

## TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the [Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry](#)

Owned by the [Turkish Chemical Society](#)

Correspondence e-mail: [editor.ejtc@gmail.com](mailto:editor.ejtc@gmail.com)

Founded in February, 2014

### Synthesis of $\beta$ -Substituted Calix[4]Pyrroles and Their Salts

#### $\beta$ - Süstitüe Kaliks[4]Piroller ve Tuzlarının Sentezi

Malhun Fakiöglü<sup>1\*</sup>, Ahmet Akar<sup>1</sup>

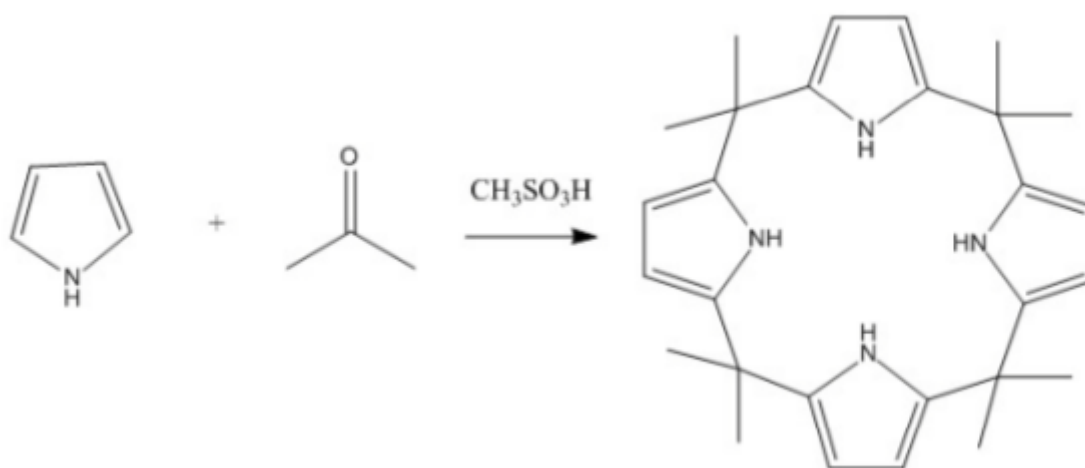
<sup>1</sup>Istanbul Technical University, Faculty of Science and Letters, Department of Chemistry, 34469 Maslak, Istanbul / Turkey

Corresponding Author. E-mail: [fakioglu@itu.edu.tr](mailto:fakioglu@itu.edu.tr)

