



T.C.
İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ

KALİKS[4]PİROL BAZLI SUPRAMOLEKÜLER POLİMERLER

Proje No: TDK-2017-40643

Doktora

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Abdullah Aydoğan
Kimya

Araştırmacı:
Samet Yuvayapan
Kimya

Eylül 2019
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Supramoleküler polimerler, monomerik ünitelerin kovalent olmayan etkileşimlerle bir araya gelmesi sonucunda oluşan polimerik yapılardır ve bu dinamik bağlanma sayesinde de dış etkenlere karşı duyarlıdırlar. “Kaliks[4]pirol Bazlı Supramoleküler Polimerler” başlıklı proje kapsamında anyonları organik çözücüler içerisinde bağlama kabiliyeti bilenen kaliks[4]piroller ve bunların karboksilat anyonları ile etkileşimleri sonucunda oluşturulan supramoleküler polimerler incelenmiştir. Bu bağlamda hem aynı molekül üzerinde kalikspirol ve karboksilat ünitelerinin olduğu AB hem de bir molekül üzerinde iki kalikspirol ünitesinin ve diğer bir molekül üzerinde iki karboksilat ünitesinin olduğu AA-BB tipi molekül sistemleri ve bunların supramoleküler polimerizasyonları irdelenmiştir ve başarılı sonuçlar elde edilerek yayınlanmıştır. Proje süresince projeye sağladığı finansal destek dolayısı ile İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimine (TDK-2017-40643) ve projenin bazı kısımlarında finansal desteğinden faydalandığımız TÜBİTAK’a (118Z327) da teşekkürü bir borç biliriz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	7
ABSTRACT	8
GİRİŞ	9
YÖNTEM	9
BULGULAR	16
TARTIŞMA VE SONUÇ	51
REFERANSLAR	52

TABLolar

Tablo 1. SY-25'in göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri ve derişimleri.	27
Tablo 2. SY-30'un göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri ve derişimleri.	29
Tablo 3. SY-49'un göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri ve derişimleri.	34
Tablo 4. SY-49'un sıcaklığa duyarlı göreceli vizkozite değerleri.	35
Tablo 5. SY-36+SY-37'nin göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri, derişimleri ve göreceli vizkozite değerleri.	43
Tablo 6. SY-36+SY-37'nin sıcaklığa bağılı göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri. ...	44
Tablo 7. SY-36+SY-37'nin sıcaklığa bağılı göreceli vizkozite ölçümündeki göreceli vizkozite değerleri.	45
Tablo 8. SY-37'nin artan konsantrasyonuna bağılı mol oranları.	46
Tablo 9. SY-37'nin artan konsantrasyonuna bağılı göreceli vizkozite değışimleri.	46

ŞEKİLLER

Şekil 1. Levulinik asit'in propargil alkol ile esterleşme reaksiyonu.	10
Şekil 2. Karışık kondenzasyon metodu ile alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi.	10
Şekil 3. 10-azidodekanoik asit sentezi.	10
Şekil 4. Alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol ile 10-azidodekanoik asitin klik reaksiyonu.	10
Şekil 5. Klik ürününün tuz oluşum reaksiyonu.	11
Şekil 6. Fenol ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol sentezi.	11
Şekil 7. Fenolik kaliks[4]pirol'ün alkin ile fonksiyonlanma reaksiyonu.	11
Şekil 8. Alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol ile 10-azidodekanoik asitin klik reaksiyonu.	11
Şekil 9. Klik ürününün tuz oluşumu reaksiyonu.	12
Şekil 10. Karışık kondensasyon metodu ile alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi.	12

Şekil 11. Karışık kondensasyon metodu ile bromoalkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi. ..	12
Şekil 12. Bromoalkil kaliks[4]pirol`ün azidlenme reaksiyonu.	13
Şekil 13. Azidoalkil kaliks[4]pirol ile alkin kaliks[4]pirol arasındaki klik reaksiyonu.	13
Şekil 14. Bis-karboksilat oluşum reaksiyonu.	13
Şekil 15. Polimer oluşum reaksiyonu.	13
Şekil 16. Poly-metil metakrilat polimerinin TBA(Tetrabütilamonyum) tuzu oluşum reaksiyonu.	14
Şekil 17. SY-09`un ¹ H-NMR spekturumu (CDCl ₃).	16
Şekil 18. Şekil 18. SY-10`un ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	17
Şekil 19. SY-13`ün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	18
Şekil 20. SY-14`ün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	19
Şekil 21. Karboksilat reaksiyonu ürününün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	19
Şekil 22. Karboksilat oluşum reaksiyonu ürününün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	20
Şekil 23. SY-20`nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	21
Şekil 24. SY-21`in ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	22
Şekil 25. SY-22`nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	23
Şekil 26. SY-22`nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).	23
Şekil 27. SY-25`in ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	24
Şekil 28. SY-25`in ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).	24
Şekil 29. SY-25`in ¹ H-NMR seyreltme spektrumları (CDCl ₃).	25
Şekil 30. Seyreltme spektrumlarındaki NH kayması.	26
Şekil 31. Derişik 9`un DOSY spektrumu (CDCl ₃).	26
Şekil 32. Seyreltik 9`n DOSY spektrumu (CDCl ₃).	27
Şekil 33. SY-25 maddesinin göreceli vizkozite değişimi.	28
Şekil 34. 10-bromodekanoik asit ile TBAOH arasındaki tuz oluşumu (SY-30 sentez reaksiyonu).	28
Şekil 35. Kontrol amaçlı sentezlenen model bileşiğin göreceli vizkozite değişimi.	30
Şekil 36. SY-22`nin CTMAOH ile tuz oluşum reaksiyonu (SY-49 sentezi).	31
Şekil 37. SY-49`un ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	31
Şekil 38. SY-49`un seyreltme spektrumu (CDCl ₃).	32
Şekil 39. SY-49`un (101.7mg) DOSY spektrumu (CDCl ₃).	33
Şekil 40. SY-49`un (6.7mg) DOSY spektrumu (CDCl ₃).	33
Şekil 41. SY-49 maddesinin göreceli vizkozite değişimi.	35

Şekil 42. SY-49 maddesinin sıcaklığa bağlı göreceli vizkozite değişimi.	36
Şekil 43. SY-35`in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	37
Şekil 44. Propargil levunilat bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (SY-09).	38
Şekil 45. Alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol`ün Şekil 45(SY-10) ^1H -NMR spektrumu.....	39
Şekil 46. SY-36`nın ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	40
Şekil 47. SY-37`nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	41
Şekil 48. SY-36`nın SY-37 ile titrasyon ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	41
Şekil 49. SY-36`ya ait NH pik kayması titrasyon ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	42
Şekil 50. SY-36 derişik ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	42
Şekil 51. SY-36+SY-37`nin göreceli vizkozite değişim grafiğı.	44
Şekil 52. SY-36+SY-37`nin sıcaklığa bağlı göreceli viskozite değişim grafiğı.....	45
Şekil 53. SY-37`nin artan konsantrasyonuna bağlı göreceli vizkozite değişim grafiğı.	47
Şekil 54. SY-38`in sentez reaksiyonu.	48
Şekil 55. SY-38`in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	48
Şekil 56. SY-55`in sentez reaksiyonu.	49
Şekil 57. SY-55`in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	49
Şekil 58. SY-55`in OMK[4]P ile olan ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	50

ÖZET

Supramoleküler polimerler genelde koordinasyon, π - π etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi kovalent olmayan etkileşimlerle meydana gelirler. Supramoleküler polimerler, kovalent olmayan bu dinamik etkileşimler sayesinde, tıpkı plastik materyallerinkine benzer fiziksel özellikler gösterebildikleri gibi kolay işleme ve kendi kendini onarabilme özellikleri gösterirler. Kaliks[4]piroller anyon bağlayabilme özellikleri ve kolay sentezlenebilmeleri sayesinde literatürde önemli bir yere sahiptir. Bu bağlamda, uygun bir şekilde tasarlanmış kaliks[4]piroller kolay bir şekilde fonksiyonlandırılarak, anyon veya anyon içeren yapılarla etkileşim göstererek supramoleküler polimerleri oluşturabilirler. Asetat ve karboksilat anyonları da kalikspirollerin organik çözücüler içerisinde kuvvetli olarak bağladığı anyonlardandır. Bu proje kapsamında, kaliks[4]pirol-karboksilat etkileşimi baz alınarak supramoleküler polimerler hazırlanmıştır. Bu bağlamda, bir ucunda kaliks[4]pirol ve diğer ucunda karboksilat anyonu içeren “heteroditopic” kaliks[4]pirol bileşikler, bis-kaliks[4]pirol ve bis(karboksilat) anyonları ve ayrıca pendant karboksilat grupları içeren metitlmetakrilat bazlı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler, rapor içeriğinde detaylandırıldığı şekilde, supramoleküler polimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Supramoleküler polimerlerin oluşumu ve özellikleri, NMR spektroskopisi, viskozite ölçümleri ve ısıya karşı duyarlılık testleri ile incelenmiştir.

ABSTRACT

Supramolecular polymers are generally formed by non-covalent forces such as, π - π interactions, hydrogen bonding and coordination. In addition supramolecular polymers show physical properties as conventional plastic materials (polymers) Unlike, conventional polymers, they have different innate properties like self-healing and processability.

Calix[4]pyrroles are important macrocycles in literature due to their anion binding properties and their ease of preparation. Therefore, properly designed calix[4]pyrroles can easily be functionalized and they can interact with anions or compounds that have anionic site to form supramolecular polymers. Acetate and carboxylate anions are the two anions that can be bound strongly in organic media by calix[4]pyrroles. In this project, supramolecular polymers will be prepared by the interaction between calix[4]pyrrole and carboxylate. In this context, heteroditopic calix[4]pyrroles which consist both calix[4]pyrrole unit and carboxylate unit in the same compound, bis-calix[4]pyrroles and bis-carboxylates, and methylmetacrylate polymers which include calix[4]pyrrole at their pendant were synthesized. All synthesized compounds were used to form supramolecular polymers.

Formation of supramolecular polymers and their characteristics were examined by NMR spectroscopy, viscosity measurements and temperature dependent viscosity measurements.

GİRİŞ

Bu projenin amacı literatürde örneklerine az rastlanan ve anyon tanınmasına/bağlanmasına dayalı supramoleküler polimerlerin hazırlanmasıdır. Supramoleküler polimerlerin oluşturulmasında anyonları organik çözücüler içerisinde seçici olarak bağlayabilen[1] kaliks[4]piroller kullanılacaktır. Kaliks[4]pirollerin kuvvetli olarak bağlayabildiği anyonlardan biri de karboksilat anyonudur.[2] Bu bağlamda aşağıda belirtilen kaliks[4]pirol–anyon mimarileri sentezlenmiştir.

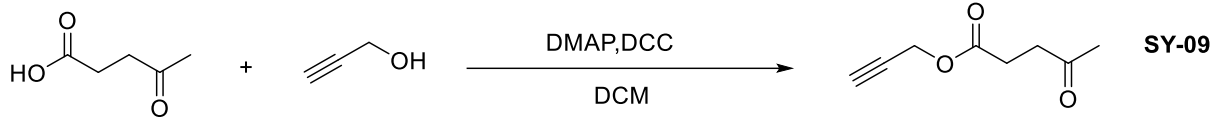
- Bir ucunda kalikspirol diğer ucunda karboksilat grubu (tetrabutylamonyum tuzu olarak) içeren heteroditopik kalikspirollerin sentezi.
- Bis-kalikspirol ve bis-karboksilat bileşiklerinin sentezi.
- Belirli oranda pendant karboksilat grubu içeren metilmetakrilat kopolimerlerinin sentezi ve bunların supramoleküler etkileşimlerle çapraz bağlanabilmesi için bis-kalikspirol bileşiklerinin kullanımı.

Yukarıda belirtilen kalikspirol, anyon ve polimerlerin sentezinin ardından; bu bileşiklerin supramoleküler polimer oluşturma koşulları irdelenmiş ve ardından oluşacak supramoleküler polimerlerin özelliklerinin aydınlatılması yapılmıştır. Projenin gerekçesi ise şu şekilde özetlenebilir. Literatürde anyon tanınması/bağlanması üzerine oluşturulmuş supramoleküler polimerlerin örnekleri yok denecek kadar azdır ve literatürdeki örnekleride istenilen maliyet/performans dengesini sağlamaktan uzaktır.[3] Diğer taraftan, anyonlar, katyonlar gibi gerek çevre kimyasında ve gerekse yaşayan organizmalarda hayati öneme sahip roller üstlenmektedir. Biyoorganizmalar içerisinde gerçekleşen birçok süreçte kovalent olmayan etkileşimlerin ve bu etkileşimler vasıtası ile oluşturulan makromoleküler yapıların önemi açıktır. Bu bağlamda gerek maliyet/performans dengesinin kurulabildiği, yüksek performanslı, organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip ve anyon tanınması/bağlanması prensibine dayanan supramoleküler polimerlerin hazırlanması büyük önem arz etmektedir.

YÖNTEM

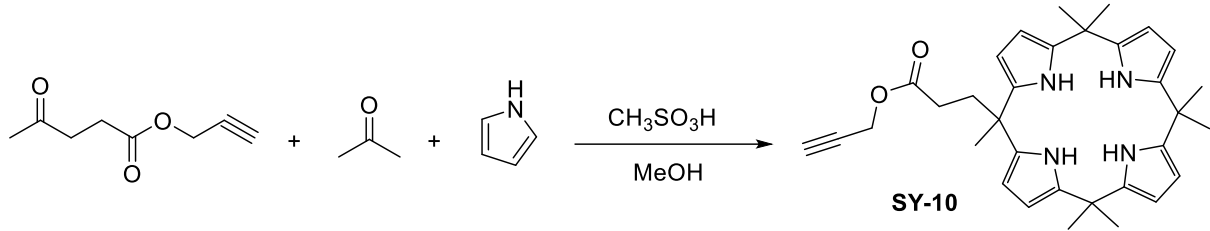
Supramoleküler polimer çalışmaları için, terminal kısmında karboksilat fonksiyonu içeren uzun karbon zincirine sahip mezo konumundan fonksiyonlanmış kaliks[4]piroller sentezlenmiştir. Bunun için, alkin fonksiyonuna sahip kaliks[4]pirol karışık kondenzasyon

metodu ile elde edilecektir. Bunun için, levulinik asit ile propargil alkolün esterleşmesi reaksiyonu ile karışık kondenzasyonda kullanılmak üzere metil keton elde edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Levulinik asit'in propargil alkol ile esterleşme reaksiyonu.

Metil keton türevi sentezinden sonra karışık kondenzasyon ile mezo konumundan alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol hazırlanmıştır (Şekil 2).



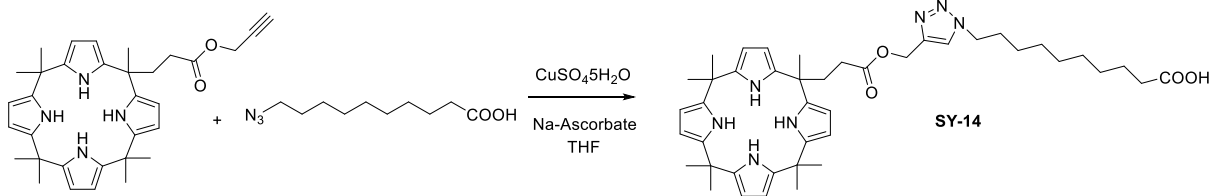
Şekil 2. Karışık kondenzasyon metodu ile alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi.

Daha sonra, uzun karbon zinciri elde etmek için klik reaksiyonu kullanılacaktır. Bunun için, azid fonksiyonuna sahip uzun karbon zincirli karboksilli asit (10-azido dekanolik asit) sentezlenmiştir (Şekil 3).



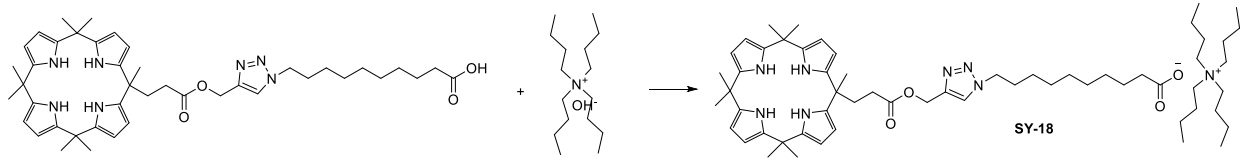
Şekil 3. 10-azidodekanoik asit sentezi.

Hem alkin fonksiyonu hem de azid fonksiyonlu bileşikler tamamlandıktan sonra, iki bileşik arasındaki klik reaksiyonu ile mezo konumundan, terminal ucunda karboksilli asit fonksiyonu içeren uzun karbon zincirine sahip kaliks[4]pirol elde edilmiştir (Şekil 4).



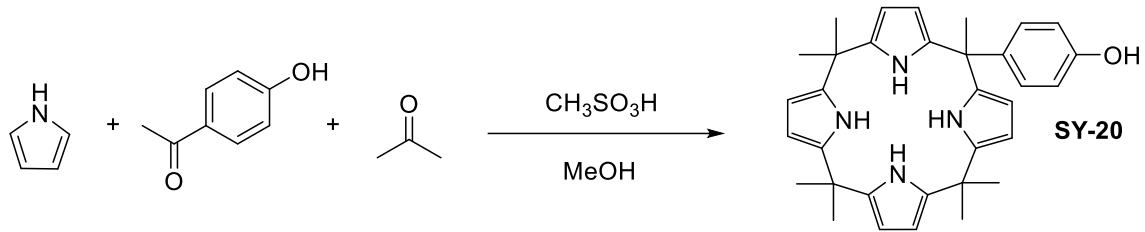
Şekil 4. Alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol ile 10-azidodekanoik asitin klik reaksiyonu.

İstenilen kaliks[4]pirol elde edildikten sonra terminal kısmında bulunan karboksilli asit fonksiyonu TBA (Tetrabütül amonyum) tuzuna çevrilmiştir (Şekil 5).



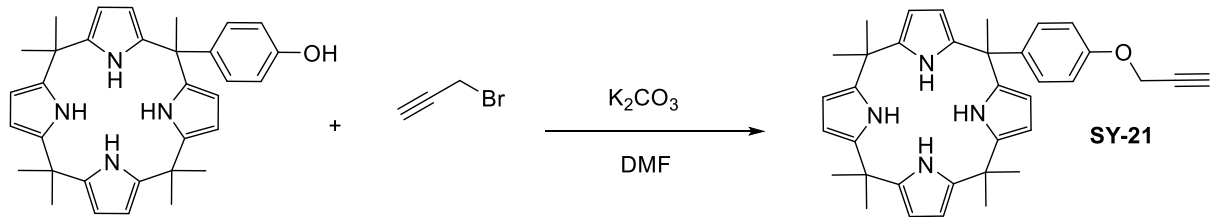
Şekil 5. Klık ürününün tuz oluşum reaksiyonu.

Tüm reaksiyonların tamamlanmasının ardından ester fonksiyonu ile elde edilmiş molekül organik solvent (kloroform ya da asetonitril) içinde çözünerek supramoleküler polimer oluşumu incelenmiştir. Hedeflenen diğer heteroditopik moleküle ise, eter fonksiyonu ile ulaşılmıştır. Bunun için, karışık kondensasyon metodunu kullanarak, mezo konumundan fenol ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol elde edilmiştir (Şekil 6).



