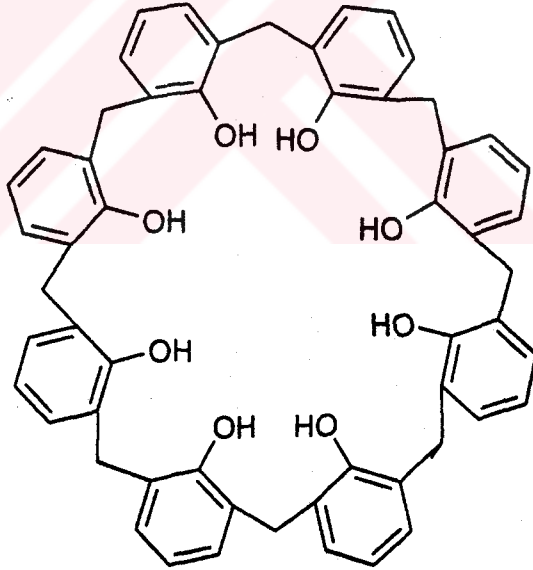
Şekil 2.5 25,26,27,28-  
tetrahidroksikaliks[4]aren



Şekil 2.6 37,38,39,40,41,42-  
heksahidroksikaliks[4]aren



Şekil 2.7 27,28,29,30-tetrahidroksi-  
2,3-dihomo-3-oksokaliks[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-bütilkaliks[4]aren, rezorsinolden türetilen kaliksarenlere ise, kaliks[n]rezorsinaren adı verilmiştir( Gutsche, 1989).

## **2.3 Kaliksarenlerin Sentez Yöntemleri**

### **2.3.1 Bazik Ortamda Tek Basamaklı Fenol Türevli Kaliksarenlerin Sentezi**

#### **2.3.1.1 p-tert-Bütikaliksarenlerin Sentezi**

##### **2.3.1.1.1 Modifiye Zinke-Cornforth İşlemi(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 İşlemi(p-tert-Bütikaliks[6]aren Sentezi)**

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

##### **2.3.1.1.3 Standart Petrolize İşlemi(p-tert-Bütikaliks[8]aren Sentezi)**

p-tert-Bütülfenol, 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**

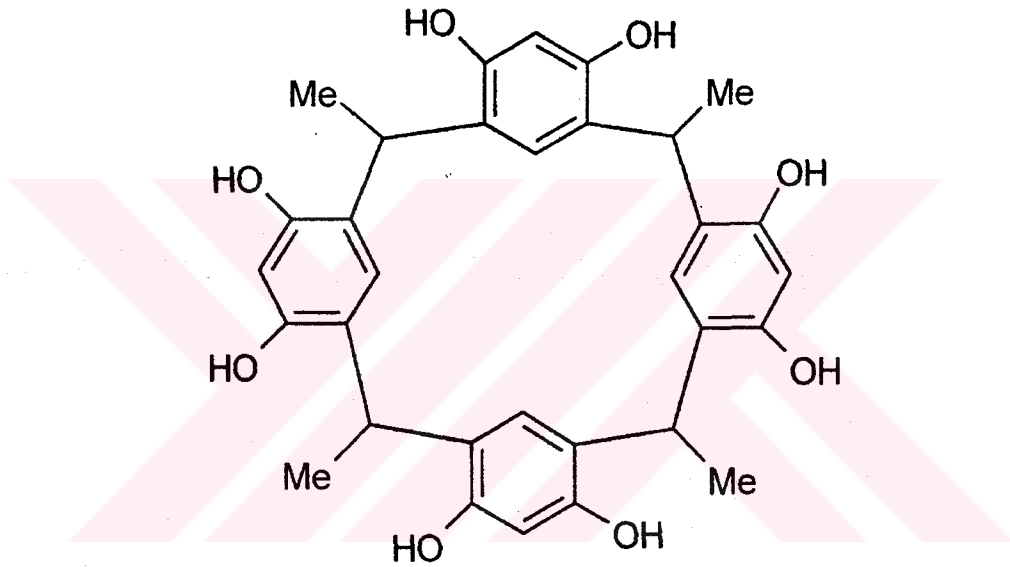
Formaldehit veya yüksek aldehitlerin fenollerle asit katalizli tepkimelerinden kaliksarenler izole edilmediği halde ham tepkime karışımında küçük miktarlarda var oldukları saptanmıştır.

### 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 İşlemi

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.

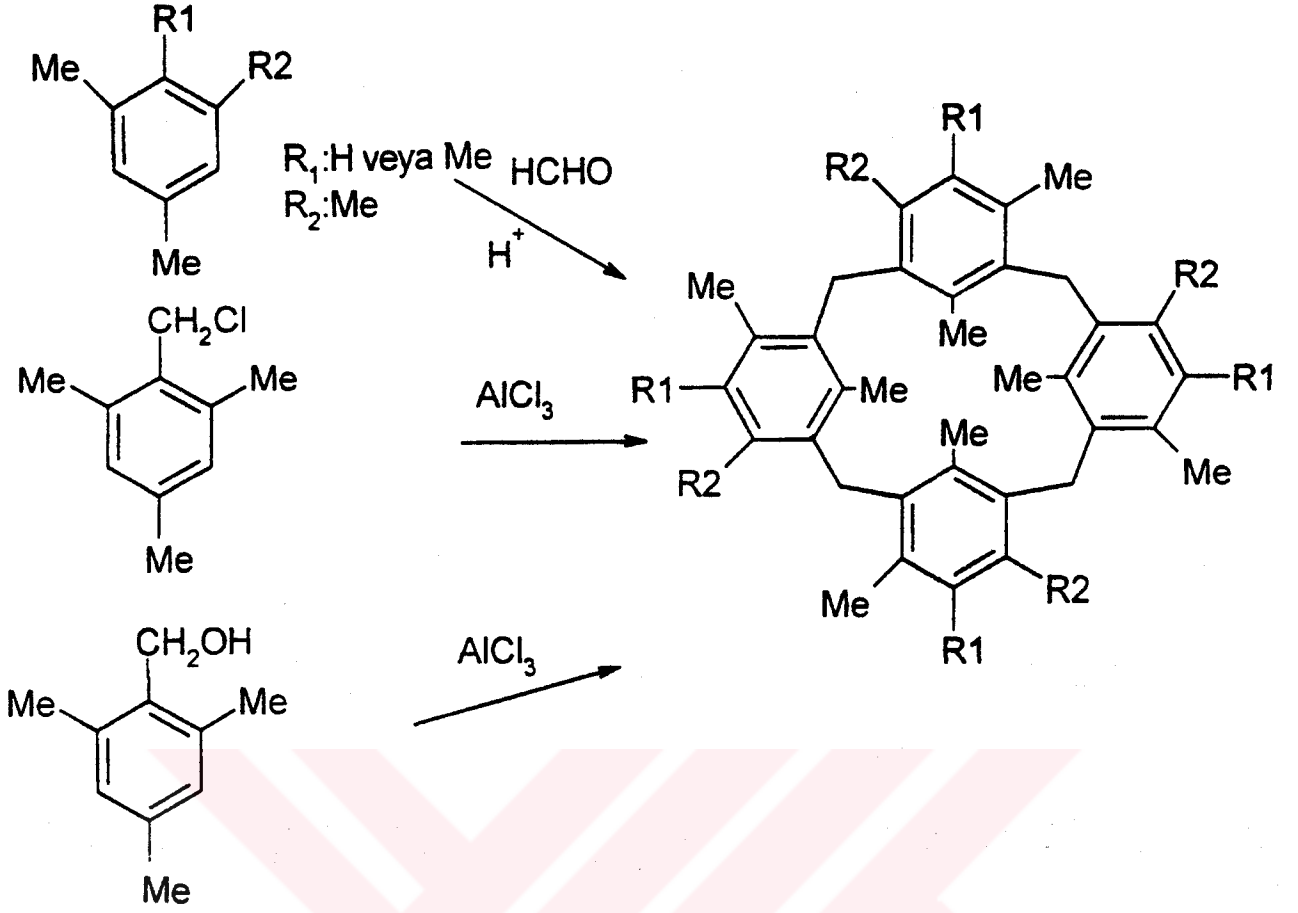


Şekil 2.9 c-Metilkaliks[4]rezorsinaren

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

### 2.3.4 Hidroksil İçermeyen Kaliks[4]arenlerin Sentezi

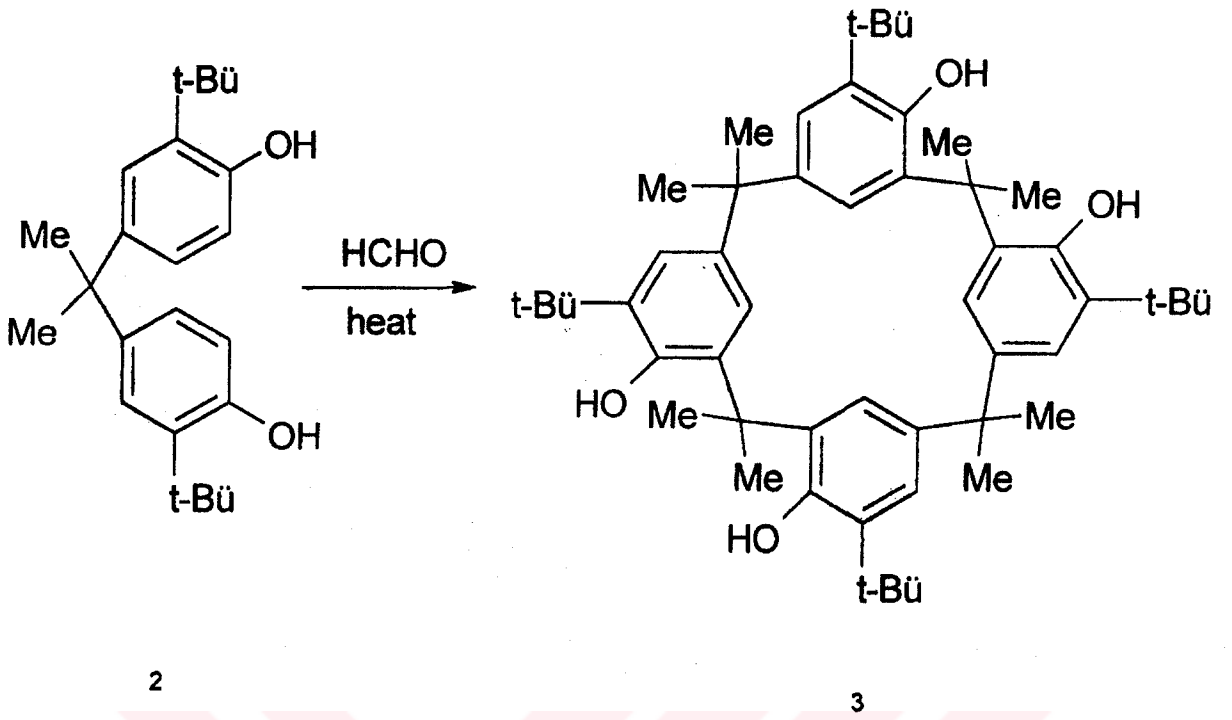
Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezinde; mesitilen ve 1,2,3,5-tetrametil benzen beraberce asetik asit varlığında formaldehit ile tepkimeye girerek siklik tetramerleri verir.