## ABSTRACT

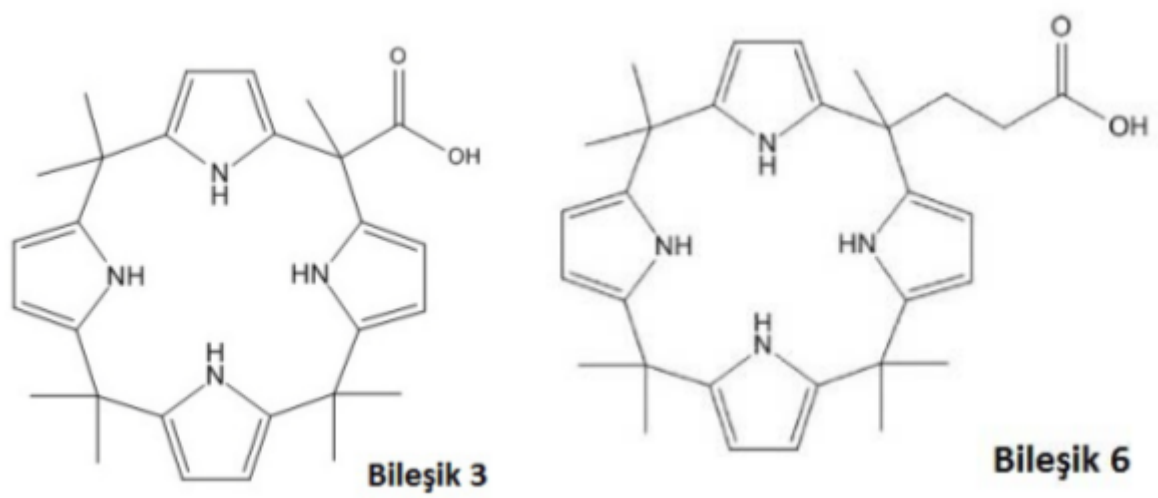
Calix[4]pyrroles are heterocalixarene analogs that are capable of binding to anionic and neutral substrates, known for a long time, but the anion binding properties have recently been discovered. Calix[4]pyrroles are easy to synthesize and add functional groups. Bu nedenle birçok amaç için kullanılabilirler. Therefore, they can be used for many purposes. They can be used, in chemistry, as a separating medium for anionic and neutral species, and as a useful precursor for specific calixpyridinopyrroles and calixpyridines. In some special studies, under potential interface conditions, calix[4]pyrroles have been synthesized in order to reverse the Hoffmeister tendency, that is, to use as anion extractants. This anionic extraction scheme can be used in known some environmental applications like nuclear industry, reducing surface aqueous eutrophication, etc. Besides, calix[4]pyrrole derivatives, being highly soluble in organic solvents, may be helpful in the therapy of cystic fibrosis as continuous membrane chloride anion carriers.

Figure 1 shows the synthesis of calix[4]pyrrole by Rothmund and Gage in 1950s in which they used acidic catalyst to improve the yield.

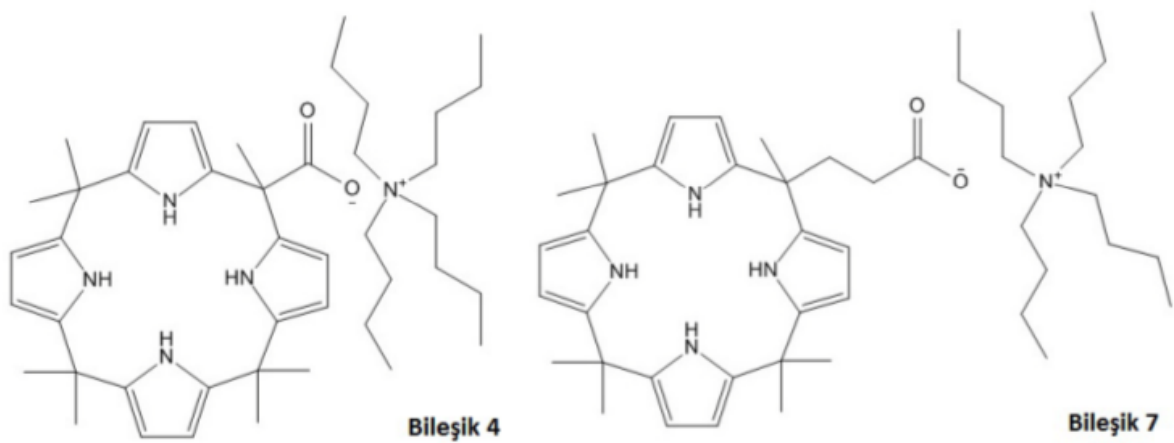


**Figure 1.** Synthesis of calix[4]pyrrole.

In this study, it was aimed to synthesize calix[4]pyrrole monocarboxylic acids as derivatives of calix[4]pyrrole and investigation of their tetrabutylammonium salts. Calix[4]pyrrole monocarboxylic acid, having an acidic functional group, and tetrabutylammonium cation were reacted to obtain the intermolecular oligomeric salt structures along with investigation of their properties.