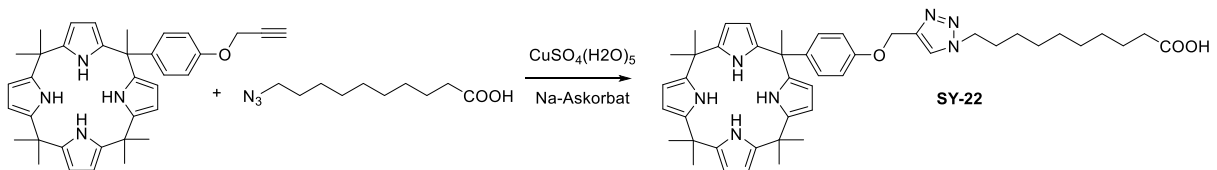
Şekil 6. Fenol ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol sentezi.

Alkin fonksiyonu oluşturmak amacıyla, fenolik kısımdaki –OH fonksiyonu propargil bromür ile fonksiyonlanacaktır (Şekil 7).



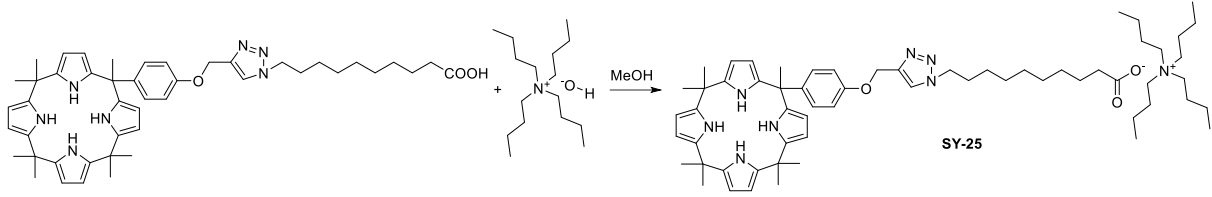
Şekil 7. Fenolik kaliks[4]pirol`ün alkin ile fonksiyonlanma reaksiyonu.

Alkin fonksiyonu eldesinin ardından 10-azidodekanoik asit kullanılarak bu iki molekül arasında klık reaksiyonu yapılmıştır (Şekil 8).



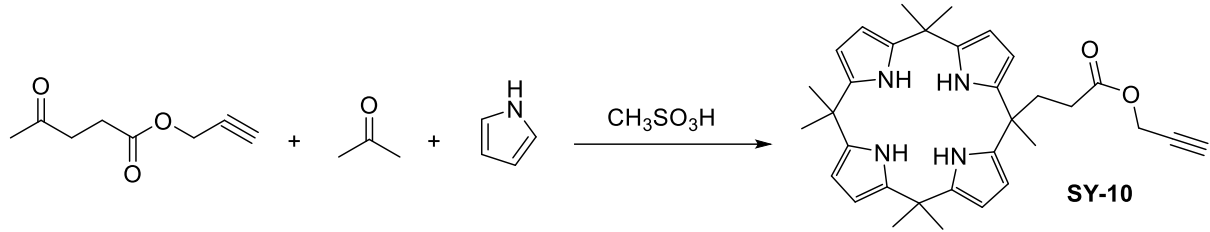
Şekil 8. Alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol ile 10-azidodekanoik asitin klık reaksiyonu.

Molekölün terminal kısmında bulunan karboksilli asit fonksiyonu TBA tuzuna çevrilmiştir (Şekil 9).



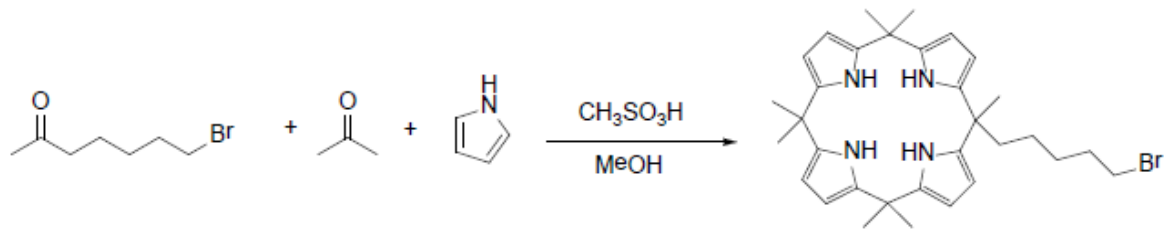
Şekil 9. Klık ürününün tuz oluşumu reaksiyonu.

Tüm reaksiyonların tamamlanmasının ardından ester fonksiyonu ile elde edilmiş molekül organik solvent (kloroform ya da asetonitril) içinde çözünerek supramoleküler polimer oluşumu incelenmiştir. Bis-kaliks[4]pirol ve bis-karboksilat arasındaki etkileşimlerden oluşacak supramoleküler polimer eldesi için, mezo konumundan ester köprüsü ile alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol elde edilmiştir (Şekil 10).



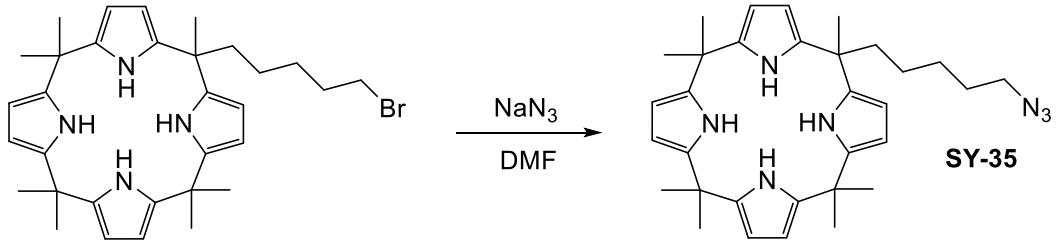
Şekil 10. Karışık kondensasyon metodu ile alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi.

Bu reaksiyonu takiben, mezo konumundan azid ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol sentezlenmiştir.



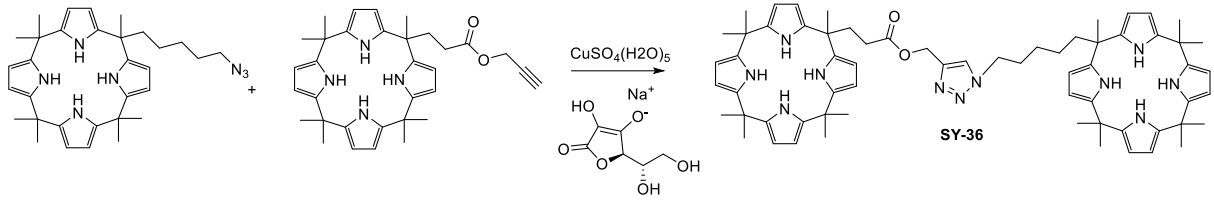
Şekil 11. Karışık kondensasyon metodu ile bromoalkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol sentezi.

Elde edilen kaliks[4]pirol'de (Şekil 11) bulunan brom, standart yerdeğiştirme tepkimesi ile azid fonksiyonuna çevrilmiştir (Şekil 12).



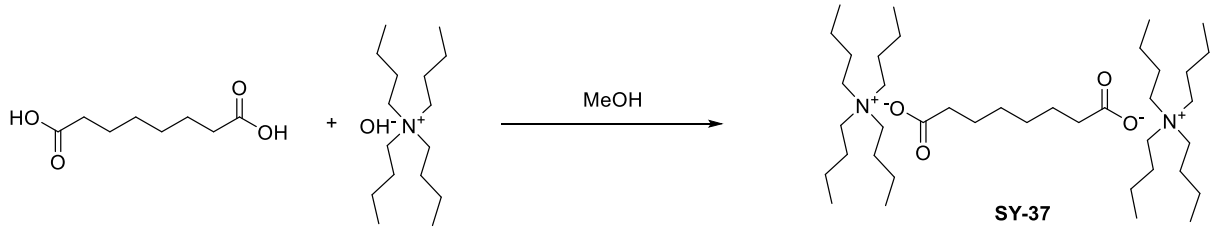
Şekil 12. Bromoalkil kaliks[4]pirol`ün azidlenme reaksiyonu.

Mezo konumundan azid ve alkin ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirolleri elde edildikten sonra bu iki kaliks[4]pirol arasında klik reaksiyonu yapılmıştır (Şekil 13).



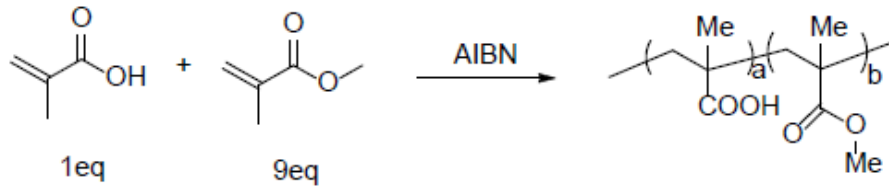
Şekil 13. Azidoalkil kaliks[4]pirol ile alkin kaliks[4]pirol arasındaki klik reaksiyonu.

Bis-kaliks[4]pirol sentezinin ardından çeşitli di-karboksilli asitler kullanılarak, bis-karboksilatlar elde edilmiştir (Şekil 14).



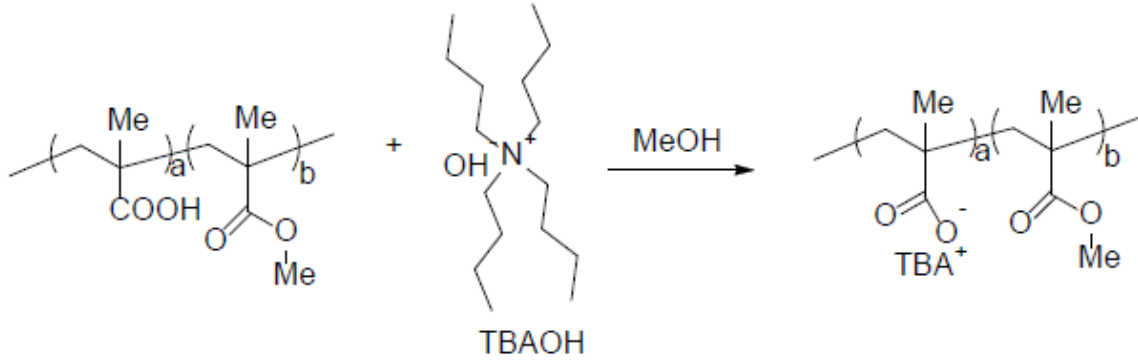
Şekil 14. Bis-karboksilat oluşum reaksiyonu.

Bis-karboksilat eldesinin sonrasında, elde edilen bis-kaliks[4]pirol ve bis-karboksilat çeşitli oranlarda karıştırılarak, supramoleküler polimer oluşumuna bakılmıştır. Sonrasında, pendant karboksilat (~%10) içeren polimetil metakrilat polimeri hazırlanacaktır. Bunun için, metakrilik asit ve metil metakrilat AIBN ile radikalik olarak polimerleştirilmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. Polimer oluşum reaksiyonu.

Pendantında karboksilli asit içeren polimer eldesinden sonra bu polimerin karboksilli asit fonksiyonları tetrabutilamonyum hidroksit kullanılarak karboksilat tuzuna çevrilmiştir (Şekil 16).



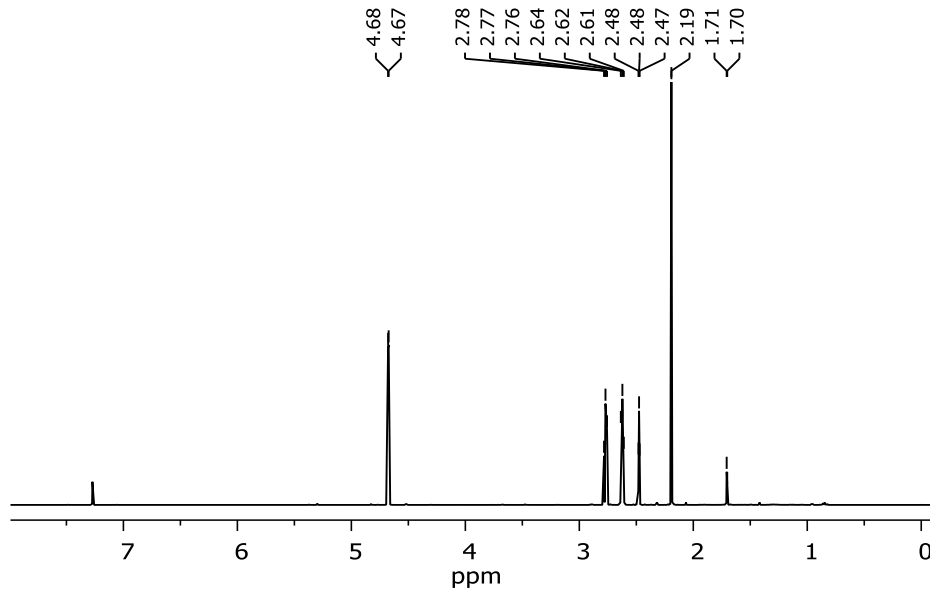
Şekil 16. Poly-metil metakrilat polimerinin TBA(Tetrabütülamonyum) tuzu oluşum reaksiyonu.

Pendantında karboksilat içeren metil metakrilat temelli polimer hazırlandıktan sonra, Şekil 16'de yer alan bis- kaliks[4]pirol ile çapraz bağ yaparak supramoleküler polimer oluşumu incelenecektir. Elde edilen tüm supramoleküler polimerlerin karakterizasyonları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, DOSY ve IR spektroskopileri ile sağlanacaktır. Supramoleküler polimerlere has çeşitli analizler yapılacaktır. Bunlar, ^1H -NMR seyreltmesi ve viskozite çalışmalarıdır. ^1H -NMR seyreltmesi çalışmasında, sentezlenen her bir supramoleküler polimer için doymun (0,5M1M) NMR çözeltisi hazırlanacaktır. NMR çözeltisi hazırlamada tercihen dötöro kloroform kullanılacaktır. Doymun NMR çözeltisine, küçük hacimlerde dötöro kloroform eklenerek yeni seyreltik çözelti hazırlanacaktır ve bu çözeltinin ^1H -NMR spektumu alınacaktır. Seyreltme işlemine konsantrasyon yaklaşık 0,005M düzeyine gelene kadar devam edilecektir. Bu sırada seyreltilen her bir çözelti için ^1H -NMR spektumu alınacaktır. Seyreltme ^1H -NMR spektrumlarından; supramoleküler polimer oluşurken, kaliks[4]pirol ve karboksilat arasında gerçekleşen etkileşimlerin sonucunda spektrumda bulunan $-\text{NH}$ piklerinin kayması gözlenecektir. Seyreltme NMR çalışmalarına ek olarak, elde edilen her bir supramoleküler polimer için göreceli viskozite çalışmaları kullanılarak yapılacaktır. Bu çalışma için, elde edilen her bir maddenin derişik çözeltisi hazırlanacaktır (0,5M-1M arası). Göreceli viskozite ölçümü, maddenin çözünmüş olduğu çözücüye bağlı olduğu için öncelikle solventin viskozimetrede bulunan yatay iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülecektir. Daha sonra viskozimetre tamamen temizlenip, hazırlanan derişik çözelti viskozimetreye aktarılacaktır. Derişik çözeltinin viskozimetrede bulunan yatay iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülecektir. Takiben, viskozimetre içinde bulunan doymun çözelti küçük miktarlarda

seyreltilip, her seyreltme için iki çizgi arasındaki geçiş süresi ölçülecektir. Viskozimetre içerisinde bulunan çözelti konsantrasyonu yaklaşık 0,01M düzeyine gelene kadar seyreltme işlemi yapılacaktır ve her seyreltme için geçiş süresi ölçülecektir. Böylece, elde edilen molekülün değişik derişimlerdeki akışkanlığı ölçülmüş olacaktır. Sıcaklığa bağlı göreceli viskozite ölçümleri yapılacaktır. Bunun için, elde edilen her bir maddenin derişik çözeltisi hazırlanacaktır. Viskozimetreye aktarıldıktan sonra, oda sıcaklığında derişik çözeltinin yatay iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülecektir. Sıcaklığa bağlı ölçüm yapıldığı için, viskozimetrenin bulunduğu ortamın sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa çıkartılacaktır (40°C). Geline sıcaklıkta derişik çözeltinin iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülecektir. Viskozimetrenin bulunduğu ortamın sıcaklığı belli ölçekte arttırılarak (10°C aralıklarla), ölçümler her bir sıcaklık için yapılacaktır. Böylece elde edilen maddenin sıcaklığa bağlı akış özellikleri incelenmiş olacaktır.

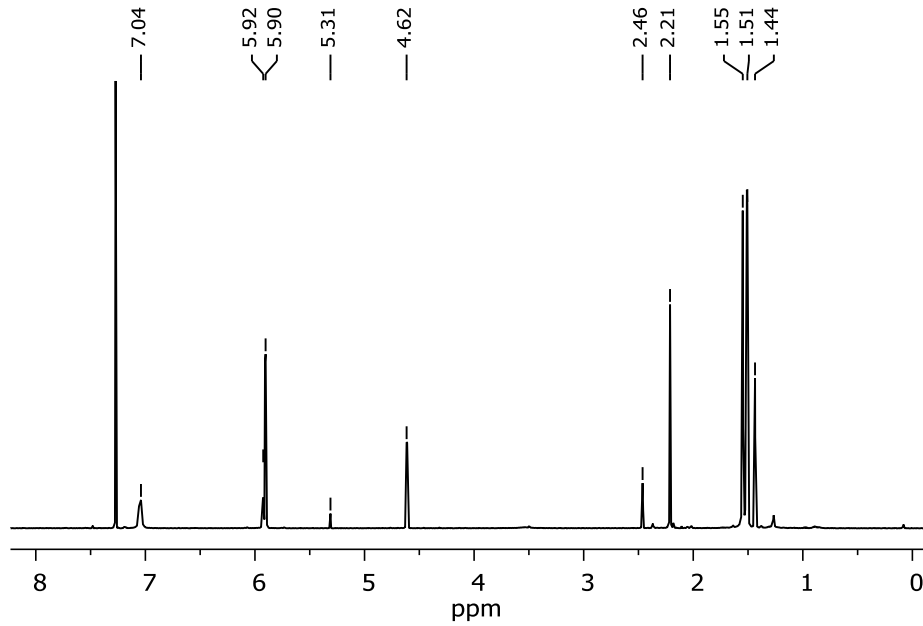
BULGULAR

Proje tanımında bahsedildiği gibi supramoleküler polimer çalışmalarına; yöntem bölümündeki kimyasal reaksiyonlar kullanılarak başlanmıştır. Aynı zamanda bahsedilen yöntemler kullanılarak elde edilen ara yapıların ve nihai yapıların analizleri yapılmıştır. Bunu takiben elde edilen supramoleküler polimerlerin yapısal analizleri ve polimer performansları incelenmiştir. Anyona duyarlı terminal kısmında karboksilat fonksiyonu içeren, uzun karbon zincirine sahip mezo konumundan fonksiyonlanmış kaliks[4]pirolün sentezlenmesine başlanmıştır. Bunun için öncelikle, mezo konumundan alkin ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol, iki aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. İlk reaksiyon , levunilik asit ile propargil alkolün esterleştirilmesi reaksiyonudur. Bu sayede karışık kondensasyonda kullanılabilecek metil keton türevi elde edilmiştir. 6,71g levunilik asit, 3,03mL propargil alkol ve 641mg DMAP (Dimetil aminopiridin) oda sıcaklığında 100mL DCM içinde çözülmüştür. Daha sonra bu karışım üzerinde 21,68g DCC 10mL DCM içinde çözülüp eklenmiştir. Oda sıcaklığında 24 saat karıştıktan sonra reaksiyon ortamında meydana gelen çökelti süzölmüştür. Elde kalan süzöntü 4 saat kadar derin dondurucuda bekletilmiştir. Geçen bu sürenin ardından, çökme gözlemlenmemiştir. Solventin fazlası uzaklaştırılmıştır. Kalan ham karışım silika jel sabit fazlı flash kolonda DCM solventiyle saflaştırılmıştır. Saflaştırmanın ardından sarımsı katı elde edilmiştir. Elde edilen katının (SY-09) spektroskopik analizleri yapılmıştır.