Şekil 2.10 Hidroksil içermeyen kaliks[4]arenlerin sentezi

### 2.3.5 Nötr Ortamda Tek Basamaklı Kaliksarenlerin Sentezi

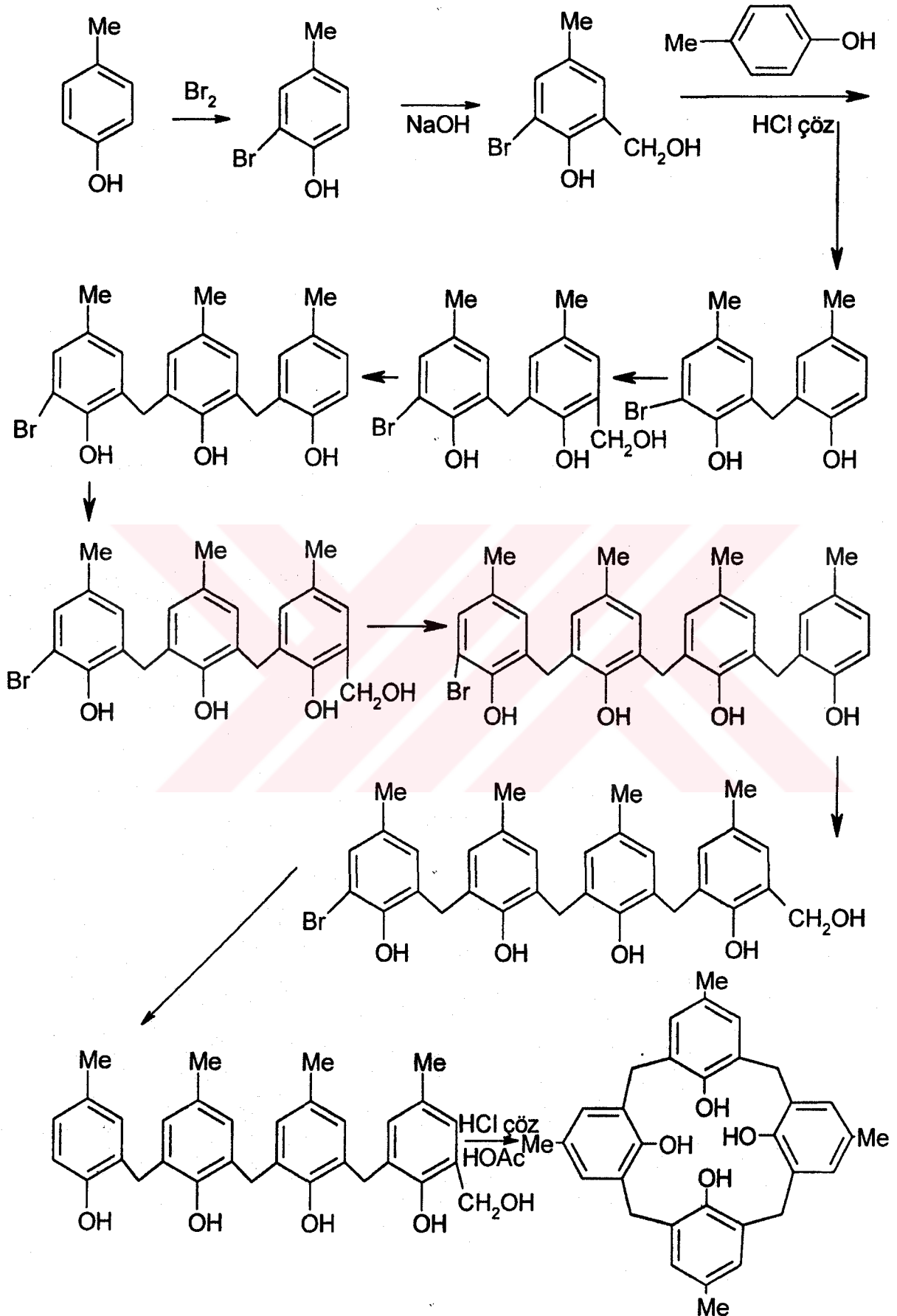
Fenol ve formaldehit arasındaki tepkimeler genellikle baz veya asit katalizleridir, nötral koşullarda ise lineer oligomerler oluşabilir. Chasar 2,2'-di-tert-bütül-4,4'-izopropiliden-bis(fenol) ve para-formaldehit ksilen ile 12 saat otoklavda, 175 °C'de tutarak aşağıdaki üç bileşimini elde etti, iki bileşiği 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 İle Kaliksarenlerin Sentezi

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

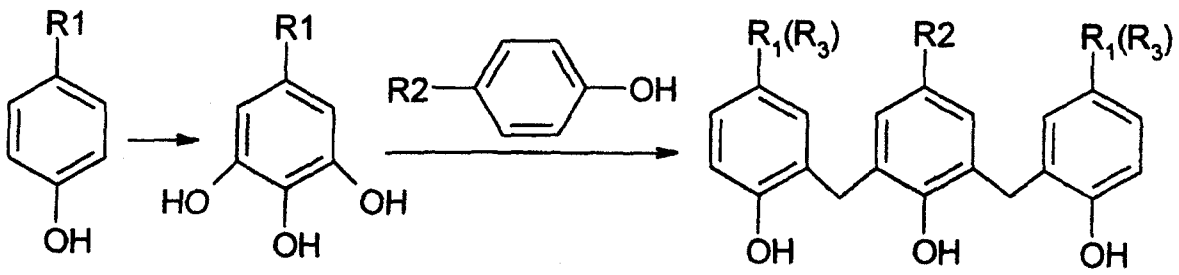


Şekil 2.12 Hayes ve Hunter yöntemi ile p-metil kaliks[4]arenin adım adım sentezi

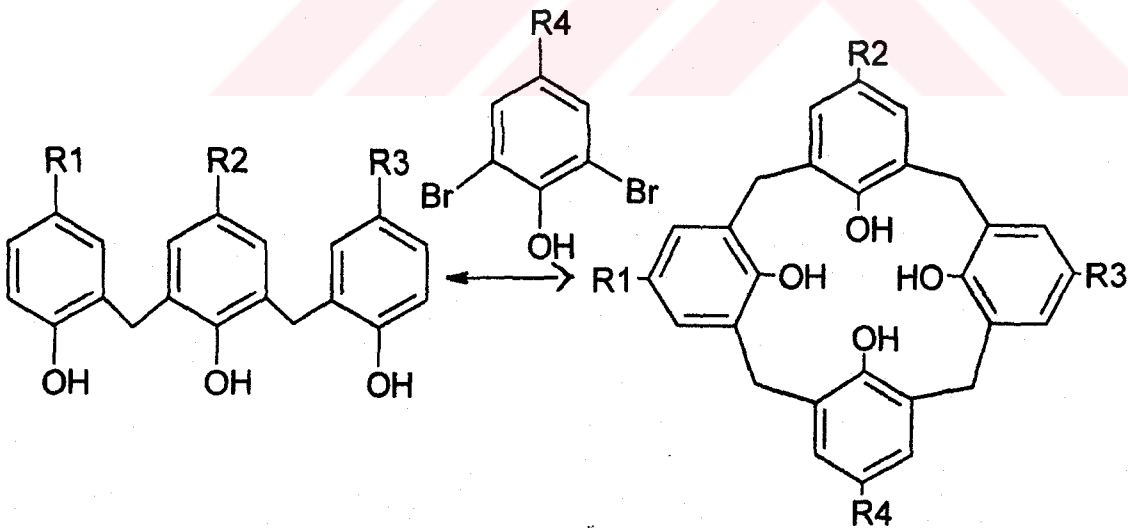
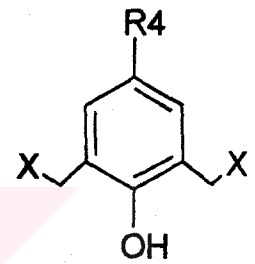
Bromlama ile o-konumundan birinin korunması, bazik ortamda hidroksimetilasyon p-krezol ile lineer tetramer oluşumu, bromun uzaklaştırılması ve asit katalizli siklizasyon işlemi ile, birçok kaliks[4]aren sentezi yanında, kaliks[5]aren, kaliks[6]aren, hatta kaliks[7]aren sentezlendi.

### 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 kondensasyonunu yaptılar( Gutsche, 1989).



	R <sub>1</sub> (R <sub>3</sub> )	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
a	t-Bu	t-Bu	Me	g	Ph	t-Bu	CO <sub>2</sub> Et
b	t-Bu	t-Bu	Cl	h	Ph	t-Bu	Me
c	Me	Br	t-Bu	i	Me	t-Bu	CO <sub>2</sub> Et
d	Me	t-Bu	Br	J	Me	t-Bu	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
e	Me	Br	Me	k	Me	Me	t-Oktil
f	Me	NO <sub>2</sub>	Me	l	Me	Me	t-Oktil



Şekil 2.13 Kaliks[4]arenlerin Convergent sentezi

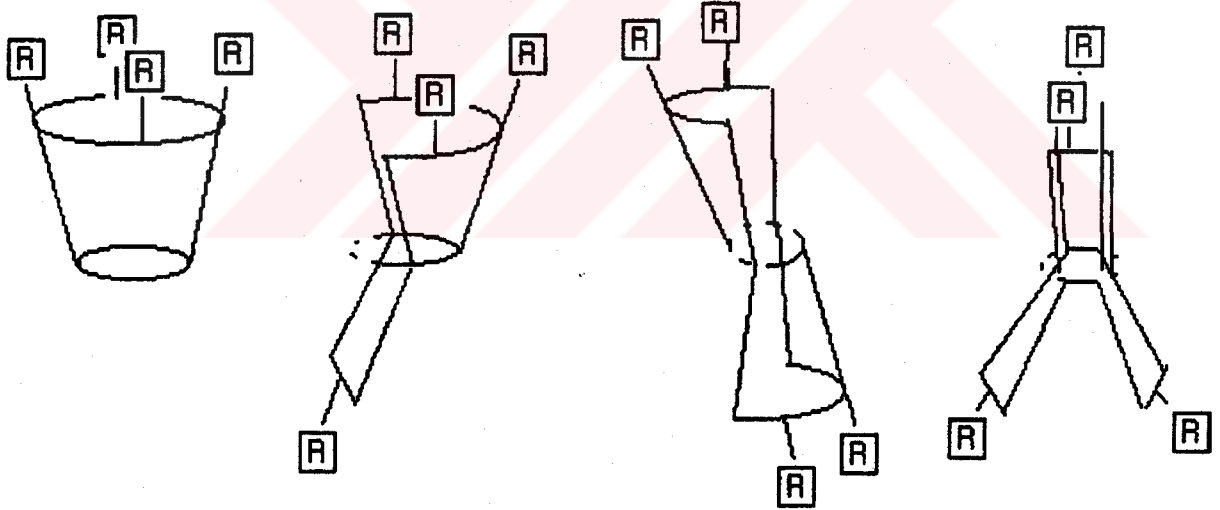
## 2.4 Kaliksarenlerin Şekilleri

### 2.4.1 Mobil Kaliksarenleri

Serbest fenolik grup içeren bütün kaliksarenler oda sıcaklığında konformasyonel 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  $^1\text{H}$  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 edilmiştir.



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  $^1\text{H}$  NMR spektrumları benzerdir.

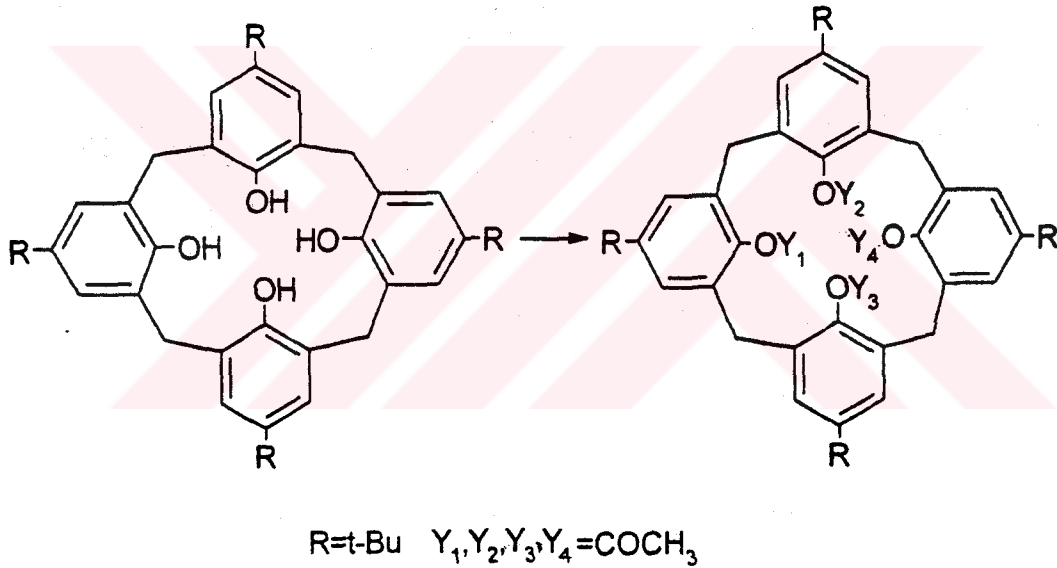
p-tert-Bütilkaliks[8]arenin X-ışını kristalografik yapısı, katı durumdaki molekülün “pleated loop” olarak isimlendirilen yassı şekli olduğunu göstermektedir. Kaliks[8]arenlerin X-ışını kristalografik yapısı katı durumda “koni” şeklinde olduğunu göstermektedir. Siklik heptamerler kaliksarenlerin en fazla esnek olanıdır.