**Figure 2:** Synthesized monocarboxylic acids (#3 and #6).



**Figure 3.** Tetrabutylammonium salts of Compound #3 (#4) and Compound #6 (#7).

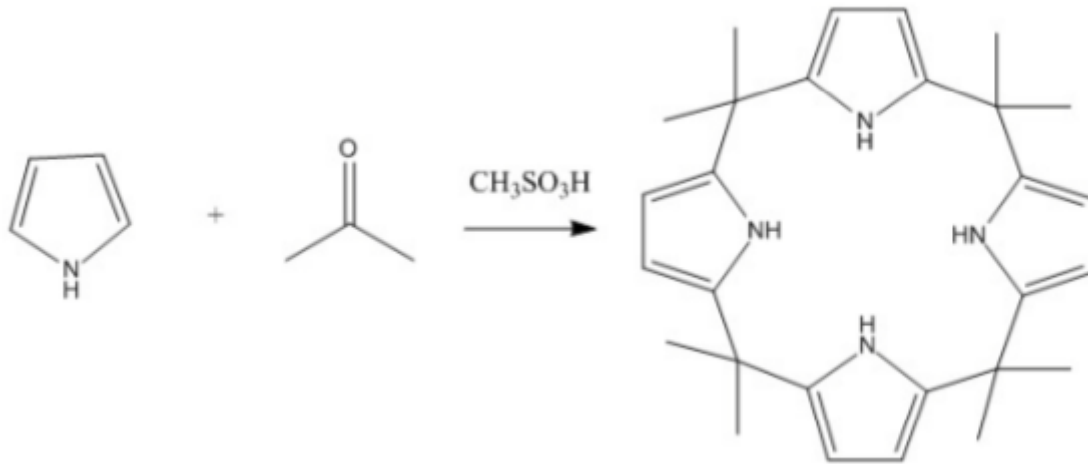
### Keywords

Calix[4]pyrroles, monocarboxylic acids, tetrabutylammonium salts, anion extractants.

## ÖZET

Kaliks[4]piroller, anyonik ve nötral substratlara bağlanma özellikleri gösteren, eski fakat anyon bağlama özellikleri yeni keşfedilmiş heterokaliksaren analoglarıdır. Kaliks[4]piroller, sentezlemesi ve fonksiyonel grup ilavesi kolay bileşiklerdir. Kimya alanında anyonik ve nötral türler için ayırma ortamı olarak, özgün kalikspiridinopirollerin ve kalikspiridinlerin sentezinin faydalı bir öncüsü olarak kullanılabilirler. Bazı özel çalışmalarda, potansiyel arayüzey koşullarında suyun içine bölünmeyen kaliks[4]piroller Hoffmeister eğilimini tersine çevirmek, yani anyon ekstraktanı olarak kullanılmak amacıyla sentezlenmiştir. Bu anyon ekstraksiyonu, nükleer endüstrisi ve zirai atıklardan kaynaklanan yüzey su ötrifikasyonunu azaltma gibi bilinen bazı çevresel uygulamalarda kullanılabilir. Bunların yanında yüksek organik çözünürlüklü kaliks[4]pirol türevleri, kesintisiz-membran klorür anyon taşıyıcıları olarak kistik fibrozun tedavisinde yararlı olabilirler.

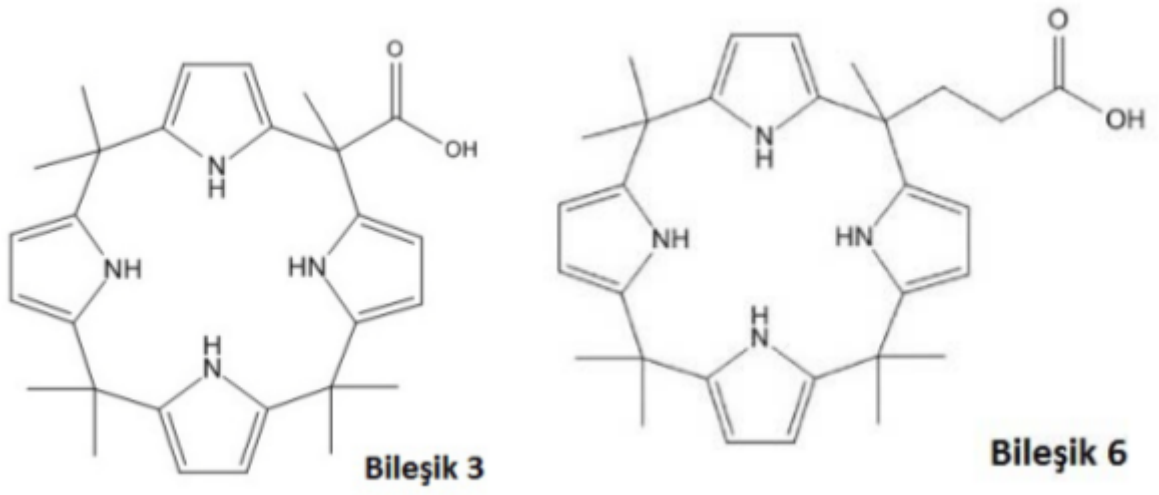
Şekil. 1 'de 1950'li yıllarda Rothemund ve Gage'in verimi artırmak için asit katalizörü olarak metansülfonik asit kullandıkları kalik[4]pirol sentezi görülmektedir.



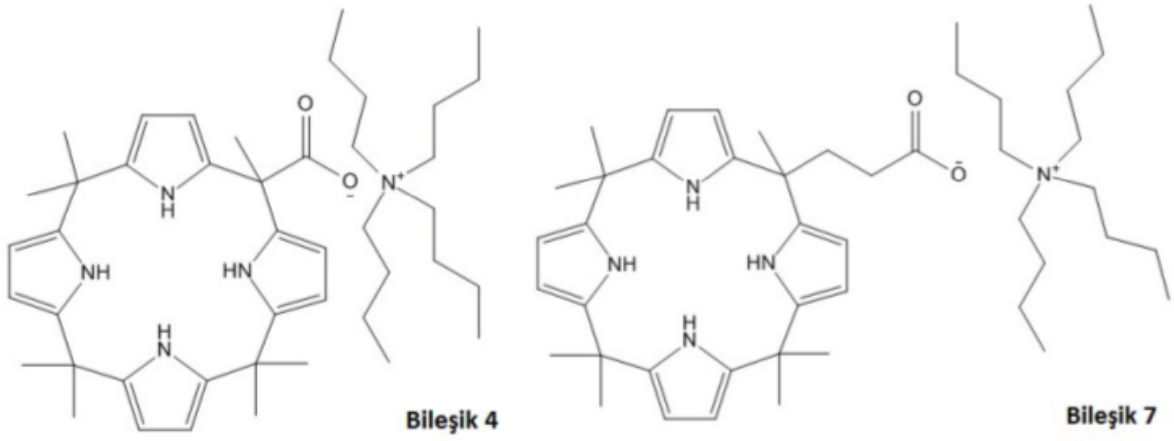
**Şekil 1.** Kaliks[4]pirol'ün sentezi.

Bu çalışmada, bir kaliks[4]pirol türevi olan kaliks[4]pirol mono karboksilik asitlerinin sentezi ve bu bileşiklerin tetrabutil amonyum tuzlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Asit fonksiyonel grubuna sahip kaliks[4]pirol mono karboksilik asit ile tetrabutil amonyum katyonunun reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve moleküller arası etkileşim sonucu oluşan oligomerik tuz yapılarının özellikleri incelenmiştir.



**Şekil 2:** Sentezlenmiş monokarboksilli asitler (#3 ve #6).



**Şekil 3.** Bileşik 3'ün ve Bileşik 6'nın tetrabutilamonyum tuzları (sırası ile 4 ve 7).

### Anahtar kelimeler

Kaliks[4]piroller, monokarboksilli asitler, tetrabutilamonyum tuzları, anyon ekstraktanları.