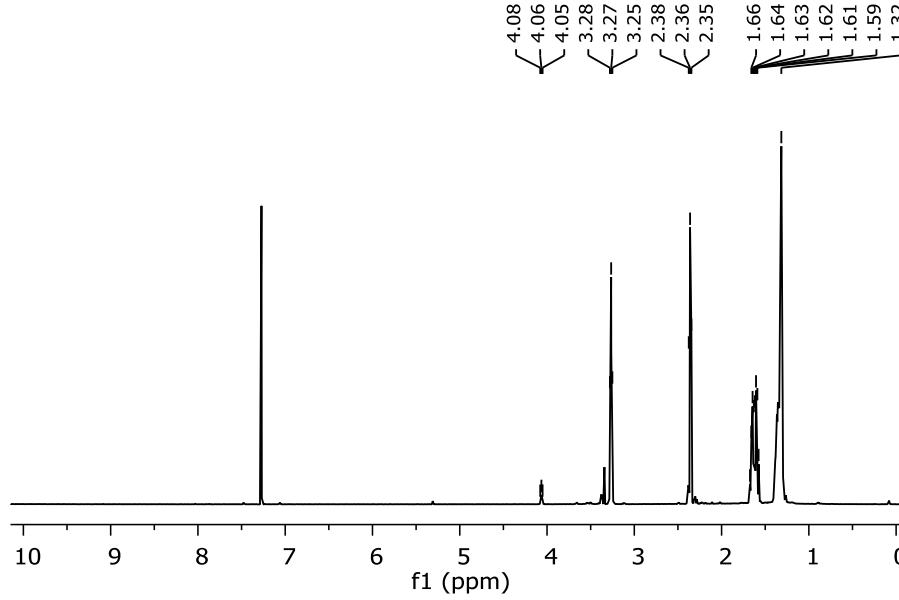
Şekil 17. SY-09'un ¹H-NMR spekturumu (CDCl₃).

İkinci reaksiyon olarak, yöntem kısmında bahsedildiği gibi, elde edilen metil keton türevi ile karşılık kondensasyon metodunu kullanarak mezo konumundan alkin ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol elde edilmiştir. Propargil levunilat (1,73g), pirol (3,11mL) 0°C`da 100mL metil alkol içerisinde azot gazı ile muamele ederek çözülmüştür. Karışım 15 dakika karıştıktan sonra, aseton (2,48mL) damla damla eklenmiştir. Aseton eklenmesi tamamlandıktan sonra, metan sülfonik (1,82mL) asit 10 dakika süre içinde damla damla karışıma eklenmiştir. Reaksiyon 3 saat buz banyosunda kaldıktan sonra, 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra çöken katı vakum altında süzölmüştür. Süzülen katı silika jel sabit faz üzerinden, DCM/Hekzan: 80/20 çözücü sistemiyle kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Elde edilen sarı renki katının (SY-10) yapısı spektroskopik olarak teyit edilmiştir.



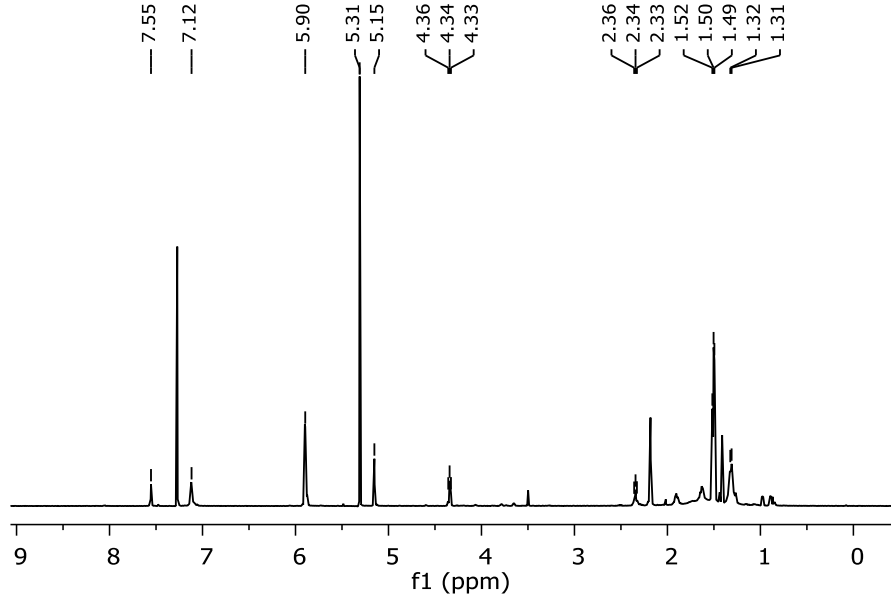
Şekil 18. SY-10'un ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

Mezo konumundan alkin ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol elde edildikten sonra, mezo konumundaki fonksiyonu karbon zinciriyle uzatmak için azid fonksiyonu içeren uzun zincirli bir karboksilik asit sentezlenmiştir. Bunun için, 10-bromodekanoik (100mg) asit dimetilformamid (DMF) çözücüsünde(5mL) sodyum azid (64,71mg) ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon 24 saatin sonunda tamamlanmıştır. DMF `in fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır. Çözücü tamamen uzaklaştıktan sonra kalan beyaz katı, DCM ile çözüldükten sonra, 0,1N HCl ile yıkanmıştır. Asitle yıkamayı takiben su ile yıkanmıştır. DCM fazı Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü fazlası uzaklaştırılmıştır. Kalan şeffaf sıvının (SY-13) spektroskopik olarak yapısı teyit edilmiştir.



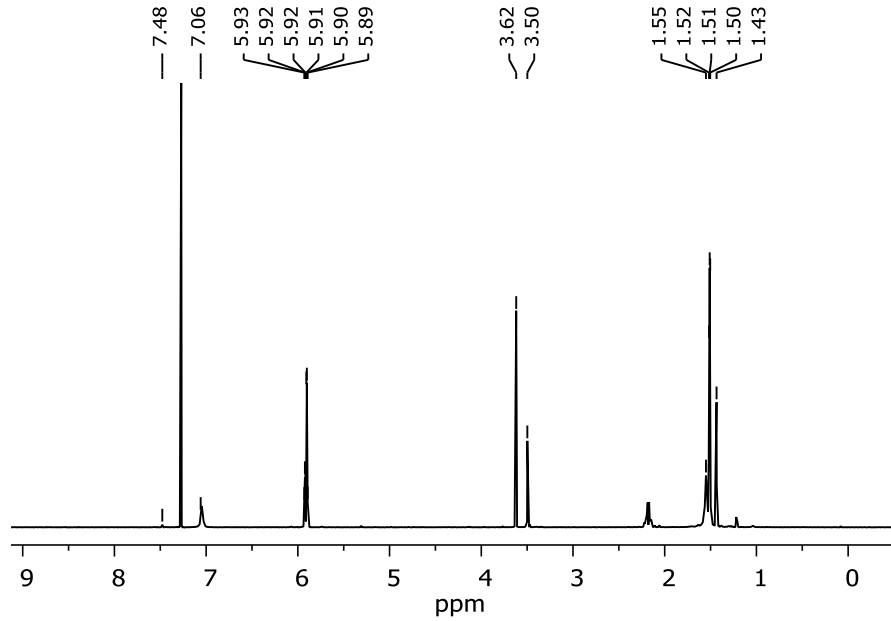
Şekil 19.SY-13`ün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Azid fonksiyonlu uzun karbon zincirine sahip karboksilli asit sentezinden sonra, daha önceden sentezlediğimiz mezo konumundan alkin ile fonksiyonlu kaliks[4]pirol ile klik reaksiyonu yapılmıştır. Bunun için, alkin ile fonksiyonlu kaliks[4]pirol (SY-10 (90,41mg)) , azid fonksiyonlu karboksilli asit (SY-13 (44,1mg)) 15mL THF içinde çözülmüştür. Bu karışımın üzerine 0,5mL su içinde çözülmüş olan, 66,38mg sodyum askorbat damla damla eklenmiştir. Bu işlemi takiben, 1mL su içindeki çözülmüş olan, 47,32mg bakır(2)sülfat penta hidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) karışıma ilave edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra THF fazlası uzaklaştırılmıştır. Kalan ham ürünün önce DCM ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Daha sonra tuzlu su çözeltisi ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri ardından organik faz Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Solvent fazlası uzaklaştırılmıştır. Kalan yağimsı kahverenkli vizkoz sıvı heksana damla damla ilave edilmiştir. Çöken beyazımsı katı(SY-14) süzülüp spektroskopik analizleri yapılmıştır.



Şekil 20. SY-14`ün 1H-NMR spektrumu (CDCl₃).

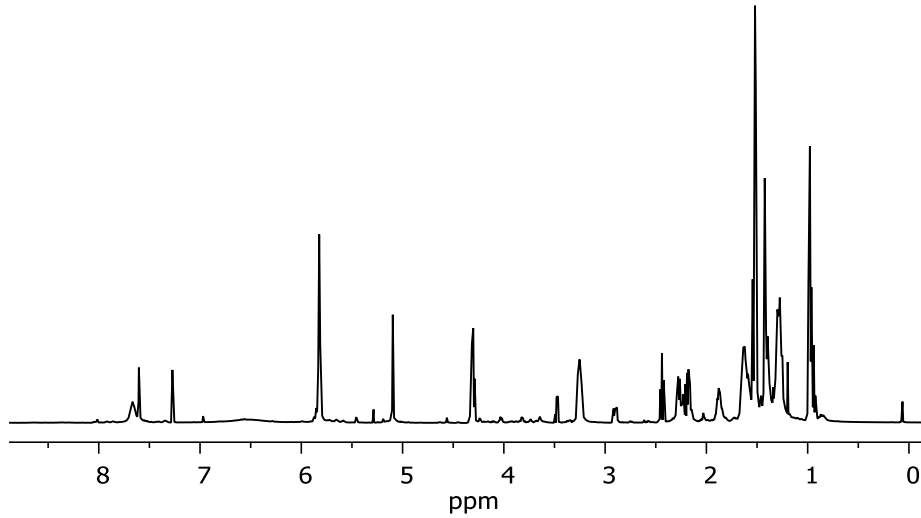
Uzun karbon zincirinin terminalinde karboksilik asit fonksiyonu içeren mezo konumundan fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol sentezlendikten sonra karboksilik asit fonksiyonu karboksilata çevrilmiştir. Bunun için, 2mL metil alkol içinde çözünmüş 50mg SY-14`ün üzerine, metil alkol içindeki 0,8M`lık TBAOH (tetrabütülamonyum hidroksit.) çözeltisinden 105,18mmL damla damla ilave edilmiştir. Damlatmanın tamamlanmasının ardından çökelme meydana gelmiştir. Çöken beyaz renkli katı süzülüp, kurutulmuştur. Kurutma işleminin sonunda spektroskopik analizleri yapılmıştır.



Şekil 21. Karboksilat reaksiyonu ürününün 1H-NMR spektrumu (CDCl₃).

Spektroskopik analizlerin ardından, reaksiyon sonunda çöken beyaz katının istenen ürün olmadığı tespit edilmiştir. Literatür çalışmaları incelendikten sonra, TBAOH'nın (tetrabutilamonyum hidroksit)metil alkol çözücüsünde ester fonksiyonunu hidroliz ederek metil esterine dönüştürdüğü ^1H -NMR sonucuyla görüşmüştür.

Bu sorunu gidermek için, kullandığımız TBAOH çözeltisindeki metil alkol çözücüsü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Kalan sarımsı katı 3mL tetrahidro furan (THF) içinde çözölmüştür. Bu şekilde TBAOH'ın THF içindeki çözeltisi hazırlanmıştır. 2mL THF içinde çözönmüş 50mg SY-14'ün üzerine, THF içinde çözölmüş 255mml TBAOH yavaş yavaş eklenmiştir. Çökme meydana gelmemiştir fakat THF fazlası uzaklaştırıldıktan sonra kahverengi vizkoz sıvı elde edilmiştir. Elde edilen vizkoz sıvının ^1H -NMR ile spektroskopik analizi yapılmıştır.

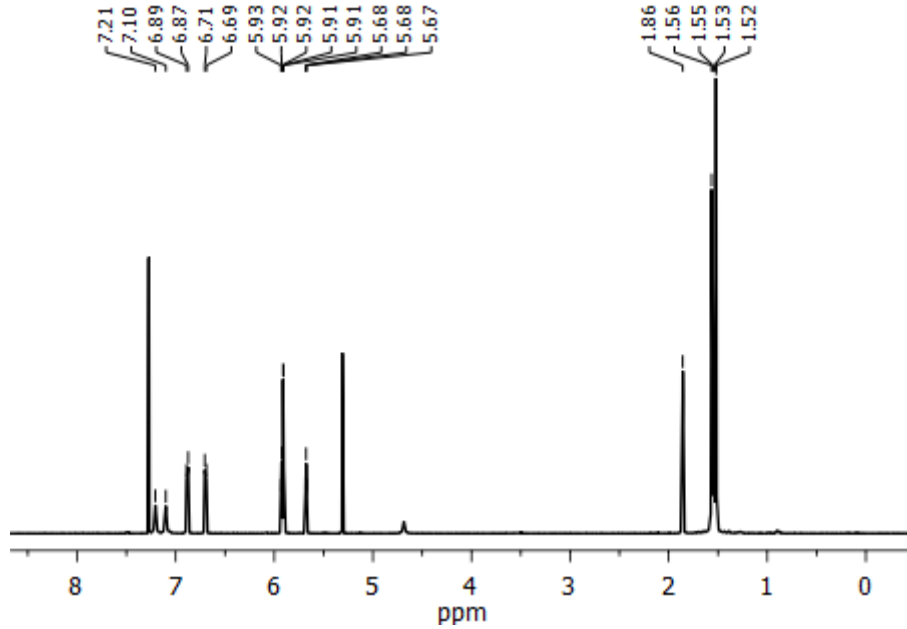


Şekil 22. Karboksilat oluşum reaksiyonu ürününün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

^1H -NMR spektrumu yorumlandığında SY-14'ün kloroform çözücüsü içinde supramoleküler polimere dönüşme hızının yavaş olduğu anlaşılmıştır. Çözücü içerisinde hem karboksilat hem de supramoleküler polimer bulunduğu tespit edilmiştir. Tüm spektrumlar yorumlandığında ester fonksiyonun TBAOH olan ortamda hidroliz olduğu gözlemlenmiştir. Bu sorunu aşmak için ester fonksiyonuna sahip olan kaliks[4]pirol konseptini değiştirip eter ile fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol elde etmek için sentez tasarımı yapılmıştır.

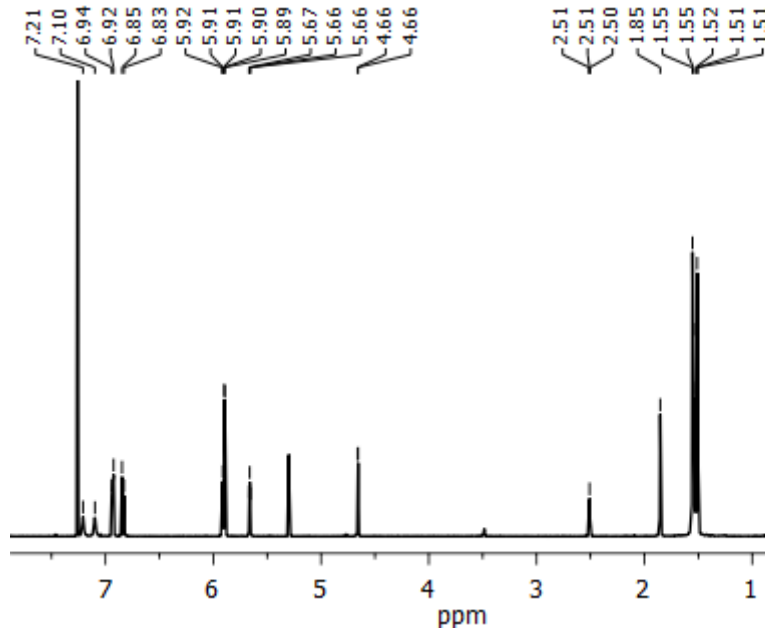
Bunun için, pirol (6mL) ve 4-hidroksiasetofenon (2,95g) 250ml metil alkol içinde 0°C 'de çözölmüştür ve azot gazı ile 10 dk boyunca degaz yapılmıştır. Ardından, karışıma aseton (4,78mL) eklenmiştir. İçerik 10 dk karıştıktan sonra metansülfonik asit (4mL) damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon 2 saat buz banyosunda karışmaya bırakıldıktan sonra 24 saat oda

sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Geçen süre sonrasında reaksiyon karışımında çökme meydana gelmiştir. Çöken beyaz katı vakum altında süzülüp metil alkolle yıkaması yapılmıştır. Elde edilen beyaz katının ürün karışımı olduğu TLC ile anlaşılmıştır. İstenilen ürün, sabit faz “silika jel” ve hareketli faz önce “DCM/Hekzan= 80/20 sonra DCM/Metanol= 100/1” kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Saflaştırma ardından ürünün (SY-20) yapısı spektroskopik olarak tayin edilmiştir.



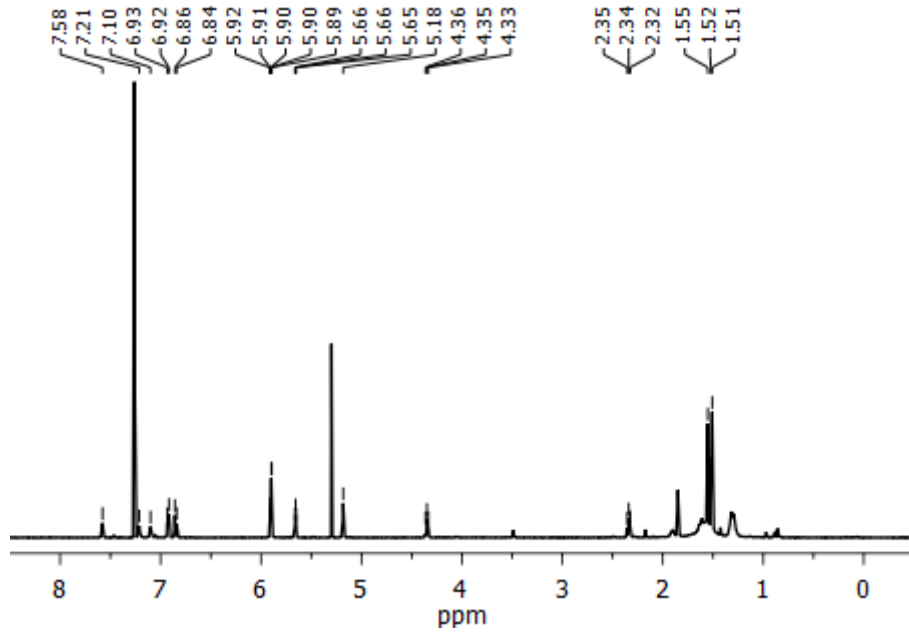
Şekil 23. SY-20`nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Karışık kondensasyon metoduyla istenilen kaliks[4]pirol elde edildikten sonra, fenolik kısım propargil bromür ile fonksiyonlandırılmıştır. Bunun için, propargil bromür (193mmL) , potasyum karbonat (32mg) ve fenolik kaliks[4]pirol (SY-20) (586,60mg) 40mL kuru DMF içinde çözülmüştür. Ağzı kapalı dibi yuvarlak balonda 50°C sıcaklıkta 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonun süreci TLC ile takip edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından DMF fazlası yüksek vakum altında uzaklaştırılmıştır. Bu işlemi takiben, kalan ham reaksiyon DCM ile çözülüp önce su sonra doygun tuz çözeltisi ile ekstraksiyonu yapılmıştır. DCM fazlası vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra, saflaştırılması için silika jel sabit fazına sahip kolonda DCM çözücüsü kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen beyaz katının (SY-21) spektroskopik analizleri yapılmıştır.