Rezorsinol türevli kaliksarenlerde iç daire 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 hidrojeniyle daha büyük grupların yer değiştirmesidir. Örneğin;



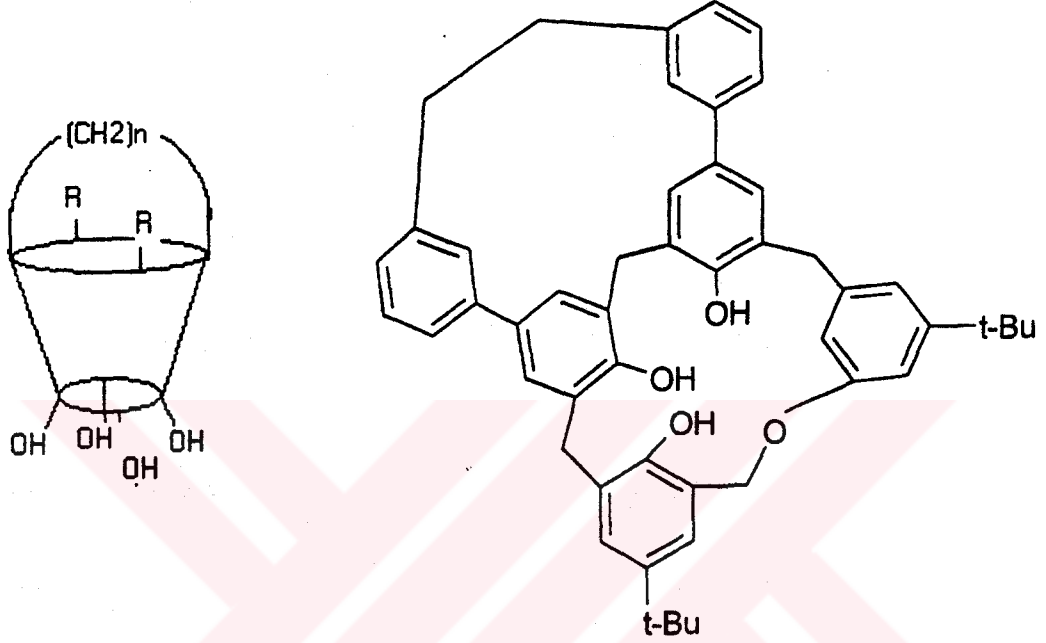
Şekil 2.15 Kaliks[4]arenlerin tetraasetatı elde edilerek dondurulması

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

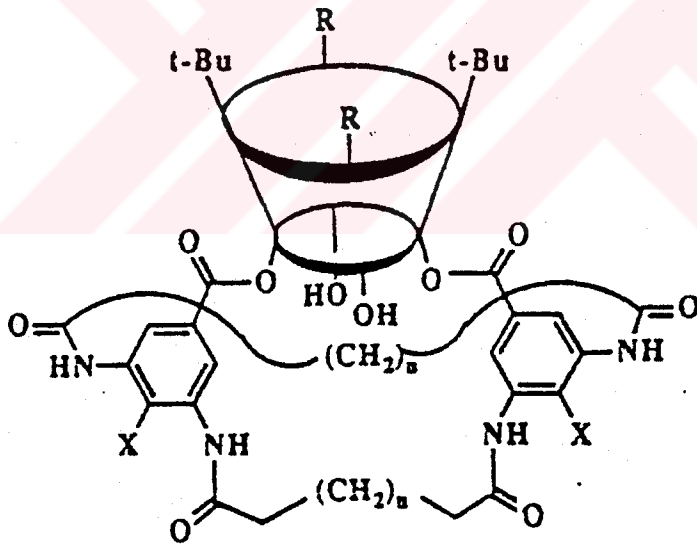
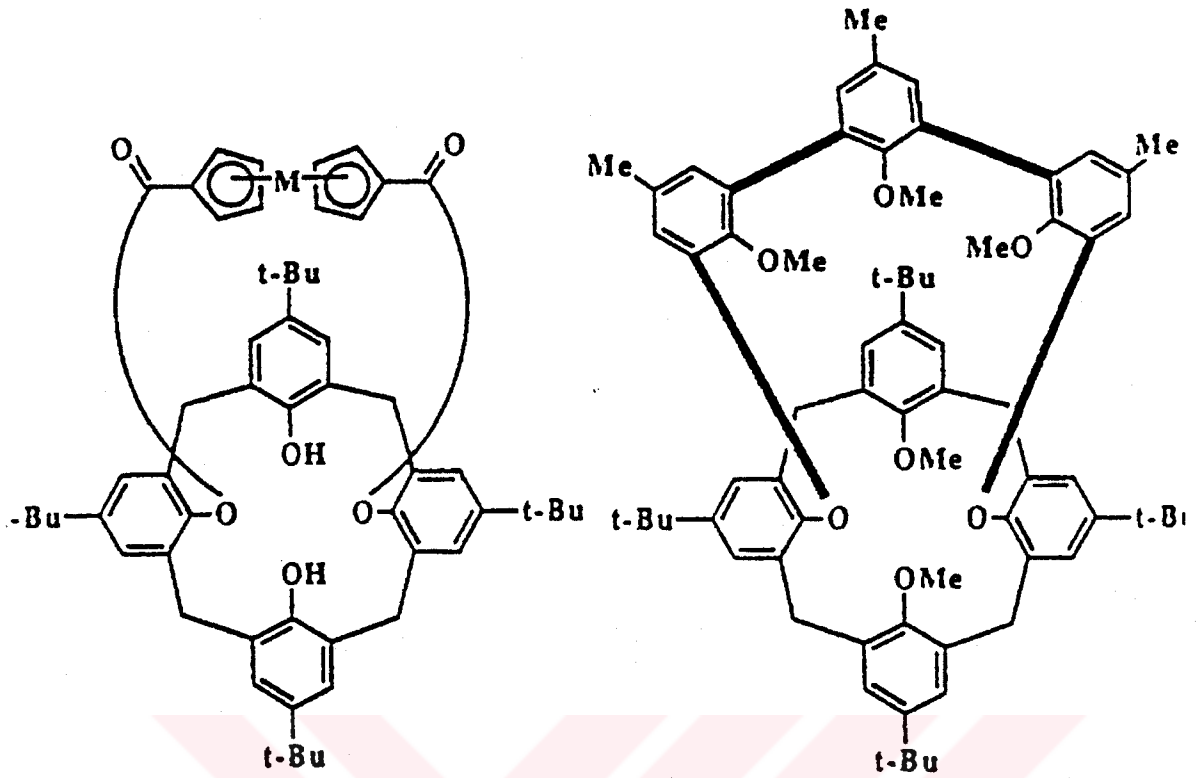
Kaliks[6]arenlerde ise konformasyonel donma, fenolik oksijenlere daha büyük süstitüenlerin bağlanmasıyla elde edilmiştir. Kaliks[8]arenlerde konformasyonel mobilitayı etkilemek için çok daha büyük grupların bağlanması gereklidir.

### 2.4.3 Köprü İle Konformasyonel Donma

Deneysel olarak zor da olsa, bir kaliksarenin konformasyonel mobilitesini sınırlamak için bir yol; ariller arasında köprüler yapmaktır. Bu donma aşağıdaki formüllendirmelerde görüldüğü gibi alt kenarlarının köprülenmesi ve metal-oksijen köprülenmesi ile olur(Şekil 2.16)( Gutsche, 1989).



Şekil 2.16 Kaliksarenlerin üst-kenar köprülenmesi



R = H

R = t-Bu

R = H

R = tert-Bu

Şekil 2. 17 Kaliks[4]arenin alt-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-bütikaliks[4]arenin erime noktası 342-344 °C, p-tert-bütikaliks[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

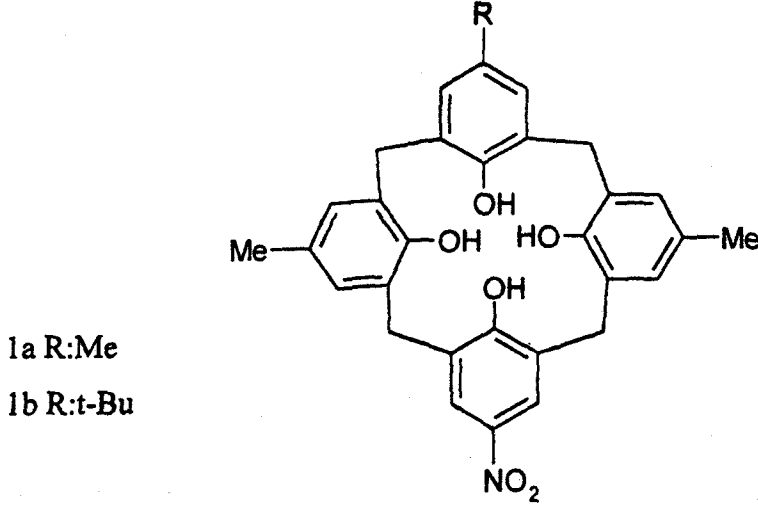
Kaliksarenlerin diğer bir özellikleri de suda ve bazik ortamda çözünmemeleridir. Organik çözücülerde ise az çözünürler. Kaliksarenlerin çoğu kloroform, piridin ve karbondisülfürde spektroskopik ölçümler yapılacak kadar çözünürler.

Kaliksarenlerin p-alkil grupları erime noktasını etkiledikleri gibi çözünürlüğü de etkiler. Para 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-bütikaliks[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-bütikaliksarenlerin OH grupları için disosyasyon sabitlerini elde etmek suda çözünmemesi nedeniyle olanaksız olmuştur. Böhmer ve arkadaşları mononitrokaliks (1a) ve (1b)

su/metanolde(1:1) pH'nın değişimine bağlı olarak UV absorpsiyonlarını ölçerek  $pK_1$  değerlerini buldular. Bu değerler 1a ve 1b için sırasıyla 6 ve 4.3'tür(Şekil 2.18)(Gutsche, 1989).



Şekil 2.18 Mononitro kaliksarenler

Shinkai tarafından suda çözülen p-sülfanato kaliksaren ve suda çözülen p-nitro kaliksarenler  $pK_a$  değerleri ölçülmüş ve Çizelge 2.1'de sonuçları verilmiştir.

Bileşik	Çözücü	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	
		$H_2O$	<1	3.0+0.4	4.0+0.4	>11
		$H_2O$	8.9+1			
		$H_2O$ -THF(7:3)	<0	10.3+0.3	13+1	
		$H_2O$ -THF(7:3)	7.1+0.1			

R: $SO_3Na$

R: $NO_2$

Çizelge 2.1 Suda çözünen p-sülfanato kaliksaren ve p-nitro kaliksarenlerin  $pK_a$  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  $3150\text{ cm}^{-1}$ 'den siklik pentamerde  $3300\text{ cm}^{-1}$ '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( $1500-900\text{ cm}^{-1}$ ),  $500-900\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ise örnekler biraz farklılık gösterirler.  $693-571\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde siklik pentamer,  $762\text{ cm}^{-1}$  siklik heksamer ve  $796\text{ cm}^{-1}$  siklik heptamer bölgesidir. Siklik oktamer ise  $500-600\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde absorpsiyon verir.  $400\text{ cm}^{-1}$ 'deki band siklik tetrameri, siklik heksamer ve siklik oktamerden ayırdetmek için yararlıdır.

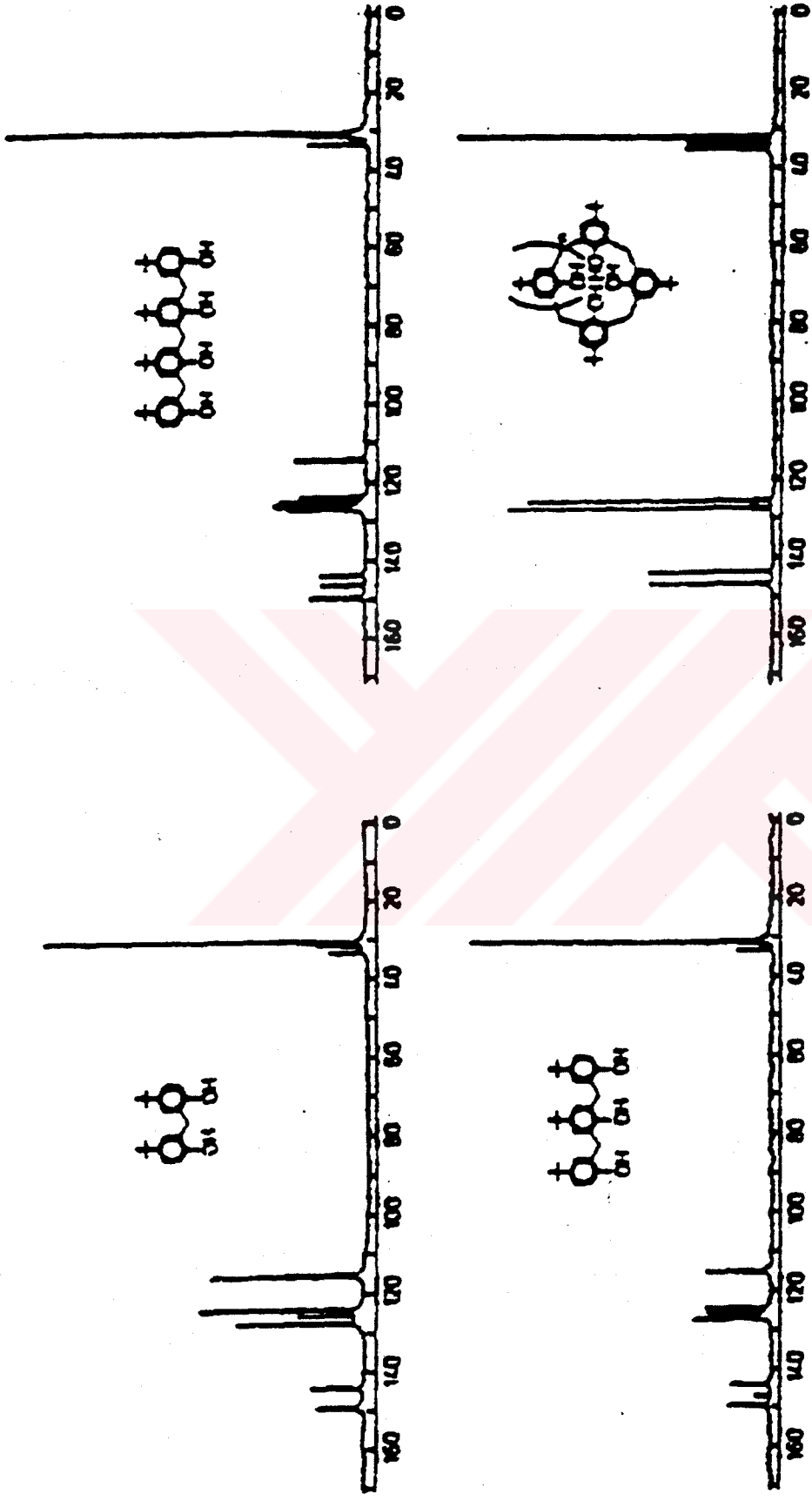
### 2.5.4.2 UV Spektrumu

Tepkimeler; TLC, HPLC veya  $^1\text{H}$  NMR verileri ile kontrol edilmiştir. UV spektrumu pek kullanılmamıştır.

### 2.5.4.3 NMR Spektrumu

Simetrik süstitüe kaliksarenlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu oldukça basittir. Aromatik proton, t-bütül protonu ve hidroksil protonunun rezonansları singlettir. Buna karşılık  $\text{CH}_2$  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.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu bilhassa Şekil 2.19'da gösterildiği gibi, lineer ve siklooligomerlerin arasında bir bariz mukayese derecesi temin eder(Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Lineer oligomer ve siklik tetramer yapıdaki p-tert-bütülfenolün  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

#### 2.5.4.4 Kütle Spektrumu

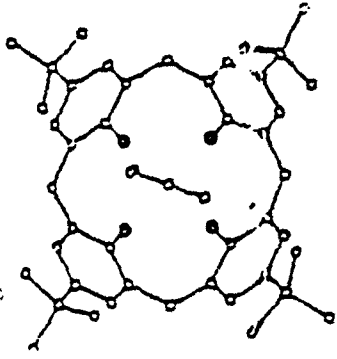
1964 yılında ilk kütle spektrumu için resorsinol ve aldehit türevi kaliksaren kullanılmış, bu oktametiler ve diazometana dönüştürülmüş ve m/e 656 bulunmuştur. p-tert-Bütikaliks[8]aren m/e 648'de güçlü bir sinyal vermiştir.

#### 2.5.5 Kaliksarenlerin TLC ve HPLC Analizleri

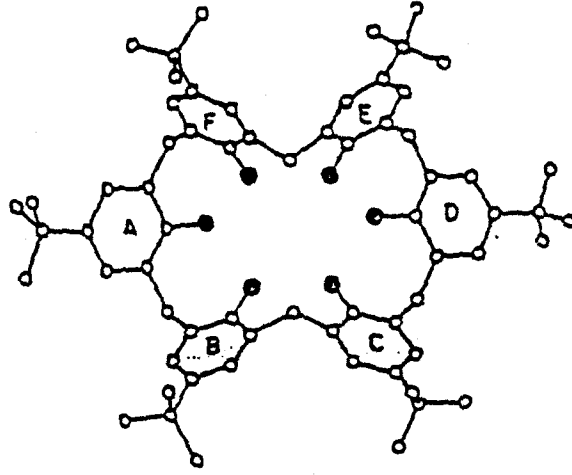
İnce tabaka kromatografisi(TLC) uzun zamandan beri kullanılan, HPLC ise daha yeni olan bir yöntemdir. p-tert-Bütikaliksaren karışımının silikajel kolonda % 60 kloroform ve % 40 heptan eluatı ile HPLC'de ayrılma sıraları, siklik oktamer > siklik heptamer > siklik heksamer > siklik heksamer > siklik pentamer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

#### 2.5.6 X-Işını Kristallografisi

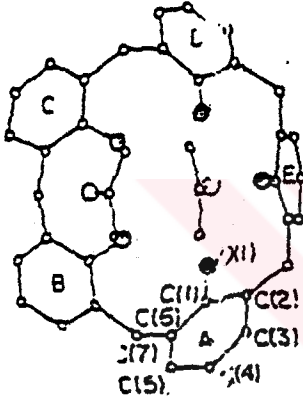
X-ışını kristallografi sayesinde molekül yapıları saptanabilmektedir. Bazı kaliksaren bileşiklerinin X-ışını kristallografik yapıları aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibidir. Sayısız kaliksaren türevleri bu yöntemle aydınlatılmıştır(Şekil 2.20 ve Şekil 2.21)( Gutsche, 1989).



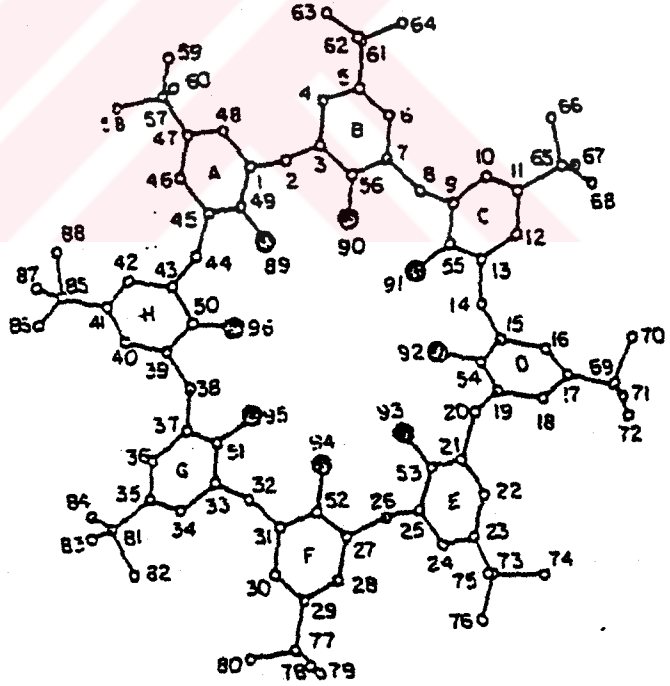
p-tert-Bütikaliks[4]aren



p-tert-Bütikaliks[6]aren

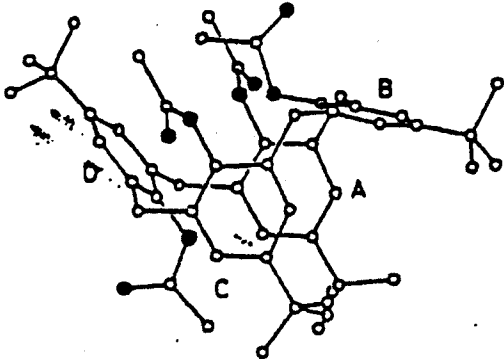


Kaliks[5]aren

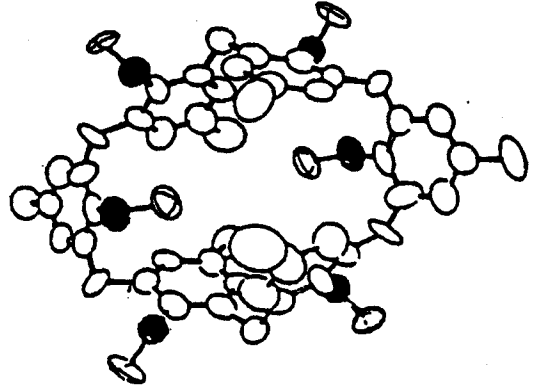


p-tert-Bütikaliks[8]aren

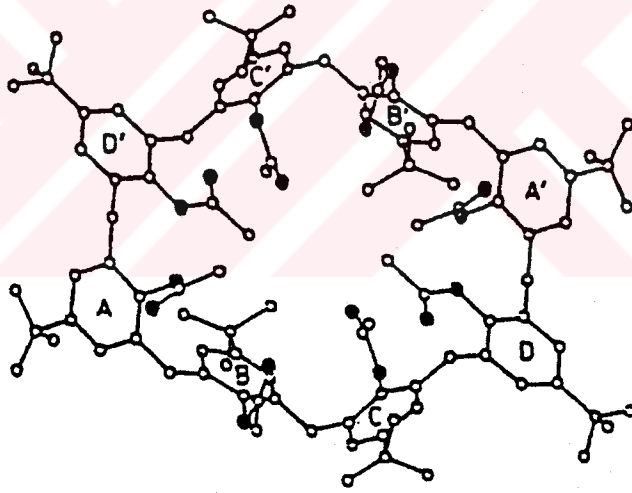
Şekil 2.20 Kaliksarenlerin X-ışını kristalografik yapıları



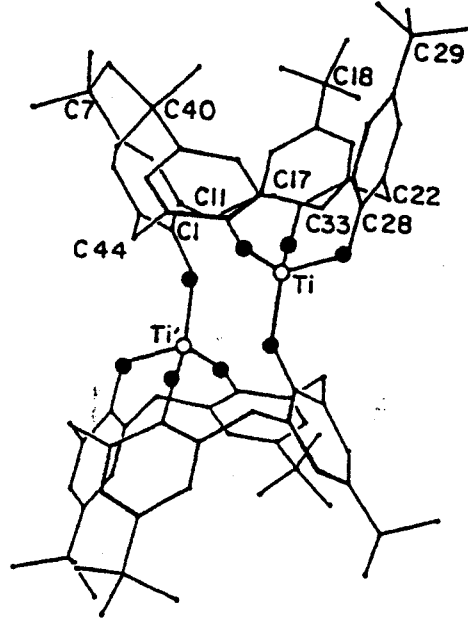
p-tert-bütüikaliks[4]arenin tetraasetati



p-allikaliks[6]arenin heksametil eteri



Şekil 2.21 Kaliksarenlerin X-ışını kristallografik yapıları



Şekil 2.22 Titan-kaliks[4]aren bileşiğinin X-ışını kristallografik yapısı

## 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 çıkarmıştır. Bunlar kaliksarenlerin p-fenil fenol, p-(4-R-fenil)fenil fenol(R belirtilmemiştir), p-R-fenil fenol(R = C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)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 dayanıklılığından bahseden iki patent daha almışlardır.