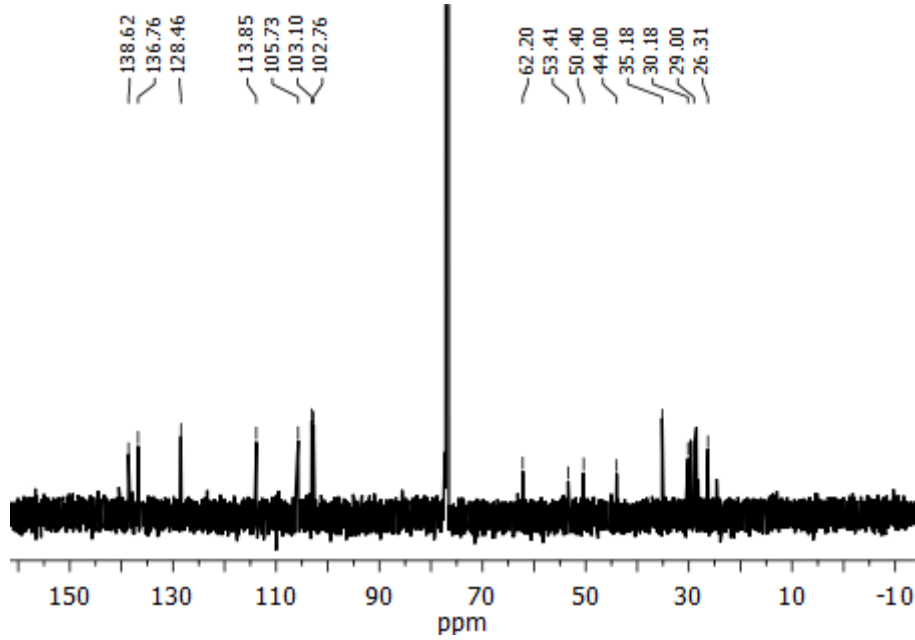


Şekil 24. SY-21'in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Fenolik yapı üzerinden alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol ve azid fonksiyonlu uzun karbon zincirine sahip karboksilli asit sentezi tamamlandıktan sonra, iki bileşik arasındaki klik reaksiyonu yapılmıştır. Bunun için, SY-21 (114mg) ve SY-13 (53,56mg) 20mL THF içinde çözülüp ve karıştırılmaya başlanmıştır. Karışımın üzerine, sodyum askorbatın (91,21mg) 1mL su içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Bunu takiben, bakır(2)sülfat penta hidratın ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (57,48mg)) 1mL su içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, THF fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır. Kalan ham karışım önce DCM içerisinde çözülmüştür. Sırasıyla; su, 0,1N HCl ve son olarak doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz soydum sülfat ile kurutulduktan sonra çözücü fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır. Yoğun hale gelen reaksiyon karışımından ürün, soğuk hekzan içinde çöktürerek elde edilmiştir. Beyaz-sarı renkli ürünün (SY-22)spektroskopik analizleri yapılmıştır.



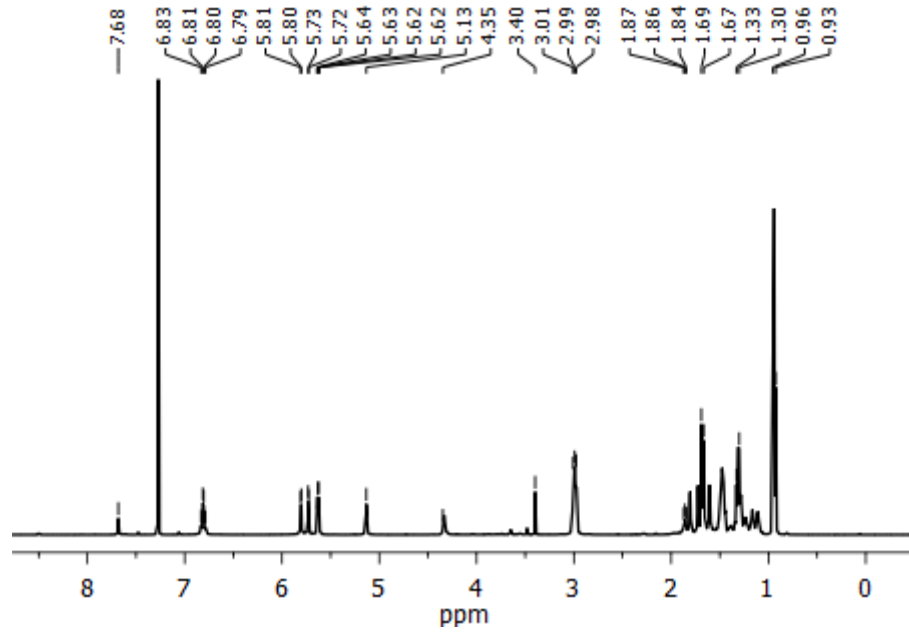
Şekil 25. SY-22'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



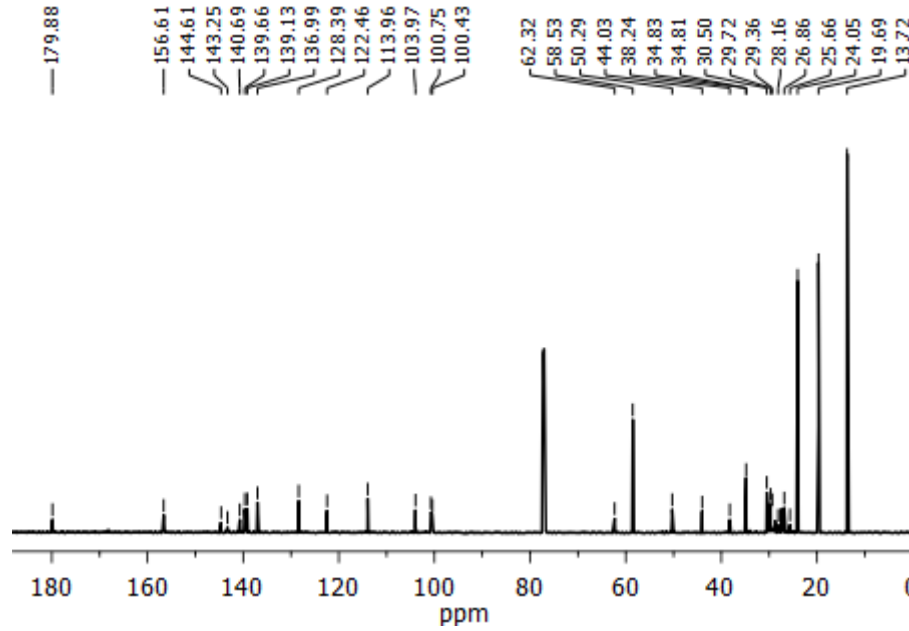
Şekil 26. SY-22'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Karboksilli asit fonksiyonuna sahip mezo konumundan uzun karbon zinciriyle fonksiyonlanmış kaliks[4]pirol elde edildikten sonra, SY-22'nin tetrabütülamonyum hidroksit ile tuzu hazırlanmıştır. Bunun için, SY-22 (61,80mg) tartılıp dibi yuvalak bir balona konmuştur. 5mL metil alkolle çözüldükten sonra, TBAOH (tetrabütülamonyum hidroksit (101,91mmL)) damla damla üzerine ilave edilmiştir. TBAOH eklenmesinin ardından herhangi bir çökme meydana gelmemiştir. Metil alkolün fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır.

Solvent tamamen giderildikten sonra kahverengi ürün (SY-25)elde edilmiştir. Elde edilen ürünün spektroskopik analizleri yapılmıştır.



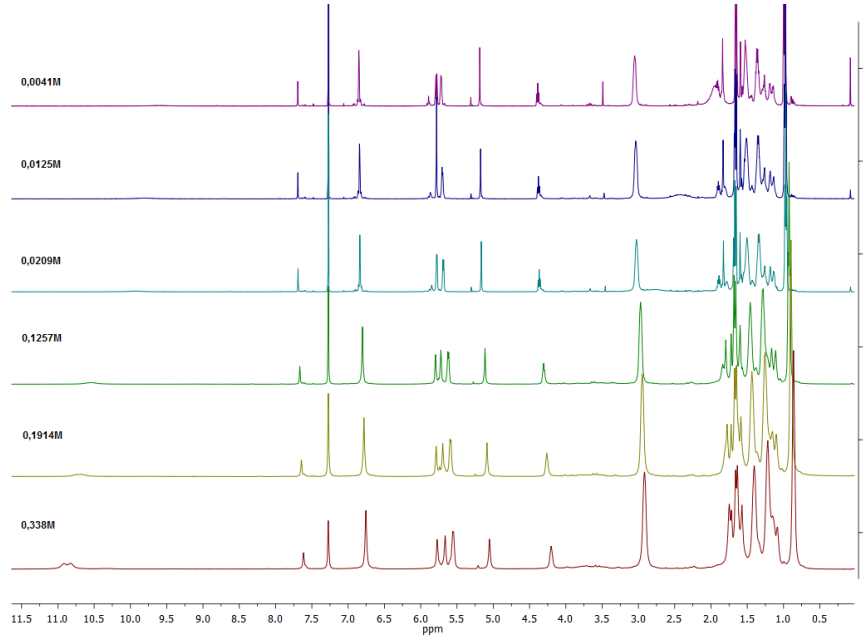
Şekil 27. SY-25`in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 28. SY-25`in ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

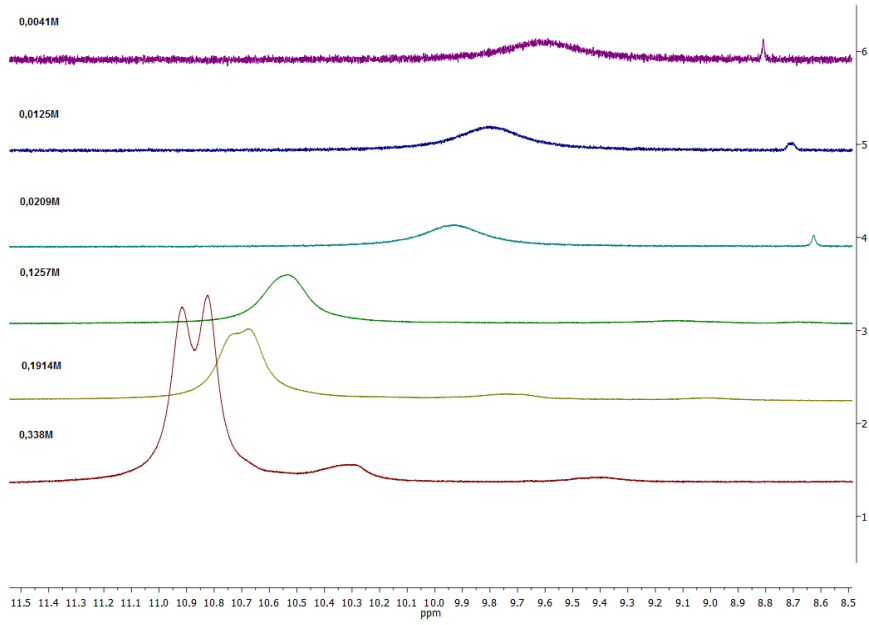
^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizlerinin ardından hedeflenen moleküle ulaşıldığı anlaşılmıştır. İlerleyen zamanlarda supramoleküler polimer oluşumunu desteklemek için SY-25 maddesine seyreltme yapılarak ^1H -NMR spektrumları alınmıştır. Seyreltme spektrumları için öncelikle asetonitril çözücüsü denenmiştir. Fakat, seyreltme spektrumlarında görülmesi gereken NH-

kaymaları görülmemiştir. Bunun nedeni , asetonitril içerisindeki kaliks[4]pirol ile karboksitlat arasında olması gereken etkileşimlerinin fazla olması olarak gösterilmiştir. Çözücü olarak dötöro kloroform (CDCl_3) tercih edilmiştir. Öncelikle, 0,220mg SY-25 0,65mL dötöro kloroform içinde çözülüp ^1H -NMR spektrumu alınmıştır (Derişik). Bunu takiben sırayla, 0,5mL(Seyreltme 1), 0,5mL (Seyreltme 2) ve 0,1mL(Seyreltme 3) dötöro kloroform eklenerek her birisi için ayrı ayrı ^1H -NMR spektrumu alınmıştır. En son seyreltilen çözeltiden 0,2mL alınıp başka bir NMR tüpüne aktarılmıştır. Bunu takiben sırayla, 0,5mL(Seyreltme 4), 0,5mL(Seyreltme 5), 0,5mL(Seyreltme 6) ve 0,3mL (Seyreltme 7) dötöro kloroform eklenerek her birisi için ayrı ayrı ^1H -NMR spektrumları alınmıştır. En son seyreltilmiş olan çözeltiden 0,25mL alınıp başka bir NMR tüpüne aktarılmıştır. Son işlem için, ard arda 0,5mL (Seyreltme 8 ve 9) olmak üzere iki tane seyreltme yapılmıştır ve ikisinin ayrı ayrı ^1H -NMR spektrumları alınmıştır.



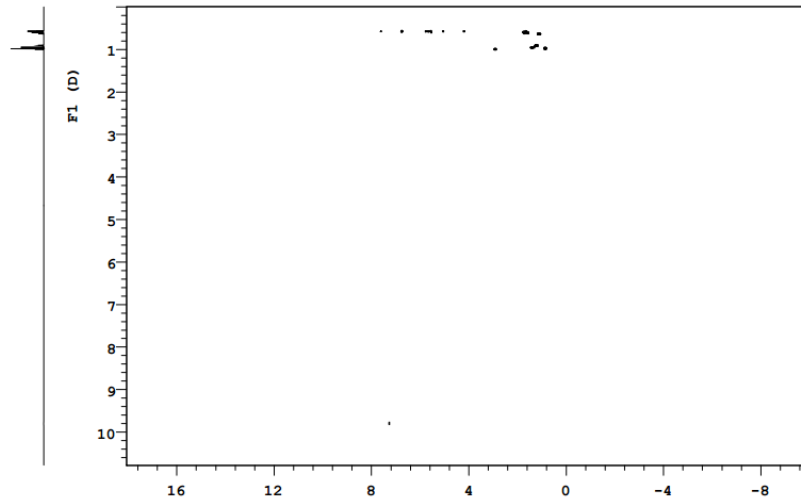
Şekil 29.SY-25'in ^1H -NMR seyreltme spektrumları (CDCl_3).

Şekilde bulunan seyreltmeler sırasıyla aşağıdan yukarıya doğru, Derişik, Seyreltme 1, Seyreltme 3, Seyreltme 5, Seyreltme 7 ve Seyreltme 8 dir. Karşılaştırmalı olarak ^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında, Derişik olan çözeltinin ^1H -NMR spektrumunda 11-10.5 ppm arasında bulunan NH pikinin seyreltme ile beraber 9,60 ppm düzeyine kaydığı gözlemlenmiştir.



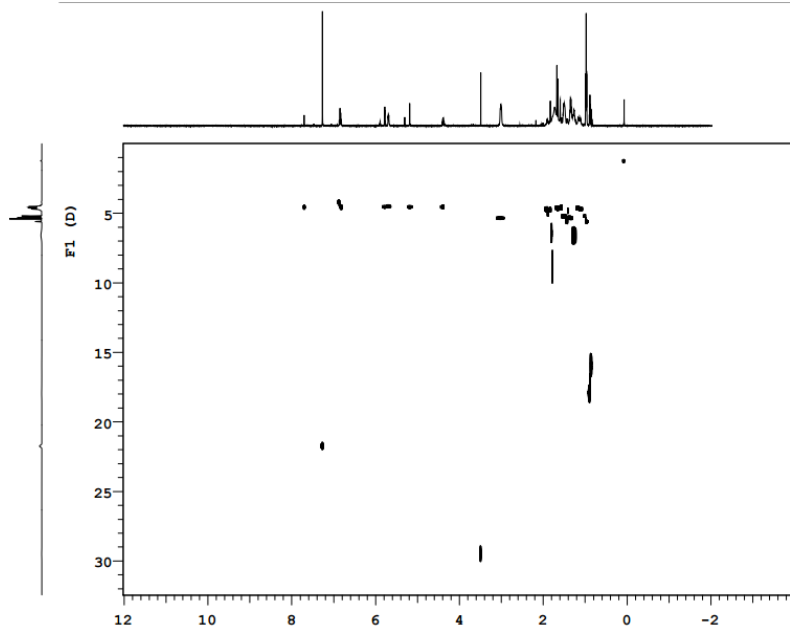
Şekil 30. Seyreltme spektrumlarındaki NH kayması.

NMR çalışmaları ek olarak, Derişik ve Seyreltme 9 çözeltilerinin DOSY spektrumları alınmıştır. Bu sayede supramoleküler oluşumların difüzyon olabilme durumları kontrol edilmiştir. Konsantrasyonun artması ile birlikte daha yüksek boyutta bir supramoleküler polimer elde edileceğinden difüzyon değeri küçük bağıntılı olarak küçük çıkmıştır. Aksine konsantrasyonun azalması supramoleküler polimerizasyonun düşük boyutlarda tutacağından daha yüksek bir difüzyon değeri elde edilmiştir.



Şekil 31. Derişik 9'un DOSY spektrumu (CDCl_3).

DOSY spektrumu incelendiğinde difüzyon değerinin 1'in altında olduğu görülmüştür.



Şekil 32. Seyreltik 9'n DOSY spektrumu (CDCl_3).

Seyreltik 9'a ait DOSY spektrumu incelendiğinde daha küçük boyutta supramoleküler polimer oluşmu gözlemlendiği için difüzyon değerinin 5 civarında olduğu gözlemlenmiştir.