Kimura ve arkadaşları, kaliksaren esterleri ve amidlerine dayalı  $\text{Na}^+$  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,  $\text{UO}_2^{2+}$  şeklinde ( $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ) 3 trilyon ton uranyum içermektedir. Yapılan deneyler sonucunda patent konusu olan kaliksarenlerin günde 1g 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 Odarasio asetilat kaliksarenin antioksidant ve ısı stabilize özelliklerini inceleyerek bu konuyla ilgili bir patent almışlardır.

Isıya dayanıklı poliamid için semi-enzim olarak p-tert-bütikaliks[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 için 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 A<sub>1</sub> maddesi diklormetanda çözüldü, silikajel ilave edilerek 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: Toluene armudi bir balona alındı, metalik sodyum küçük parçalara bölündü ve toluen üzerine katıldı, magnet ile karıştırarak, 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 potasyum karbonat 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 saat 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: Tetrahidrofuran armudi bir balona alındı. Metalik sodyum küçük parçalara ayrılarak tetrahidrofuran 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, asetik asit, saf su, diklormetan, metanol, etanol, hidroklorik asit, kloroform, doymuş sodyum klorür çözeltisi, sülfürik asit, dietileter, tetrahidrofuran, 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 potasyum karbonat: 100-110 °C'de kurutma tabancası ile küçük bir deney tüpünde bulunan fosforpentoksit varlığında bir gece bekletilerek kurutuldu.

Metil-p-toluen sülfonat, sodyumhidrür, N,N<sup>1</sup>-dimetiltiyokarbamoilklorür(argon atmosferinde tutulmalıdır), aktif kömür, çeşitli boyutlarda manyetler, alüminyum TLC kartları, silikajel gibi kullanılan malzemeler Merck ve Fluka firmalarının kimyaca saf malzemeleridir. Yağ banyoları, tuz banyoları, buz banyoları, elektrikli ısıtıcılar.

### 3.1.5 Kullanılan Cihazlar

FTIR Spektrofotometre: Mattson 1000 FTIR(Y.T.Ü)

<sup>1</sup>H NMR Spektrofotometre: Brucker AC-200 MHz(TÜBİTAK-Gebze)

Kütle Spektrofotometresi: VG Zap Spect FAB(TÜBİTAK-Gebze)

Elementel Analiz : Carlo Erba 1106(TÜBİTAK-Gebze)

UV-Vis spektrofotometre: Philips PU 8700 UV-Vis, Küvet 10-10.45mm Hellma, 100-QS(YTÜ)

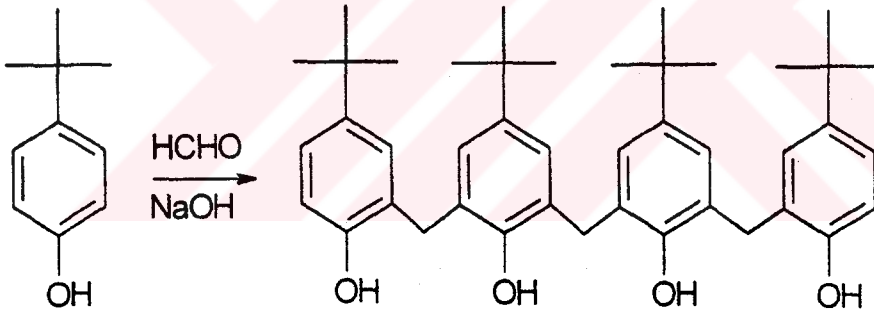
### 3.2 Kaliks[4]aren ve Türevlerinin Sentezi

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

(A,  $C_{44}H_{56}O_4$ )

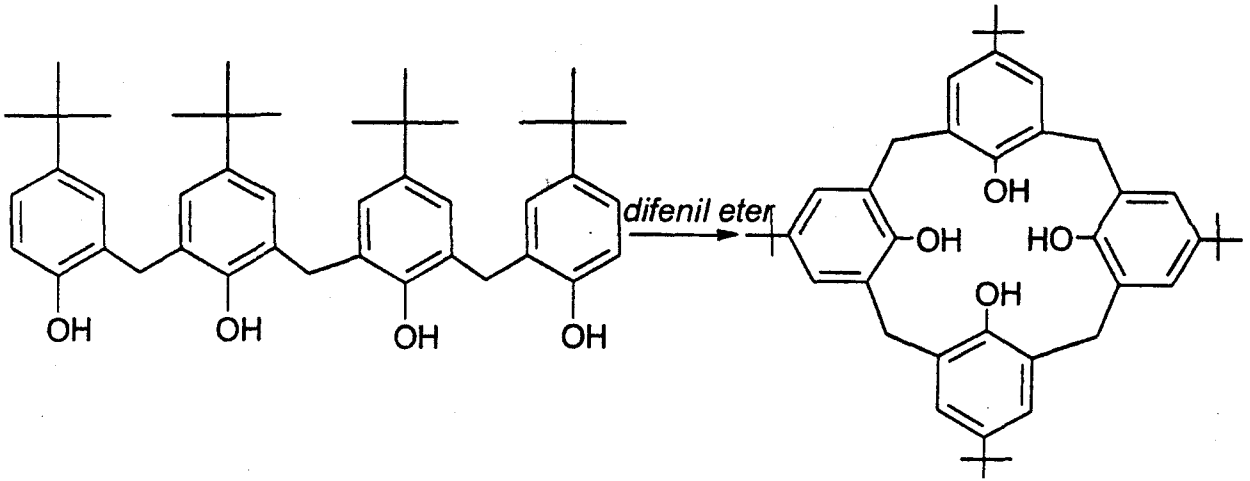
Tepkime Zinke-Cornforth yöntemiyle sentezlenmiştir[ Gutsche, 1983].

500 mL'lik armudi balona 100g(0.67 mol) p-tert-bütilfenol alındı. 62 mL % 37'lik formaldehit katıldı. Çözününceye kadar manyet ile karıştırıldı ve 1.2g(0.03 mol) sodyum hidroksit katıldı. Yağ banyosunda 110-120 °C'ye kadar ısıtıldı. Açık ve berrak olan başlangıç çözeltisi gittikçe viskozlaştı ve sarıya döndü. Bu zaman boyunca köpürme oldu ve bu nedenle tepkime karışımı balonun hacmini doldurdu. Tamamen katılaşma 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-Bütilfenolün formaldehit ile kondensasyonu

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



Şekil 3.2 A 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 etilasetat 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 üzerinde kurutma tabancası ile 100 °C'de kurutuldu. Krem rengine benzeyen madde yaklaşık 70g olarak tartıldı(Şekil 3.2).

Verim: % 70

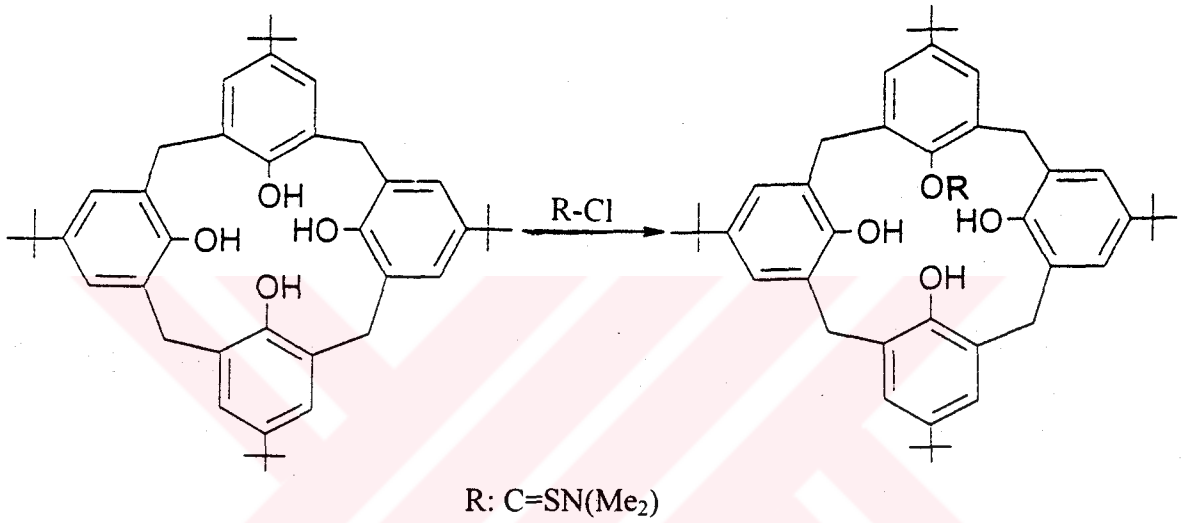
E.N: 342-344 °C

Elementel analiz:

	C	H	O
Teorik;	% 81.44	% 8.70	% 9.86
Deneysel;	% 79.05	% 9.72	% 9.72

### 3.2.2 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren-25,26,27-triol(A<sup>1</sup>, C<sub>47</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>4</sub>S)

2.2g(2.97 mmol) A maddesi, 1.87g(5.94 mmol) Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O ve 1.47g(11.9 mmol) N,N<sup>1</sup>-dimetilkarbamoilchlorür bir balona alındı. Üzerine 50 mL DMF eklendi ve 70 °C'de geri soğutucu altında, gliserin banyosunda, manyet ile 18 saat karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 50 mL su içine döküldü ve filtreden süzüldü. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-çok az MeOH karışımında kristallenmeye bırakıldı. Beyaz iğne kristaller oluşunca filtreden süzüldü[ Gutsche, 1995].



Şekil 3.3 A<sup>1</sup> maddesinin tepkime mekanizması

Elde edilen ürün 100 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Yaklaşık 1g madde edildi(Şekil 3.3).

Verim: % 55

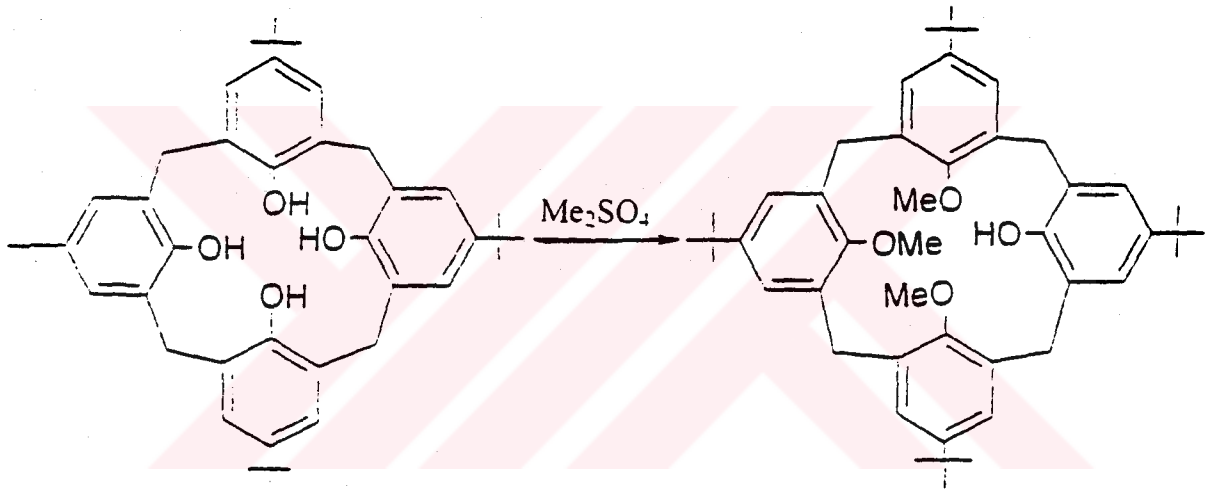
E.N: 281-282 °C

Elementel analiz:

	C	H	N
Teorik;	% 76.69	% 8.25	% 1.90
Deneyssel;	% 76.70	% 8.25	% 1.62

### 3.2.3 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-hidroksikaliks[4]aren (A<sub>1</sub>, C<sub>47</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>)

1.74g(2.68 mmol) A maddesi bir balona alındı ve üzerine 25 mL DMF konularak çözüldü. Bunun üzerine de 1.81g(0.012 mol ) BaO, 1.94g(6.159 mmol) Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O ve 6.67g(0.053 mol) Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklendi. Karışım inert atmosferde, oda sıcaklığında, manyet ile 15 saat karıştırıldı. TLC kontrolü yapılarak reaksiyonun bitip bitmediğine bakıldı. Oluşan maddeye 5 mL derişik NH<sub>3</sub> eklendi(3 faz oluştu. Çökelti-amonyak-reaksion karışımı). Bu karışıma 25 mL su ve 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklenerek ayırma hunisine alınıp bekletildi. Ayrılan organik faz, berrak ve koyu iki kısımdan ibaret oldu. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yapılan ekstrakte işlemleri iki kez tekrarlandı. Organik faza Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılarak suyu alındı[ Gutsche, 1983].



Şekil 3.4 A<sub>1</sub> maddesinin tepkime mekanizması

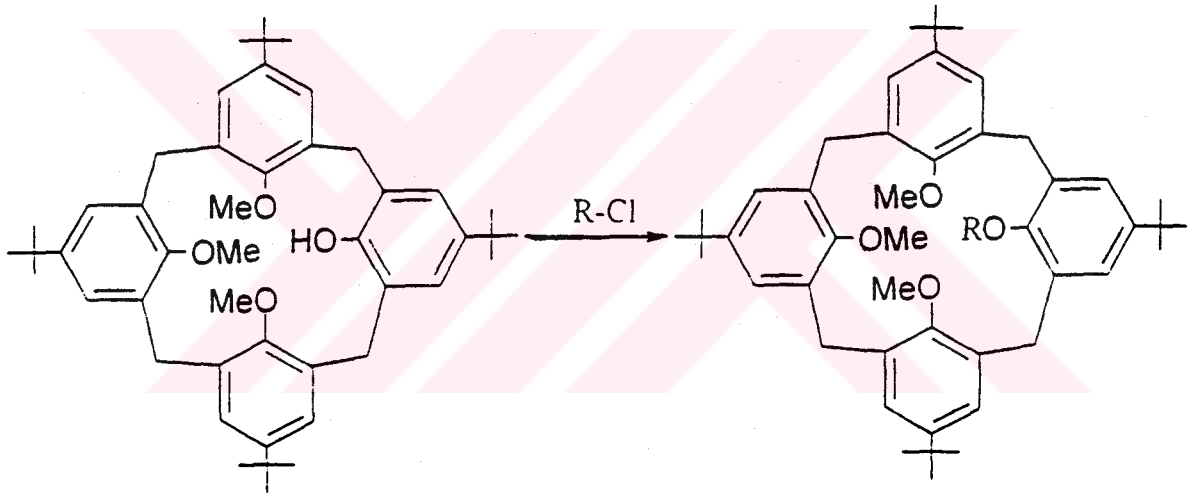
Karışım filtreden süzülerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Geriye kalan katı madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-çok az MeOH karışımı ile kristallendirildi. Beyaz kristaller oluştu. TLC kontrolü yapılarak maddenin saflığına bakıldı. Kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırma yapıldı ve 0.8g madde edildi. Madde vakum etüvünde 95-100 °C'de kurutuldu. Çözünürlüğüne bakıldı: CHCl<sub>3</sub>'da bulanık şekilde çözünüyor, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'da çözünürlüğü az.

Verim: % 60

E.N: 233-235 °C

**3.2.4 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi- 28-[(N,N'-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren(A<sub>2</sub>, C<sub>50</sub>H<sub>67</sub>SO<sub>4</sub>N)**

0.1g(0.1447 mmol) A<sub>1</sub> maddesi hassas tartıldı ve 3 boyunlu balona konuldu. Bu arada maddenin nemlenmemesi için Ar gazı sistemden devamlı geçirildi. Üzerine 20-30 mL DMF ve A<sub>1</sub> maddesinin yaklaşık iki katı kadar, 0.006945g(0.2894 mmol) NaH(kuru n-pentanda yıkanarak) eklendi. Reaksiyon karışımı -10 °C'de, Ar gazı altında, manyet ile 2 saat karıştırıldı. Karışan reaksiyon karışımına A<sub>1</sub> maddesinin 1.5 katı kadar, 0.0268g(0.21705 mmol) N,N'-dimetiltiyokarbamoilklorür konuldu. Gliserin banyosunda, Ar gazı altında, sıcaklığı yavaş yavaş 70 °C'ye çıkartıldı. Az müddet sonra reaksiyon karışımının rengi pembeye yakın oldu. Sıcaklık 60 °C'ye yaklaşınca yeşile döndü. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C'ye ulaşınca sisteme Ar gazı verilerek tamamen kapalı tutuldu ve 18 saat refluks yapıldı[ Gutsche, 1995].



Şekil 3.5 A<sub>2</sub> maddesinin tepkime mekanizması

Elde edilen ürün 25 mL su içine döküldü ve 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> katılarak organik faz ekstrakte edildi. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katılarak suyu alnan organik faz, filtreden süzülde ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu. Geriye kalan katı madde az CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'da çözüldü ve MeOH'da çöktürülerek beyaz kristaller elde edildi.

#### 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada p-tert-Bütilfenol ile formaldehitin bazik(sodyum hidroksit) ortamda tepkimesinden siklik tetramerik yapı olan 5,11,17,23-tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren ve türevleri elde edilmiştir. Bu kaliksarenlerin aktif olan grupları ile yer değiştirme tepkimeleri yapılarak türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, elementel analiz, <sup>1</sup>H NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. IR spektrumları KBr pelletleri halinde hazırlanan örneklerden elde edilmiştir.

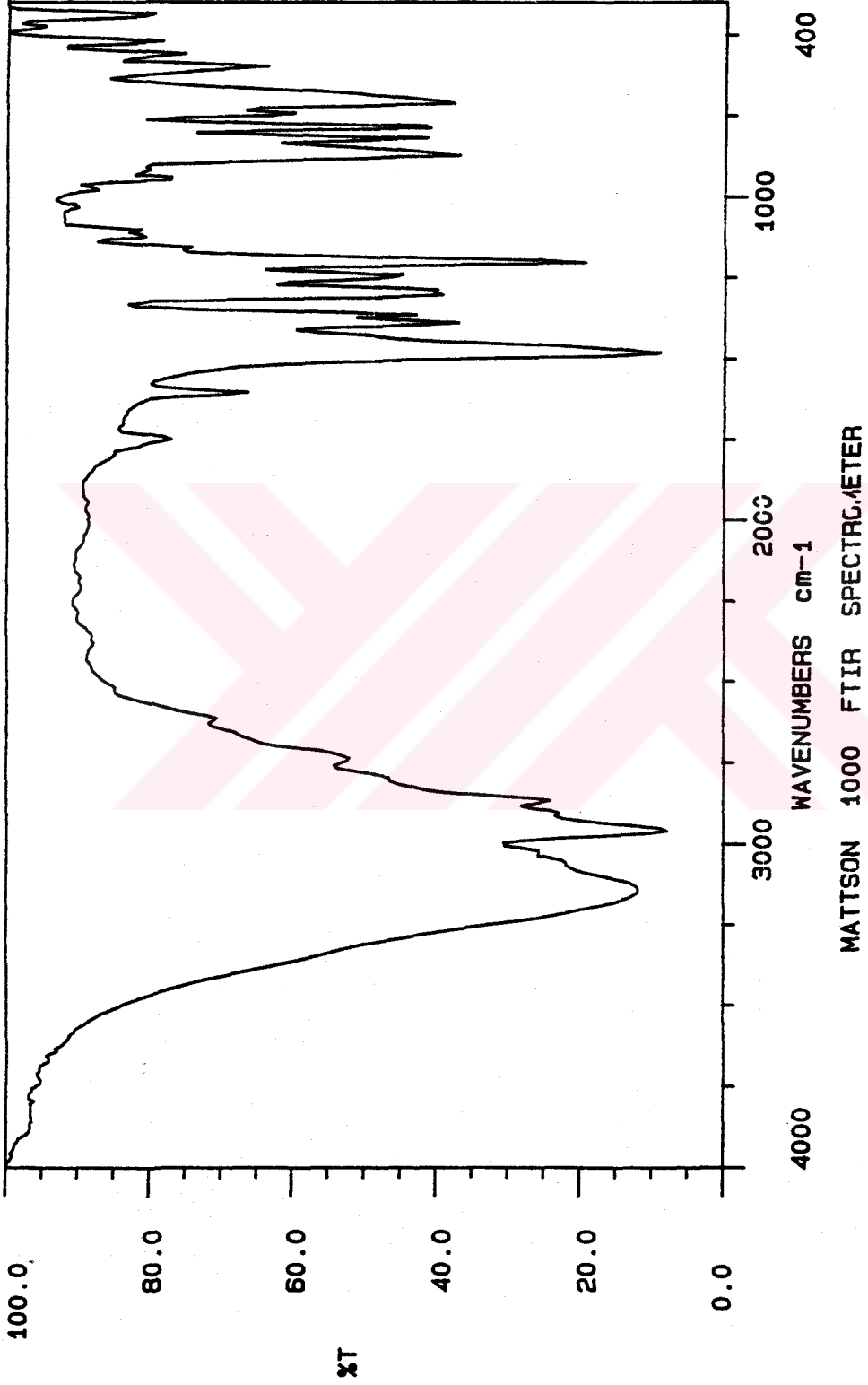
Kaliksarenlerin <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında konformer izomerlerin fazlalığı nedeniyle piklerde genişlemeler görülmektedir.