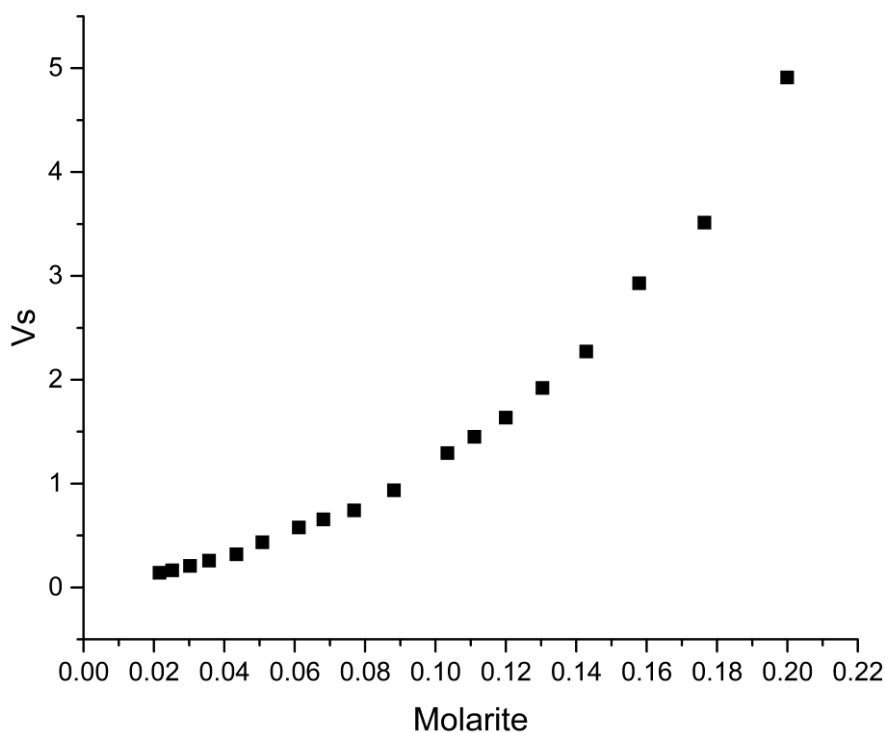
NMR çalışmalarını takiben, elde edilen molekülün göreceli vizkozite çalışmaları yapılmıştır. Bunun için öncelikle, vizkozimetrede bulunan iki çizgi arasından kloroformun ne kadar sürede geçtiği ölçülmüştür. Ölçümün ardından kloroform için geçiş süresi 46.16sn olarak bulunmuştur. Daha sonra, SY-25 (200mg) 1,2mL kloroform içinde çözülüp vizkozimetreye aktarılmıştır ve iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülmüştür. İleri ölçümler için, kloroform ile çeşitli hacimlerde seyreltmeler yapıp her birisi için ayrı ayrı geçiş süreleri ölçülmüştür.

Tablo 1. SY-25'in göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri ve derişimleri.

	Süre (sn)	Toplam Hacim (mL)	Konsantrasyon (mol L ⁻¹)	Eklenen (mL)	Vr	Vs
1	272.86	1.5	0.2000	0	5.9111	4.9111
2	208.33	1.7	0.1764	0.2	4.5133	3.5133
3	181.37	1.9	0.1579	0.2	3.9292	2.9292
4	151.01	2.1	0.1428	0.2	3.2714	2.2714
5	134.77	2.3	0.1304	0.2	2.9196	1.9196
6	121.60	2.5	0.1200	0.2	2.6342	1.6342
7	113.09	2.7	0.1111	0.2	2.4500	1.4500
8	105.84	2.9	0.1034	0.2	2.2929	1.2929
9	89.32	3.4	0.0882	0.5	1.9351	0.9351
10	80.40	3.9	0.0769	0.5	1.7419	0.7419
11	76.42	4.4	0.0682	0.5	1.6556	0.6556

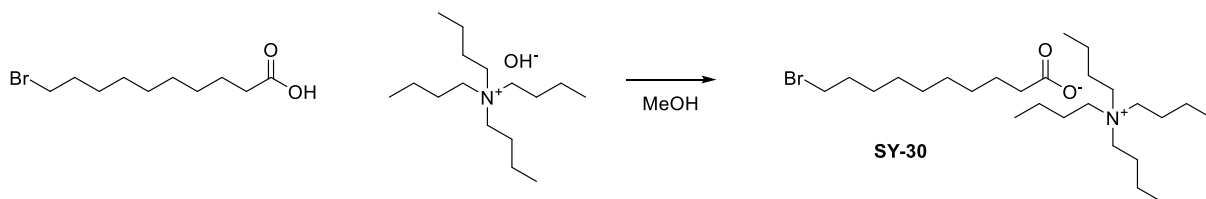
12	72.81	4.9	0.0612	0.5	1.5773	0.5773
13	66.20	5.9	0.0508	1	1.4342	0.4342
14	60.90	6.9	0.0435	1	1.3193	0.3193
15	58.05	8.4	0.0357	1.5	1.2576	0.2576
16	55.68	9.9	0.0303	1.5	1.2062	0.2062
17	53.74	11.9	0.0252	2	1.1642	0.1642
18	52.63	13.9	0.0216	0	1.1401	0.1401

Bulunan değerler ile Molarite'nin Vs ye karşı konsantrasyon grafiği çizildiğinde ilgili TBA tuzunun artan molaritesi ile beraber parabolik bir grafik verdiği görülmüştür.



Şekil 33. SY-25 maddesinin göreceli vizkozite değişimi.

Maddenin vizkozite çalışmalarını sağlamlaştırmak amacıyla 10-bromodekanoik asit'in TBAOH ile tuzu hazırlanmıştır. Bunun için, 10-bromodekanoik asit (314mg) üzerine TBAOH (1,56mL metil alkol içerisinde çözülmüş) damla damla ilave edilmiştir.



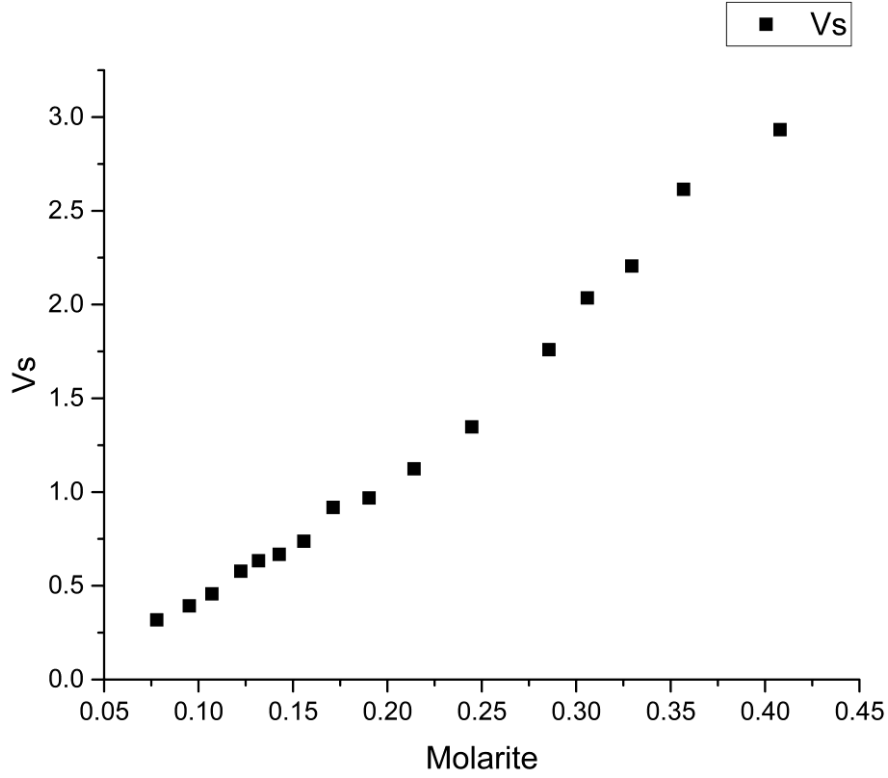
Şekil 34. 10-bromodekanoik asit ile TBAOH arasındaki tuz oluşumu (SY-30 sentez reaksiyonu).

Yarım saatlik sürenin ardından metil alkol fazlası uzaklaştırılmıştır. Kalan beyaz katının (SY-30) göreceli vizkozite çalışmaları yapılmıştır. SY-25 maddesinde olduğu gibi öncelikle kloroformun vizkozimetrede bulunan iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülmüştür. Daha sonra, SY-30 (422mg) 2,1mL kloroformda çözülerek vizkozimetreye aktarılmıştır ve iki çizgi arasındaki geçiş süresi ölçülmüştür. İleri ölçümler için, kloroform ile çeşitli hacimlerde seyreltmeler yapıp her birisi için ayrı ayrı geçiş süreleri ölçülmüştür.

Tablo 2. SY-30'un göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri ve derişimleri.

	Süre(Saniye)	Toplam Hacim(mL)	Konsantrasyon (mol L ⁻¹)	Vr	Vs
1	170.36	2.1	0.4079	3.9327	2.9327
2	156.58	2.4	0.3569	3.6144	2.6144
3	138.87	2.6	0.3295	3.2056	2.2056
4	131.47	2.8	0.3059	3.0350	2.0350
5	119.54	3	0.2855	2.7594	1.7594
6	101.67	3.5	0.2448	2.3469	1.3469
7	92.00	4	0.2142	2.1237	1.1237
8	85.26	4.5	0.1904	1.9682	0.9682
9	83.06	5	0.1713	1.9174	0.9174
10	75.27	5.5	0.1558	1.7376	0.7376
11	72.24	6	0.1428	1.6676	0.6676
12	70.79	6.5	0.1318	1.6341	0.6341
13	68.35	7	0.1224	1.5779	0.5779
14	63.10	8	0.1071	1.4566	0.4566
15	60.33	9	0.0952	1.3927	0.3927
16	57.10	11	0.0779	1.3181	0.3181

Bulunan değerler ile Molarite'nin Vs ye karşı konsantrasyon grafiği çizildiğinde ilgili TBA tuzunun artan molaritesi ile beraber parabolik bir grafik verdiği görülmüştür.

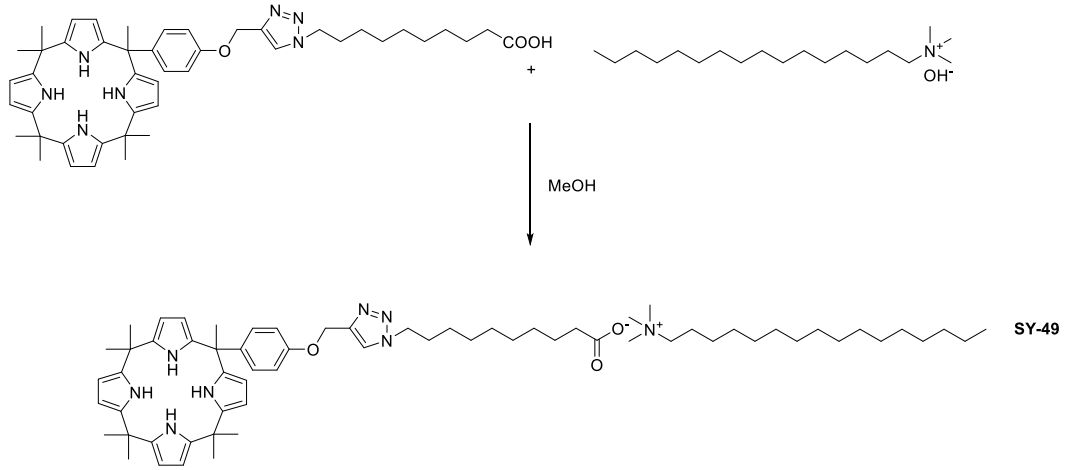


Şekil 35. Kontrol amaçlı sentezlenen model bileşiğin göreceli vizkozite değişimi.

Grafikten anlaşılacağı üzere, artan konsantrasyon değerlerinde kontrol amaçlı sentezlenen maddenin göreceli vizkozitesinin, konsantrasyonun artması ile birlikte lineer şekilde arttığı görülmektedir. Diğer, taraftan SY-25'e ait sonuçlardan parabolik bir grafik elde edilmiştir. Parabolik grafiğin elde edilmesi, açıkça SY-25 maddesinin supramoleküler polimer oluşturduğunu göstermektedir.

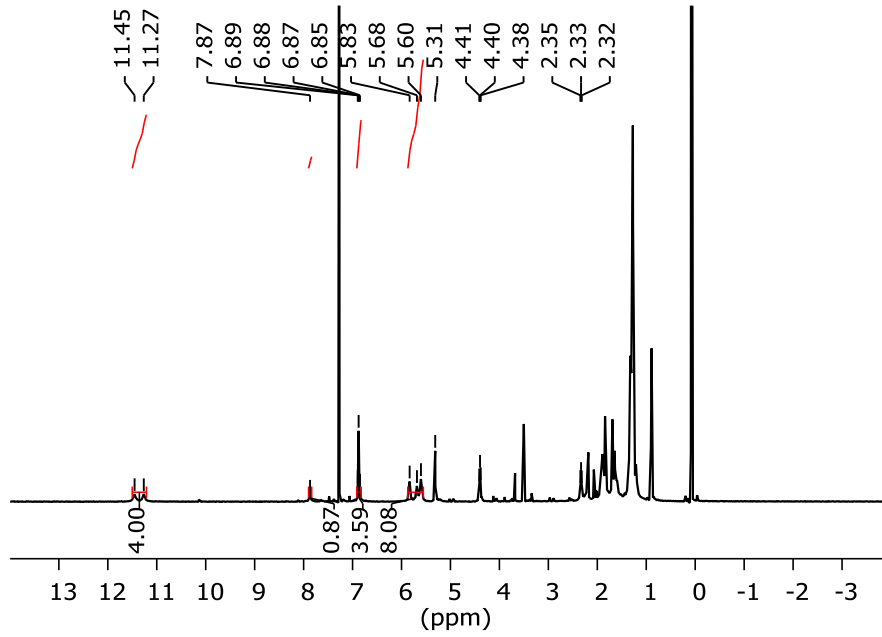
Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen SY-22'nin TBA tuzu istenilen sonuçları vermiştir. Bunun dışında, SY-22'nin türevlendirilmesi adına farklı tuzların yapılmasına karar verilmiştir. Bunun için, setiltrimetilamonyum bromürün (1gr) 10mL metil alkol içindeki çözeltisi, içinde Amberlist-OH dolgu maddesi bulunan kolondan 7-8 kere geçirilmiştir. Bu sayede, setiltrimetilamonyum bromür yer değiştirme sonucu, setiltrimetilamonyum hidroksite dönüşmüştür yani TBAOH harici uzun karbon zincirine sahip yeni bir baz elde edilmiştir.

CTMAOH (setiltrimetilamonyum hidroksit) tuzunu hazırlamak için, SY-22 (318mg) dibi yuvarlak 25mL'lik balona aktarılıp 2mL metil alkolde çözülmüştür. Bunu takiben, hazırlanan CTMAOH (126mg) ayrı bir numune kabında 1mL metil alkolde çözülüp SY-22'nin üzerine damla damla ilave edilmiştir. İlavenin tamamlanmasının ardından reaksiyon ortamı ışıktan korunması için alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat karıştıktan sonra metil alkol fazlası düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır.



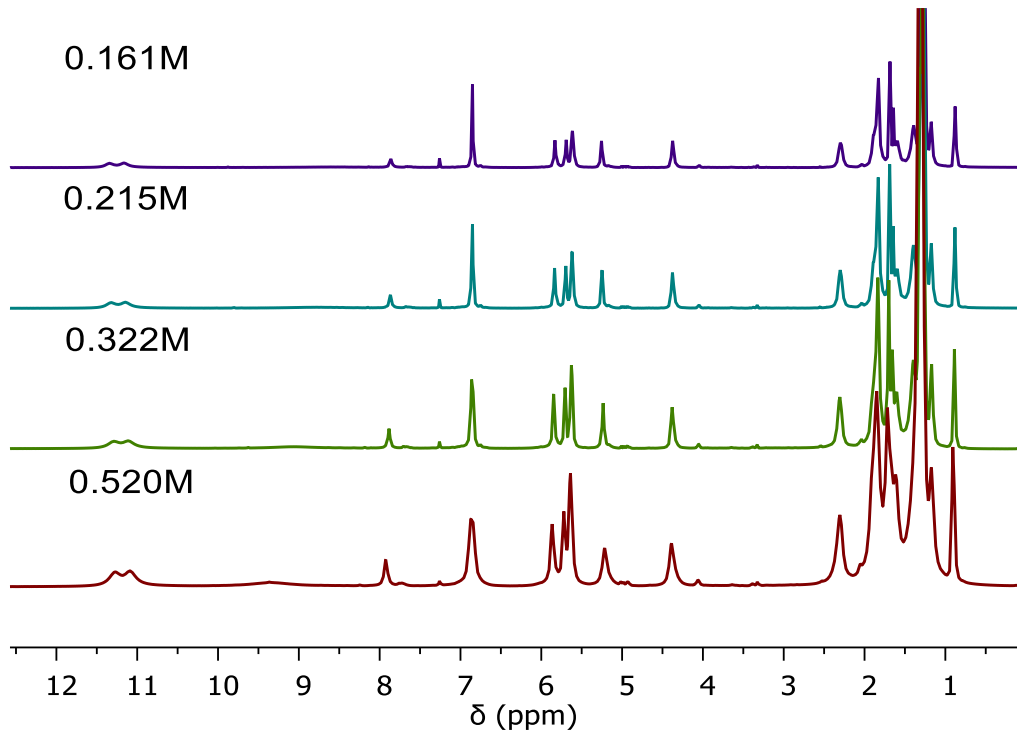
Şekil 36. SY-22'nin CTMAOH ile tuz oluşum reaksiyonu (SY-49 sentezi).

Elde edilen açık sarı katının spektroskopik analizleri yapılmıştır.



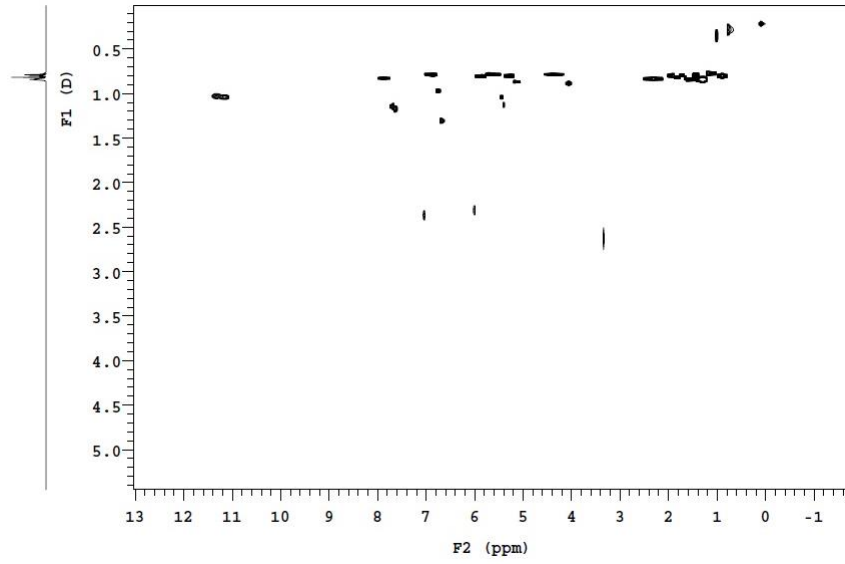
Şekil 37. SY-49'un ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

¹H-NMR spektrumundan anlaşılabacağı üzere, düşük konsantrasyona dahi piklerde yayvanlaşma görülmüştür. Supramoleküler polimer oluşumunu desteklemek amacıyla seyreltme NMR çalışmaları yapılmıştır.



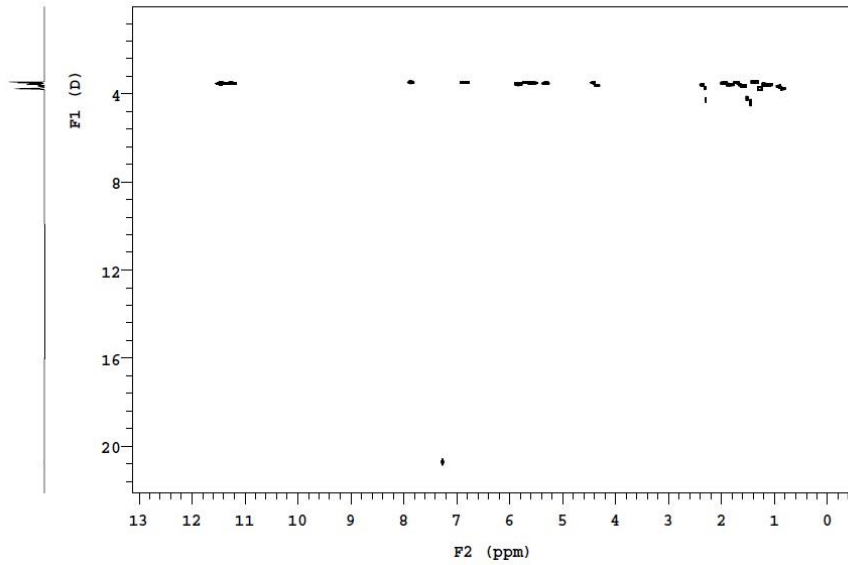
Şekil 38. SY-49'un seyreltme spektrumu (CDCl_3).

Seyreltme spektrumu incelendiğinde, kaliks[4]pirol'e ait NH piklerinde kayma gözlemlenmemiştir. Fakat, elde edilen CTMA tuzunda bulunan triazole ait CH pikinde kayma meydana gelmiştir. NMR çalışmalarına ek olarak, 6.7mg ve 101.7mg numune alınıp iki ayrı tüpte toplam hacim 0.5mL olacak şekilde CDCl_3 içerisinde çözülmüştür. Elde edilen çözeltilerin DOSY spektrumları alınmıştır. Bu sayede supramoleküler oluşumların difüzyon olabilme durumları kontrol edilmiştir. Konsantrasyonun artması ile birlikte daha yüksek boyutta bir supramoleküler polimer elde edileceğinden difüzyon değeri bağıntılı olarak küçük çıkmıştır. Aksine konsantrasyonun azalması supramoleküler polimerizasyonun düşük boyutlarda tutacağından daha yüksek bir difüzyon değeri elde edilmiştir.



Şekil 39. SY-49'un (101.7mg) DOSY spektrumu (CDCl_3).

DOSY spektrumu incelendiğinde, derişik olan numunenin difüzyon sayısının 0.5-1 arasında olduğu gözlemlenmiştir. Diğer taraftan seyreltik olan numunenin DOSY spektrumu incelendiğinde, difüzyon değerin 4 civarında olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 40. SY-49'un (6.7mg) DOSY spektrumu (CDCl_3).

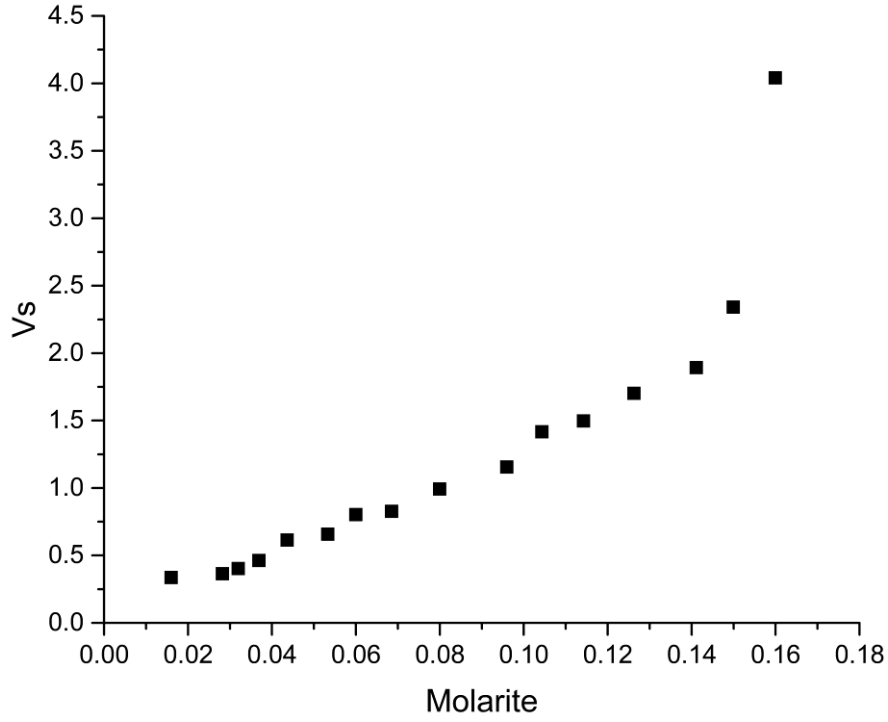
DOSY NMR çalışmalarını takiben, elde edilen molekülün göreceli vizkozite çalışmaları yapılmıştır. Bunun için öncelikle, vizkozimetrede bulunan iki çizgi arasından kloroformun ne kadar sürede geçtiği ölçülmüştür. Ölçümün ardından kloroform için geçiş süresi 46.32sn olarak bulunmuştur. Daha sonra, SY-49(250mg) 1,5mL kloroform içinde çözölüp vizkozimetreye aktarılmıştır ve iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülmüştür. İleri ölçümler

için, kloroform ile çeşitli hacimlerde seyreltmeler yapıp her birisi için ayrı ayrı geçiş süreleri ölçülmüştür.

Tablo 3. SY-49'un göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri ve derişimleri.

	Süre (Sn)	Toplam Hacim (mL)	Konsantrasyon	Vr	Vs
1	208.40	1.5	0.15995	5.040	4.040
2	138.16	1.6	0.14995	3.341	2.341
3	119.61	1.7	0.14113	2.893	1.893
4	111.72	1.9	0.12628	2.702	1.702
5	103.25	2.1	0.11425	2.497	1.497
6	99.90	2.3	0.10431	2.416	1.416
7	89.13	2.5	0.09597	2.156	1.156
8	82.38	3	0.07997	1.992	0.992
9	75.53	3.5	0.06855	1.826	0.826
10	74.56	4	0.05998	1.803	0.803
11	68.53	4.5	0.05332	1.657	0.657
12	66.74	5.5	0.04362	1.614	0.614
13	60.47	6.5	0.03691	1.463	0.463
14	57.97	7.5	0.03199	1.402	0.402
15	56.39	8.5	0.02823	1.364	0.364
16	55.25	15	0.01599	1.336	0.336

Tablodaki değerler ile Molarite'nin Vs ye karşı konsantrasyon grafiği çizildiğinde ilgili TBA tuzunun artan molaritesi ile beraber parabolik bir grafik verdiği görülmüştür.



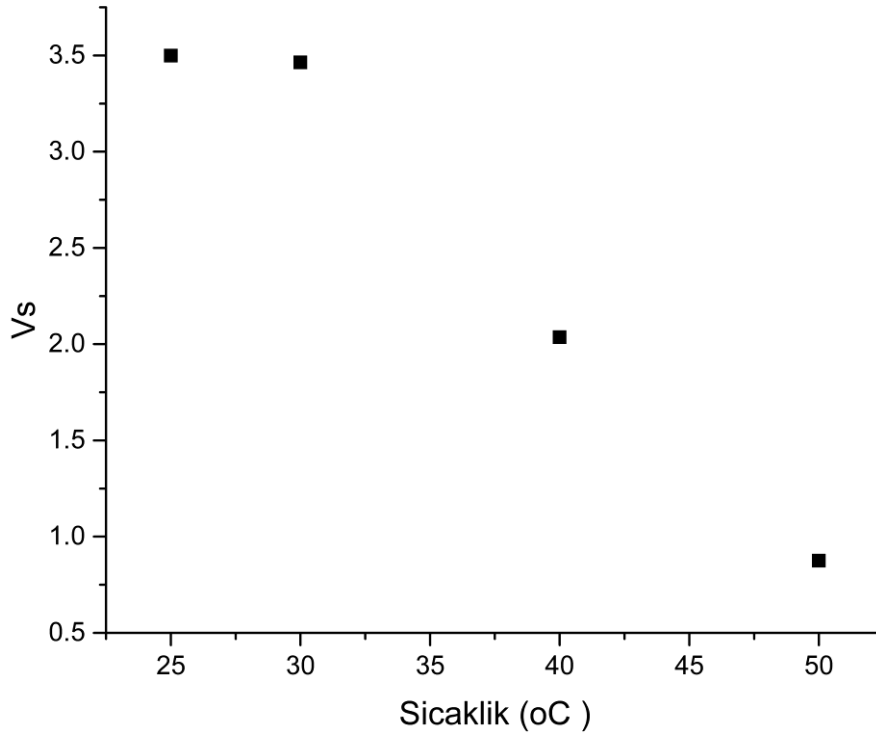
Şekil 41. SY-49 maddesinin göreceli vizkozite değişimi.

Elde edilen göreceli vizkozite sonuçlarını takiben sıcaklığa duyarlı göreceli vizkozite çalışmaları yapılmıştır. 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C için geçiş süreleri sırasıyla 208.40, 206.80, 140.66 ve 88.86 saniye olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan göreceli vizkozite değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4. SY-49'un sıcaklığa duyarlı göreceli vizkozite değerleri.

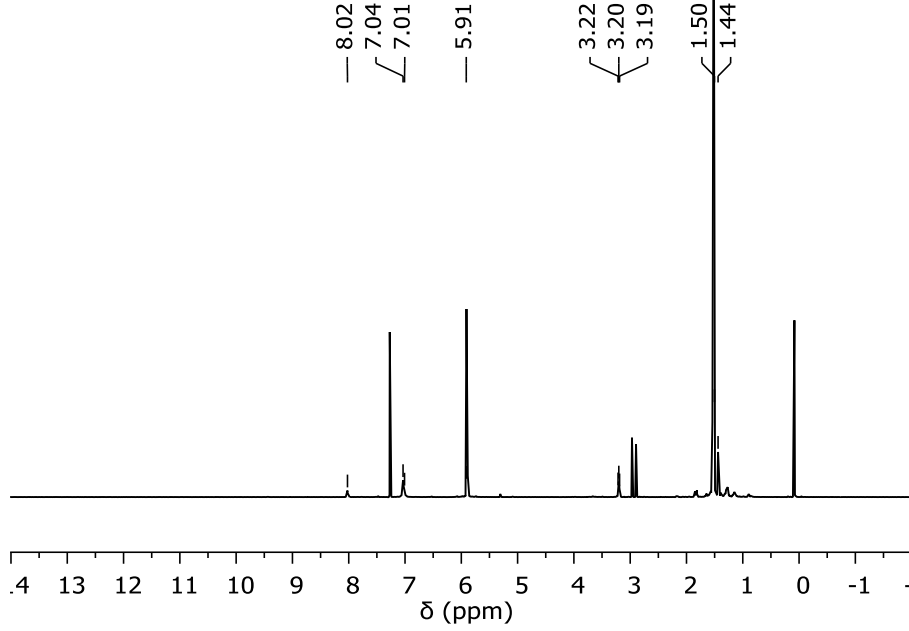
30°C		40°C		50°C	
Vr	Vs	Vr	Vs	Vr	Vs
4.464769	3.464769	3.036845	2.036845	1.875403	0.875403

Tablodaki verilerden yararlanarak sıcaklığa karşı Vs grafiği çizildiğinde. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak elde edilen supramoleküler polimerin göreceli vizkozitesinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 42. SY-49 maddesinin sıcaklığa bağlı göreceli vizkozite değişimi.

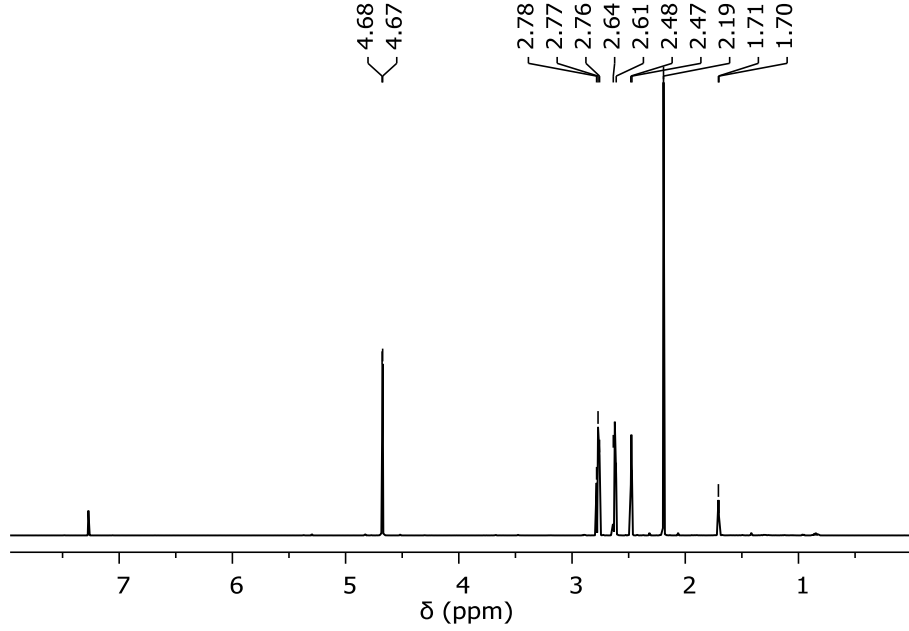
Terminal ucunca karboksilat fonksiyonlu, uzun karbon zincirine sahip heteroditopik kaliks[4]pirol sentezinin ardından, bis-kaliks[4]pirol sentezine, yöntem kısmında bahsedilen yöntemlerle başlanmıştır. Öncelikle, mezo konumundan uzun karbon zinciri ile fonksiyonlanmış bromo kaliks[4]pirolün azidlenme reaksiyonu yapılmıştır. 445mg bromo kaliks[4]pirol ve 128mg NaN_3 5mL DMF içince çözülüp 2 gün oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon süresinin tamamlanmasının ardından, DMF fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır. Bunu takiben, içerik DCM ile çözülmüş ve 3 kere ekstraksiyonu yapılmıştır. Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra, DCM fazlası uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sarımsı katının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınmıştır.



Şekil 43. SY-35'in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

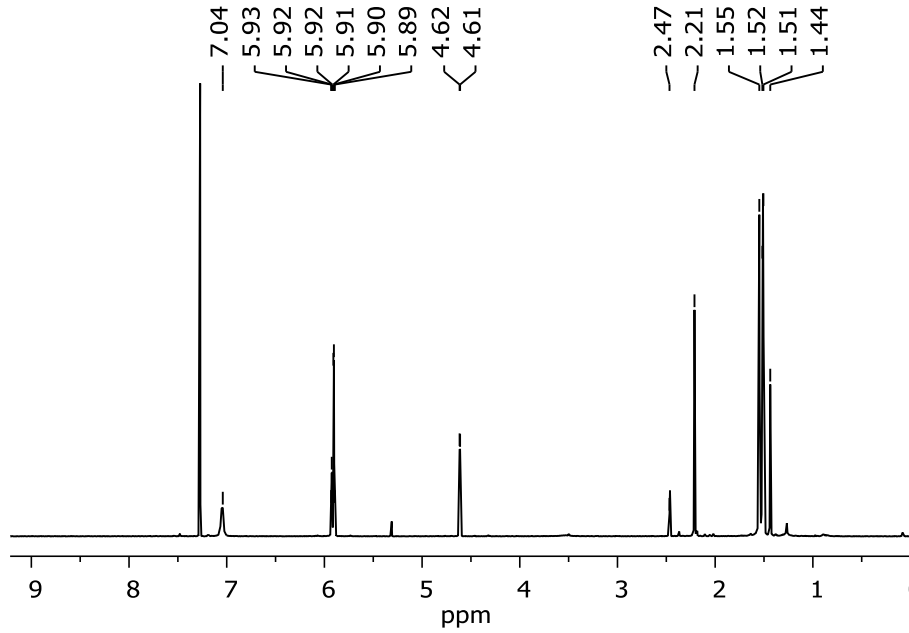
^1H -NMR spektrumunun sonucundan istenen maddenin (SY-35) %68 saflıkta olduğu anlaşılmıştır. Safsızlık kısmının yalın kaliks[4]pirolden kaynaklandığı öngörülmüştür.

Bis-kaliks[4]pirol sentezi için klik reaksiyonu kullanılacağından alkin fonksiyonu içeren kaliks[4]pirol sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle, levunilik asit esterleşme reaksiyonu ile alkin ile fonksiyonlanmıştır. 7g levunilik asit ve 3,15mL propargil alkol 20mL DCM de çözüldükten sonra 667mg DMAP reaksiyon karışımına eklenmiştir. Bunu takiben, 12,4g DCC reaksiyon karışımına eklenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 gün sürdürülmüştür. Reaksiyon süresinin ardından, karışım içinde çöken katı süzölmüştür. Süzöntü 0,1M HCl ile ekstrakte edildikten sonra, asit fazlasını gidermek için, doymuş NaHCO_3 ile ekstrakte edilmiştir. Tüm işlemlerin ardından su ile yıkaması yapılmıştır. Organik faz, Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra, DCM fazlası uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sarımsı yoğun sıvı kolon kromatografisi ile silika jel üzerinden DCM kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen sarı sıvının ^1H -NMR spektrumu alınmıştır.



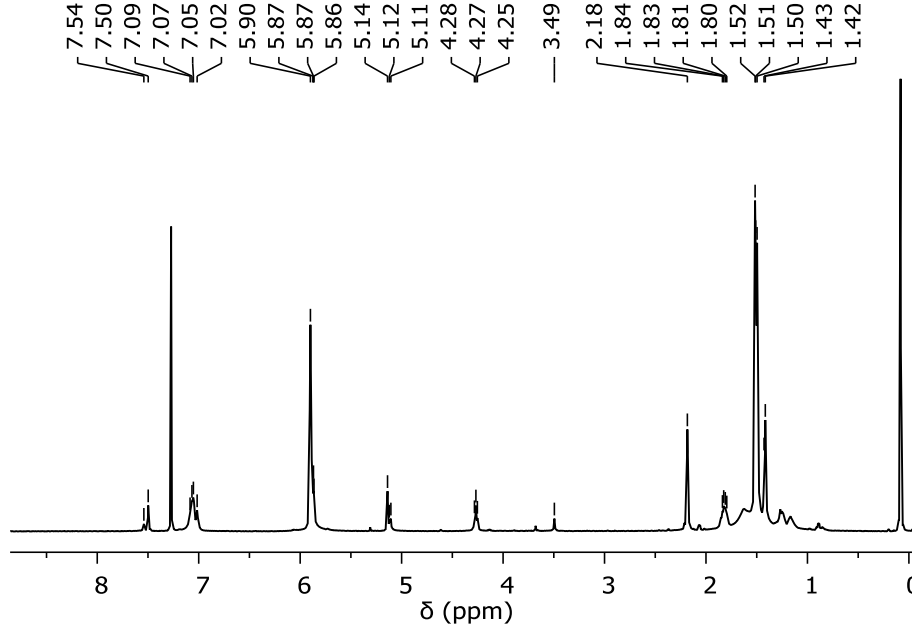
Şekil 44. Propargil levunilat bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (SY-09).

^1H -NMR sonucundan istenilen maddenin (SY-09) sentezlendiği anlaşılmıştır. Metil keton türevi sentezinden sonra karışık kondensasyon metoduyla alkin fonksiyonuna sahip kaliks[4]pirol sentezlenmiştir. Bunun için, 3,43g SY-09 ve 6,16mL pirol 300ml metil alkol içinde çözülmüştür. Karışım buz banyosunda yerleştirilmiştir. Buz banyosunda bekleyen karışıma 4,90mL aseton eklenmiştir. Reaksiyon karışımı ışıktan korunması için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Işıktan korunma sağlandıktan sonra, 3,61mL metan sülfonik asit damla damla karışıma eklenmiştir. Karışım buz banyosunda 2 saat karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığına alınıp 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon süresinin tamamlanmasının ardından, çöken beyaz katı süzölmüştür ve vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen katının TLC ile kontrolü yapıldığında ürün karışımı olduğu görölmüştür. Ürün karışımını ayırmak için, silika jel üzerinden DCM/Hekzan: 80/20 solvent karışımı kullanılarak saflaştırma sağlanmıştır. Saflaştırılan ürünün (SY-10) ^1H -NMR spektrumu alınmıştır.



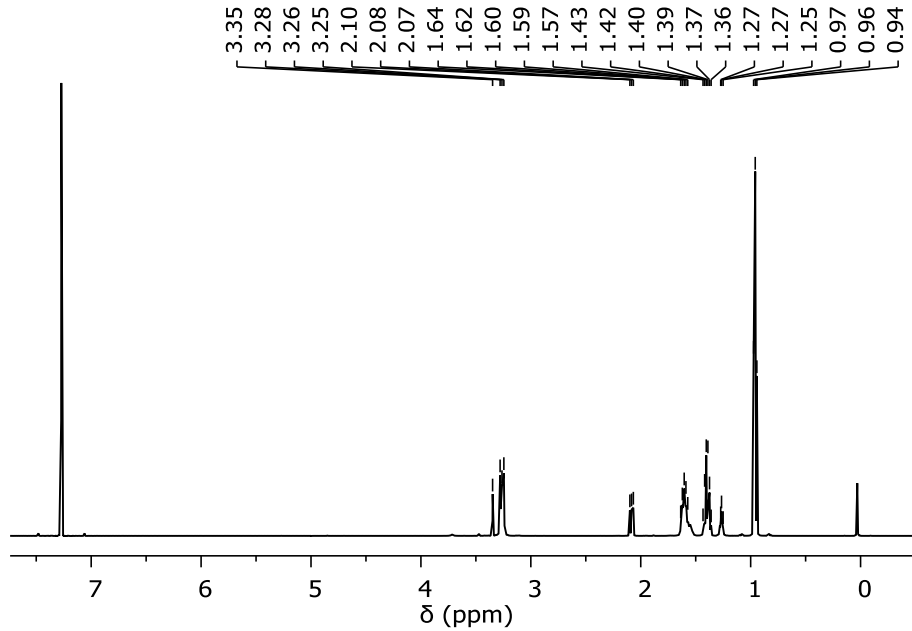
Şekil 45. Alkin fonksiyonlu kaliks[4]pirol'ün Şekil 45(SY-10) ¹H-NMR spektrumu.

¹H-NMR sonucunu ardından istenilen maddenin elde edildiği anlaşılmıştır. Bunu takiben, SY-35 ile SY-10 arasında klik reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 272mg (SY-35) ve 272mg (SY-10) 10mL THF içinde çözülmüştür. Ardından karışıma 1mL su içinde çözülmüş 226mg Na-askorbat eklenmiştir. Eklemenin ardından, reaksiyon 10 dk karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra, 0.5mL su içinde çözülmüş 142mg CuSO₄.5H₂O karışıma damla damla ilave edilmiştir. Eklemenin ardından reaksiyon ortamı ışıktan korunmuş bir kalde oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon süresinin tamamlanmasının ardından, THF fazlası uzaklaştırıldı. Ardından, ham karışım DCM ile çözülüp üç kere su ile ekstraksiyonu yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulmasının ardından DCM fazlası uzaklaştırıldı. Kalan yoğun ham reaksiyon karışımı damla damla petrol eteri üzerine damlatıldı. Çökme meydana geldi. Çöken kısım dekantasyon yoluyla ayrıldı ve vakum altında kurutuldu. Daha sonra çöken kısım metil alkol ile yıkanıp kurutuldu. Çöken kısmın ¹H-NMR spektrumu alındı.



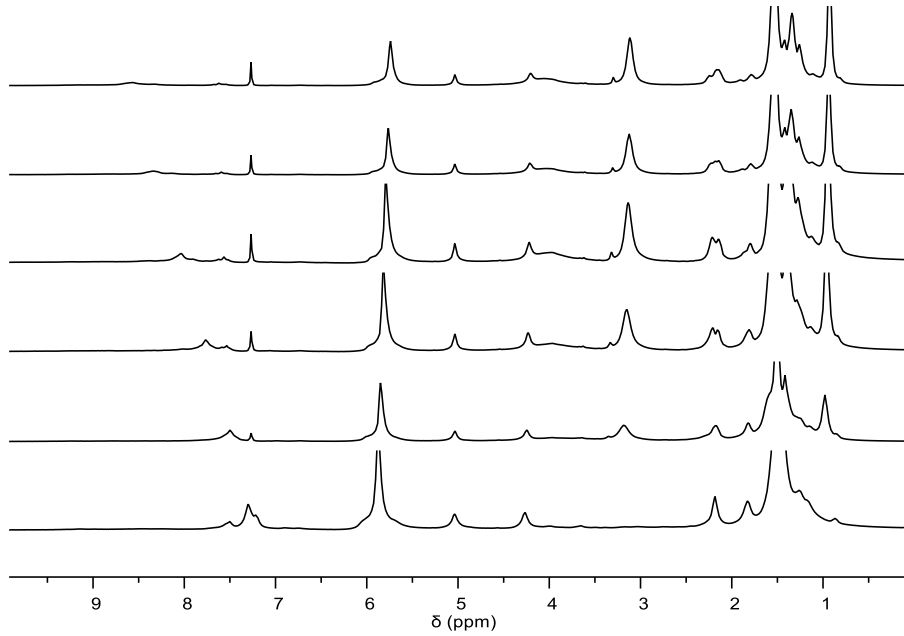
Şekil 46. SY-36'nın ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

^1H -NMR analizinin ardından istenen bis-kaliks[4]pirol bileşiğinin elde edildiği anlaşılmıştır. Daha sonra, bis-kaliks[4]pirol ve bis-karboksilat aynı mol oranlarında karıştırılıp ^1H -NMR spektroskopisi ile analizi yapılmıştır. Bis-karboksilat elde etmek için, suberik asit ile tetrabutylamonyum hidroksit arasındaki tuz oluşum reaksiyonu kullanılmıştır. Bunun için, suberik asit (205mg) 0,5mL metil alkol içinde çözüldükten sonra, TBAOH (2.95mL) damla damla bu çözelti üzerine eklenmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra metil alkolün fazlası vakum altında uzaklaştırılmıştır. Elde edilen beyazımsı katının spektroskopik analizleri yapılmıştır.



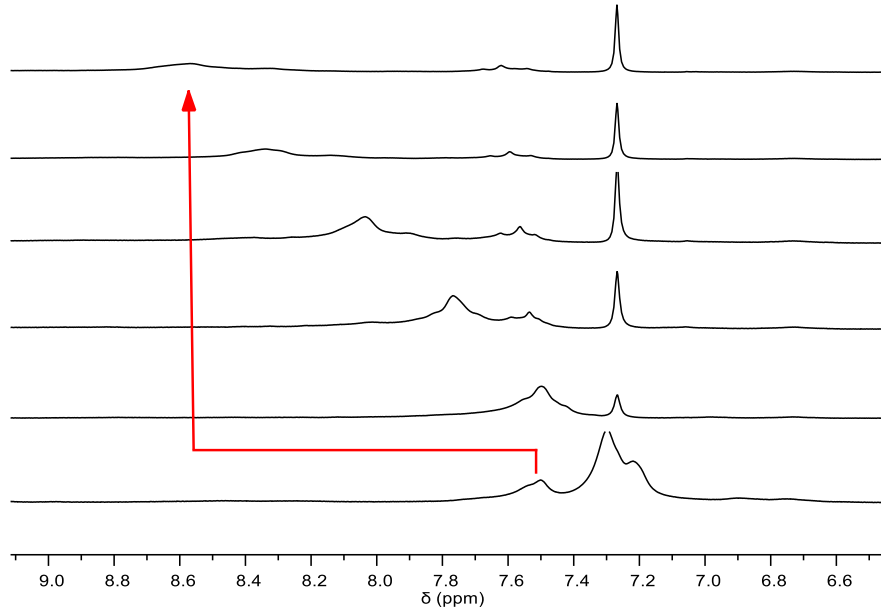
Şekil 47. SY-37'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Bis-karboksilat ve bis-kaliks[4]pirol sentezlendikten sonra, iki monomer ile gerçekleşecek supramoleküler polimerin oluşup oluşmadığını kontrol etmek için ^1H -NMR titrasyon çalışması yapılmıştır. Bunun için, SY-36 (150mg) tartılıp 1mL CDCl_3 içinde çözüldükten sonra, 0,5ml çözelti SY-37 (93,83 mg) üzerine eklenerek titrasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan tirasyon çözeltisi 0,1mL olarak 5 parça halinde SY-36 çözeltisinin üzerine eklenip her aşamada ^1H -NMR spektrumu alınmıştır.



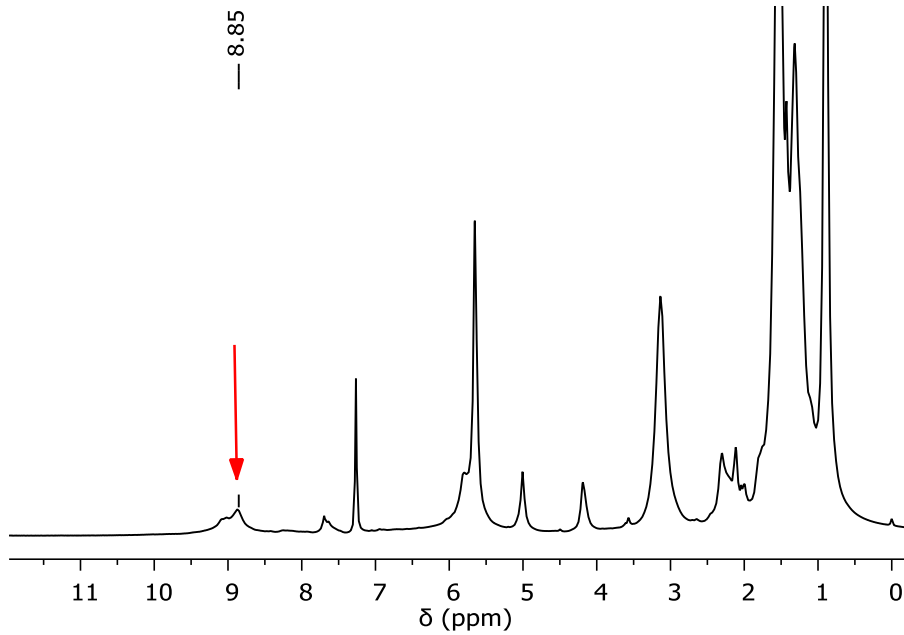
Şekil 48. SY-36'nın SY-37 ile titrasyon ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Çoklu spektrumda, aşağıdan yukarıya sırasıyla SY-36, SY-36+0.20 eq. SY-37, SY-36+0.40eq. SY-37, SY-36+0.60eq. SY-37, SY-36+0.80eq. SY-37 ve SY-36+SY-37'ye ait spektrumlar yer almaktadır.



Şekil 49. SY-36`ya ait NH pik kayması titrasyon ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Spektrum yakından incelendiğinde, SY-36`ya ait -NH pikinin 7.301 ppm`de sinyal verdiği görülmüştür. Artan bis-karboksilat konsantrasyonlarında, -NH piki daha düşük alana doğru kayma göstermiştir. Titrasyon sonucunda eş mole ulaşıldığında -NH piki 8.565 ppm`e kaymıştır. Görülen düşük alana kayma, kaliks[4]pirol`ün anyon ile olan etkileşiminde olan durumla aynıdır. Titrasyon ^1H -NMR sonuçlarından iki ayrı monomerin etkileşmesiyle supramoleküler bir yapı oluştuğu anlaşılmıştır. Bunun yanında, supramoleküler polimer oluşumunu desteklemek için konsantrasyona bağlı ^1H -NMR çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 50. SY-36 derişik ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

Spektrumdan anlaşılabacağı üzere, derişim arttıkça, beklenildiğı gibi bis-kaliks[4]pirol (SY-36) ve bis-karboksilat (SY-37) arasındaki etkileşim artmıştır. Derişimin artması ile beraber, tekrar eden monomer sayısı arttığı için, -NH piki dahada düşük alana kaymıştır.

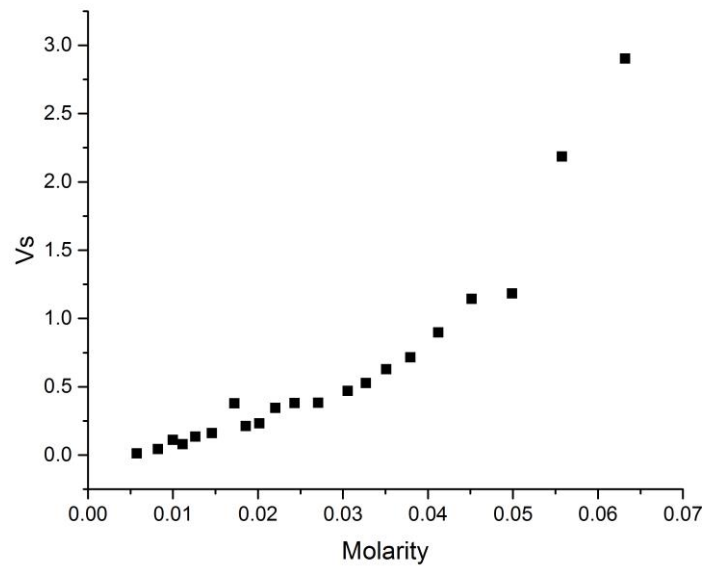
¹H-NMR çalışmalarını takiben, elde edilen bis-kaliks[4]pirol ve bis-karboksilatın eş molde karıştırılmasıyla oluşan derişik çözeltisine göreceli vizkozite çalışmaları yapılmıştır. Aynı zamanda sıcaklığa karşı göreceli vizkozite çalışmaları, elde edilen supramoleküler polimerin sıcaklığa karşı tepki verip vermediğini kontrol etmek amacıyla yapılmıştır.

Bunun için öncelikle, vizkozimetrede bulunan iki çizgi arasından kloroformun ne kadar sürede geçtiğı ölçülmüştür. Daha sonra, 162mg SY-36+SY-37 1.5mL kloroform içinde çözölüp vizkozimetreye aktarılmıştır ve çözeltinin iki çizgi arasından geçiş süresi ölçülmüştür. Takiben, vizkozimetre içinde bulunan çözelti kloroform ile yavaş yavaş seyreltilerek her bir seyreltilmiş çözelti için geçiş zamanları ölçülmüştür.

Tablo 5. SY-36+SY-37'nin göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri, derişimleri ve göreceli vizkozite değerleri.

	V total (mL)	Time (Sec)	Time			Molarity	Vr	Vs
		1st try	Min	Sec	Msec			
1	1.5	178.87	2	58	86	0.063	3.90	2.90
2	1.7	146.02	2	26	2	0.056	3.19	2.19
3	1.9	100.05	1	40	5	0.050	2.18	1.18
4	2.1	98.25	1	38	25	0.045	2.14	1.14
5	2.3	86.96	1	26	95	0.041	1.90	0.90
6	2.5	78.64	1	18	63	0.038	1.72	0.72
7	2.7	74.61	1	14	60	0.035	1.63	0.63
8	2.9	70.02	1	10	2	0.033	1.53	0.53
9	3.1	67.38	1	7	38	0.031	1.47	0.47
10	3.5	63.34	1	3	34	0.027	1.38	0.38
11	3.9	63.29	1	3	29	0.024	1.38	0.38
12	4.3	61.66	1	1	65	0.022	1.35	0.35
13	4.7	56.43	0	56	43	0.020	1.23	0.23
14	5.1	55.54	0	55	53	0.019	1.21	0.21
15	5.5	63.19	1	3	19	0.017	1.38	0.38

16	6.5	53.23	0	53	23	0.015	1.16	0.16
17	7.5	52.03	0	52	3	0.013	1.14	0.14
18	8.5	49.51	0	49	50	0.011	1.08	0.08
19	9.5	50.91	0	50	90	0.010	1.11	0.11
20	11.5	47.84	0	47	83	0.008	1.04	0.04
21	16.5	46.36	0	46	36	0.006	1.01	0.01



Şekil 51. SY-36+SY-37'nin göreceli vizkozite değişim grafiği.

Elde edilen supramoleküler polimerin sıcaklığa karşı duyarlı olup olmadığını ölçmek adına göreceli vizkozite çalışmaları SY-36+SY-37'nin konsantrasyonu sabit tutularak, 30°C, 40°C ve 50°C olmak üzere çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6. SY-36+SY-37'nin sıcaklığa bağlı göreceli vizkozite ölçümündeki geçiş süreleri.

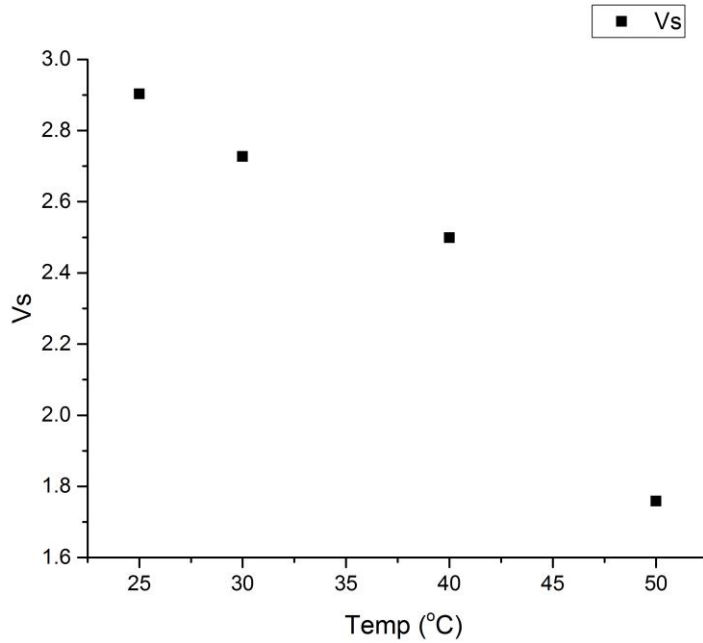
30°C			
Zaman (Sn)	Zaman		
Deneme	Dk	Sn	Msn
170.808	2	50	80
40°C			

Zaman (Sn)	Zaman		
Deneme	Dk	Sn	Msn
160.374	2	40	37
50°C			
Zaman (Sn)	Zaman		
Deneme	Dk	Sn	Msn
126.444	2	6	44

Tablo 7. SY-36+SY-37'nin sıcaklığa bağlı göreceli vizkozite ölçümündeki göreceli vizkozite değerleri.

30°C		40°C		50°C	
Vr	Vs	Vr	Vs	Vr	Vs
3.727	2.727	3.499	2.499	2.759	1.759

Tablodaki sonuçlardan Vr ve Vs değerleri hesaplanıp, tablo haline getirildiğinde açıkça, elde edilen supramoleküler polimerin sıcaklığın artmasıyla beraber viskozitesinde azalma gerçekleşmiştir.



Şekil 52. SY-36+SY-37'nin sıcaklığa bağlı göreceli viskozite değişim grafiği.

Supramoleküler polimerizasyon, bis-kaliks[4]pirol ve bis-anyon arasında gerçekleştiği için, artan bis-anyon konsantrasyonuna bağlı göreceli vizkozite çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, SY-36 (88mg) 2,4mL kloroform içinde çözülmüştür. Daha sonra elde edilen çözeltinin yarısı SY-37'nin üzerine eklenmiştir. SY-37'nin üzerine eklenen çözelti 0,2mL porsiyonlar halinde SY-36'nın bulunduğu çözeltiye eklenip sırasıyla göreceli vizkoziteler ölçülmüştür. Tabloda eklemelerin ardından, elde edilen mol oranları belirtilmektedir.

Tablo 8. SY-37'nin artan konsantrasyonuna bağlı mol oranları.

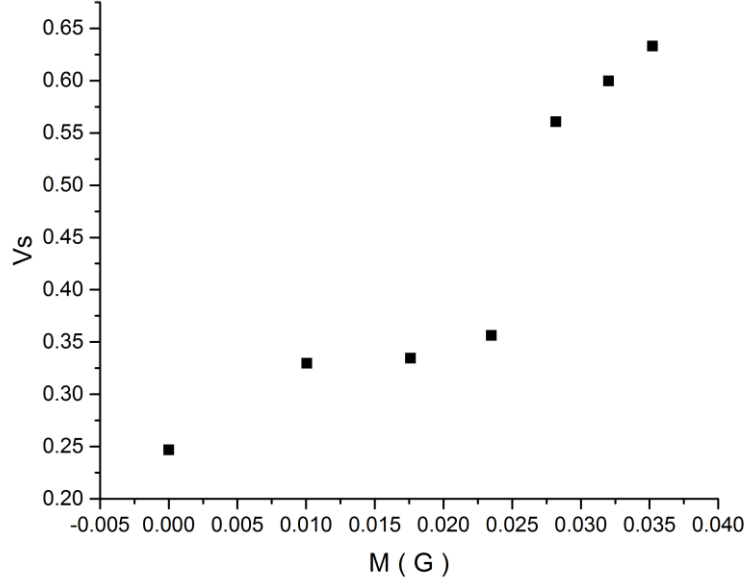
#	M (H)	n (H)	M (G)	n (G)	N
1	3.52E-02	4.22676E-05	0.00E+00	0	0.00
2	3.52E-02	4.93122E-05	1.01E-02	1.40892E-05	0.29
3	3.52E-02	5.63568E-05	1.76E-02	2.81784E-05	0.50
4	3.52E-02	6.34014E-05	2.35E-02	4.22676E-05	0.67
5	3.52E-02	7.0446E-05	2.82E-02	5.63568E-05	0.80
6	3.52E-02	7.74906E-05	3.20E-02	7.0446E-05	0.91
7	3.52E-02	8.45352E-05	3.52E-02	8.45352E-05	1.00

H(SY-36) molaritesi, G (SY-37) molaritesini ifade ederken, N ise çözeltideki G/H oranını ifade etmektedir. Her ölçüm için geçiş süreleri, Vr ve Vs değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 9. SY-37'nin artan konsantrasyonuna bağlı göreceli vizkozite değişimleri.

Sec	Vr	Vs
57.13131	1.246864	0.246864
60.92929	1.329753	0.329753
61.15152	1.334603	0.334603
62.15152	1.356428	0.356428
71.50505	1.560564	0.560564
73.29293	1.599584	0.599584
74.82828	1.633092	0.633092

Artan G (SY-37) molaritesine karşı V_s grafiği çizildiğinde vizkozitedeki değişim aşığıdaki grafikten anlaşılmaktadır.

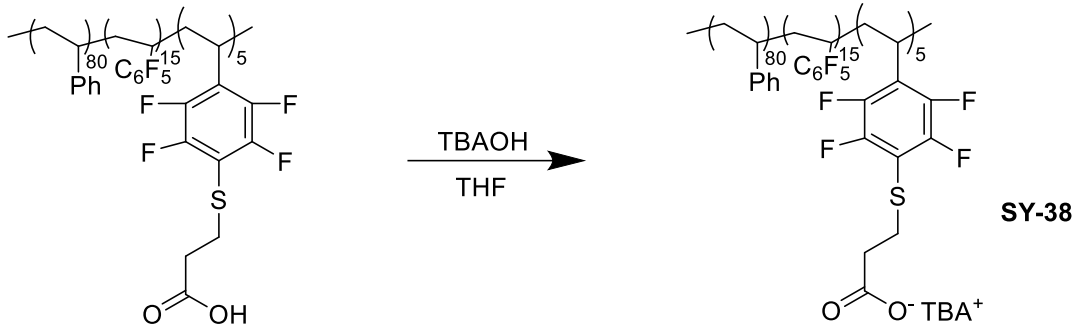


Şekil 53. SY-37`nin artan konsantrasyonuna bağlı göreceli vizkozite değişim grafiği.

H (SY-37) konsantrasyonunun artmasıyla beraber, SY-36 ve SY-37 arasındaki kovalent olmayan etkileşimler artmıştır. Dolayısıyla, supramoleküler polimer oluşumu artıp göreceli vizkoziteler artmıştır.

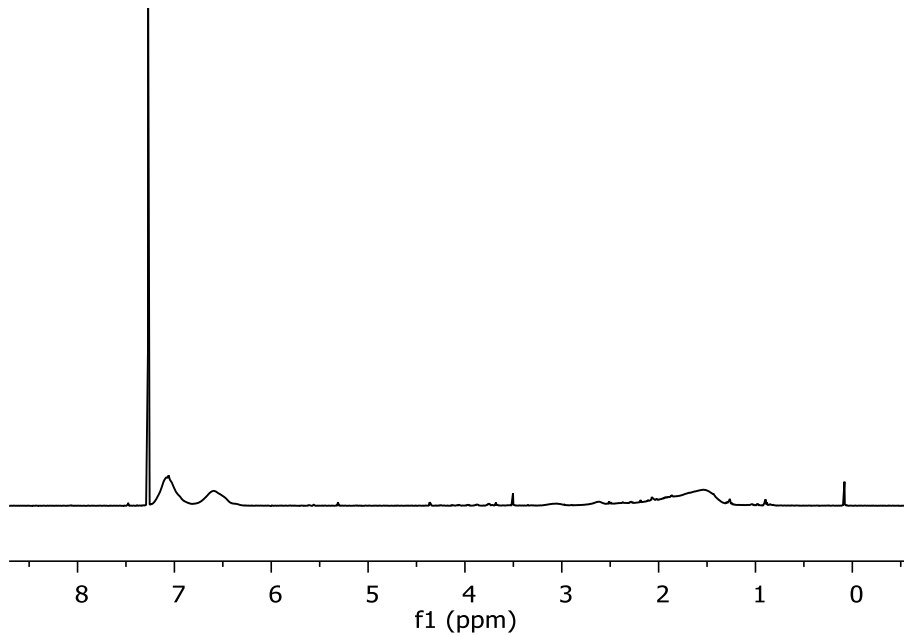
Proje tanımında bahsedilen, ester fonksiyonlu bis-kaliks[4]pirol`ün çıkış bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ester fonksiyonu elde etmek için karboksilik asit fonksiyonuna sahip kaliks[4]pirol ve alkol fonksiyonuna sahip kaliks[4]pirol sentezlenmiştir. Öncelikle, etil levunilat, pirol ve aseton ile mezo konumundan ester fonksiyonlu kaliks[4]pirol (SY-45)sentezlenmiştir.

Kaliks[4]pirol temelli supramoleküler polimer çalışmalarına ek olarak, pendantında karboksilat fonksiyonu içeren çeşitli polimerler ile kaliks[4]pirol arasındaki etkileşim tespit edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Proje yöntem kısmında bahsedilenin aksine metilmetakrilat polimerleri değil polistiren türevi polimerler ile çalışılmıştır. İlk deneme olarak, P(S-PFS) polimerinin tetrabütil amonyum tuzu hazırlanmıştır.



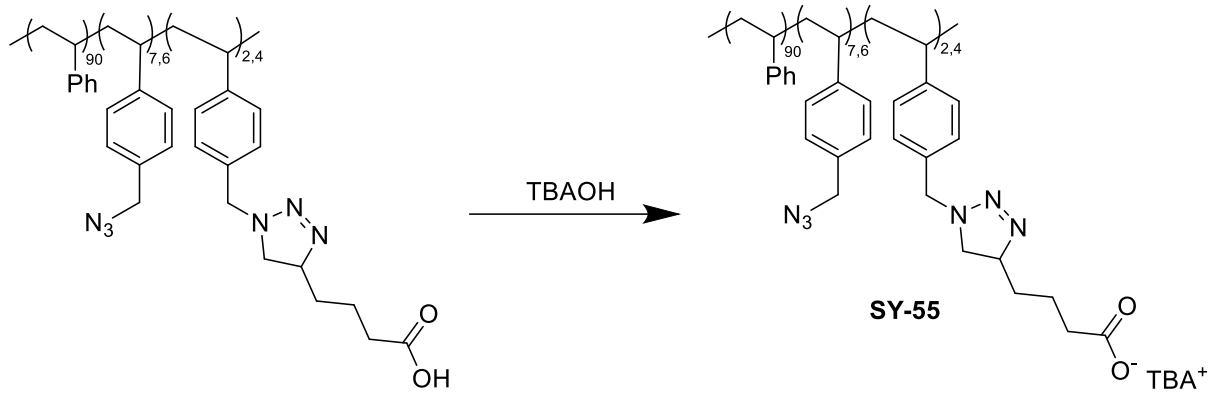
Şekil 54. SY-38'in sentez reaksiyonu.

Bunun için, P(S-PFS) (0,214g) 2mL THF içinde çözülmüştür. Takiben, çözeltiye metil alkol içindeki TBAOH çözeltisi (0,10mL) damla damla ilave edildi. TBAOH ilavesinin ardından reaksiyon ortamındaki içerik jel halini aldı. Jel kısmı çözebilmek için reaksiyona 3mL daha THF ilavesi yapılmıştır. Jel oluşumu giderildikten sonra elde edilen karışım metil alkol üzerine damla damla ilave edilmiştir. İlavenin ardından çökme meydana gelmiştir. Çöken kısım süzülüp kurutulduktan sonra $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınmıştır.



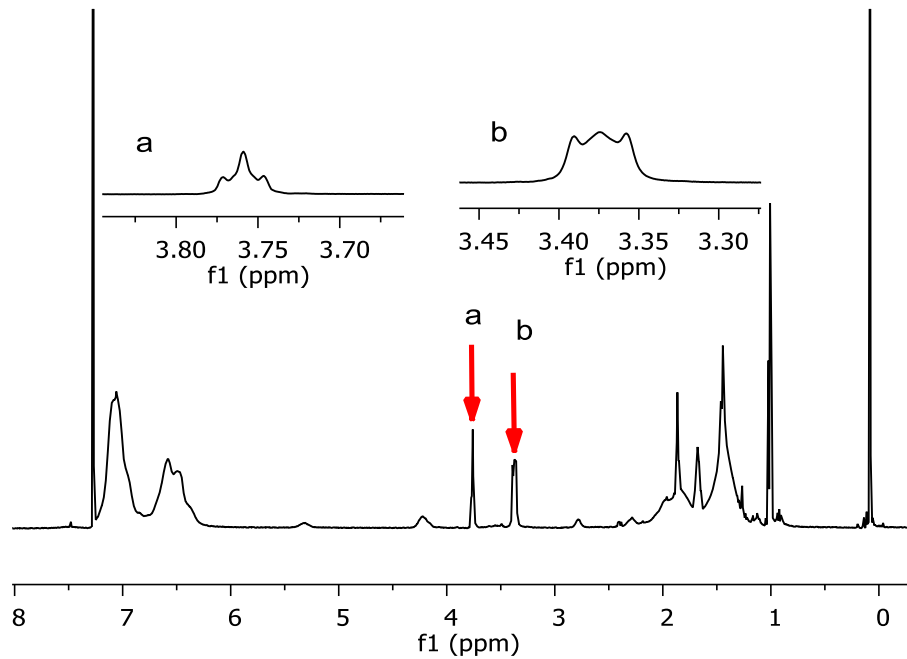
Şekil 55. SY-38'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

NMR spektrumunun başlangıç polimerine ait olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçla beraber, karboksilat tuzuna çevirme reaksiyonu başarıyla gerçekleştirilememiştir. Başlangıç polimerinin kuvvetli bazik ortamda bozulmaya uğradığı ya da reaksiyon vermediği düşünüldüğünden farklı bir polystiren polimeri ile karboksilat tuzu elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun için, PS-co-PS- N_3 -PS-COOH (60mg) 1mL THF içinde çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine TBAOH'ın metil alkol çözeltisi (12mmL) ilave edildi.



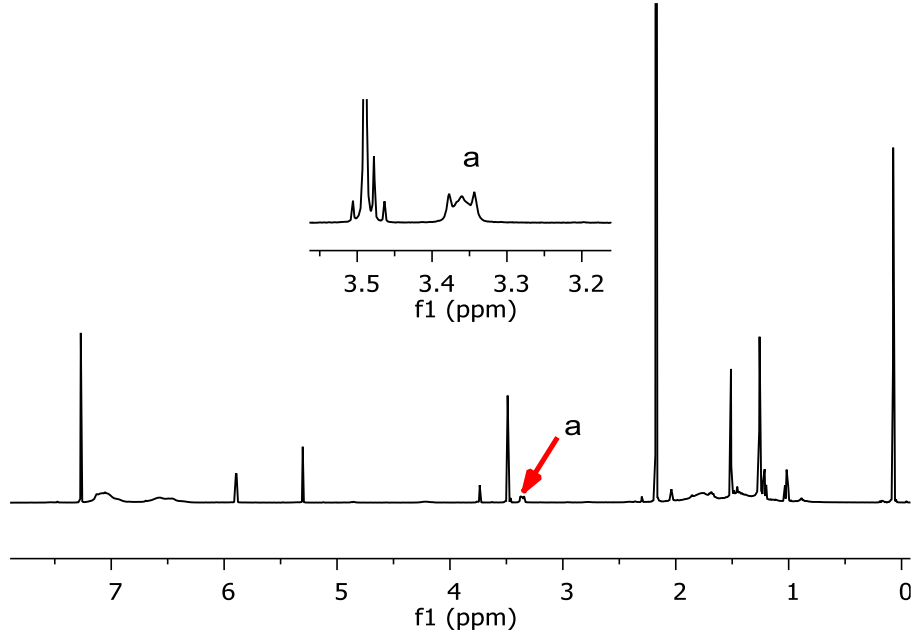
Şekil 56. SY-55'in sentez reaksiyonu.

Yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı metil alkole damla damla ilave edildi. Çöken beyaz katı süzülüp kurutuldu. Elde edilen katının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı.



Şekil 57. SY-55'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda a ve b proton sinyallerini gördüğümüzden dolayı istenilen reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır. Elde edilen karboksilat fonksiyonuna sahip polimerin kaliks[4]pirol ile etkileşime girip girmeyeceğini tespit etmek için eş mol oranında oktametil kaliks[4]pirol (OMK[4]P) ile karıştırılıp $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınmıştır.



Şekil 58. SY-55`in OMK[4]P ile olan ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, OMK[4]P eklenmesinden sonra karboksilat fonksiyonuna sahip olan polimerin TBA`ya ait protonların sinyallerinde bir kayma gözlemlenmemiştir. Bu sonuca bakıldığında elde edilen karboksilat fonksiyonlu polimerin OMK[4]P ile etkileşmediği görülmüştür.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Yöntem kısmında bahsedildiği gibi, öncelikle karboksilik asit ile fonksiyonlanmış, uzun karbon zincir bağlantılı kaliks[4]pirol sentezlenmiştir ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bunu takiben, elde edilen kaliks[4]pirol karboksilat tuzlarına setiltrimetilamonyum hidroksit (CTAOH) ve tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH) ile çevrilmiştir. İki farklı katyona sahip heteroditopik A-B tibi supramoleküler polimerlerin ^1H , DOSY NMR analizleri ve vizkozite ölçümleriyle artan konsantrasyonlarda, yüksek performanslı supramoleküler yapılar oluşturdukları bulunmuştur. Buna ek olarak, CTAOH kullanılarak elde edilen yapının supramoleküler polimer formasyonunda CTA'nın doğrudan polimerik yapının; katyon ve π etkileşimi sayesinde, parçası olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda CTA'nın supramoleküler polimer yapısında bulunması, supramoleküler polimer performansını arttırdığı görülmüştür.

Ayrıca, bis-host ve bis-anyonun sırasıyla bis-kaliks[4]pirol'ün NH 'ları ve bis-karboksilat anyonu arasındaki H-bağı etkileşimleriyle doğrusal supramoleküler polimerik yapılar elde edilmiştir. ^1H , DOSY NMR analizleri ve vizkozite ölçümleri sonrasında eşit mol oranında bulunan bis-host ve bis-anyon'un düşük konsantrasyonlarda halkalı yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Fakat, kritik polimer konsantrasyonunda ve aşan durumlarda, bis-host ve bis-anyon'un doğrusal supramoleküler polimer oluşturduğu bulunmuştur. Elde edilen bulgular, AABB tipi doğrusal supramoleküler polimerik yapının literatürdeki ilk örneği olmuştur.

Yöntem kısmında bahsedilen, pendantında kaliks[4]pirol ya da karboksilat fonksiyonu bulunan polimerler ile elde edilecek olan supramoleküler polimerlerin çalışmalarında sonuca ulaşamamıştır. Bunun nedeni, ester fonksiyonlu polimerlerin pendantının kaliks[4]pirol ya da karboksilatla fonksiyonlanma çabasıdır. Bulgular kısmında bahsedildiği gibi, esterik fonksiyonun, TBAOH ortamda bir başka değişle, solvent ortamında kuvvetli baz özelliği gösteren bir yapı varlığında hidroliz olarak asite dönüşmesidir. Aside dönüşen esterik fonksiyonel grubu istenilen şekilde fonksiyonlanamayacağı için, görünen sorun başlangıç polimerinin poli stiren türevi polimerlerle değiştirilmesiyle giderilmeye çalışılmıştır. Fakat polimerlerin saflıklarında istenilen düzeye ulaşamadığı için, fonksiyonlama ve dolayısıyla supramoleküler polimer oluşumu gerçekleşmemiştir. Ayrıca pendantı karboksilata çevrilen polimerin OMK[4]P ile arasında etkileşim olmadığı anlaşılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, başlangıç polimerleri daha saf şekilde sentezleri gerçekleştirilecek ve pendant kısımları fonksiyonlanacaktır.

REFERANSLAR

1. Gale, P.A., et al., *Calix[4]pyrroles: Old yet new anion-binding agents*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(21): p. 5140-5141.
2. Gale, P.A., J.L. Sessler, and V. Král, *Calixpyrroles*. Chemical Communications, 1998(1): p. 1-8.
3. Bähring, S., et al., *Design and Sensing Properties of a Self-Assembled Supramolecular Oligomer*. Chemistry – A European Journal, 2016. **22**(6): p. 1958-1967.