##### 4.1 5,11,17,23-Tetrakis(1,1-dimetiletil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(A)

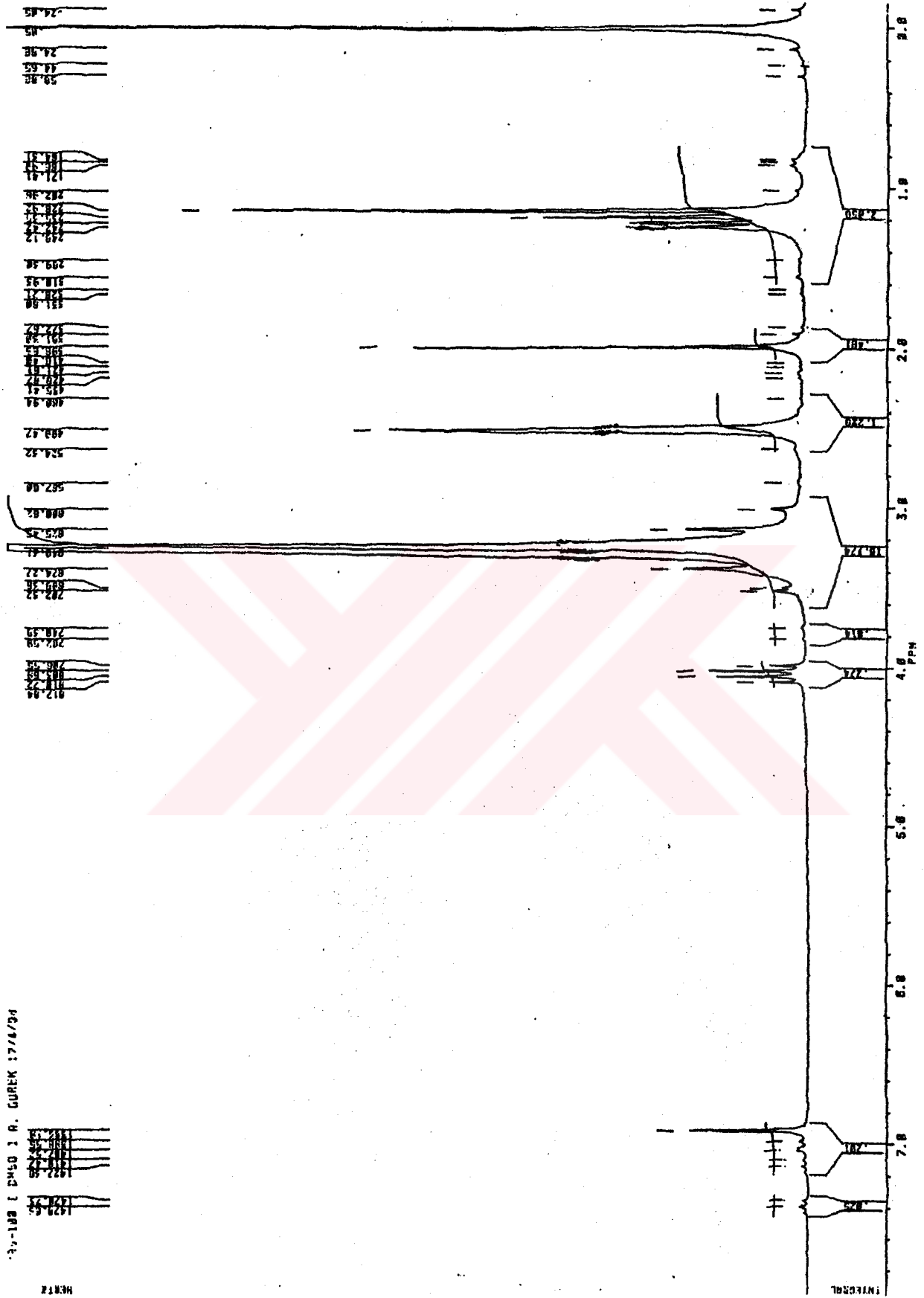
p-tert-Bütilfenol ile formaldehitin bazik ortamda, literatürdeki Zinke-Conforth Yöntemi ile sentezlenmiştir<sup>[8]</sup>Gutsche, 1983].

IR spektrumunda OH gerilme frekansı 3160 cm<sup>-1</sup>'de bir bant halinde, aromatik gerilme frekansı 3010 cm<sup>-1</sup>'de zayıf şiddette bir pik, alifatik gerilme frekansı 2840-2800 cm<sup>-1</sup>'de zayıf şiddette pik, aromatik C=C eğilme frekansları 1625-1497 cm<sup>-1</sup>'de orta şiddette pikler, 1395-1370 cm<sup>-1</sup>'de alifatik tersiyer-bütil C-H eğilme titreşimleri, 1217 cm<sup>-1</sup>'de aromatik-O eğilme titreşimleri görüldü(Şekil 4.1).

Bu maddelerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları DMSO'da çözülerek alınmıştır. Aromatik protonları, 6.9 ppm'de 8 proton değerinde singlet, OH protonu 4 ppm'de dört proton değerinde kuartet, CH<sub>2</sub> protonları 2 ppm'de 8 proton değerinde singlet, CH<sub>3</sub> protonları 1.2 ppm'de 36 proton değerinde multipllet olarak görülmüştür(Şekil 4.2).



Şekil 4.1 A maddesinin IR spektrumu

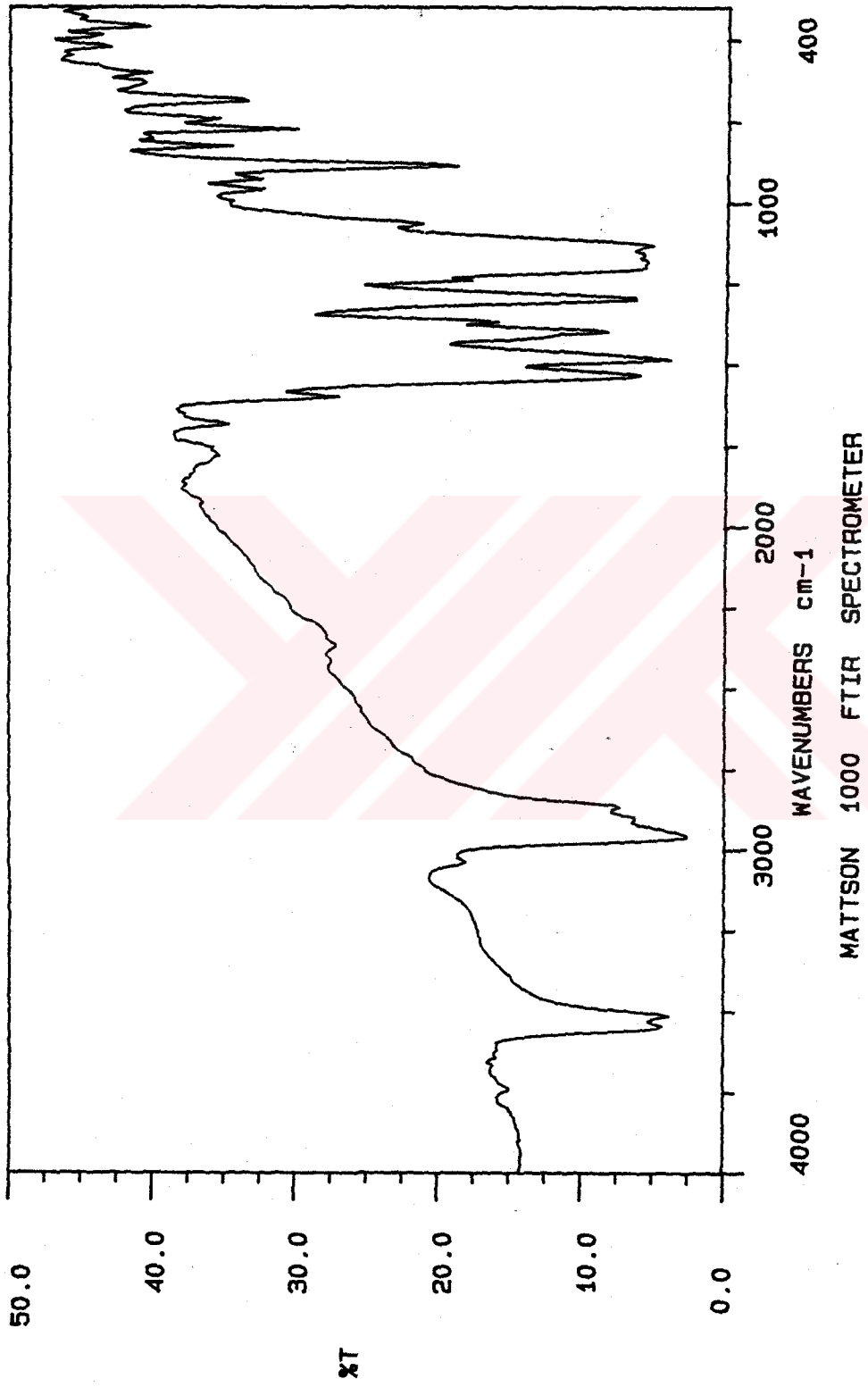


Şekil 4.2 A maddesinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

#### 4.2 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren 25,26,27-triol(A<sup>1</sup>)

Bu madde A maddesi ile, oldukça kuru bir ortamda N,N<sup>1</sup>-dimetiltiyokarbamoilklorür katılarak sentezlenmiştir[ Gutsche, 1995].

Dolayısıyla, bu maddelerin IR spektrumları da genel olarak birbirine benzemektedirler. A maddesinden farklı olarak, yapıya N,N<sup>1</sup>-dimetiltiyokarbamoil grubunun bağlanmasıyla OH gerilme frekansı 3514 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. A<sup>1</sup> maddesinde farklı olarak 1140 cm<sup>-1</sup>'de bir pik gözlenmektedir. Bu gözlenen pik, bağlanan tiyokarbamoil grubunun C=S gerilme frekansıdır(Şekil 4.3).



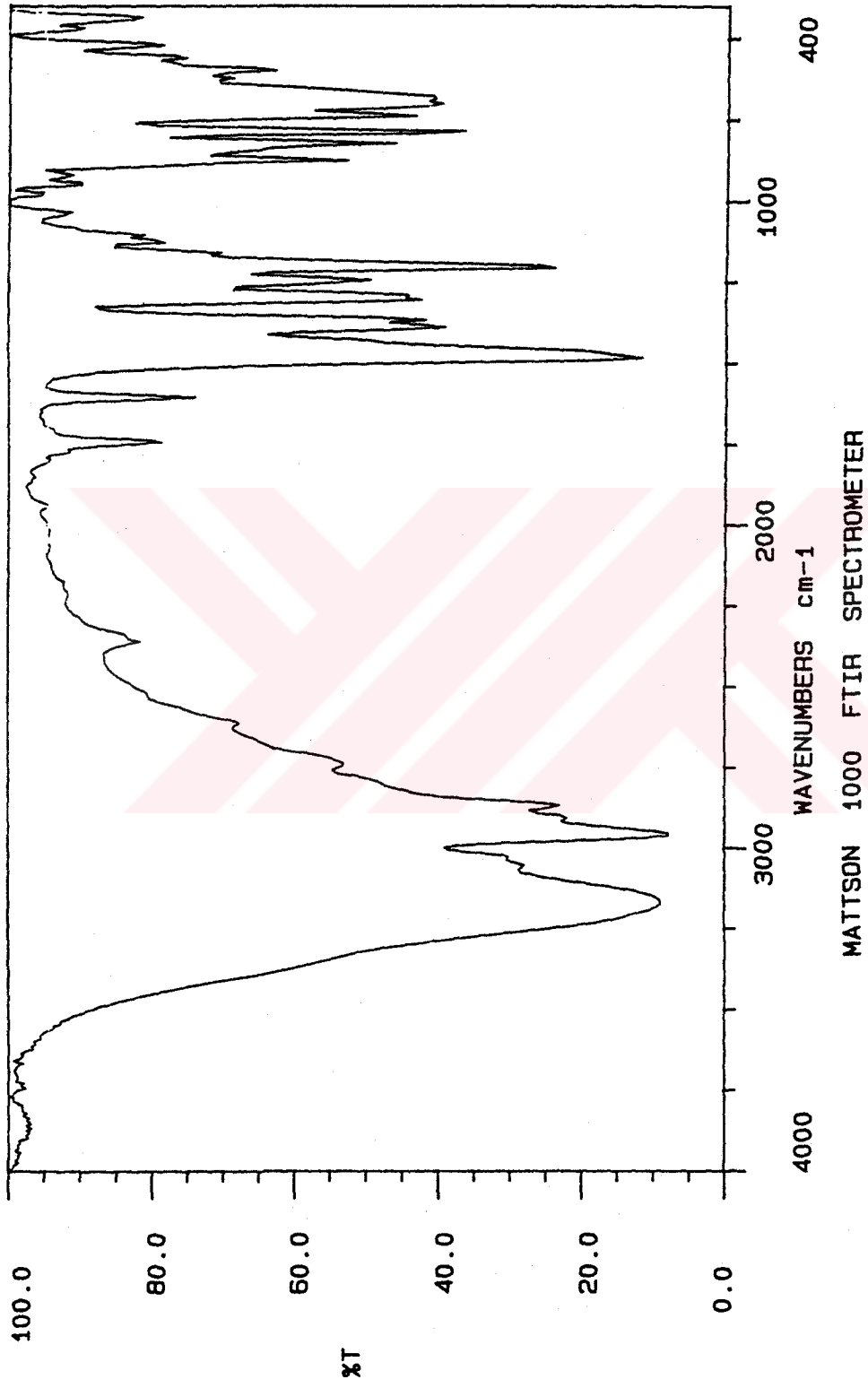
Şekil 4.3 A<sup>1</sup> maddesinin IR spektrumu

### 4.3 5,11,17,23-Tetra-tert-bütül-25,26,27-trimetoksi-28-hidroksikaliks[4]aren(A<sub>1</sub>)

Bu madde A bileşiği ile, argon atmosferi altında, oda sıcaklığında dimetil sülfat eklenerek elde edilmiştir [ Gutsche, 1983].

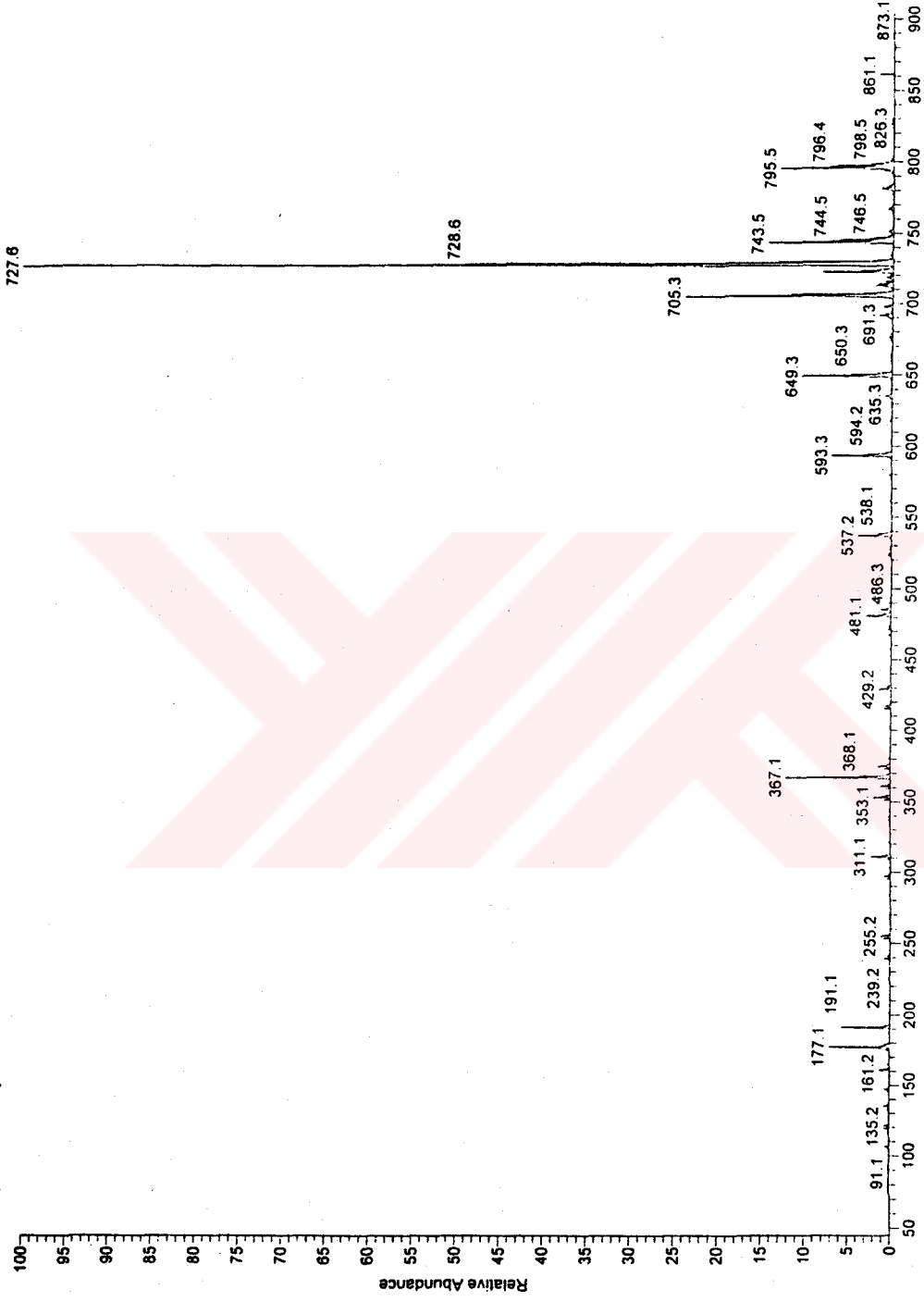
Maddenin IR spektrumuna bakıldığında, A maddesi ile benzer olan pikleri görülür. Burada aynı olan pikler; 1625-1497 cm<sup>-1</sup>'deki aromatik C=C eğilme frekansları, 1395 cm<sup>-1</sup>'deki alifatik tersiyer-bütile ait C-H eğilme titreşimleri, 1217 cm<sup>-1</sup>'deki Ar-O eğilme titreşimleri, 885 cm<sup>-1</sup>'deki metilen grubuna ait piklerdir. Yapıya trimetoksi bağlanmasıyla gözlene değişimler ise, OH gerilme frekansının 1200 cm<sup>-1</sup>'e kayması ve O-CH<sub>3</sub> eğilme titreşimi frekansının 1100 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesidir(Şekil 4.4).

Bu maddenin FAB yöntemine göre çekilen kütle spektrumunda M<sup>+</sup> m/e 727.6' da gözlenmiştir. A<sub>1</sub> bileşiğinin gerçek molekül ağırlığı 691 g/mol olup, yapıya 2mol H<sub>2</sub>O bağlanmış bulunmaktadır(Şekil 4.5).



Şekil 4.4 A<sub>1</sub> maddesinin IR spektrumu

TbK022#62-108 RT: 1.59-2.77 AV: 47 SM: 7B NL: 1.50E8  
F: -p Full.ms [50.00-900.00]

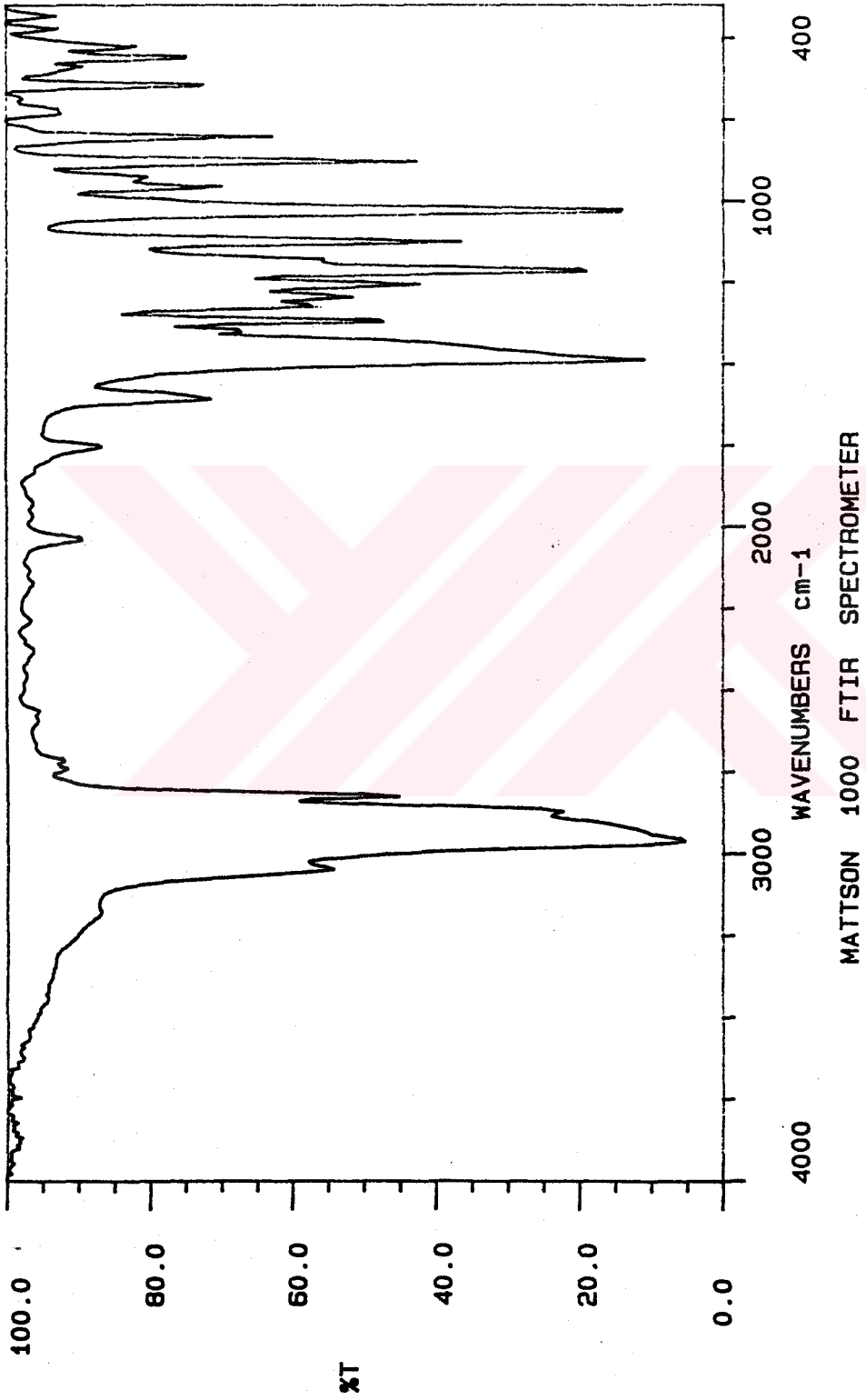


Şekil 4.5 A<sub>1</sub> maddesinin MS spektrumu

#### 4.4 5,11,17,23-Tetra-tert-bütil-25,26,27-trimetoksi-28-[(N,N<sup>1</sup>-dimetil(tiyokarbamoil))oksi]kaliks[4]aren(A<sub>2</sub>)

A<sub>1</sub> maddesi ile N,N<sup>1</sup>-dimetiltiyokarbamoilklorür etkileştirilerek, inert atmosferde sentezlenmiştir[ Gutsche, 1995].

A<sub>2</sub> maddesinin IR spektrumunda A<sub>1</sub> maddesinden farklı olarak, yapıdaki tek OH grubunun yerine tiyokarbamoil bağlanınca, OH piki ortadan kaybolduğu görülmektedir. Alifatik düz zincirdeki azalmalar belli olmaktadır. Ayrıca, 1140 cm<sup>-1</sup>'de görülen orta şiddetli pik ise, C=S gerilim frekansına aittir. Bundan başka da, N(CH)<sub>3</sub> 1038 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli pik olarak gözlenmektedir(Şekil 4.6).



Şekil 4.6 A<sub>2</sub> maddesinin IR spektrumu

**KAYNAKLAR**

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levin, J.A., Kwang, H.N. ve Lorenz, J.B., (1983). "Conformational Isomers of the Ethers and Esters of Calix[4]arenes", *Tetrahedron*, 39(3):409-426.

Gutsche, C.D., (1989). *Calixarenes. Monographs in Supramolecular Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, London

Gutsche, C.D. ve Lin, L.G., (1989), "The Synthesis of Functionalized Calixarene", *Tetrahedron*, 42:1640-1646.

Gutsche, C.D., Watson, H.W., Gibbs, C.G., Sujeeth, P.K., Rogers, J.S., Stanley, G.G. ve Krawiec, M., (1995), "Syntheses and Conformations of the p-tert-Butylcalix[4]arene thiols", *J.Org.Chem.*, 60:8394-8402



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi 23.01.1976

Doğum Yeri Türkmenistan

Lise 1990-1992 27. Lise

Lisans 1993-1998 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.  
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 1999-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

**Çalıştığı kurumlar**

2001-Devam ediyor Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi