

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİAZOLU VE SCHİFF BAZLI KALİKS[4]AREN  
BİLEŞİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİ**

**Sevil ZENCİR**

**Yüksek Lisans Tezi**

**DENİZLİ-2005**

# **DIAZOLU VE SCHIFF BAZLI KALİKS[4]AREN BİLEŞİKLERİ VE METAL KOMPLEKSLERİ**

**Pamukkale Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Tarafından Kabul Edilen  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

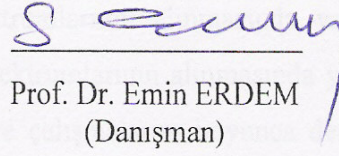
**Sevil ZENCİR**

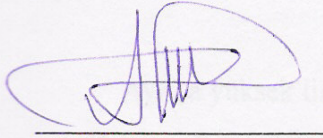
**Tez Savunma Tarihi: 03.08.2005**

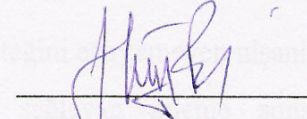
**DENİZLİ-2005**

## TEZ SINAV SONUÇ FORMU

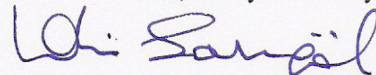
Bu tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Emin ERDEM  
(Danışman)

  
Prof. Dr. Yaşar GÖK  
(Üye)

  
Doç. Dr. Hüseyin BAĞ  
(Üye)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..10.08.2005..... tarih ve 16/21 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Prof. Dr. Mehmet Ali Sarıgöl  
Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. Emin ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Bileşiklerimin Kütle Spektrumlarının alınmasında yardımcı olan sayın Prof.Dr. Yaşar GÖK'e ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan sayın Yrd.Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ'e ve çalışmalarım boyunca desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim süresince anlayış ve desteğini esirgemeyen nişanlım Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Sevil ZENCİR**

## ÖZET

Bu çalışmada diazo ve Schiff bazı grubu bulunduran p-(2-hidroksi, 3-metoksi fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren (SB<sub>1</sub>) ve p-(2-hidroksi, fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren (SB<sub>2</sub>) ligandları ve bu ligandların Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> kompleksleri sentezlendi. Ligandların ve komplekslerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV-VIS, DTA-TG, AAS, LC-MS ve Magnetik süsseptibilite teknikleri ile araştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** Kaliks[4]aren, Schiff bazları, Kaliks[4]aren Metal kompleksleri, Azo boyarmadde

**Sevil ZENCİR**

## ABSTRACT

In this study, p-(2-hydroxy, 3-methoxy phenyl imine phenylazo)calix[4]arene (SB<sub>1</sub>) and p-(2-hydroxy, phenyl imine phenylazo)calix[4]arene (SB<sub>2</sub>) ligands which have diazo and Schiff base groups and their Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> complexes were synthesized. Structure of the ligands and complexes were investigated by <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV-VIS, DTA-TG, AAS, LC-MS, Magnetic susceptibility techniques.

**Key Words:** Calix[4]arene, Schiff base, Calix[4]arene metal complexes, Azo dyes.

**Sevil ZENCİR**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler.....	VII
Şekiller Dizini.....	VIII
Çizelgeler Dizini.....	IX
Simgeler Dizini.....	X

## Birinci Bölüm

### GİRİŞ

1. Giriş.....	1
---------------	---

## İkinci Bölüm

### MAKROSİKLIK LİGAND KOMPLEKSLERİ VE KALİKSAREN KİMYASI

2. Makrosiklik Ligand Kompleksleri ve Kaliksaren Kimyası.....	5
2.1 Makrosiklik Ligandlar.....	5
2.2. Kaliks[n]arenlerin Sentezi.....	7
2.2.1 Kaliks[n]aren Sentezi Reaksiyon Mekanizması.....	9
2.2.2. Kaliks[n]arenlerin Adlandırılması.....	11
2.3. Kaliks[n]arenlerin Oluşum Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler.....	12
2.3.1. Çözücü Etkisi.....	12
2.3.2. Baz Konsantrasyonunun Etkisi.....	12
2.3.3. Sıcaklık Etkisi.....	13
2.3.4 Katyon Çapının Etkisi .....	13

2.4. Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri.....	13
2.4.1. Erime Noktası.....	13
2.4.2. Çözünürlük.....	14
2.4.3. pKa Değerleri.....	14
2.4.4. Kaliks[n]arenlerin Konformasyonları .....	15
2.5. Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri.....	17
2.6. Kaliks[n]arenlerin Fonksiyonlandırılması.....	17
2.6.1. Kaliks[n]arenin Fenolik Oksijen (Lower rim) Üzerinden Fonksiyonlandırılması.....	18
2.6.2. Kaliks[n]arenin p- Pozisyonundan ( Upper rim) Fonksiyonlandırılması.....	18

### Üçüncü Bölüm

## BOYAVE BOYARMADDELER

3. Boya ve Boyarmaddeler.....	21
3.1 Boya ve Boyarmaddelerin Özellikleri.....	21
3.2. Renk ve Renklilik.....	21
3.3. Renk Yapı İlişkisi.....	22
3.4. Azo Boyar Maddeler.....	23
3.4.1. Tanımlama.....	23
3.4.2. Azo Boyarmaddelerin Özellikleri.....	24
3.4.3. Renklilik.....	24
3.4.4. Çözünürlük.....	24
3.4.5. Azo Boyarmaddelerin Stereoizomeri .....	25
3.4.6. Spektroskopik Özellikler.....	25
3.5. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi.....	26
3.5.1. Azo Kenetlenmesi.....	27
3.5.1.1. Diazolama Reaksiyonu.....	27
3.5.1.2 Kenetlenme Reaksiyonu.....	30



## Dördüncü Bölüm

## SCHIFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİ

4. Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri.....	33
4.1. Schiff Bazları.....	33
4.2. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri.....	36
4.2.1. Schiff Bazlarında Tautomerleşme.....	36
4.2.2. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	37
4.2.3. Schiff Bazlarında Stereokimya.....	37
4.3. Dört Koordinasyonlu Schiff Bazı- Metal Kompleksleri .....	38
4.3.1. Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi .....	38
4.3.2 Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Stereokimyası .....	38
4.3.3. Schiff Bazlarının Zn <sup>2+</sup> Kompleksleri .....	39
4.3.4. Schiff Bazlarının Co <sup>2+</sup> Kompleksleri .....	39
4.3.5. Schiff Bazlarının Cu <sup>2+</sup> Kompleksleri .....	39
4.3.6. Schiff Bazlarının Mn(II) Kompleksleri .....	40

## Beşinci Bölüm

## DENEYSEL BÖLÜM

5. Deneysel Bölüm.....	41
5.1 Kullanılan Materyaller.....	41
5.2 Sentez Çalışmaları.....	42
5.2.1. p-tert-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi.....	42
5.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi.....	42
5.2.3. p-(4-n-nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (D <sub>1</sub> ).....	43
5.2.4. p-(4-n-aminofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi (D <sub>1A</sub> ).....	44

5.2.5. p-( 2-hidroksi, 3-metoksi fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (SB <sub>1</sub> ).....	44
5.2.6. p-( 2-hidroksi, fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (SB <sub>2</sub> ).....	45
5.2.7. SB <sub>1</sub> Nikel Kompleksi (Ni <sub>2</sub> SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O.....	46
5.2.8. SB <sub>1</sub> Bakır Kompleksi (Cu <sub>2</sub> SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O .....	46
5.2.9. SB <sub>1</sub> Kobalt Kompleksi (Co <sub>2</sub> SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O .....	47
5.2.10. SB <sub>2</sub> Nikel Kompleksi (Ni <sub>2</sub> SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O .....	48
5.2.11. SB <sub>2</sub> Bakır Kompleksi (Cu <sub>2</sub> SB <sub>2</sub> ) .4H <sub>2</sub> O .....	48
5.2.12. SB <sub>2</sub> Kobalt Kompleksi (Co <sub>2</sub> SB <sub>2</sub> ). 4H <sub>2</sub> O .....	49

## Altıncı Bölüm

# BULGULAR VE TARTIŞMA

6. Bulgular ve Tartışma.....	50
6.1. Ligandlar.....	50
6.1.1. Renk.....	51
6.1.2. Çözünürlük.....	52
6.1.3. UV-VIS Analizleri.....	52
6.1.4. IR Analizleri.....	54
6.1.5. <sup>1</sup> H-NMR Analizleri.....	58
6.1.6. Kütle Spektroskopisi Analizleri.....	59
6.1.7. Termal (DTA-TG) Analizler.....	60
6.2. Metal Kompleksleri.....	63
6.2.1. Erime Noktası.....	64
6.2.2. Renk.....	64
6.2.3. Kül Renkleri.....	65
6.2.4. Çözünürlük.....	65
6.2.5. Job Metodu.....	66
6.2.6. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (AAS) Analizleri.....	67
6.2.7. Magnetik Süseptibilite (Gouy Metodu) Ölçümleri.....	68

6.2.8. UV-VIS Analizleri.....	70
6.2.9. IR Analizleri.....	72
6.2.10. Termal Analizler (DTA-TG).....	76
6.2.11. Kütle spektroskopisi.....	80

## Yedinci Bölüm

# SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7. Sonuçlar ve Öneriler.....	81
Kaynaklar.....	84

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Enzim modeli olarak kullanılabilen kaliks[4]arenler.....	2
Şekil 1.2: Sıvı-kristal fazları olarak kaliks[n]arenler.....	3
Şekil 2.1: Schiff bazı makrosiklik komplekslerin template sentezi.....	6
Şekil 2.2: Kaliks[4]arenin çok basamaklı sentez reaksiyonu.....	8
Şekil 2.3: <i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]arenin genel sentez reaksiyonu.....	9
Şekil 2.4: Kaliksaren sentezi reaksiyon mekanizması.....	10
Şekil 2.5: Kaliks[n]aren sentezinde ön ürünün (precursor) bileşimleri.....	10
Şekil 2.6: <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]arenin numaralandırılması.....	12
Şekil 2.7: Kaliks[n]arenlerin sentezinde baz konsantrasyonun etkisi.....	12
Şekil 2.8: Kalik[4]saren mono anyonunda H bağı.....	15
Şekil 2.9: <i>p-tert</i> -bütil Kaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonu....	16
Şekil 2.10: Kaliks[4]arenin p-pozisyonu ve fenolik o- bölgelerinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.11: <i>p-tert</i> -bütil kaliks[4]arenin dealkilasyonu.....	19
Şekil 2.12: Kaliks[4]arenlerin fonksiyonlandırılması.....	20
Şekil 3.1: Azo benzen bileşiğinin cis- ve trans izomerleri.....	25
Şekil 3.2: Diazolama reaksiyonun mekanizması.....	29
Şekil 3.3: Diazolama kenetlenme reaksiyonunun mekanizması.....	31
Şekil 3.4: Diazonyum tuzlarının bazik ortamdaki kenetlenme reaksiyonu.....	32
Şekil 3.5: Amino bileşiklerinin oluşumu.....	32
Şekil 3.6: Tersiyer aminlerin kenetlenme reaksiyonu.....	32
Şekil 4.1: Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	33
Şekil 4.2: Karbonil kondensasyonunda reaksiyon hızı-pH değişimi.....	35
Şekil 4.3: Schiff bazlarında keto-amin, fenol-imin tautomerisi.....	36
Şekil 4.4: Schiff bazlarının stereokimyası.....	37
Şekil 5.1: <i>p-tert</i> -bütilkaliks[4]arenin sentezi.....	42

Şekil 5.2: Kaliks[4]aren sentezi.....	43
Şekil 5.3: p-(4 nitrofenilazo)kaliks[4]aren sentezi (D <sub>1</sub> ).....	43
Şekil 5.4: p-(4 aminofenilazo)kaliks[4]aren sentezi (D <sub>1</sub> A).....	44
Şekil 5.5: p-( 2-hidroksi,3-metoksi fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren sentezi (SB <sub>1</sub> )	45
Şekil 5.6: p-( 2-hidroksi, fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren sentezi (SB <sub>2</sub> ).....	45
Şekil 5.7: SB <sub>1</sub> Nikel kompleksi (Ni <sub>2</sub> SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O sentezi.....	46
Şekil 5.8: SB <sub>1</sub> Bakır kompleksi (Cu <sub>2</sub> SB <sub>1</sub> ) .4H <sub>2</sub> O sentezi.....	47
Şekil 5.9: SB <sub>1</sub> Kobalt kompleksi (Co <sub>2</sub> SB <sub>1</sub> ) .4H <sub>2</sub> O sentezi.....	47
Şekil 5.10: SB <sub>2</sub> Nikel kompleksi (Ni <sub>2</sub> SB <sub>2</sub> ) .4H <sub>2</sub> O sentezi.....	48
Şekil 5.11: SB <sub>2</sub> Bakır kompleksi (Cu <sub>2</sub> SB <sub>2</sub> ) .4H <sub>2</sub> O sentezi.....	49
Şekil 5.12: SB <sub>2</sub> Kobalt kompleksi (Co <sub>2</sub> SB <sub>2</sub> ) .4H <sub>2</sub> O sentezi.....	49
Şekil 6.1: Kalik[4]aren bileşiği UV spektrumu.....	53
Şekil 6.2: D <sub>1</sub> Bileşiği UV spektrumu.....	53
Şekil 6.3: D <sub>1</sub> A Bileşiği UV spektrumu.....	53
Şekil 6.4: SB <sub>1</sub> Bileşiği UV spektrumu.....	53
Şekil 6.5: SB <sub>2</sub> Bileşiği UV spektrumu.....	53
Şekil 6.6: Kaliks[4]aren bileşiği IR spektrumu.....	55
Şekil 6.7: D <sub>1</sub> bileşiği IR spektrumu.....	56
Şekil 6.8: D <sub>1</sub> A bileşiği IR spektrumu.....	56
Şekil 6.9: SB <sub>1</sub> bileşiği IR spektrumu.....	57
Şekil 6.10: SB <sub>2</sub> bileşiği IR spektrumu.....	57
Şekil 6.11: SB <sub>1</sub> ligandı <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 6.12: SB <sub>2</sub> ligandı <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 6.13: SB <sub>1</sub> ligandı kütle spektrumu.....	59
Şekil 6.14: SB <sub>2</sub> ligandı kütle spektrumu .....	60
Şekil 6.15: Kalik[4]aren DTA-TG termogramı.....	61
Şekil 6.16: D <sub>1</sub> bileşiği DTA-TG termogramı.....	61
Şekil 6.17: D <sub>1</sub> A bileşiği DTA-TG termogramı .....	62
Şekil 6.18: SB <sub>1</sub> ligandı DTA-TG termogramı.....	62
Şekil 6.19: SB <sub>2</sub> ligandı DTA-TG termogramı.....	63
Şekil 6.20: Job metoduyla bulunan absorbans değerleri.....	67
Şekil 6.21:Ni <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O UV-Vıs spektrumu.....	71

Şekil 6.22: $\text{Cu}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ UV-V1s spektrumu.....	71
Şekil 6.23: $\text{Co}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ UV-V1s spektrumu.....	71
Şekil 6.24: $\text{Ni}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ UV-V1s spektrumu.....	72
Şekil 6.25: $\text{Cu}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ UV-V1s spektrumu.....	72
Şekil 6.26: $\text{Co}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ UV-V1s spektrumu.....	72
Şekil 6.27: $\text{Ni}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu.....	73
Şekil 6.28: $\text{Cu}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu.....	74
Şekil 6.29: $\text{Co}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu.....	74
Şekil 6.30: $\text{Ni}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu.....	75
Şekil 6.31: $\text{Cu}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu.....	75
Şekil 6.32: $\text{Co}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ IR spektrumu.....	76
Şekil 6.33: $\text{Ni}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DTA-TG diyagramı.....	77
Şekil 6.34: $\text{Cu}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DTA-TG diyagramı.....	77
Şekil 6.35: $\text{Co}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TG termogramı .....	78
Şekil 6.36: $\text{Ni}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TG termogramı .....	78
Şekil 6.37: $\text{Cu}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TG termogramı .....	79
Şekil 6.38: $\text{Co}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin DTA-TG termogramı .....	79
Şekil 6.39: $\text{Cu}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu .....	80

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Kaliks[n]arenlerin sentezine sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi.....	13
Çizelge 2.2: Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarına ait <sup>1</sup> H NMR spektrumları.....	16
Çizelge 3.1: Kromofor ve oksokrom gruplar.....	22
Çizelge 4.1: Bazı kondensasyon reaktiflerinin optimum pH'ları.....	35
Çizelge 6. 1: Sentezlenen kaliks[4]aren türevi bileşiklerin molekül formülleri ve fiziksel özellikleri.....	51
Çizelge 6.2: Sentezlenen kaliks[4]aren türevi ligandların çözünürlükleri.....	52
Çizelge 6.3: Diazo bileşikleri ve Schiff bazı ligantlarının $\lambda_{\max}$ değerleri.....	52
Çizelge 6.4: Diazo bileşiklerinin karakteristik IR bantları.....	54
Çizelge 6.5: Schiff bazı ligandlarına ait karakteristik IR bantları.....	54
Çizelge 6.6: Kompleks bileşiklerin molekül formülleri ve fiziksel özellikleri.....	64
Çizelge 6.7: Komplekslerin kül(Metal oksit-nitrür) renkleri.....	65
Çizelge 6.8: Kompleks bileşiklerin çeşitli çözücülerdeki kalitatif çözünürlükleri.....	66
Çizelge 6.9: Job metodunda alınan metal asetat-ligand miktarları ve ölçülen absorbans değerleri.....	67
Çizelge 6.10: Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri.....	70
Çizelge 6.11: Kompleks bileşiklerin $\lambda_{\max}$ değerleri.....	71
Çizelge 6.12: Komplekslerin karakteristik IR bantları.....	73

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ar	Aromatik
a	Asidik
aç	Az Çözünür
E.N.	Erime Noktası
B.N	Bozunma Noktası
b	Bazik
ç	Çözünür
çz	Çözünmez
DMF	N,N-dimetilformamit
IR	Infrared
M	Metal Atomu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
o-	orto
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV-VIS	Ultraviyole-Visible
$\bar{\nu}$	Dalga Sayısı
$\lambda$	Dalga Boyu
$\mu$	Magnetik Süseptibilite



# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

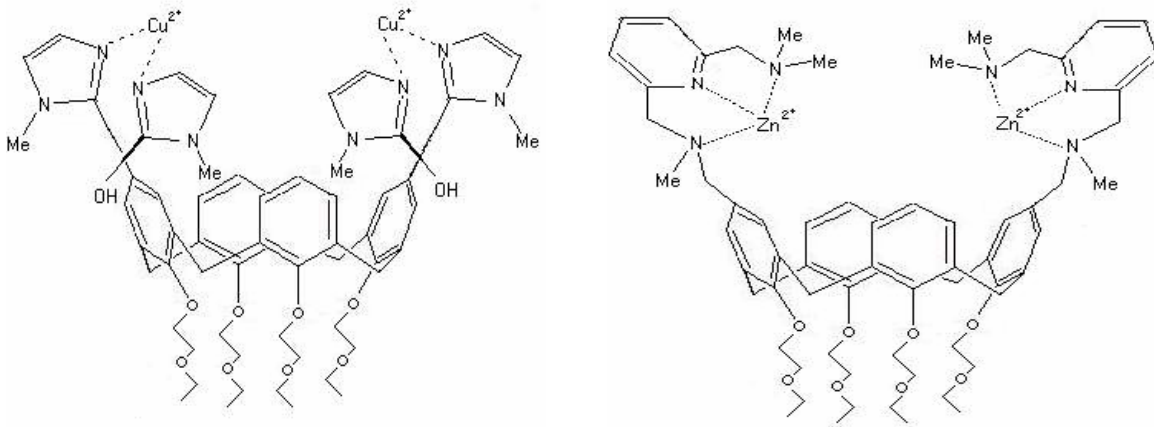
Makrosiklik ve makroasiklik ligandlar birbirine dönüştürülebilen, benzer veya farklı bağlanma bölgeleri bulundurarak kompleksleşebilen bileşiklerdir. Bu bileşiklerle yapılan çalışmalarda en önemli rol Schiff bazlarınınadır. Kolay hazırlanabilmeleri, kapsamlı olmaları ve yüksek kararlılıkları metal komplekslerinin oluşumuna geniş imkan sunmaktadır. Uygun keto- ve/veya amin grubu bulunduran öncü bileşikler, yüksek verimde düzlemsel veya üç boyutlu makrosiklik veya makroasiklik Schiff bazları verebilir (Tamburini ve diğ., 1997).

Kaliks[n]arenler, makrosiklik oligomerler olup, p-süstitüe fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonundan sentezlenir (Gutsche, 1989). Halkalı yapıda olmaları, kolaylıkla fonksiyonlandırılabilimleri ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilimleri sebebiyle katyon, anyon ve aynı zamanda nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdır (Böhmer, 1995). Bu özellikleri dolayısı ile özellikle son 20 yıldır bu konuda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Asfari ve diğ., 2001)

Kaliks[n]arenler uygun şekilde modifiye edildiklerinde, metal iyon kompleksleri için uygun platformlar oluşturmaktadır (Deligöz, 2001). Kaliksarenin modifiye edilmesinde yararlanılan belli başlı iki bölge bulunmaktadır, bunlardan biri fenolik -OH grupları (eter ve esterlerin oluşturulabildiği) ve diğeri p-pozisyonu (elektrofilik süstitüsyon, ipso süstitüsyon) olarak adlandırılır. Bu bölgelerin birbirinden bağımsız olarak modifiye edilmesi, siklodekstrinlere kıyasla kaliksarenler için büyük avantaj sağlamakta ve kaliksaren türevlerinin çok çeşitli olmasına da sebep olmaktadır (Asfari ve diğ., 2001)

Tetraaminosüstitüe kaliks[4]arenler, kaliksaren kökenli taşıyıcılar ve diğer türevlerinin hazırlanması için uygun ortamlar oluştururlar. En yaygın sentez metodu iki basamaktan oluşur. (i) *p*-köşesinin nitrolanması (ipso- nitrolama) (ii) Nitrolu bileşiklerin amine indirgenmesi (Lhotok ve diğ., 2002)

Kaliks[4]arenlerin, üçlü olarak, üç dişli metal bağlı ünitelerle *p*-köşesinin fonksiyonlandırılması ile oluşan  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kompleksleri, fosfat ester hidrolizi için katalizör ve fosfoesteraz enzimlerinin bir modeli olarak kullanılabilir (Asfari ve diğ., 2001).



Şekil 1.1: Enzim modeli olarak kullanılabilen kaliks[4]arenler

Gutsche ve çalışma grubu *p*-(2-amino metil)kaliks[4]aren ile *p*-brombenzen sülfonatin  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını incelemişlerdir (Gutsche ve No, 1988).

Shimuzu ve grubu kaliks[4]arenin dört fenolik oksijenin 3 tanesine asetil esteri grubu bağlayarak bu bileşiği alkali metal katyonlarının seçimli ekstaksiyonunda kullanmış ve  $\text{Li}^+$  katyonu için seçimli olduğunu göstermiştir. Kaliksarenler ile alkali ve toprak alkali grubu metallerin ekstraksiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen, geçiş metalleri ile çok fazla çalışma yapılmamıştır (Shimuzu ve diğ., 1991).

Yoshida ve diğ. *p-tert*-bütil kaliks[6]arenle  $\text{Cu}^{2+}$  katyonunun sulu amonyak çözeltisinden organik çözeltiliye ekstraksiyonunu gerçekleştirmişler ve 1:1 oranında kompleks oluştuğunu bulmuşlardır (Yoshida ve diğ., 1989).

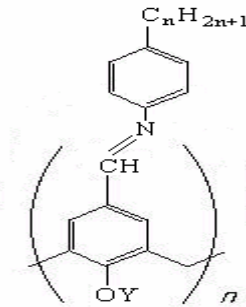
Kaliksarenlere geçiş metal iyonlarının bağlanması ile ilgili yayınlar, alkali metal iyonlarının bağlanması üzerine yazılan makalelere oranla hala sınırlıdır. Bu noktadan yola çıkarak kaliks[n]aren – Schiff bazı ligandları ilgi odağı olmuştur (Shaabani ve diğ., 2001).

Schiff bazı ve kaliksaren özelliklerinin tek bir madde şeklinde birleştirilmesi, kendine has özellikleri olan, çok yönlü ve ilginç sistemler oluşturmaktadır (Tamburini ve diğ., 1997).

Polietilen glikol zincirleri ile birleştirilen Schiff bazı kaliksarenler  $\text{Hg}^{2+}$  ve geçiş metal iyonları için ekstraktant olarak hazırlanmıştır (Yılmaz, 1999).

Kumar ve diğ. imin birimlerinden oluşan bis Kaliks[4]arenleri kondenzasyon prosedürüne göre sentezleyerek, bu bileşiklerden iki tanesi ile sensör çalışmaları yapmışlar, bileşiklerin  $\text{Ag}^+$  katyonuna yüksek seçicilik gösterdiğini ve iyon seçici elektrot yapımında kullanılabileceklerini göstermişlerdir (Kumar ve diğ., 2001).

Kaliksarenlerin sıvı kristal özelliği gösterebilen türevleri üzerine yapılan bir çalışmada azometin türevli kaliksarenlerin sıvı-kristal fazları oluşturduğu gözlenmiştir (Gutsche, 2001). Şekil 1.2’de sıvı kristal fazı özelliği gösteren kaliks[n]arenler görülmektedir.



Şekil 1.2: Sıvı-kristal fazları olarak kaliksarenler

S. Tamburini ve diğ. 2,6-diformil-4-klorofenol ve 2,3-dihidroksi benzaldehit ile 5,17-diamino-25,26,27,28-tetrapropoksi kaliks[4]arenin kondensasyonu ile yeni siklik ve asiklik Schiff bazı ligandları ve bu ligandların d ve f bloku metal iyonları içeren komplekslerini sentezlemişlerdir (Tamburini ve diğ., 1997).

M.Yılmaz ve diğ. iki oksim grubu ve 1,8-oktilendiimino köprüleri bulunduran *p-tert*- bütül kaliks[4]arenin iki farklı Schiff bazı türevini sentezleyerek, bu bileşiklerin bazı alkali metaller ve geçiş metalleri ile kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir (Yılmaz ve diğ., 2000).

Son yıllarda önemli özelliklere sahip birçok Schiff bazı sentezlenmiştir. Değişik Schiff bazları kullanılarak sentezlenen organometalik bileşikler biyoanorganik kimyada yaygın şekilde kullanılmaktadır (Yamada, 1999).

Ayrıca Schiff bazlarının boyar madde olarak da kullanımları mümkündür (Serin ve Gök, 1988).

Bu çalışmada diazo grubu ve Schiff bazı içeren kaliks[4]aren ligandları ve onların  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları  $^1H$ -NMR, FT-IR, UV-VIS, termal analiz (DTA-TG), alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), kütle spektrometrisi ve magnetik süsseptibilite teknikleri kullanılarak araştırılmıştır.

# İKİNCİ BÖLÜM

## MAKROSİKLİK LİGAND

### KOMPLEKSLERİ ve KALİKSAREN KİMYASI

#### 2.1 Makrosiklik Ligandlar

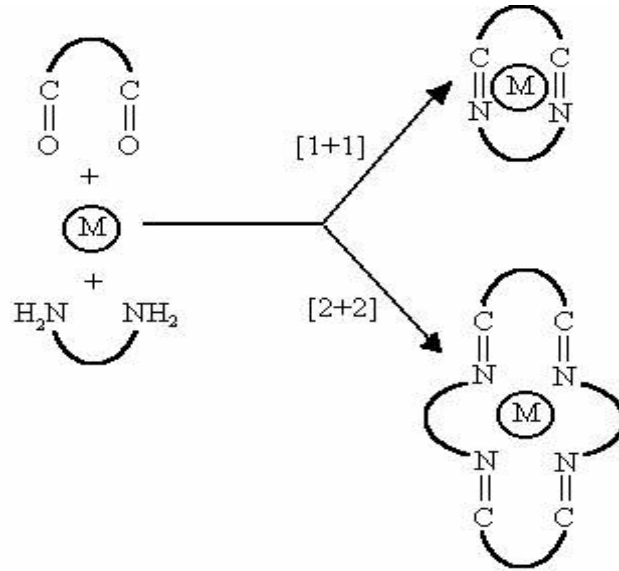
Makrosiklik ligand kimyası, anorganik kimyada önemli yer tutmaktadır ve gelecekte de bu bileşiklere olan ilgi daha da artacaktır. Makrosiklik ligand kompleksleri, fotosentez mekanizmasında, memelilerde oksijenin taşınmasında ve diğer solunum sistemleri gibi temel biyolojik sistemlerin bir çoğunda yer almaktadır. Biyolojik sistemler için model olarak sentetik makrosiklik bileşiklerin kullanılabilir olması, bu tür çalışmaları cazip hale getirmiş ve sentetik makrosiklik bileşiklerin komplekslerini içeren “Biyoanorganik Kimya” çalışmaları arttırmıştır. Sözü geçen makrosiklik türevlerinin metal komplekslerinin seçilmesinde kinetik ve termodinamik kararlılık göstermeleri önemli bir etkidir.

En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu halkalı bileşikler makrosiklik bileşik olarak kabul edilmektedir. Makrosiklik bileşiklerin oluşumu sırasında ortamda bulunan katyonlar reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Makrosiklik ligandlarının sentez yolları çeşitlidir. Halkalaşma iki temel kategoriye ayrılır. İlki alışılmış organik reaksiyonlar yoluyla gerçekleşen ve metal iyonuna doğrudan bağlı olmayan direkt sentezdir. İkincisi ise düz zincir halindeki polieterik bileşiğin ortamda bulunan katyon ile bir kompleks oluşturarak, reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasını sağlayan reaksiyondur. Bu olaya “Template Etki” denmiştir (Reinhoudt ve diğ., 1976). Her iki işlemde de amaç seçilen yol ile yan reaksiyonların ve polimerleşmeleri engelleyerek istenen ürünü yüksek verimde elde etmektir. Makrosiklik bileşikler, amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks

yapabilmektedir. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumunu ve kararlılığını etkileyen bazı faktörler şunlardır (Christensen ve diğ, 1974):

- 1- Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
- 2- Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3- Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- 4- İyonun ve makrosiklik bileşikdeki kavitenin bağlı büyüklükleri,
- 5- Halkadaki sterik engeller,
- 6- Çözücü ve iyon ile bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
- 7- İyonların elektriksel yükü.

Schiff bazı makrosiklik bileşiklerin komplekslerinin sentezi için en etkin metot uygun dikarbonil bileşikleri ve primer aminler arasında gerçekleşen, reaksiyonun sterik olarak yönlendirilmesinde "Template" olarak rol alan uygun metal iyonunun bulunduğu kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Bu metal-template etkide metal iyonu koordinasyon yoluyla lineer substratı, [1+1] yada [2+2] makrosiklik ürünler oluşturacak doğrultuda kondenzasyon reaksiyonunu kolaylaştırır. Bu, şekil 2-1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Schiff bazı makrosiklik komplekslerin template sentezi.

Halkalaşma, intra moleküler kondenzasyon reaksiyonu olarak ilerlese de, bileşiğin oluşumu lineer substratların oranına, katyon ve reaktantların doğasına (zincir uzunluğu,

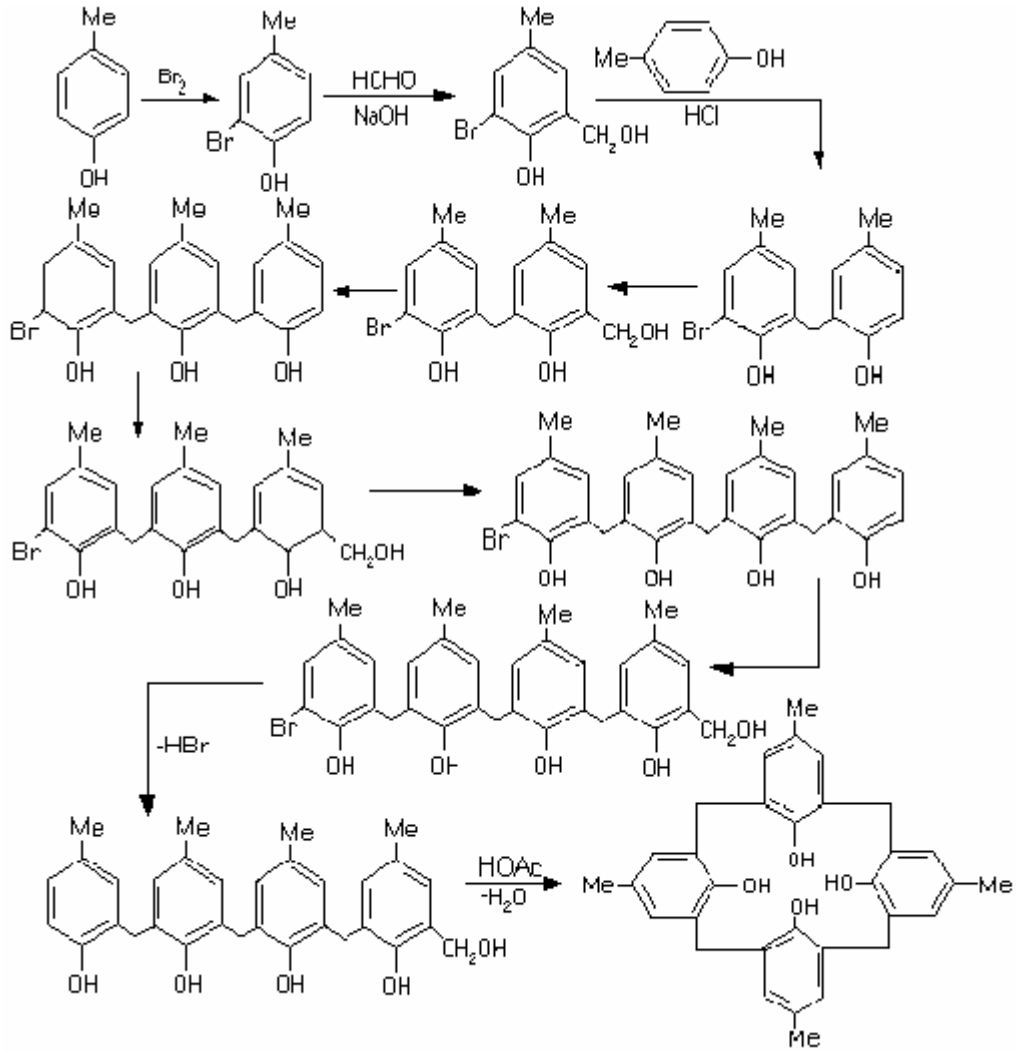
sayısı ve donör atomlarının yerleşimi gibi ), kavite boyutunun template iyon- yarıçap oranına, ve asiklik yapının konformasyonuna bağlıdır. İç geçiş elementi metali iyonları, bu tip komplekslerin sentezinde uygun birer template metaldirler.

Kaliks[n]arenler, nötral ve yüklü moleküllerle kompleks oluşturabilen çift yönlü makrosiklik sistemlere en iyi örnektir. Schiff bazı ve kaliksaren özelliklerinin tek bir birimde birleştirilmesi, ilginç ve çok önemli sistemleri ortaya çıkarmaktadır. Kaliksarenlerin fenolik -OH ve *p*- köşelerinden fonksiyonlandırılması ile makrosiklik Schiff bazları elde edilmiştir (Vigato ve Tamburini, 2004).

## 2.2. Kaliks[n]arenlerin Sentezi

Kaliks[n]arenler ilk olarak 1905'te Nobel ödülü alan Johann Fiedrich Wilhelm Adolph von Baeyer tarafından 1872 yılında sentezlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır (Gutsche, 1989). 20. Yüzyılda Leo Hendrick Baekeland fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak katı, esnek bir reçine elde etmiş ve "Bakalit" adı altında ticari başarı sağlamıştır (Baekeland, 1908). Bu gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Zinke ve Ziegler *p*-substitüe fenoller ile formaldehiti reaksiyona sokarak elde ettikleri bu ürünün siklik tetramer olduğunu iddia etmişlerdir. 1980'lerde Gutsche ve grubu halkalı yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 fenol birimden oluşan kaliks[n]arenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır (Gutsche, 1990). Bu bileşiklerden tetramer, heksamer ve oktamer yüksek verimle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük verimle elde edilmiştir. Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliks[n]arenler sentezlenmiştir ( Mc Mahon, 2002).

Kaliks[n]arenlerin çok basamaklı olarak sentezlenmesi ilk olarak 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından ortaya atılmış (Hayes ve Hunter, 1958) daha sonra Kammerer ve Hopper bu yöntemi sistematik bir şekilde geliştirmişlerdir (Kammerer ve diğ. 1958) Çok basamaklı sentezin reaksiyon basamakları Şekil 2-2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Kaliks[4]arenin çok basamaklı sentez reaksiyonu

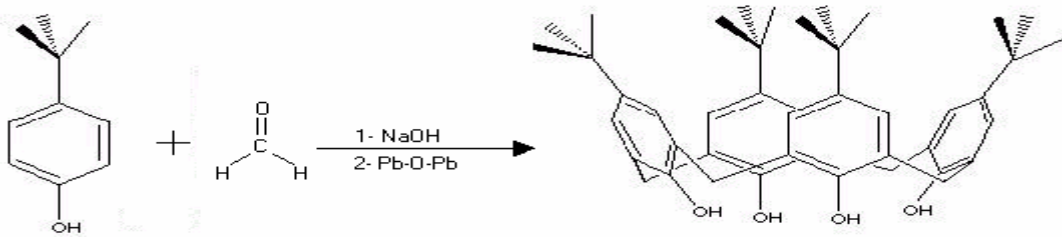
*p*-metil kaliks[4]aren sentezi için, başlangıç maddesi olarak orto pozisyonlarından biri bromla korunan, *p*-kresol kullanılır. Birbirini takip eden “hidroksi metilasyon” ve “arilasyon” işleminden sonra lineer bir tetramer elde edilir. Oluşan lineer yapıdaki tetramerin hidrojenasyonu ve debromosyon işlemi yapıldıktan sonra seyreltik asidik ortamda halkalaşma işlemi sonucu *p*-metil kaliks[4]aren elde edilir.

Bu reaksiyonda ardışık reaksiyonların olumsuz yönü, toplam verimin %10-20 gibi daha küçük olmasıdır (Gutsche, 1989). Ayrıca işlemin uzun ve yorucu olmasından pek tercih edilmemektedir. Ancak bu metotta verim düşükse de halojen ve nitro grubu bulduran fenolik bileşiklerden oluşan kaliksarenlerin sentezlenmesi mümkündür (Knop ve Pilato,1985).



Kaliksarenlerin sentezinde reaksiyon şartları üzerine çalışmalar uzun yıllar sürmüştür. İlk olarak 1942 yılında Alois Zinke ve çalışma arkadaşı Erich Ziegler tarafından bulunan ve daha sonra ise Gutsche tarafından geliştirilen metot günümüzde de kullanılmaktadır (Zinke, 1944, Gutsche, 1990). Zinke ve Ziegler fenol-formaldehit kondenzasyonunda fenol yerine *p*-süstitüe fenollerin kullanılması gerektiğini, aksi taktirde fenol kullanıldığı zaman hem orto hem de para köşesinden bağlanmalar gerçekleştiğinden çapraz bağlı polimerler elde edileceğini belirlemişlerdir (Hultsch, 1950).

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için para pozisyonunda değişik grup bulunduran fenoller kullanılmıştır. Alkali metallerin hidroksitleriyle etkileştirdiğinde bu fenollerden sadece *p-tert*-bütil fenolden saf ürünlerin izole edilebileceğini, bunun dışında başka fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürün oluştuğunu gözlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının bir diğer avantajı, bu grubun kolaylıkla dealkilasyon reaksiyonu ile kaliksarenden uzaklaştırılabilmesidir. (Gutsche ve diğ., 1986). Gutsche kaliksarenlerin halka sayısının kullanılan metal hidroksitin fenole oranı ile değiştiğini bulmuştur. (Gutsche,1989, Gutsche ve Lin, 1986 ). Çalışmamız kaliks[4]arenin türevlendirilmesi ile ilgili olduğundan burada sadece *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin sentezi ele alınacaktır. Sentez reaksiyonu şekil 2.3’de verilmiştir.

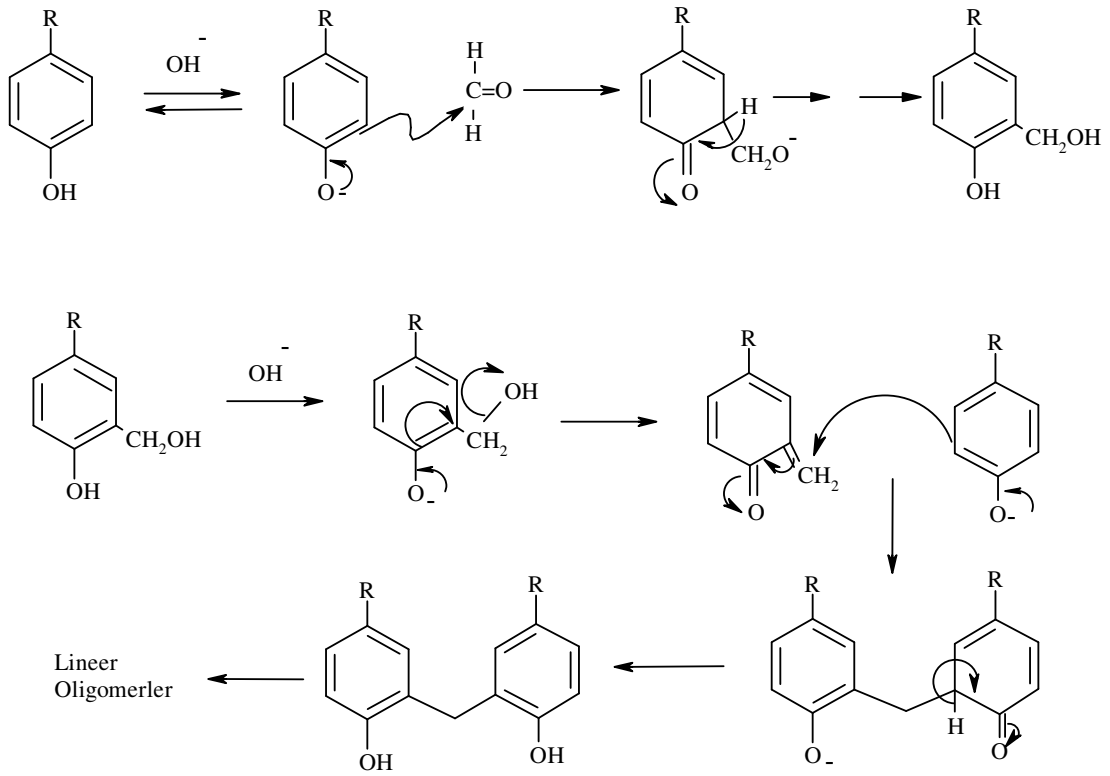


Şekil 2.3: *p-tert*-bütilkaliks[4]arenin genel sentez reaksiyonu

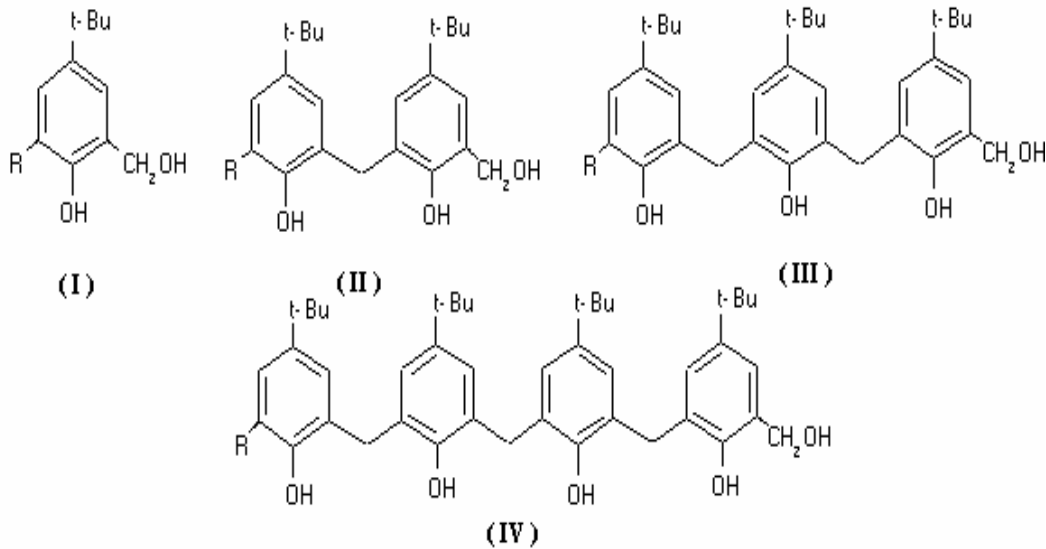
### 2.2.1 Kaliks[n]aren Sentezi Reaksiyon Mekanizması

Fenol-formaldehit oligomeri olan kaliks[n]arenlerin reaksiyon mekanizması iki aşamadır. İlk aşama bazın etkisiyle nükleofilik olarak rol oynayan fenoksit iyonunun oluşmasıdır. Etkin hale gelen bu nükleofil formaldehitin karbonil karbonu ile

reaksiyona girmektedir. Daha sonra oluşan hidrosimetilfenoller o-kinon metit ara ürünlerine dönüşür ve fenolat iyonu ile reaksiyona girerek diarilmetil bileşiklerini meydana getirir. Oluşan dimerik yapı reaksiyonun devam etmesiyle önce trimere, daha sonra ise tetramere dönüşmektedir. Yani *p-tert*-bütilfenol ve sulu formaldehitin karışımı, bazla muamele edilip oluşan ön ürün yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığı zaman kaliks[*n*]arenlere dönüşmektedir. Şekil 2.4'te kaliksaren sentezi reaksiyon mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.4: Kaliksaren sentezi reaksiyon mekanizması



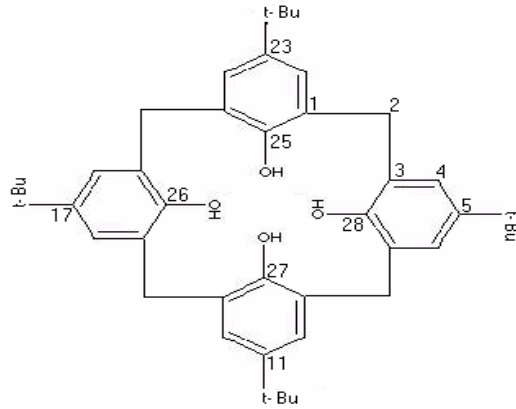
Şekil 2.5: Kalik[n]aren sentezinde ön ürünün (precursor) bileşimleri

### 2.2.2. Kaliks[n]arenlerin Adlandırılması

Kaliks[n]aren terimi yunanca taç anlamına gelen “Chalice” ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden “aren” kelimesi ile fenolik birimlerin miktarlarını ifade eden “n” sayısının birleştirilmesinden oluşmaktadır. Bu tip bileşiklerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesi çok uzun olduğundan kısa isimlendirme şekli 1978 yılında IUPAC kongresinde Gutsche tarafından teklif edilmiş ve benimsenmiştir. (Gutsche, C.D., 1989a; Knop, A. ve Pilato, L.A.,1985; Gutsche, C.D., 1989b)

Kaliksarenler isimlendirilirken önce fenolün sübtütie grubu, sonra halka sayısı belirtilir. Mesela; *p-tert*-bütil fenolden oluşan dört üyeli bir kaliksaren, *p-tert*-bütil kaliks[4]aren adını alır. Aynı bileşik IUPAC isimlendirmesine göre “5,11,17,23-tetra-*tert*-butil- 25,26,27,28- tetrahidroksikaliks[4]aren olarak adlandırılmaktadır.

Sübtütie kaliksarenlerin isimlendirilmesinde numaralandırılma sistemi uygulanır. Eğer sübtütie gruplar (-alkil) aynı ise kısaca *p*-alkil-kaliks[n]aren şeklinde isimlendirilir. Şekil 2.5’de *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin numaralandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.6: *p-tert*- bütüikaliks[4]arenin numaralandırılması

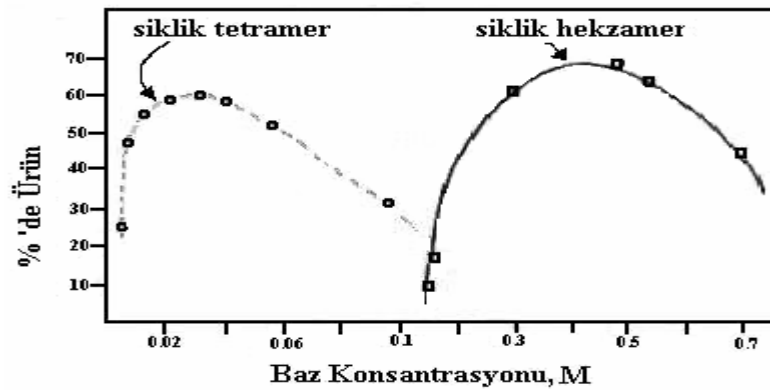
## 2.3. Kaliks[n]arenlerin Oluşum Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler

### 2.3.1. Çözücü Etkisi

Apolar çözücüler (ksilen, difenileter, tetralin) kaliks[n]aren sentezi için daha çok tercih edilirken, polar çözücüler (kinolin) ise kaliks[n]aren oluşumunu inhibe eder.

### 2.3.2. Baz Konsantrasyonunun Etkisi

Siklik tetramer ve siklik oktamer eldesi için katalitik miktarda baz kullanımı tercih edilir. Siklik heksamer için ise stokiyoimetrik oranda baz kullanılır. Bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Kaliks[n]aren sentezinde baz konsantrasyonunun reaksiyon verimine etkisi

### 2.3.3. Sıcaklık Etkisi

Siklik oktamer ve siklik hegzamer için düşük sıcaklık tercih edilirken (ksilen içinde refluks edilir). Siklik tetramer için ise yüksek sıcaklık gereklidir (difenileter içinde refluks edilir)

### 2.3.4 Katyon Çapının Etkisi

Siklik oktamer ve siklik tetramer elde etmek için küçük çaplı (LiOH, NaOH) katyonlar tercih edilirken, siklik hegzamer için ise büyük çaplı (RbOH, CsOH) katyonlar tercih edilir. Çizelge 2.1’de kaliks[n]arenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Kaliksarenlere sıcaklık, katalizör ve eklenen baz miktarının etkisi

Kaliks [n]aren	Sıcaklık (°C)	Çözücü	Katalizör	Miktar	Oksijen Atomları Arası Mesafe
4	256	Difenileter	NaOH	Katalitik	0,8 Å°
6	139	Ksilen	KOH	Stokiyometrik	2,0-2,9 Å°
8	138	Ksilen	NaOH/KOH	Katalitik	4,5 Å°

## 2.4. Kaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

### 2.4.1. Erime Noktası

Kaliksarenlerin karakteristik özelliklerinden biri erime noktasıdır. *p-tert*-bütil kaliks[4]aren 342-344 °C’de, *p-tert*-bütil kaliks[6]aren 380-381 °C’de ve *p-tert*-bütil kaliks[8]aren 411-412 °C’de erir. Erime noktası, *p-tert*-bütil kaliks[n]arenlerin saflıklarını kontrol etmek için önemli bir parametredir.

Kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplar erime noktası üzerine etkilidir. Örneğin; *p*-fenil kaliks[8]aren 450 °C’nin üzerinde erirken ester ve eter türevleri kendini

oluşturan kaliksarenlerden daha düşük erime noktasına sahiptir. Mesela *p-tert*-bütil kaliks[n]arenin tetrametil ve tetrabenzil eterlerinin erime noktaları sırasıyla 226-228 °C ve 230-231 °C'dir (Gutsche, 1989, Gutsche ve diğ., 1990).

#### 2.4.2. Çözünürlük

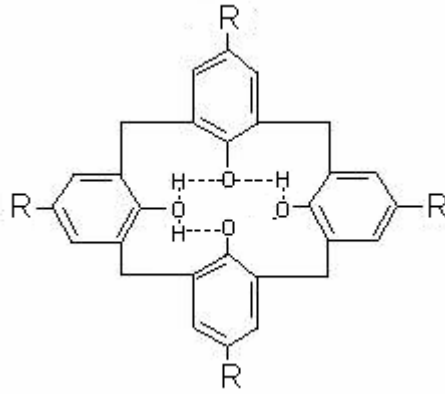
Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok kaliksaren kloroform, piridin ve karbon disülfürde yeteri kadar çözünür. Para pozisyonundaki uzun zincirli alkil grupları kaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu sebeple Munch, kaliksarenlerin sıcaklığa bağlı <sup>1</sup>H-NMR çalışmalarında *p*-oktil bileşiklerini *p-tert*-bütil bileşiklerinden daha fazla kullanmıştır. (Gutsche, 1989, Gutsche, 1987). Yapılarında eter, ester gibi uygun fonksiyonel grupların bulunması kaliksarenlerin organik çözücülerde çözünürlüklerini artırır. Bundan dolayı araştırmacılar, karışım halindeki kaliksarenleri ayırmada türevleme veya sürekli ekstraksiyon yolunu tercih etmektedirler. (Gutsche, 1989)

Ester, sülfonat ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar kaliksarenlerin sudaki çözünürlüğünü artırır.

#### 2.4.3. pKa Değerleri

pKa değerleri potansiyometrik olarak yapılan titrasyon çalışmalarında, susuz çözücülerde (etilen diamin veya benzen/izopropil alkol) *o,o'*-dihidroksi difenil metanın ve yüksek asitliğe sahip olan benzer izomerlerin karşılaştırılmasıyla gözlenmiştir. Bu etki lineer orto bağlanmış tri veya tetra nükleer bileşikler için daha da belirgindir ve bu özellik "*hiperasidite*" olarak tanımlanmıştır. Bu durum molekül içerisindeki mono anyonu dengeleyen hidrojen bağıyla açıklanmaktadır (Gutsche, 1989, Knop ve Pilato, 1985).

Kaliks[4]arenler içinde molekül içi hidrojen bağı olacağından diğer fenollere göre daha asidiktir. Para pozisyonundaki fonksiyonel grup fenolik birimin asitliğini değiştirir.



Şekil 2.8: Kaliksaren mono anyonunda H bağı

#### 2.4.4. Kaliks[n]arenlerin Konformasyonları

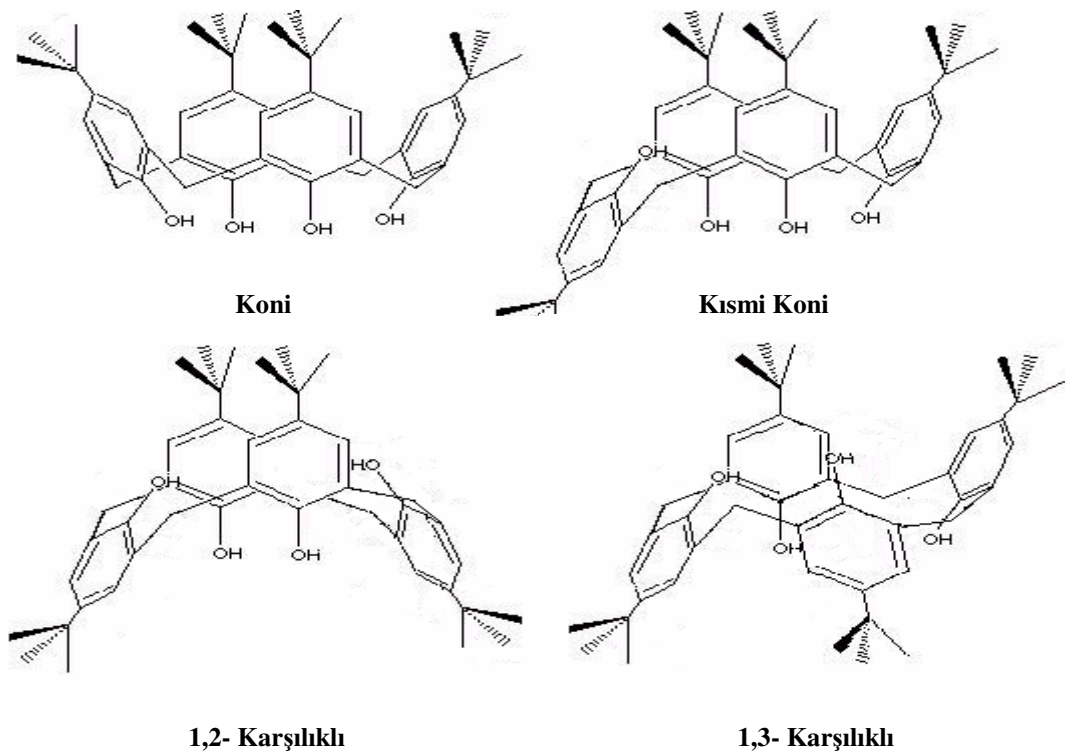
Kaliksarenlerde fenolik halkaların; çözücü, kullanılan baz ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak yönelmesiyle konformasyon değişikliği meydana gelmektedir. Bu bileşiklerde aromatik halka, fenolik hidroksil, p- alkil ve köprü metilen grupları bulunmaktadır.  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile bu gruplara ait (özellikle metilen grupları) protonların sinyallerinden kaliksarenlerin konformasyonları tespit edilebilmektedir. Kaliks[4]arenlerin “koni”, “kısmi koni”, 1,2- karşılıklı” ve “1,3- karşılıklı” olmak üzere dört farklı spesifik stereoizomeri bulunmaktadır.

Genellikle sübtitüe olmamış Kaliks[4]arenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde konformasyonel olarak hareketlidir. Ancak bu bileşik kristal yapıda incelendiği zaman koni konformasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Burada konformasyonel hareketliliğin azaltılması için ya fenolik oksijenlerden ve p-pozisyonundan büyük hacimli gruplar bağlamak, yada her bir aril halkasına molekül içi köprüler kurmak gerekir. Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızını sübtitüentlerin yanı sıra, kullanılan çözücüler de önemli ölçüde etkilemektedir. Toluen, brombenzen, karbon disülfür, karbontetraklorür gibi çözücüler kaliksarenlerle kompleks oluşturduğu için konformasyon dönüşüm hızını azaltır. Aseton, asetonitril, piridin gibi polar çözücüler ise molekül içi hidrojen bağlarını bozarak konformasyon dönüşüm hızını artırır.

Konformasyonel dönüşüm sıcaklığa da bağlıdır. Örneğin *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin koni konformasyonunda metilen protonları yaklaşık 10°C’de bir çift dublet verirken, 60°C’de keskin bir singlet verir ( Gutsche, 1985). Ayrıca kullanılan bazın cinsi konformasyonda etkilidir. Eğer baz olarak NaOH veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılırsa koni, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılırsa 1,3- karşılıklı konformasyonda kaliks[4]aren elde edilir.

Çizelge 2.2: Kaliks[4]arenlerin konformasyonlarına ait <sup>1</sup>H NMR spektrumları

<i>Konformasyon</i>	<i>Ar-CH<sub>2</sub>-Ar protonuna ait sinyaller</i>
Koni	Bir çift dublet
Kısmi Koni	İki çift dublet (1:1) veya bir çift dublet ve bir singlet
1,2- Karşılıklı	Bir singlet ve iki dublet (1:1)
1,3- Karşılıklı	Bir singlet



Şekil 2.9: *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin dört farklı karakteristik konformasyonu.



## 2.5. Kaliks[n]arenlerin Spektral Özellikleri

Kaliksarenlerin spektral özelliklerinden en önemlisi IR piklerinde parmak izi bölgesi (900-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) birbirinin aynısı olmasıdır. 3150  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki OH titreşimlerinin geniş bir pik olarak gözlenmesi molekül içi hidrojen bağının spektrum kısmında bir göstergesidir. Kaliksarenler tek başına incelendiğinde 762  $\text{cm}^{-1}$  de siklik heksamere, 600-500  $\text{cm}^{-1}$  de siklik oktamere ait bantlar gözlenir. Kaliks[4]aren alkil eterleri 850  $\text{cm}^{-1}$  de ve kaliks[6]arenin alkil eterleri 810  $\text{cm}^{-1}$  de kuvvetli titreşim bandına sahiptir.

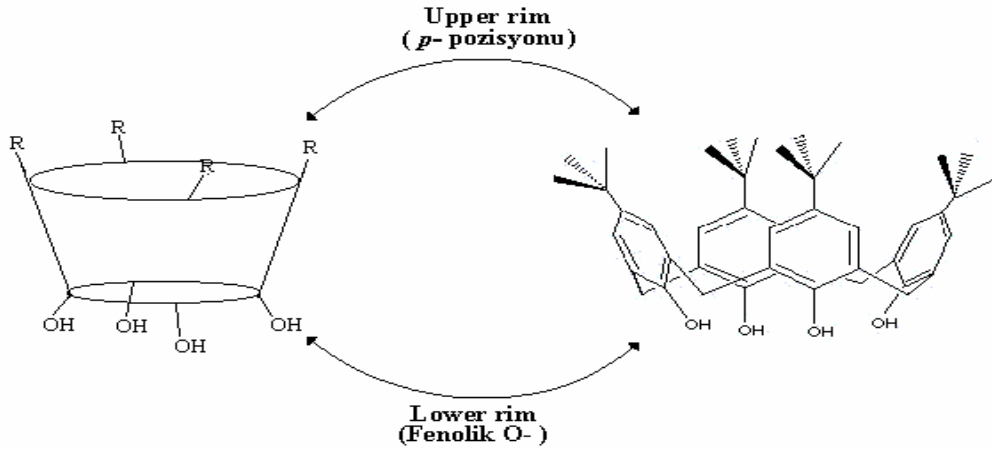
Siklik veya lineer fenol-formaldehit oligomerleri, UV bölgede 280-288 nm'de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptirler. Absorplama kapasitesi halka sayısına bağlıdır (Gutsche, 1989).

$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, kaliksarenlerin simetrik olarak para pozisyonunda taşıdıkları ayrı gruplar tek pik verir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda en ilginç rezonans piki metilen köprülerindedir. Yüksek sıcaklıkta singlet veririrken, düşük sıcaklıkta bir çift dublet verirler (Gutsche, 1989).

Kaliksarenlerin molekül ağırlıklarını, düşük çözünürlüklerinden dolayı ebüliyoskopik ve kriyoskopik ölçümlerle tayin etmek zordur. Bununla beraber osmometrelerde molekül ağırlıkları az bir hatayla tayin edilebilmektedir. Molekül ağırlığı daha sağlıklı olarak kütle spektrofotometresi (MS) ile belirlenir.

## 2.6. Kaliks[n]arenlerin Fonksiyonlandırılması

Başlangıç maddesi olan *p-tert*-bütilkaliks[n]arenlerin çözünürlükleri kısıtlı olduğundan, istenilen amaca göre kullanım alanları kısıtlı kalmaktadır. Bu amaçla kaliksarenlerin upper rim (fenil halkasının para köşesinden) veya lower rim (fenolik oksijen) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla türevlendirilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.10: Kaliks[4]arenin p-pozisyonu ve fenolik O- bölgelerinin şematik gösterimi.

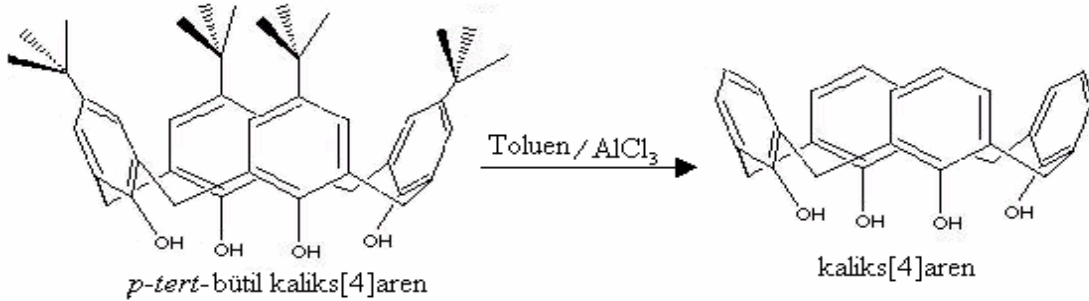
### 2.6.1. Kaliks[4]arenin Fenolik Oksijen (Lower rim) Üzerinden Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik –OH gruplarının modifikasyonu eter, ester, keton, fosfin, imin ve oksim gruplarının bağlanması ile yapılabilmektedir (Yılmaz, 1999, Memon 2000, Ting, 1990, Cameron, 1997, Gutsche, 1998, Mc Kervey, 1997).

### 2.6.2. Kaliks[4]arenin p- Pozisyonundan ( Upper rim) Fonksiyonlandırılması

Fenil halkasının para köşesine bağlı *p-tert*-bütil gruplarının  $AlCl_3$  / Toluen ortamında tamamen giderilmesiyle (dealkilasyon), kaliksarenlerin *p*-pozisyonuna (upper rim) değişik fonksiyonel grupların bağlanması mümkün olmaktadır. *tert-bütil* gruplarının giderilmesi, kaliksaren kimyası için daha iyi imkanların doğması demektir. Ayrıca o-açilli veya o-alkilli kaliksarenlerin *tert-bütil* grupları seçimli olarak dealkilasyon işlemiyle uzaklaştırılabilmektedir (Dalbavie, 2000). Daha sonra ise amaca göre sülfolama ( Shinkai, 1986 ), nitrolama (Loon, 1992), bromlama (Hamada, 1990), açilleme (Gutsche, 1986), klormetilleme (Nagasaki, 1993), diazolama ( Shinkai, 1989, Deligöz, 2002), formülasyon (Arduni, 1991) ve alkilleme gibi kısmi süstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilebilir. *p*-pozisyonunun fonksiyonlandırılması için en fazla

kullanılan metot olan “aromatik elektrofilik sübtitüsyon reaksiyonları” iki araştırma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir (Gutsche, 1989, Gutsche ve diğ., 1990).



Şekil 2.10: *p-tert*-bütil kaliks[4]arenin dealkilasyonu

Shinkai ve arkadaşları, 1984 yılında kaliks[6]arenin 100 °C’de sülfürik asit ile reaksiyonundan %75 verimle suda çözünen *p*-sülfonato kaliks[6]areni ,daha sonra aynı metotla *p*-sülfonato kaliks[8]areni sentezlemişlerdir.

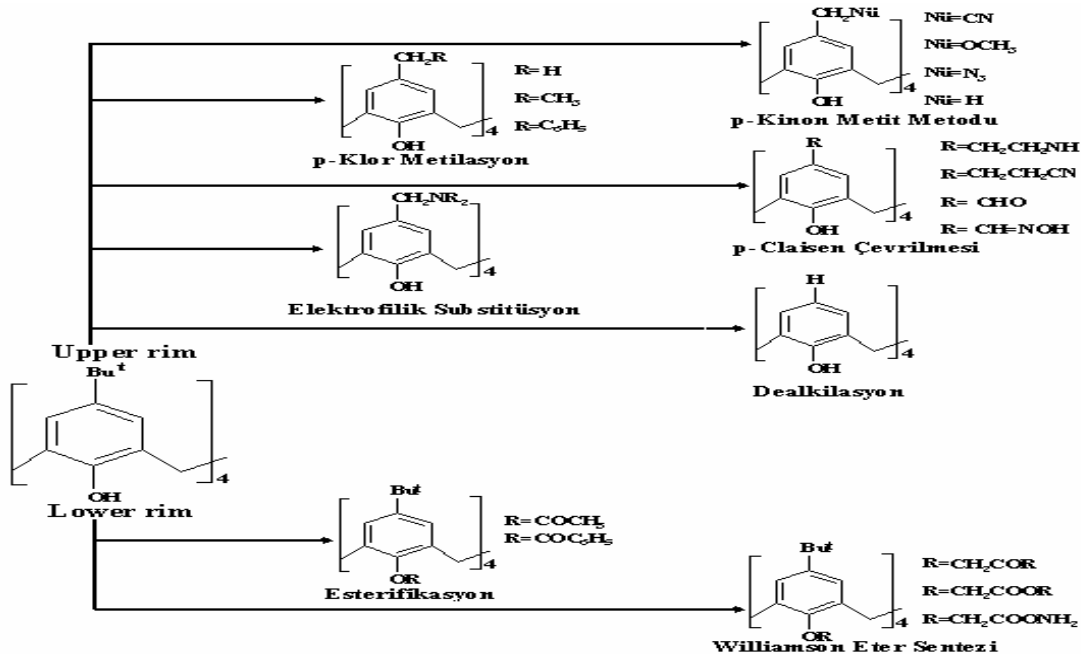
Shinkai ve grubu diğ er bir çalışmasında kaliks[n]arenleri sülfoladıktan sonra -5 °C ‘de 10 saat nitrik asitle etkileştirilerek normal verimle *p*-nitro kaliks[6]aren sentezlemişlerdir. Yüksek verimde *p*-nitro kaliks[8]aren elde etmek için benzen, nitrik asit ve asetik asit karışımından oluşan direkt nitrolama metodu kullanılmaktadır. (Verboum ve diğ., 1992, Beer ve diğ., 1993). Kaliksarenlerin eter türevleri ester türevlerinden daha kolay elektrofilik sübtitüsyon reaksiyonu verirler. Bundan dolayı da kaliksarenin para pozisyonuna açıl, alkil, sülf o gruplarından biri takılacak olursa, fenolik oksijenin korunması gerekir. Bu ise eter köprüsünün oluşması ile sağlanabilir. Oluş an eter köprüsü o kadar sağlamdır ki, ne asidik ne de bazik ortamdan etkilenir. Eter köprüleri ancak HI, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kuvvetli ve derişik asitler tarafından bozulabilir.

Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif yollardan birisi de *p*-Claisen çevrilmesidir. Kaliks[4]arenin bazik ortamda alil bromür ile reaksiyonundan kaliks[4]arenin tetra alil eteri oluşur. Bu bileşik N,N-dietil anilin ile geri soğutucu altında ısıtılacak olursa %75 verimle *p*-alkil kaliks[4]aren oluşmaktadır.*p*-alkil kaliks[4]aren aril sülfonil klorür ile etkileştirilerek fenolik oksijen korunur. Bundan

sonra kaliks[4]arenle çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanabilir (Gutsche, 1989a, Gutsche ve Levine, 1982 , Gutsche ve diğ., 1986).

Kaliks[n]aren, THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözülmüş dialkil amin ve formaldehit ile reaksiyona sokulursa, p-alkil amino kaliks[n]aren bileşikleri elde edilir. Bu bileşiğin metil iyodür ile reaksiyonundan kuarterner amonyum tuzu meydana gelir. Bunun da çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan fonksiyonlu kaliksarenler sentezlenebilir. Bu reaksiyon, fenolatların p-pozisyonundan nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan p-kinonmetit yoludur. (Gutsche, 1989, Gutsche, C.D. ve Levine, 1982, Gutsche, C.D ve diğ., 1986).

Diğer bir yol ise p-klor metillemedir. Kaliks[4]arenin oktil klormetil eter ve  $\text{SnCl}_4$  ile reaksiyonundan %80 verimle p-klor metil kaliks[4]aren elde edilir. Bu bileşiğin MeLi ile reaksiyonundan %35 verimle p-metil kaliks[4]aren.  $\text{BF}_3$  katalizörlüğünde benzen ile reaksiyonundan %40 verimle p-benzil kaliks[4]aren sentezlenebilir. (Gutsche, 1989a, Deligöz ve Yılmaz, 1995a, Gutsche ve Bauer, 1981, Gutsche ve Bauer, 1985). Kalikarenlerin fonksiyonlandırılması Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

# BOYA ve BOYARMADELER

### 3.1 Boya ve Boyarmaddelerin Özellikleri

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklerdeki maddelere “boya” adı verilir. Boyalar bir bağlayıcı ile karıştırılmış çözünmeyen maddelerdir.

Boyarmadde ise, cisimlerin (kumaş, deri vs.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere verilen isimdir. Her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler organik bileşikler olup, boyanacak materyalle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renkli hale getirirler. Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar. Uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler, boyalarda olduğu gibi silme, kazıma gibi metotlarla cisimler başlangıç hallerine geri dönmezler. Boyarmadde, kumaşla iyonik, kovalent yada moleküller arası etkileşimlerle tutunur. Başta tekstil olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan boyarmaddelerin doğal ve yapay birçok örneği bilinmektedir.

### 3.2. Renk ve Renklilik

Subjektif kavramlardan biri olan renk, bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu, cisimlerin yansıttığı veya yaydığı ışığın gözle algılanmasına ilişkin ton, parlaklık ve doymuşluk olmak üzere üç özellekle ifade edilebilen etki olarak tanımlanabilir. Ancak bu tanım sınırlı bir tanımdır ve bazı fiziksel-psikolojik olaylara bağlıdır.

### 3.3. Renk Yapı İlişkisi

Boyarmaddelerin kullanıldığı cisimlerin renklendirilmesi, boya moleküllerindeki bazı gruplardan kaynaklanır. Boyalarda asıl rengi taşıyan kısma kromofor grup denir.

Kromofor grupların her birinin sahip oldukları titreşim frekansları ve dalga boyları farklıdır. Bu sayede her bir kromofor grup farklı dalga boyundaki ışınları absorbe eder veya yansıtır. Kromofor grupların hepsi çift bağ içeren gruplardır.

Renklerin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır. 1876` da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisinde bileşiğin renkliliği molekülde doymamış karakterde nitrozo (-N=O-) veya nitro (-NO<sub>2</sub>), karbonil (-C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya bazik karakterde hidroksil (-OH), amino (-NH<sub>2</sub>) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir. Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen “kromofor”, kendileri renkli olmadıkları halde renk oluşumunu kolaylaştıran gruplara renk artırıcı anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere ise “kromojen ” adı verilir. Çizelge 3.1`de renkliliğe neden olan kromofor ve oksokrom gruplar verilmiştir (Kurbanova ve diğ., 1998).

Çizelge 3.1: Kromofor ve Oksokrom Gruplar.

<i>Kromofor gruplar</i>		<i>Oksokrom gruplar</i>	
-N=N-	(Azo)	-NH <sub>2</sub>	(Amino)
>C=O	(Karbonil)	-NHR } -NR <sub>2</sub> }	(Süstitüe amin)
>C=C<	(Etilen)	-OH	(Hidroksil)
-N <sup>+</sup> =O <sup>-</sup>	(Nitro)	-SH	(Tiyohidroksi)
>C=NH	(Karboamino)	-OCH <sub>3</sub>	(Metoksi)
>C=S	(Tiyokarbonil)	-SO <sub>3</sub> H	(Sülfonik asit)
-N=O	(Nitrozo)	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(Fenolik)

Kromojenler renkli bileşiklerdir fakat çoğunlukla renkleri soluk ve sarıdır. Renk artırıcı oksokrom grupların bağlanmasıyla rezonans kolaylaşır. Elektronların aktifleşmesi daha az bir enerji ile olabileceği için, daha uzun dalga boylu ışınlar absorbe edilir dolayısıyla mavi ve yeşil renkler oluşur.

Boyalara istenilen özellikler verilmek üzere donör (elektron verici) ve akseptör (elektron alıcı) polar gruplar bağlanır. Bu gruplar doymamış gruplardaki  $\pi$  bağlarının polarlaşmasını ve böylece molekülün aktif hale gelmesini sağlar. Akseptör grup sınıfına;  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$  vb., donör gruplara;  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$  vb. örnek olarak verilebilir. Bu tür gruplar molekül zincirindeki  $\pi$  bağının polarlaşmasına, elektronların yer değiştirmesine böylece molekülün aktifleşme enerjisinin düşmesine ve rengin daha da koyulaşmasına sebep olur. Oksokrom grupların renk koyulaştırıcı etkilerinin yanında, önemli bir etkileri de renkli bileşiğin, tekstil liflerine karşı affinite kazanmasını sağlamalarıdır. Bu da renkli bileşiğe ‘‘boyarmadde’’ karakteri kazandırmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

### **3.4. Azo Boyar Maddeler**

#### **3.4.1. Tanımlama**

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerin sayısı, diğer boyarmadde türlerinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bu bakımdan azo boyarmaddeleri sınıfı en büyük organik boyarmadde sınıfıdır.

Sentetik olarak elde edilen ve yapısında kromofor grup olan azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) grubu bulunduran boyar maddelerdir. Sulu çözelti içinde kolaylıkla hazırlanabilen azo boyar maddeleri başlangıç maddelerinin de sınırsız şekilde değiştirilebilmesi ile oldukça fazla çeşitlilik gösterebilmektedir. Bu gruptaki azot atomları,  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi ile karbon atomlarına  $\sigma$  bağı oluşturarak bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Alifatik azo

bileşiklerinin renk şiddetleri düşük olduğundan azo boyarmaddeleri genellikle aromatik azo bileşikleri ile oluşturulur.

### **3.4.2. Azo Boyarmaddelerin Özellikleri**

Azo boyarmaddeleri kimyasal yapı farklılığından dolayı ortaya çıkan özellikleri çözünürlük, renklilik, stereo izomeri ve spektroskopik özellikleri olarak dört başlık altında incelenebilir.

### **3.4.3. Renklilik**

Azo boyarmaddeler sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah dahil tüm renklerde olabilir. Bileşiğin türüne göre değişen renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre azo boyarmaddeler birbirlerinden farklıdır. Moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

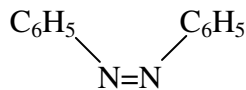
### **3.4.4. Çözünürlük**

Azo boyar maddeleri yapılarında bulunan hidroksi yada amino grupları sebebiyle asidik veya bazik özellik gösterirler. Sülfü grubu içeren azo boyarmaddeler  $\text{Na}^+$  tuzları şeklinde suda çözünebilir boyar maddeler,  $\text{Ba}^{+2}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  tuzları şeklinde ise suda çözünmeyen boyar maddeler olarak adlandırılırlar. Yapılarında sülfü (Sülfonik- $\text{SO}_3$ ), karboksil (karboksilik- $\text{COOH}$ ) grupları gibi asidik ve amin ( $\text{NH}_2 - \text{NH}_x \text{R}_y$ ) gibi bazik karakterli grup varsa bu tür azo boyarmaddelerin tuzları suda çözünür. Yapılarında hem asidik hem de bazik grup bulunduran boyarmaddeler ise iç tuz oluşturarak çözünürler (Başer ve İnanıcı, 1990).

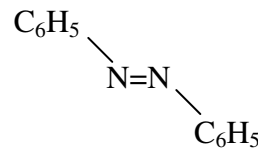


### 3.4.5. Azo Boyarmaddelerin Stereoizomeri

Azot atomları arasındaki çifte bağ nedeni ile azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azo benzen bileşiğinin farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı şekli, cis- ve trans- izomerleri izole edilmiştir. Şekil 3.1’de cis- ve trans izomerleri gösterilmiştir.



cis- azo benzen ( E.N: 71 °C)



trans- azo benzen ( E.N: 68 °C)

Şekil 3.1: Azo benzen bileşiğinin cis- ve trans izomerleri

### 3.4.6. Spektroskopik Özellikler

Organik yapı analizleri için UV spektroskopisinden tek başına fazla bilgi çıkarmak oldukça güçtür. Fakat UV spektrumları IR ile birlikte değerlendirilip sonuçları birleştirilirse; çifte bağlar, aromatik sistemler, karbonil grupları, azo grupları ve diğer kromoforlar ve koordinasyona giren metal iyonları için yapı aydınlatmada destekleyici delil oluştururlar.

Azo boyarmaddelerde kromofor ve oksokrom grupların varlığı bu grupların görünür bölgede ışık absorblama yeteneklerini sağlar. R-N=N-R kromofor grubu  $\lambda_{\text{max}}$  252-371 nm ( $n-\pi^*$ ) civarında absorbsiyon yapar. Alkil grubu yerine aril grubunun geçmesi, yapıda oksokrom grubun bulunması, bu oksokrom grup türü ve sayısı maksimum absorbsiyon dalga boyunun artmasını sağlar.

Azo boyarmaddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en iyi yöntemlerden biri NMR yöntemidir. Bu yöntemle molekülün yapısındaki protonların yerleri ve sayıları belirlenerek yapı aydınlatılır. Ancak özellikle paramağnetik metal içeren

komplekslerde NMR ile yapı aydınlatma oldukça zordur (Bekaroğlu, 1972, Gündüz, 1999).

Bir başka yöntem olan mağnetik süssebtibilite metodunda ise özellikle kompleks boyarmaddeler için son derece önemli sonuçlar elde edilir. Kompleksin yapısı, geometrisi ve metalin yükseltgenme basamağı belirlenebilir ( Bekaroğlu, 1972, Gündüz, 1999).

Termal yöntemler, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniğidir. DTA-TG ile azo boyarmaddelerin ve metal komplekslerin erime ve bozunma noktaları, bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar, saflık yüzdeleri ve bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyonlarda alınıp verilen enerji miktarları hesaplanabilir .

Bu metotlardan başka kütle spektroskopisi, elementel analiz, X-ışınları kırınımı teknikleri de yapı aydınlatmada yaygın şekilde kullanılmaktadır.

### **3.5. Azo Boyarmaddelerin Elde Edilmesi**

Azo boyarmaddelerin oluşturulmasında başlıca iki ana yöntem uygulanır. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunduran bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, aşağıda belirtildiği gibi farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

◆ Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemi;

- 1- Kenetlenme reaksiyonu
- 2- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- 3- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- 4- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

◆ Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri,

- 1- Korunmuş amino gruplarının açılması

- 2- Amino azo bileşiklerinin indirgenmesi
- 3- Fenolik hidroksi gruplarının açillenmesi veya alkillenmesi
- 4- Metal kompleksi oluşturulması

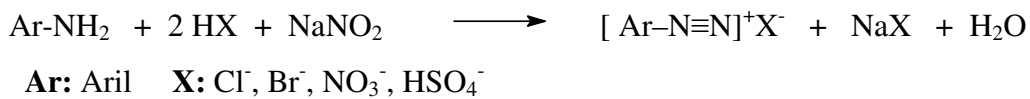
Bu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur.

### 3.5.1. Azo Kenetlenmesi

Azo grubu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonuna azo kenetlenmesi denir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH(R)$  gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Bu tanımlamaya göre sentez, diazolandırma ve kenetlenme reaksiyonu olmak üzere iki aşamada gerçekleşir.

#### 3.5.1.1. Diazolama Reaksiyonu

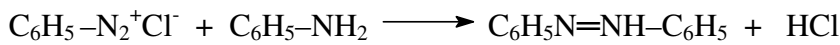
Aromatik aminlerden diazonyum tuzu çözeltilerinin elde edilmesi işlemine “diazolama” denir. Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Diazonyum tuzları, primer aromatik aminlerin sodyum nitrit ( $NaNO_2$ ) ve mineral asitler ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , vb.) ile soğukta reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz.



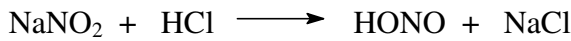
Diazolama reaksiyonlarında asit olarak genellikle hidroklorik asit tercih edilmektedir. Çünkü diğer asitlerle elde edilen diazonyum tuzlarına nazaran daha kolaylıkla çözünen diazonyum tuzları oluşturmaktadır. Fakat, zayıf bazik aminlerin kullanılması durumunda sülfürik asit kullanılır. Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında stokiyometrik miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla

asit ilavesi, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller.

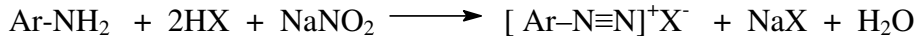
Diazolama reaksiyonları sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Asidin 1 molü ortamı asitlendirmek için kullanılmaktadır. Ortamın asidik olması diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde nötral ortamda (örnek anilin ise) diazonyum tuzu değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşur.



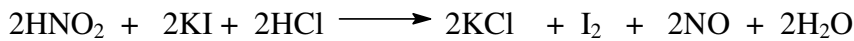
Asidin 1 molü nitroz asit oluşumunda kullanılmaktadır. Nitroz asit zayıf ve kararsız bir asit olduğu için reaksiyon ortamında ve soğukta elde edilir.



Asidin 1 molü de diazonyum tuzunun oluşumunda kullanılmaktadır.



Diazolama sırasında amine eşdeğer miktardan %10 fazla  $\text{NaNO}_2$  katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye  $\text{NaNO}_2$  damla damla katılır. Çünkü reaksiyon ekzotermiktir. Daha sonra karışım KI'lı nişasta kağıdı ile test edilir. Mavi bir renk nitroz asidin aşırısını yani reaksiyonun tamamlandığını gösterir.



Diazyonyum tuzlarını iyi bir verimle oluşturmak için kullanılan aşırı nitroz asit reaksiyon sonunda üre veya sülfamik asit ile parçalanabilir.

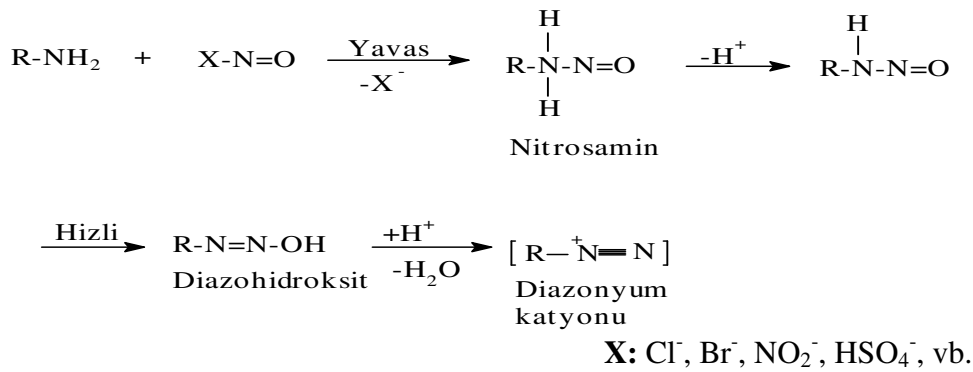
Diazolama reaksiyonunda kullanılan aminin çözünürlüğü ve bazik gücü dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Zayıf bazik aminlerin diazolandırılmasında

derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılır. Sülfonik veya karboksilik asit bulunduran aminlerin anorganik asitlerdeki çözünürlükleri az olduğundan sulu yada zayıf alkali ortamda çözülürler. Stokiyometrik miktardaki NaNO<sub>2</sub> ilavesinin ardından soğuk ortamda karıştırılarak asit ilavesi yapılır.

Suda çok zor çözünen veya hiç çözünmeyen aminlerin diazolanması buzlu asetik asit, alkol-su karışımında veya uygun organik çözücü ortamında gerçekleştirilir.

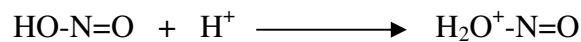
Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık 0-5°C arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N<sub>2</sub> gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür.

Diazolama reaksiyonunun mekanizması Şekil 3.2’de verilmiştir.

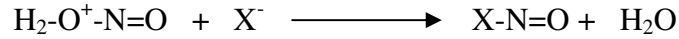


Şekil 3.2: Diazolama reaksiyonun mekanizması

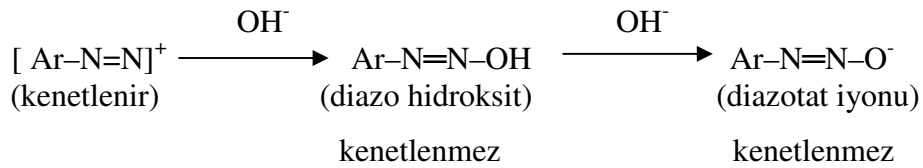
Amino grubunun nitrozolandırılması diazolandırma reaksiyonunda temel basamaktır. Nitrozolandırmada elektrofil bileşen olarak rol oynayan nitrozil iyonu NO<sup>+</sup> dur. Çözeltide nitrit asit, nitrozoasidyum katyonu şeklinde bulunur.



Bu madde su ile nitrozil iyonu oluşturmak üzere parçalanır ve sistemdeki X<sup>-</sup> bazı ile X-N=O katılma bileşimini meydana getirir.



Diazonyum iyonu bir Lewis asididir. Hidroksit iyonu ilavesi ile diazohidroksit yani Bronsted asidine dönüşür. Bu bileşikten bir protonun ayrılması ile de diazotat anyonu meydana gelir. Kuvvetli bazik ortamda diazonyum katyonu diazotat iyonuna dönüşür ve kenetlenme reaksiyonu oluşmaz.



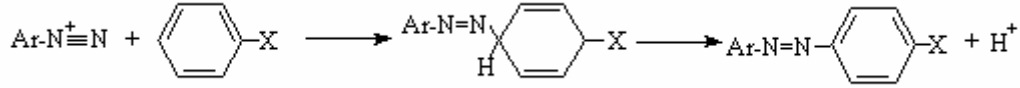
Diazolama reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminleri anilin, süstitüe anilin bileşikleri ve diaminler şeklinde sınıflandırabiliriz. Diazolandırmada kullanılacak olan primer aminlerin seçiminde, aminin fiyatı, diazolandırma kolaylığı, meydana gelecek diazonyum tuzunun kararlılığı ve bundan elde edilecek boyarmaddenin maliyeti önemli rol oynar ve bunlar dikkate alınmalıdır. Bunun için optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolandırma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış veya lastikle kaplanmış kaplarda yapılır (Başer ve İnanıcı, 1990).

### 3.5.1.2 Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları

Aromatik diazonyum tuzları, güçlü elektron veren gruplar içeren aromatik bileşiklere karşı etkili elektrofillerdir. Bu şekilde diazonyum katyonunun aromatik halkaya bağlanmasıyla azo bileşiklerinin oluşması reaksiyonuna kenetlenme denir.

Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X: - OH, NH<sub>2</sub>, -NHR vb. gibi elektron donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere kenetlenme bileşeni denir. Diazonyum tuzu elektrophil özelliği nedeniyle nükleofil bileşiklerle yani aromatik primer, sekonder ve tersiyer aminler, naftol ve fenol bileşikleri ile reaksiyona girebilirler. Ayrıca reaksiyona

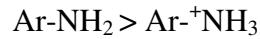
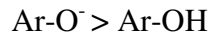
girebilecek metilen grubu içeren, enol-keto tautomerisi gösteren pirrol, indol gibi heterosiklik bileşiklerle de reaksiyon verebilir.



Şekil 3.3: Diazolama kenetlenme reaksiyonunun mekanizması

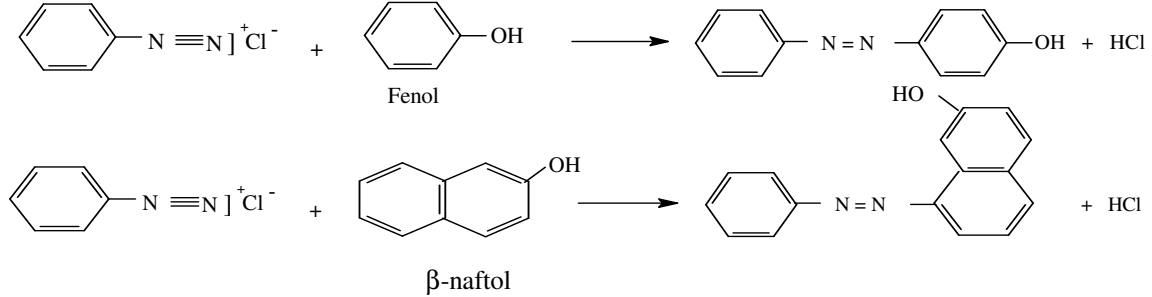
Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizmasını elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuna da ( $S_E2$ ) benzetebiliriz. Mekanizma Şekil 3.3'de verilmiştir. Burada diazonyum katyonu bir elektrofilik katyondur. Reaksiyon kenetlenme bileşeninin p- pozisyonunda meydana gelir. Çünkü süstitüentler (X) o- ve p- yönlendirici gruplardır. Elektron dönör olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile para pozisyonundan daha yüksek verimli bileşikler verirler. p- pozisyonu dolu ise kenetlenme reaksiyonu o- yerinden olur.

Azo kenetlenmesinde yalnız diazo bileşiğinin değil, kenetlenme bileşeninin de durumu hesaba katılmalıdır. Reaksiyon sırasında diazonyum tuzu diazonyum iyonu halinde, kenetlenme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Yani diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetlenme bileşeninin de negatif yükünü artıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratların aktivitesi artırılır. Örneğin fenollerde fenolat anyonunun reaktifliği, fenolden daha yüksektir. Aminlerde ise serbest amin halinde iken aktiflik, amonyum katyonundan daha büyük olur.



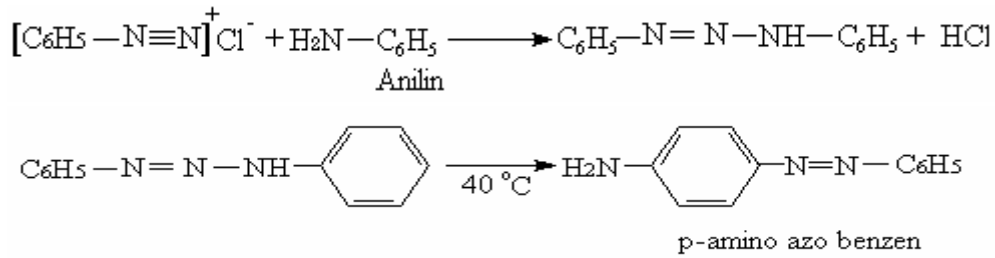
Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH= 4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9'dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur.

Diazonyum tuzlarının fenol veya naftollerle kenetlenmesi bazik ortamda gerçekleşmektedir. Reaksiyonlar Şekil 3.4'te verilmiştir.



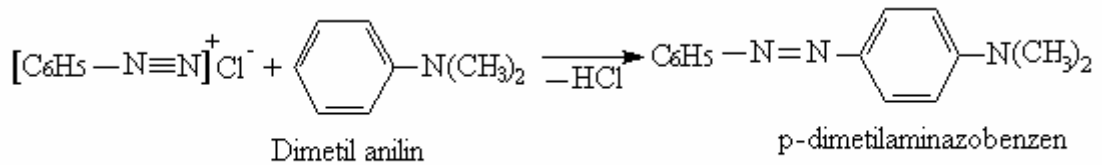
Şekil 3.4: Diazonyum tuzlarının bazik ortamdaki kenetlenme reaksiyonu

Diazonyum tuzlarının aromatik aminlerle kenetlenmesi zayıf asidik veya nötr ortamda gerçekleşmektedir. Primer veya sekonder aromatik aminlerin diazonyum tuzları ile kenetlenmesi sonucu diazoamino bileşikleri oluşur. Bunların amin tuzları veya mineral asitler ile ısıtılması sonucunda amino bileşikleri elde edilir. Amino bileşiklerinin oluşumu Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: Amino bileşiklerinin oluşumu

Tersiyer aminlerin kenetlenmesinde diazoamino bağları oluşmaz. Zayıf asidik ortamda, amin grubuna p- konumunda bulunan karbon atomu üzerinden kenetlenme olur. Bu reaksiyon Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6: Tersiyer aminlerin kenetlenme reaksiyonu



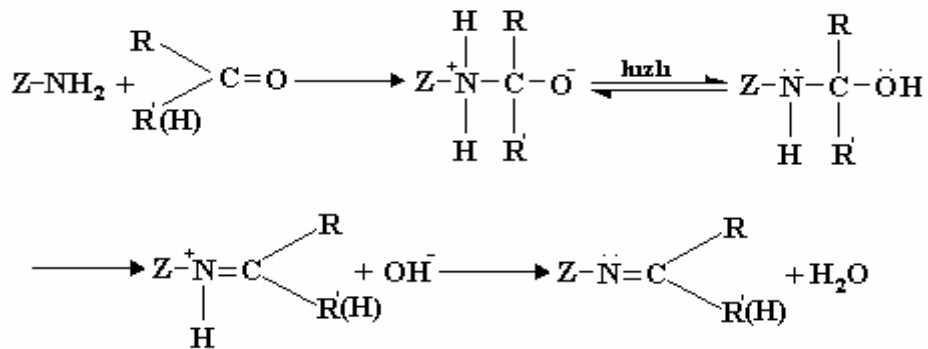
## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

# SCHIFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİ

### 4.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, aldehit veya ketonların primer aminlerle genellikle alkollü çözeltilerde ve nötral ortamda reaksiyona girmesi ile oluşan, kondensasyon reaksiyonu sonucu yapısında azometin veya imin grubu olarak adlandırılan karbon-azot (C=N) çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. İlk defa 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş, ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmaya başlanmıştır.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve bir çok enzimatik reaksiyonda ana ürün olarak meydana gelirler. Yapılarında bulunan dönör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda OH, SH gibi gruplar üzerinden metale koordine olarak dayanıklı kompleksler oluştururlar(Akay, 1995). Schiff bazlarının oluşum mekanizması şekil 4.1'de verilmiştir.



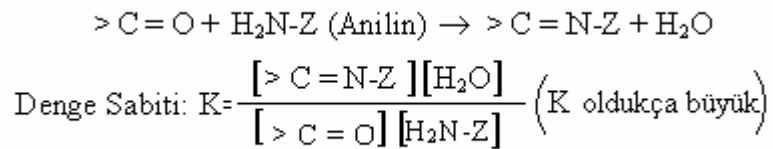
Şekil 4.1: Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

Schiff bazları aldehit ve ketonların kondensasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleşmekte ve reaksiyon mekanizması katılma-ayrılma şeklindedir. Karbonil bileşiklerinin  $H_2N-Z$  şeklindeki türevlerinin verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlı olup, çoğu kolay kristallenen, kesin erime noktasına sahip bileşiklerdir. Bunlar aldehit veya ketonları tanımak için katı türev olarak yapılabirler. Bu amaçla, hidroksilamin ( $H_2N-OH$ ), hidrazin ( $H_2N-NH_2$ ), fenilhidrazin ( $\text{C}_6\text{H}_5-NH-NH_2$ ), p-nitrofenilhidrazin ( $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-NH}_2$ ), anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ ) gibi bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşiklerle oluşan karbonil kondensasyon bileşiklerinin isimleri şunlardır:

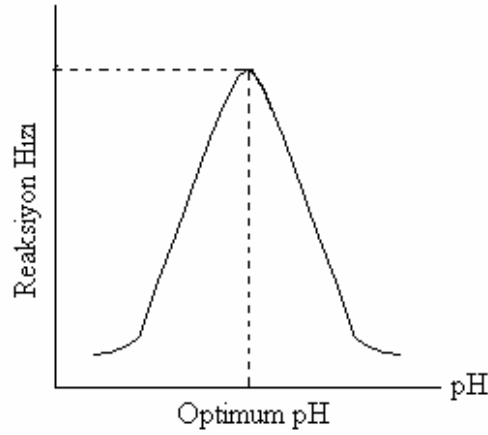
Hidroksilamin	—————→	Oksim(aldoksim veya ketoksim)
p-nitrofenilhidrazin	—————→	p-nitro fenilhidrazon
2,4-dinitrofenilhidrazin	—————→	2,4-dinitrofenilhidrazon
Semikarbazit	—————→	Semikarbazon
Hidrazin	—————→	Hidrazon
Anilin	—————→	Azometin (Schiff bazı)

Karbonil kondensasyonu ürün lehine olan bir denge reaksiyonudur ve denge sabiti oldukça büyüktür.



Reaksiyon hızı hem karbonile hem de amine bağlı olduğundan reaksiyon ikinci derecedendir. Ancak reaksiyonun hızı reaktifin türüne bağlı olarak belirli bir pH değerinde maksimumdan geçer; yani her reaktifin kendine özgü optimum bir pH'ı vardır. Reaksiyon hızınının pH'a göre değişimi çan eğrisi şeklindedir.

Karbonil kondensasyonunda reaksiyon hızı pH değişimi Şekil 4.2’de bazı kondensasyon reaktiflerinin pH değerleri ise Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Karbonil Kondensasyonunda Reaksiyon Hızı-pH Değişimi

Çizelge 4.1: Bazı kondensasyon reaktiflerinin optimum pH’ları

<i>pH</i>	<i>Kondensasyon Reaktifleri</i>
<b>2</b>	p-nitrofenilhidrazin
<b>4</b>	Fenilhidrazin
<b>7</b>	Anilin
<b>8</b>	Hidrazin
<b>9</b>	Hidroksilamin

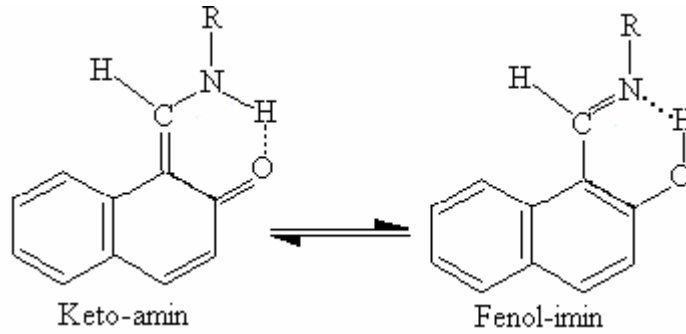
Bu nedenle, karbonil reaksiyonları, kullanılan reaktifin optimum pH’sına göre belirlenen tamponlaşmış ortamlarda yapılmalıdır. Bileşiklerin kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü, katalizör gibi faktörler reaksiyonun dengesini ve verimini etkiler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondensasyonunda amine ve aldehite göre orto ve para yerindeki elektron donörü veya akseptörü olan süstitüentler reaksiyon hızını ve ürününü etkiler (Balkan ve diğ., 1986).

## 4.2. Schiff Bazlarının Gözlenen Bazı Özellikleri

### 4.2.1. Schiff Bazlarında Tautomerleşme

Orto hidroksi grup içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keton-amin olmak üzere iki tip tautomeri mevcuttur. Bu iki tautomerinin varlığı  $^{13}\text{C}$ NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, UV spektroskopik yöntemlerle ve X-ışınları kristalografi yöntemi ile belirlenmiştir.

Proton tautomerizmi kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası proton transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenir (Joshi ve diğ., 2002).



Şekil 4.3: Schiff bazlarında keto-amin, fenol-imin tautomerisi

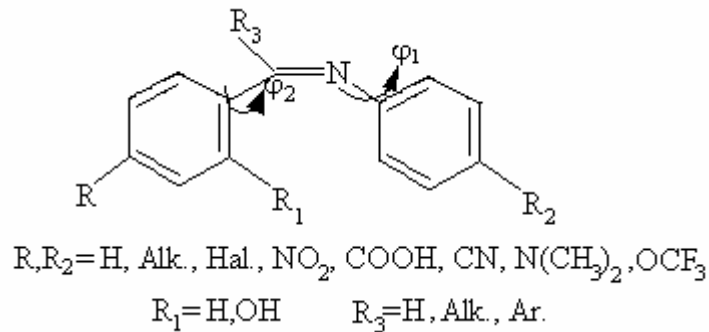
Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir. Daha sonra 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden (amonyak, metilaminifenilamin) hazırlanan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın şeklinin kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol şeklinin olduğu UV ve  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulunmuştur (Işıklan, 1997).

#### 4.2.2. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H $\cdots$ N veya O $\cdots$ H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereo kimyasına ve azot atomuna bağlı sübstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır.

#### 4.2.3. Schiff Bazlarında Stereokimya

Schiff bazlarının enerjetik olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan yapıdır (Garnovskii, A.D., ve diğ., 1992). Şekil 4.4'de gösterildiği gibi N-Ar sübstitüe olanlar genellikle C=N düzleminde  $\varphi_2$  açısı ile döndürülmüş iken, aldehit aromatik halkalı azometin grubu ile aynı konumdadır ( $\varphi_1 = 0^\circ$ ). Bu konformasyon kuantum mekaniği hesaplamaları ile doğrulanmıştır (Garnovskii ve diğ., 1993).



Şekil 4.4: Schiff bazlarının stereokimyası

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan yapıları sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin amin tarafındaki  $R_2$  grubu elektron çekici bir grup ise  $\varphi_2$  açısı büyümekte, elektron verici ise  $\varphi_2$  açısı küçülmektedir. Orto hidroksi sübstitüe olanlarda OH grubu molekülün konformasyonuna çok az etki etmektedir. Örneğin N-fenilbenzaldiminde ( $R=R_2=R_3=H$ )  $\varphi_2$  açısı  $55,2^\circ$  iken, N-fenilsalisilaldiminde ( $R=R_2=R_3=H, R_1=OH$ ) açı  $49^\circ$  bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltilerde pek değişmemektedir. N-fenil-2-hidroksi-1-Naftaldimin kristalde  $41,3^\circ$

iken, dioksan çözültisinde 48° olarak ölçülmüştür (Garvovskii and et al., 1993). Schiff bazlarının yapılarını tautomerik konformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

### 4.3 Dört koordinasyonlu Schiff Bazı- Metal Kompleksleri

#### 4.3.1. Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi

MNO<sub>2</sub> veya MN<sub>4</sub> koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar.

- a) Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi
- b) Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu
- c) Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu, şeklinde açıklanabilir.

Ayrıca elektrokimyasal yöntemlerle de metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesiyle komplekslerin sentezi mümkündür(Garnovskii and et al., 1993)

Metal asetatlar, alkolde çözünebildiklerinden ve orta kuvvette zayıf asit tuzu olduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Bunların yerine metal nitrat ve klorürlerin kullanımı da mümkündür. Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve bu çözücülerin karışımları kullanılabilir.

#### 4.3.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordine Schiff bazı metal şelatları karedüzlem veya tetrahedral yapı oluştururlar ve cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır (Garnovskii ve diğ., 1992). Yapının hangi geometride olduğunu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubu belirler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> gibi

bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide düzlemsel  $\leftrightarrow$  tetrahedral dengesi mevcutken katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapı mevcuttur. Kuantum mekanik hesaplamalarda, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır (Işıklan, 1997). Ayrıca literatürde altı koordinasyon sayılı oktahedral komplekslere de rastlanmaktadır.

#### 4.3.3 Schiff Bazlarının $Zn^{2+}$ Kompleksleri

Schiff bazlarının  $Zn^{2+}$  kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterdiklerinden dolayı bu kompleksler hakkındaki araştırmalar artmaktadır.  $Zn^{2+}$  iyonu bir çok biyolojik proseste çok önemli roller oynar.  $Zn^{2+}$  içeren bilinen yaklaşık yirmi enzimin büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde  $Zn^{2+}$  iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olurken koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır (Işıklan, 1997).

$Zn^{2+}$  iyonları  $d^{10}$  sistemindedir ve  $sp^3$  hibitleşmesi yaparak tetrahedral yapıda,  $sp^3d^2$  hibitleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir.

#### 4.3.4 Schiff Bazlarının $Co^{2+}$ Kompleksleri

1933 yılında Pfeiffer hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı  $Co^{2+}$  komplekslerinin açık havada bekletilmesi ile renginin kırmızıdan siyaha kaydığını ifade etti. 1938 yılında Pfeiffer ile aynı laboratuarda alışan Tsumaki, bu bileşiklerin renk değiştirme nedeninin maddenin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin  $CO_2$  buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaştığını açıkladı. Bu tarihten sonra Schiff bazlarının  $Co^{2+}$  kompleksleri en çok çalışılan potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olarak büyük ilgi çekmeye başladı.

Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, fiziksel durumlarına ve yapılarına bağlıdır. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları  $\mu$ -peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu bir  $O_2$  molekölü bağlayabilmektedir. Basıncın artması ve sıcaklığın

düşürülmesi ile bağlanmada artış olmaktadır. Ayrıca moleküler oksijen bağlanması  $\text{CHCl}_3$ , toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır.

#### 4.3.5 Schiff Bazlarının $\text{Cu}^{2+}$ Kompleksleri

Schiff bazlarının  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamıştır. Bu komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı bu alandaki çalışmalar artan şekilde devam etmektedir.

$\text{Cu}^{2+}$ , kare düzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılır. Ancak  $\text{Cu}^{2+}$   $d^9$  sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramagnetiktir. Bundan dolayı magnetik süsseptibilite ölçümleri ile geometri kesin olarak belirlenemez. Literatürde  $\text{Cu}^{2+}$  komplekslerinin genelde kare düzlem trans  $\text{N}_2\text{O}_2$  tipinde olduğu ve çözeltide yalancı tetrahedral komplekslerin olduğu ifade edilmiştir (Işıklan, 1997).

Literatüde  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin yapmış olduğu oktahedral kompleksler de bulunmaktadır (Saydam ve Yılmaz, 2000). Ayrıca  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksleri, elektrokimyasal yolla da sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemin avantajı  $\text{ML}_2$  tipi komplekslerin hazırlanabilmesidir. Diğer yöntemlerde  $\text{ML}_2$  tipinin yanında  $\text{MLA}$  ( $\text{A} = \text{Çözücü}$ ) tipi kompleksler de oluşabilmektedir (Işıklan, 1997).

#### 4.3.6 Schiff Bazlarının $\text{Mn}^{2+}$ Kompleksleri

$\text{Mn(II)}$  kompleksleri yüksek spinli labil olup yüksek magnetik momente (5,92 B.M) sahiptirler. Düşük spinli komplekslerine çok az rastlanır. Genellikle dört ve altı koordinasyon sayılı kompleksleri bilinmektedir. Bununla beraber çok az da olsa beş koordinasyonlu ve üç dişli ligantlarla yaptığı düşük spinli kompleksler de literatürde bulunmaktadır (Tezcan, 1990).



## BEŞİNCİ BÖLÜM

# DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1. Kullanılan Materyaller

Deneylerde Merck, Fluka ve Carlo Erba ticari markalı kimyasal maddeler ve reaktifler kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal IA9100 dijital göstergeli erime noktası cihazıyla belirlendi.

UV-VIS spektrumlarının alınmasında, Shimadzu 1601 UV-VIS spektrofotometresi kullanıldı.

IR spektrumları Perkin Elmer 60X FTIR spektrofotometresiyle KBr disk oluşturularak alındı

Ligand ve komplekslerin DTA-TG analizleri 25mL/dak. akış hızında, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 10°C/dak. ısıtma hızında Shimadzu DTG-60H marka DTA-TG cihazıyla gerçekleştirildi.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümleri, Sherwood Scientific marka Gouy terazisi ile belirlendi.

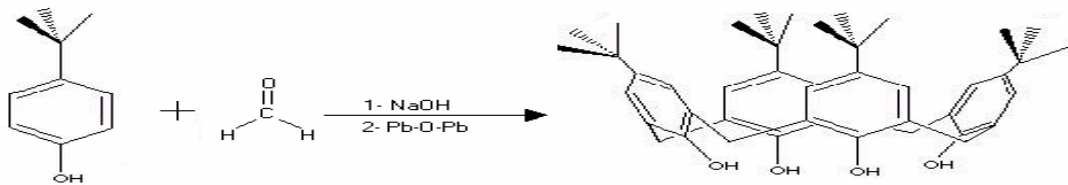
Komplekslerin metal katyon (Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup>) analizleri için Perkin Elmer AA700 marka Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi kullanıldı. Erime noktası, UV-VIS, FTIR, DTA-TG, magnetik süsseptibilite ve AAS analizleri Pamukkale Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümünde, NMR spektrumları ODTÜ Kimya Bölümünde,

Bruker Biospin 300 MHz NMR Spektrometresi, Kütle Spektrumları KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Micromass Quatro LC/Ultima LC-MSMS kütle spektrometresi ile alındı.

## 5.2. Sentez Çalışmaları

### 5.2.1. p-tert-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi

Üç boyunlu (3 L) bir balona 100 g (0,67 mol) p-tert-bütilfenol, 62 ml (0,83 mol) % 37'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edildi. 110-120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı başlangıçta viskoz halindeyken, bir süre sonra berraklaştı. Karışım önce portakal sarısı, sonra da sarı bir kütleye dönüştü. Bu noktada balon soğutuldu. İçindeki kütle küçük parçalara bölünüp, 800-1000 mL'lik ılık difenil eter ile süspanse edilerek 1 saat karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 1,5-2 saat N<sub>2</sub> atmosferinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1,5 L etil asetat ilave edildi ve 15-30 dak. karıştırıldı. Süzüntü asetik asit, aseton ve bol su ile yıkandı. Beyaz toz halinde elde edilen p-tert-bütilkaliks[4]aren toluenden kristallendirildi. Verim: 66 g (%61); en: 344 °C (lit. 344-346 °C ) ( Gutsche, 1990). Reaksiyon Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

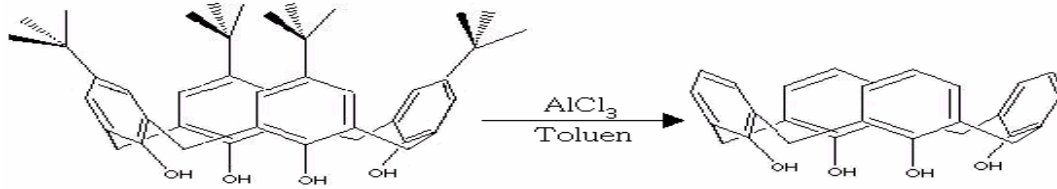


Şekil 5.1: p-tert-bütilkaliks[4]arenin sentezi

### 5.2.2. Kaliks[4]aren Sentezi

500 mL'lik çift boyunlu bir balona 13,3 g (0,02 mol) p-tert- bütilkaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g(0,11 mol) AlCl<sub>3</sub> konuldu ve 125 mL toluen içinde N<sub>2</sub> atmosferinde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 mL HCl ilave edilerek organik faz ayrıldı. Toluenin bir kısmı destillendi ve metil alkol

ilave edilerek çöktürüldü. Çökelek süzüldü ve kurutuldu. Ham ürün önce  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ 'dan, sonra asetondan kristallendirildi. Verim: 6,77 g (%78); en.  $312\text{ }^\circ\text{C}$  (lit.  $313-315\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Gutsche, 1986). Reaksiyon Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Kaliks[4]aren sentezi

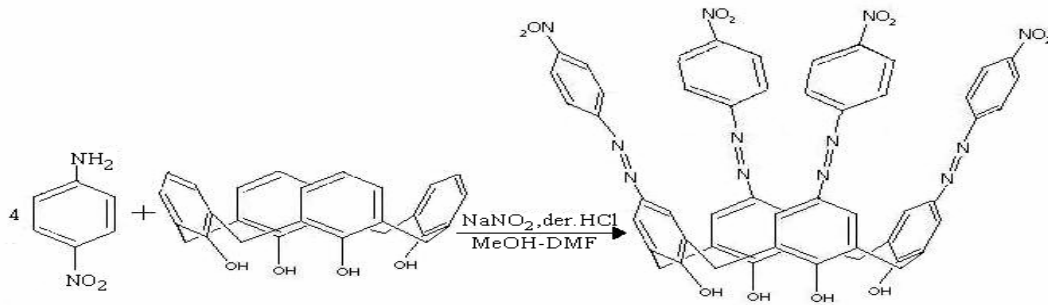
### 5.2.3. p-(4 nitrofenilazo) kaliks[4]aren Sentezi ( $\text{D}_1$ )

100 mL balon içerisine 1,32 g (0,01 mol) p-nitro anilin 25 mL su konulup karıştırıldı. Üzerine 2,65 mL derişik HCl ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Çözelti  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. 0,65 g (0,01 mol)  $\text{NaNO}_2$  az miktarda suda çözülerek damla damla çözeltiliye ilave edildi. Elde edilen diazonyum klorür çözeltilisine 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{DMF}$  (5:8 v/v)'de çözülmüş 1,06 g ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol) kaliks[4]aren damla damla ilave edildi. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra 4 g (0,03 mol)  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi. Oluşan kiremit rengi çökelek süzüldü ve su ile yıkanarak kurutuldu. Verim: 2,04 g (%80) bn:  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . Reaksiyon Şekil 5.3'de gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO) = 346 nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ) 483 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]:  $1481\text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-OH)]:  $3272\text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}$  [(-NO<sub>2</sub>)]:  $1345\text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>]:  $2955\text{ (cm}^{-1})$



Şekil 5.3: p-(4 nitrofenilazo) kaliks[4]aren sentezi ( $\text{D}_1$ )

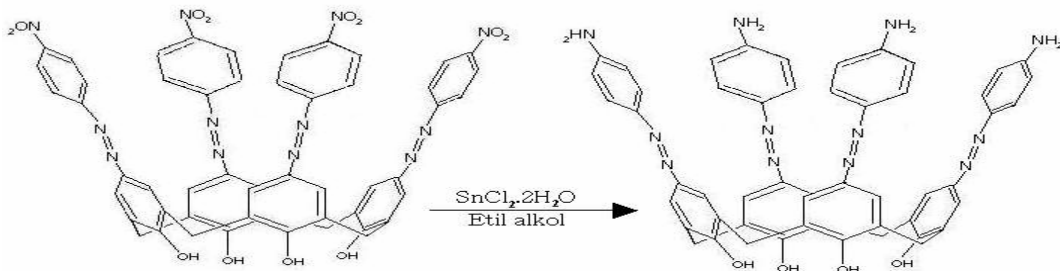
#### 5.2.4. p-(4 aminofenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (D<sub>1</sub>A)

1 g ( $9,8 \cdot 10^{-4}$  mol) p-(4-n-nitrofenilazo) kaliks[4]aren bileşiği 25 mL etil alkol içerisinde konularak geri soğutucu altında bir süre karıştırıldı. Karışıma 2,2 g ( $9,8 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yavaş yavaş ilave edildi. 6-7 saat kaynatıldıktan sonra karışım buz parçaları içine atıldı. %1'lik NaOH ile pH 8-9 civarına ayarlandı. Karışım diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz 25 mL tuzlu ile yıkanarak susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Döner buharlaştırıcı ile diklorometan uzaklaştırılarak madde çöktürüldü. Oluşan bordo çökelti süzülerek kurutuldu. Verim: 0,51 g (%55) bn: 218°C. Reaksiyon Şekil 5.4'de gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO) = 391 nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ) 294 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]:  $1462 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-OH)]:  $3150 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{\nu}$  [(-NH<sub>2</sub>)]:  $3360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>]:  $2950 \text{ (cm}^{-1})$



Şekil 5.4: p-(4 aminofenilazo)kaliks[4]aren sentezi (D<sub>1</sub>A)

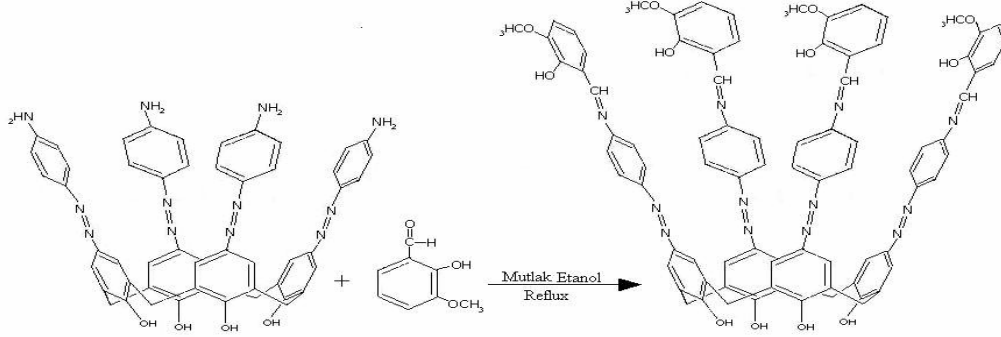
#### 5.2.5. p-(2-hidroksi, 3-metoksi fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (SB<sub>1</sub>)

100 mL'lik balonda, 0,51 g (0,538 mmol) p-(4-n-aminofenilazo) kaliks[4]aren 50 mL mutlak etanol içerisinde geri soğutucu altında, karıştırıldı. 0,35 g (2,32 mmol) 2-hidroksi, 3-metoksi benzaldehit 10 mL mutlak etanolde çözülerek damla damla karışıma ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve bir gece soğukta bekletildi. Oluşan kahve çökelti süzülerek su ve etilalkolle yıkanarak kurutuldu. Verim: 0,54 g (%70) bn: 200 °C. Reaksiyon Şekil 5.5'te gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\max}$  (DMSO) = 339 nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ) 294 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]: 1462  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-OH)]: 3160  $\text{cm}^{-1}$

$\bar{\nu}$  [(-CH=N)]: 1616  $\text{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>]: 2956 ( $\text{cm}^{-1}$ )



Şekil 5.5: p-( 2-hidroksi, 3-metoksi fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren sentezi (SB<sub>1</sub>)

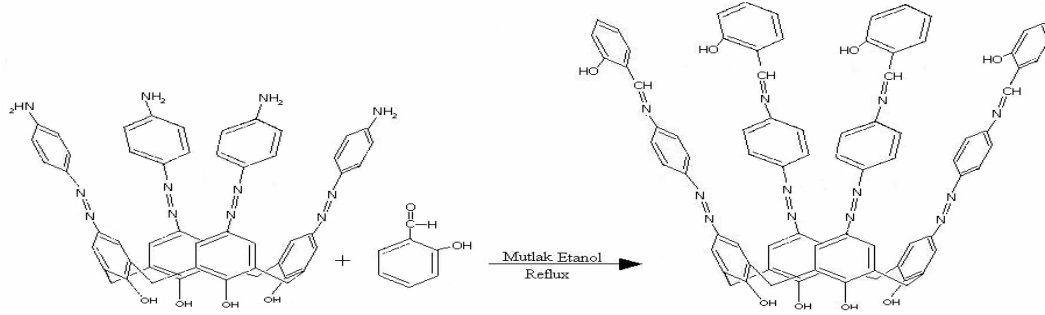
### 5.2.6. p-( 2-hidroksi, fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren Sentezi (SB<sub>2</sub>)

100 mL'lik balonda 0,5 g (0,53 mmol) p-(4-n-aminofenilazo) kaliks[4]aren 50 mL mutlak etanol içerisinde geri soğutucu altında karıştırıldı. 0,26 mL (2,11 mmol) 2-hidroksi, benzaldehit (salisilaldehit) 10 mL mutlak etanolde çözülerek damla damla karışıma ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu ve bir gece soğukta bekletildi. Oluşan kahve çökelti süzülerek su ve etil alkolle yıkanarak kurutuldu. Verim: 0,5 g (%70) bn:195 °C. Reaksiyon Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\max}$  (DMSO) = 359 nm

IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]: 1457  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-OH)]: 3151  $\text{cm}^{-1}$

$\bar{\nu}$  [(-CH=N)]: 1617  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>]: 2954 ( $\text{cm}^{-1}$ )

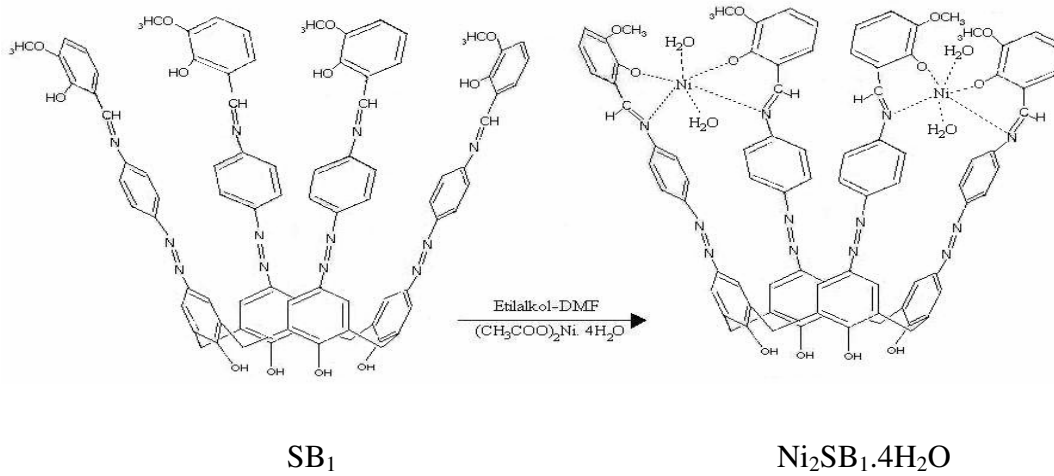


Şekil 5.6: p-( 2-hidroksi, fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren sentezi (SB<sub>2</sub>)

### 5.2.7. SB<sub>1</sub> Nikel Kompleksi (Ni<sub>2</sub>SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O

0,1 gram (  $7.10^{-2}$  mmol) SB<sub>1</sub> 25 mL etil alkol-DMF (3:2 v/v) karışımında çözüldü ve ısıtıldı. 0,174 g (  $7.10^{-1}$  mmol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O etil alkolde çözümlenerek ısıtıldı. Karışmakta olan sıcak SB<sub>1</sub> çözeltisi üzerine damla damla metal asetat ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Oluşan çökelti süzülerek bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 0,087 gr (%85) bn: 245 °C. Reaksiyon Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{max}$  (DMSO) = 486,50 nm (d→d), 306,20 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 294,50 nm (n→ $\pi^*$ )  
 IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)] : 1466cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-CH=N-)] : 1604cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-O-H)] : 3173cm<sup>-1</sup>,  
 $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>] : 2934 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(Ni-O / -Ni-N)] : 482-475 cm<sup>-1</sup>



Şekil 5.7: SB<sub>1</sub> Nikel kompleksi (Ni<sub>2</sub>SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O sentezi

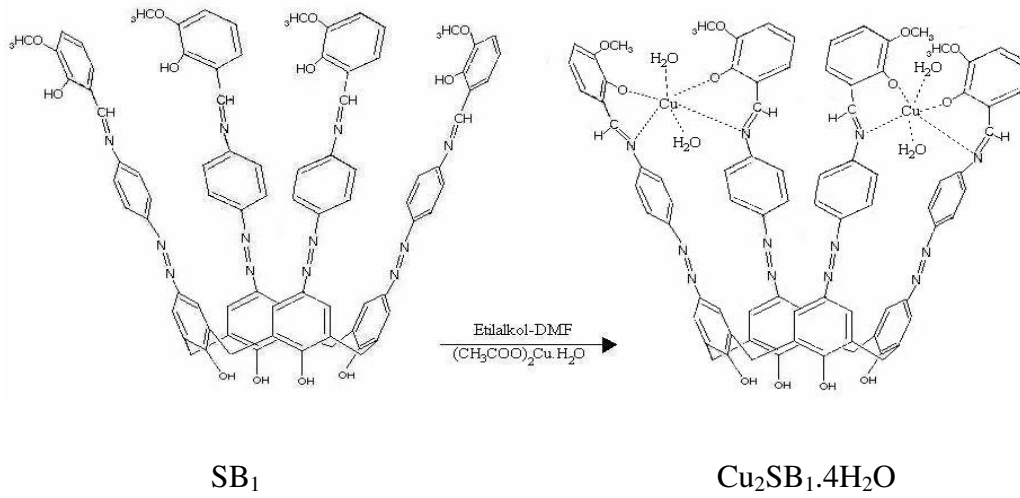
### 5.2.8. SB<sub>1</sub> Bakır Kompleksi (Cu<sub>2</sub>SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O

Yukarıdaki işlemler 0,1 g (  $7.10^{-2}$  mmol) SB<sub>1</sub> ligandı ve 0,14 g (  $7.10^{-1}$  mmol) Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kullanılarak tekrarlanır. Verim: 0,088 (%80) B.N: 250°C. Reaksiyon Şekil 5.8’de gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{max}$  (DMSO) = 502,50 nm (d→d), 287,50 nm (n→ $\pi^*$ )

IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [ (-N=N-)] : 1462 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-CH=N-)] : 1610cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-O-H)] : 3167 cm<sup>-1</sup>

$\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>] : 2954 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(Cu-O / Cu-N)] : 598-512 cm<sup>-1</sup>

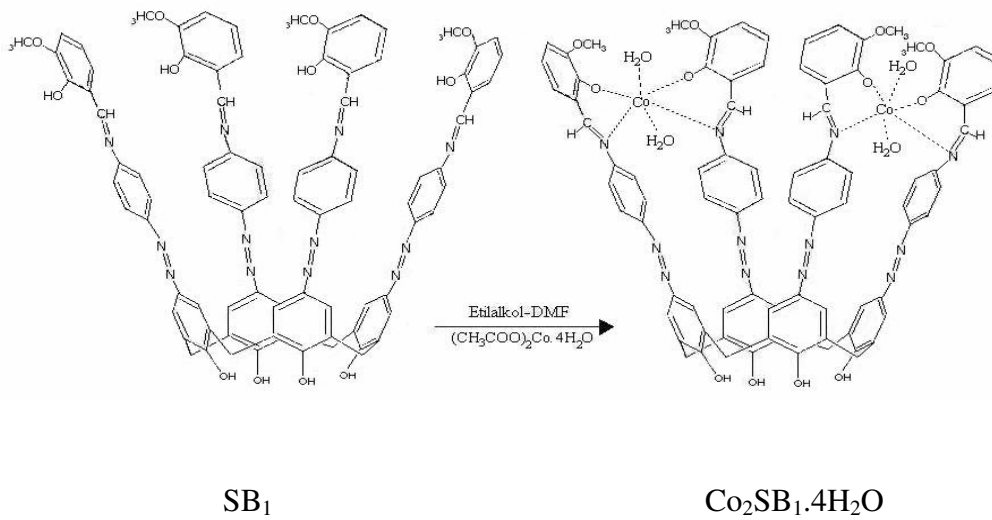


Şekil 5.8:  $\text{SB}_1$  Bakır kompleksi ( $\text{Cu}_2\text{SB}_1$ )  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sentezi

### 5.2.9. $\text{SB}_1$ Kobalt Kompleksi ( $\text{Co}_2\text{SB}_1$ ) $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Yukarıdaki işlemler 0,1 g ( $7 \cdot 10^{-2}$  mmol)  $\text{SB}_1$  ligandı ve 0,17 g ( $7 \cdot 10^{-1}$  mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  asetat kullanılarak tekrarlandı. Verim: 0,075 (%80) bn: 257 °C. Reaksiyon Şekil 5.9’da verilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO) = 531,50 nm (d $\rightarrow$ d), 374,50 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 289,50 nm (n $\rightarrow \pi^*$ )  
 IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]: 1453  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-CH=N-)]: 1609  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-O-H)]: 3407  $\text{cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}$  [(C-H) $_{\text{alph}}$ ]: 2926  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(Co-O / Co-N)]: 675-598  $\text{cm}^{-1}$

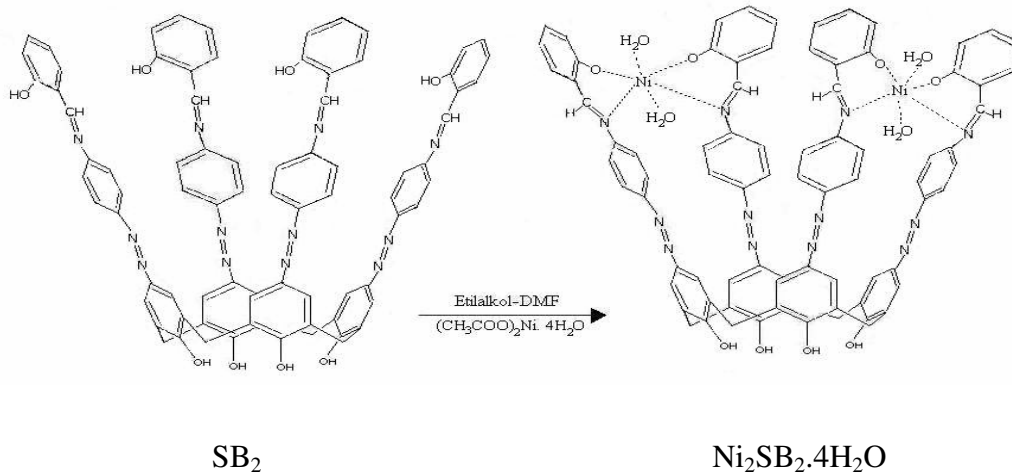


Şekil 5.9:  $\text{SB}_1$  Kobalt kompleksi ( $\text{Co}_2\text{SB}_1$ )  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sentezi

### 5.2.10. SB<sub>2</sub> Nikel Kompleksi (Ni<sub>2</sub>SB<sub>2</sub>) .4H<sub>2</sub>O

Yukarıdaki işlemler 0,1 g ( $7,44 \cdot 10^{-2}$  mmol) SB<sub>2</sub> ligandı ve 0,19 g ( $7,44 \cdot 10^{-1}$  mmol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O kullanılarak tekrarlandı. Verim: 0,095 g (%88) bn: 243°C. Reaksiyon Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\max}$  (DMSO) = 486,00 nm (d→d), 331,50 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 290,00 nm (n→ $\pi^*$ )  
 IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]: 1481 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-CH=N-)] : 1610cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-O-H)]: 3160 cm<sup>-1</sup>  
 $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>]: 2926 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(Ni-O / Ni-N)]: 472-467 cm<sup>-1</sup>



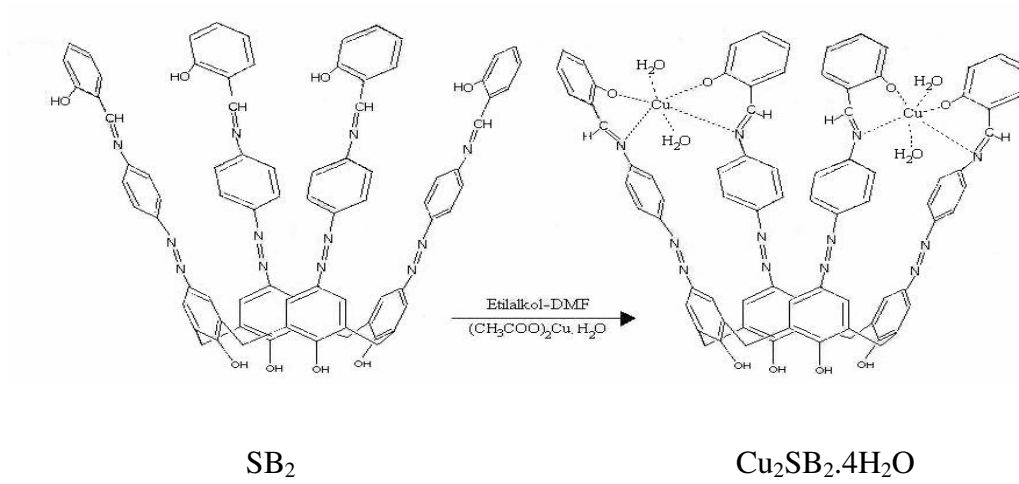
Şekil 5.10: SB<sub>2</sub> Nikel kompleksi (Ni<sub>2</sub>SB<sub>2</sub>) .4H<sub>2</sub>O sentezi

### 5.2.11. SB<sub>2</sub> Bakır Kompleksi (Cu<sub>2</sub>SB<sub>2</sub>) .4H<sub>2</sub>O

Yukarıdaki işlemler 0,1 g ( $7,44 \cdot 10^{-2}$  mmol) SB<sub>2</sub> ligandı ve 0,15 g ( $7,44 \cdot 10^{-1}$  mmol) Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kullanılarak tekrarlandı. Verim: 0,087 g (%75) bn: 247°C. Reaksiyon Şekil 5.11'de gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\max}$  (DMSO) = 406,00 nm (d→d), 296,50 nm (n→ $\pi^*$ )  
 IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]: 1462 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-CH=N-)] : 1615cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(-O-H)]: 3167 cm<sup>-1</sup>  
 $\bar{\nu}$  [(C-H)<sub>alph</sub>]: 2954 cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu}$  [(M-O / M-N)]: 579-502 cm<sup>-1</sup>



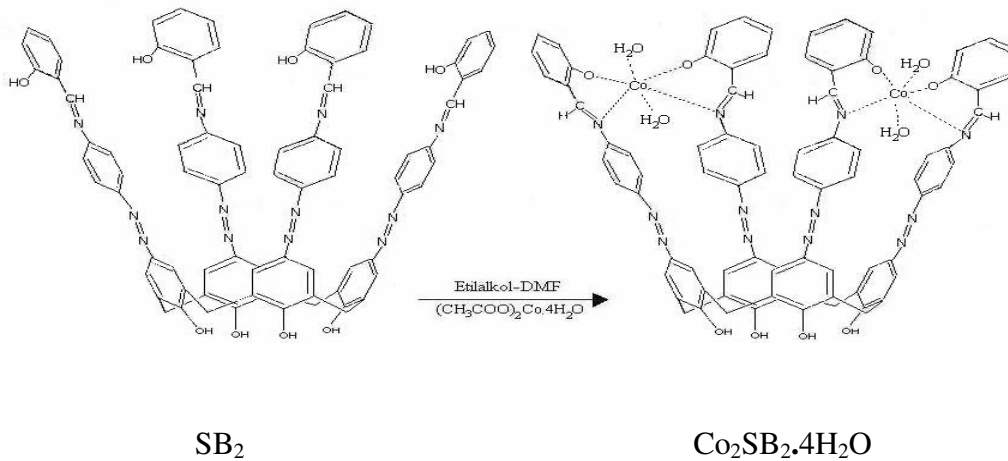


Şekil 5.11:  $\text{SB}_2$  Bakır kompleksi ( $\text{Cu}_2\text{SB}_2$ )  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sentezi

### 5.2.12. $\text{SB}_2$ Kobalt Kompleksi ( $\text{Co}_2\text{SB}_2$ ) $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Yukarıdaki işlemler 0,1 g ( $7,44 \cdot 10^{-2}$  mmol)  $\text{SB}_2$  ligandı ve 0,19 g ( $7,44 \cdot 10^{-1}$  mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak tekrarlanır. Verim: 0,082 g (%75) bn:  $255^\circ\text{C}$ . Reaksiyon Şekil 5.12’de gösterilmiştir.

UV Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO) = 536,60 nm (d $\rightarrow$ d), 389,00 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 294,80 nm (n $\rightarrow$  $\pi^*$ )  
 IR(KBr):  $\bar{\nu}$  [(-N=N-)]:  $1458 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-CH=N-)] :  $1609 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(-O-H)]:  $3401 \text{ cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}$  [(C-H) $_{\text{alph}}$ ]:  $2956 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}$  [(M-O / M-N)]:  $648-600 \text{ cm}^{-1}$



Şekil 5.12:  $\text{SB}_2$  kobalt kompleksi ( $\text{Co}_2\text{SB}_2$ )  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sentezi

## ALTINCI BÖLÜM

# BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada, p-tert-bütil fenol ile formaldehitin baz (NaOH) katalizli kondenzasyon reaksiyonu olan Gutsche yöntemi kullanılarak p-tert-bütil fenol bileşiği elde edildi. Elde edilen *p-tert-bütilkaliks[4]arenin* tert bütil grupları susuz AlCl<sub>3</sub> katalizörlüğünde toluen çözücüsü içerisinde uzaklaştırılarak kaliks[4]aren sentezlendi. Literatüre uygunluğu belirlenen bu bileşik kenetlenme reaksiyonlarında kullanıldı.

### 6.1. Ligandlar

p-nitro anilin, NaNO<sub>2</sub> ve derişik HCl ile elde edilen diazonyum klorür tuzu ile kaliks[4]arenin kenetlenmesi sonucu kiremit renkli olan p-(4-n-nitrofenilazo) kaliks[4]aren bileşiği %80 verimle elde edildi. Reaksiyonda oluşan nitroz asit çok kararsız bir asit olduğu için reaksiyon soğukta (<0°C) gerçekleştirildi. Diazonyum tuzunun istenilen bileşiğe kenetlenmesi ile oluşan diazo bileşikleri genellikle boyarmadde özelliği göstermektedirler.

Elde edilen p-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren (D<sub>1</sub>) bileşiğinin erime noktası 220 °C olarak belirlendi. p-(4-nitrofenilazo) kaliks[4]aren bileşiğinde bulunan nitro grupları literatüre uygun olarak etil alkolde, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kullanılarak amine indirgendi. Azotlu bileşiklerin metalle indirgenmesi olarak bilinen bu metotta nitro, nitrozo ve hidroksilamin türevleri metal/asit çiftiyle aminlere kadar indirgenebilir. Reaksiyon mekanizması metalden tek elektron aktarımı şeklindedir (Tüzün, 1990). Elde edilen bileşiğin erime noktası 218°C olarak belirlendi.

p-(4-aminofenilazo) kaliks[4]aren bileşiği ve iki farklı aldehit bileşiği kullanılarak Schiff bazı ligandları sentezlendi. Bu bileşikler 2-hidroksi, 3-metoksi benzaldehit (o-vanilin) ile sentezlenen açık kahve renkli p-(2-hidroksi, 3-metoksi fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren (SB<sub>1</sub>) bileşiği, diğeri ise salisilaldehit kullanılarak sentezlenen yaklaşık aynı renkli p-(2-hidroksi, fenil imin fenilazo)kaliks[4]aren (SB<sub>2</sub>) bileşiğidir.

Sentezlenen azo boyarmaddeleri ve Schiff bazlarının molekül formülleri ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Sentezlenen kaliks[4]aren türevi bileşiklerin molekül formülleri ve fiziksel özellikleri

<i>Bileşikler</i>	<i>Formül</i>	<i>Molekül Ağırlığı (gr/mol)</i>	<i>Bozunma Sıcaklığı (°C) (Bulunan)</i>	<i>Renk</i>
<b>D<sub>1</sub></b> p-( 4 nitrofenilazo) kaliks[4]aren	C <sub>52</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	1020	220	Kiremit Kırmızısı
<b>D<sub>1A</sub></b> p-(4 aminofenilazo) kaliks[4]aren	C <sub>56</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	948	218	Bordo
<b>SB<sub>1</sub></b> p-(2-hidroksi, 3-metoksi fenil imin fenilazo) kaliks[4]aren	C <sub>84</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	1436	200	Açık Kahve
<b>SB<sub>2</sub></b> p-(2-hidroksi, fenil imin fenilazo) kaliks[4]aren	C <sub>80</sub> H <sub>60</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	1316	195	Açık Kahve

### 6.1.1. Renk

Bileşiklerin renklerinin farklı olması, renkliliğe sebep olan kromofor grupların (-N=N-, -CH=N-, -NO<sub>2</sub>) yanında bağlanan oksokrom grupların (-OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>) farklılık göstermesi sonucu n→π\* ve π→π\* geçişlerinin frekans kaymalarından ileri gelmektedir. Renklerin kahverengi tonlarında olması bileşiklerin çok sayıda ve değişik kromofor grup içermesinden kaynaklanmaktadır.

### 6.1.2. Çözünürlük

Diazo ve Schiff bazı içeren bu bileşikler molekül ağırlıklarının oldukça büyük olması ve iyonlaşabilen çözüldürücü ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ) gruplar taşımamaları nedeniyle suda çözünmemektedirler. Sınırlı olmakla birlikte organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin para pozisyonuna bağlanan uzun zincirli gruplardan kaynaklandığı söylenebilir. Bileşiklerin oda sıcaklığında değişik çözücülerdeki çözünürlükleri Çizelge 6.2' de verilmektedir.

Çizelge 6.2: Sentezlenen kaliks[4]aren türevi bileşiklerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri

Çözücüler Bileşikler	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{DMSO}$	$\text{THF}$	$\text{DMF}$
<b>Kaliks [4]aren</b>	çz	ç	ç	aç	aç	ç	ç	ç	ç
<b>D<sub>1</sub></b>	çz	ç	ç	aç	aç	ç	ç	ç	ç
<b>D<sub>1</sub>Aİ</b>	çz	ç	ç	aç	aç	ç	ç	ç	ç
<b>SB<sub>1</sub></b>	çz	ç	ç	aç	aç	ç	ç	ç	ç
<b>SB<sub>2</sub></b>	çz	ç	ç	aç	aç	ç	ç	ç	ç

aç: Az çözünür ç: Çözünür çz: Çözünmez

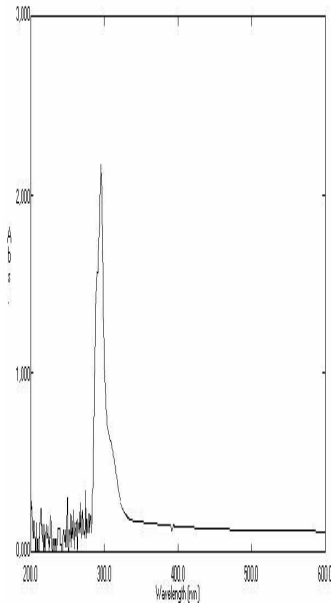
### 6.1.3. UV-VIS Analizleri

Sentezlenen diazo bileşikleri ve Schiff bazı ligandlarının UV spektrumları Şekil 6.1-4 'de,  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri ise Çizelge 6.3'de verilmektedir.

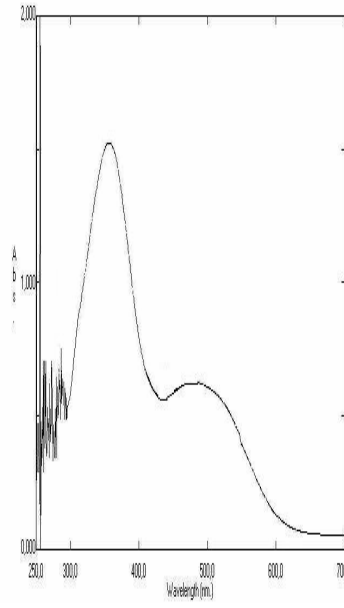
Çizelge 6.3: Diazo bileşikleri ve Schiff bazı ligandlarının  $\lambda_{\text{max}}$  değerleri.

Bileşikler	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm}) / n \rightarrow \pi^*$	$\lambda_{\text{max.}}(\text{nm}) / \pi \rightarrow \pi^*$
<b>Kaliks[4]aren</b>	-	295
<b>D<sub>1</sub></b>	483	346
<b>D<sub>1</sub>A</b>	391	294
<b>SB<sub>1</sub></b>	339	287
<b>SB<sub>2</sub></b>	389	290

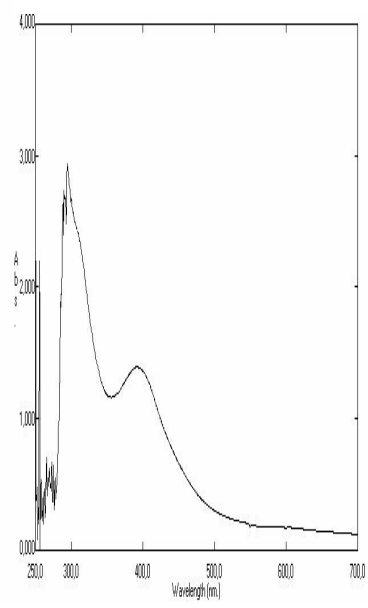
Kaliks[4]aren bileşiğinde 295 nm’de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait bir bant gözlenirken, D<sub>1</sub> ve D<sub>1</sub>A bileşiklerinin UV spektrumlarında 294 ve 391 nm’de sırasıyla,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan bir absorpsiyon bandı ve bir omuz görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı elektron çekici ve verici sübstütientlerin batokromik etki yarattıkları düşünülebilir. Bileşiklerde çok sayıda kromofor grup bulunması, Schiff bazı ligandlarında bu gruplara ilaveten –C=N kromofor gruplarından kaynaklanan geçişlerin de eklenmesiyle oluşan çakışmalar nedeniyle absorpsiyon bandı genişlemiştir.



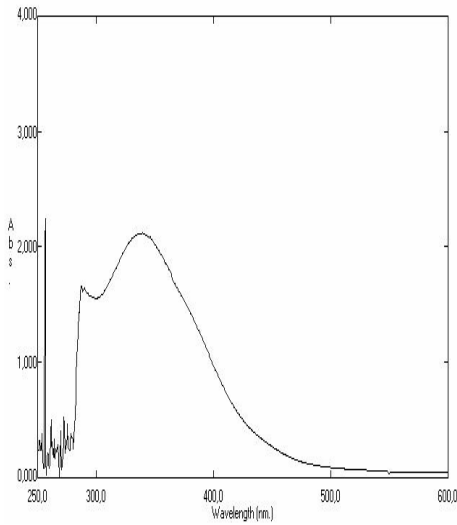
Şekil 6.1: Kaliks[4]aren bileşiği UV Spektrumu



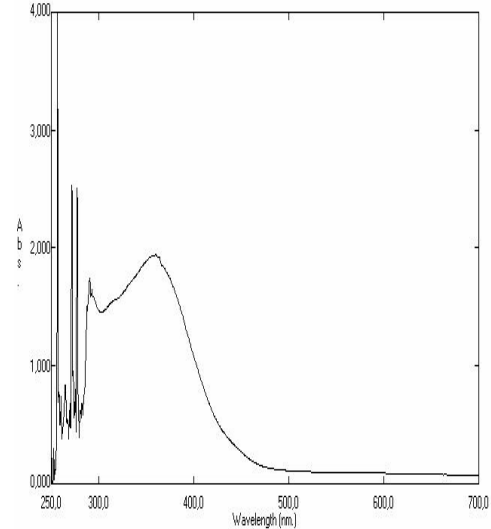
Şekil 6.2: D<sub>1</sub> bileşiği UV Spektrumu



Şekil 6.3: D<sub>1</sub>A bileşiği UV Spektrumu



Şekil 6.4: SB<sub>1</sub> bileşiği UV Spektrumu



Şekil 6.5: SB<sub>2</sub> bileşiği UV Spektrumu

#### 6.1.4. IR Analizleri

Sentezlenen kaliks[4]aren türevi diazo bileşikleri ve Schiff bazı ligandlarına ait IR değerleri Çizelge 6.4 ve 6.5’de, IR spektrumları ise Şekil 6.6 -10’da verilmektedir.

Çizelge 6.4: Diazo bileşiklerinin karakteristik IR bantları

Bileşikler	$\bar{\nu}[-OH] (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[-NO_2] (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[-NH_2] (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[-N=N-] (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[(C-H)_{alph}] (cm^{-1})$
Kaliks [4]aren	3169	-	-	-	2955
D <sub>1</sub>	3172	1345	-	1481	2955
D <sub>1</sub> A	3164	-	3376	1482	2958

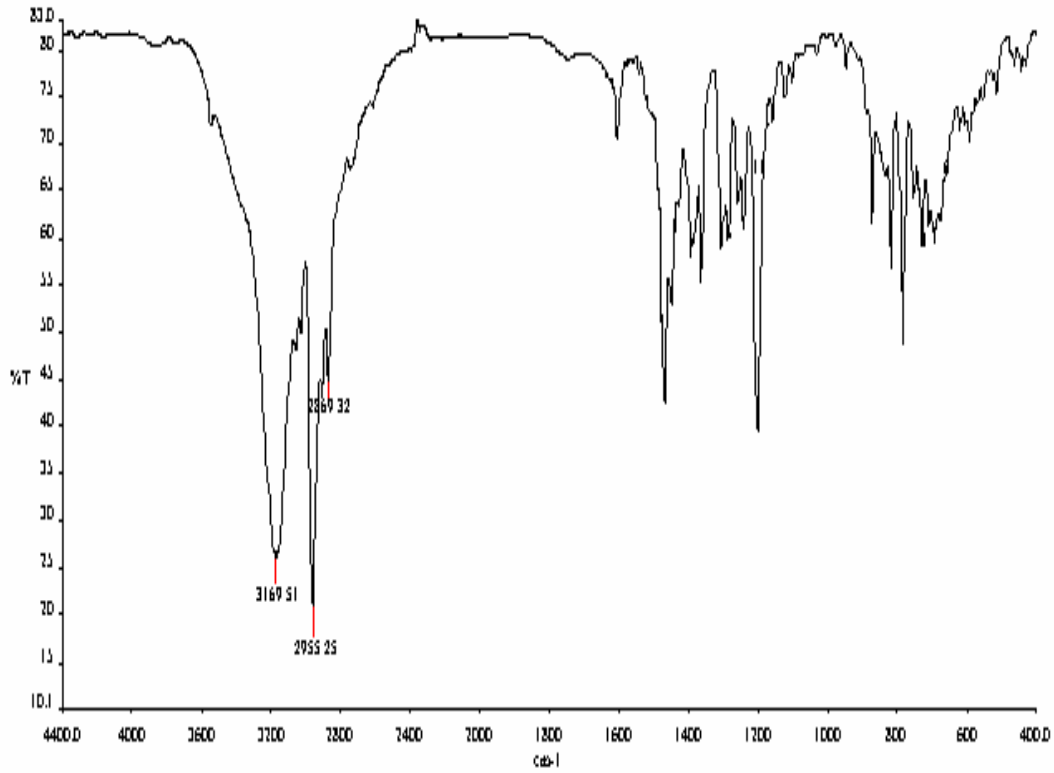
Çizelge 6.5: Schiff bazı ligandlarına ait karakteristik IR bantları

Bileşikler	$\bar{\nu}(-O-H) (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[-N=N-] (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[-CH=N-] (cm^{-1})$	$\bar{\nu}[(C-H)_{alph}] (cm^{-1})$
SB <sub>1</sub>	3160	1462	1616	2956
SB <sub>2</sub>	3151	1457	1617	2954

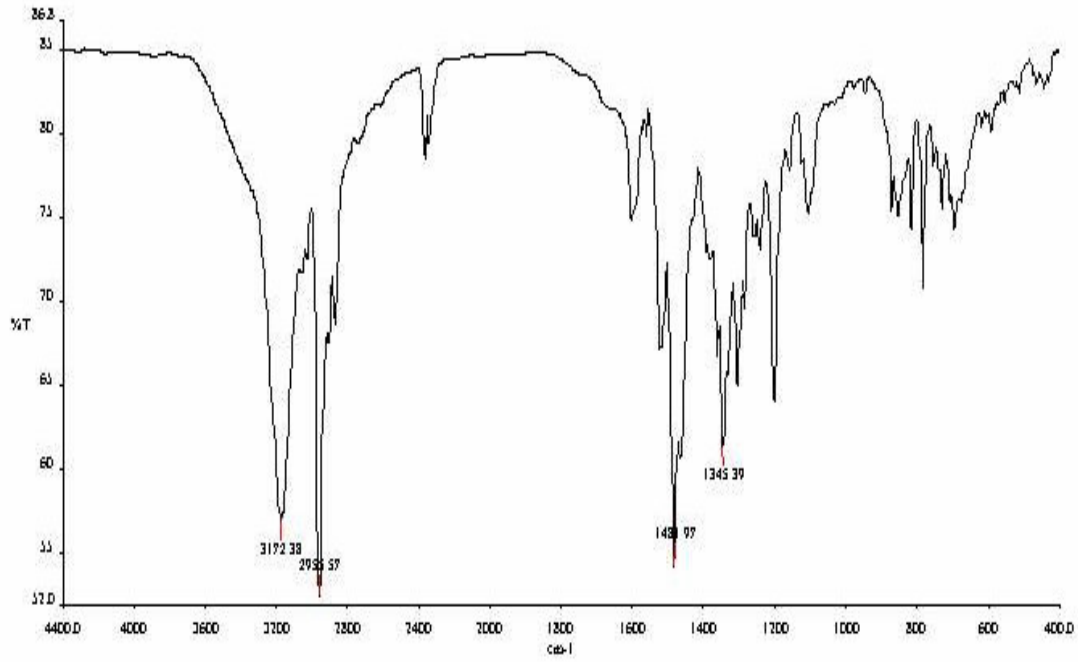
Kaliks[4]aren bileşiğine ait IR spektrumu ile kıyaslandığında, D<sub>1</sub> bileşiğine ait IR spektrumunda sırasıyla –NO<sub>2</sub> grubuna ait 1345 cm<sup>-1</sup>,de ve -N=N- grubuna ait 1481 cm<sup>-1</sup>,de gözlenen pikler kenetlenme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yandan 3200-3300 cm<sup>-1</sup> aralığında –OH bandı ve 2960-2840 cm<sup>-1</sup>,de halkalı yapılara özgü alifatik hidrokarbon bileşiğine ait pikler görülmektedir. 1355- 1325 cm<sup>-1</sup> ve 852 cm<sup>-1</sup> ‘de parmak izi bölgesinde p-sübstütie aromatik nitro gruplarına özgü piklerin gözlenmesi kenetlenmenin gerçekleştiğini gösteren bir başka önemli delildir.

D<sub>1</sub>A bileşiğinde nitro grubunun amine indirgenmesinin bir sonucu olarak, 3376 cm<sup>-1</sup>,de -NH<sub>2</sub> grubu titreşim bandı gözlenmiştir. 1607 cm<sup>-1</sup> civarlarındaki bant aromatik sübstütie amin bileşiklerinin spesifik pikidir. Nitro grubundan kaynaklanan 1345 cm<sup>-1</sup>,de görülen keskin pikin kaybolması, 1620-1585 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen amino sübstütient bandının oluşması nitro grubunun amine indirgenendiğini göstermektedir.

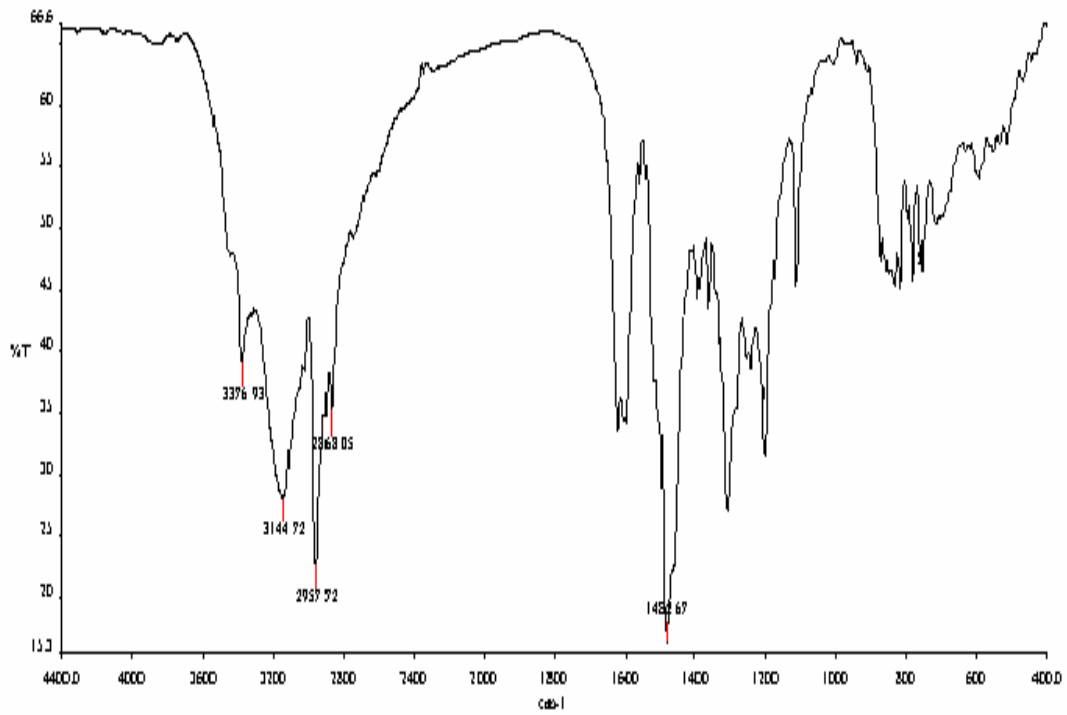
SB<sub>1</sub> ve SB<sub>2</sub> bileşiklerine ait IR spektrumlarında 3376 cm<sup>-1</sup>'deki NH<sub>2</sub> titreşim bandının kaybolması ve 1616 cm<sup>-1</sup> ve 1617 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik –CH=N bantlarının ortaya çıkması Schiff bazı ligandlarının oluştuğunu gösterir. Ayrıca SB<sub>1</sub> ve SB<sub>2</sub> ligandlarında parmak izi bölgesinde 751 cm<sup>-1</sup>'de 1,2 disübstitie aromatik aldehit yapılarına özgü keskin pikin gözlenmesi Schiff bazı ligandlarının oluştuğunu gösteren diğer bir delildir.



Şekil 6.6: Kaliks[4]aren bileşiği IR spektrumu

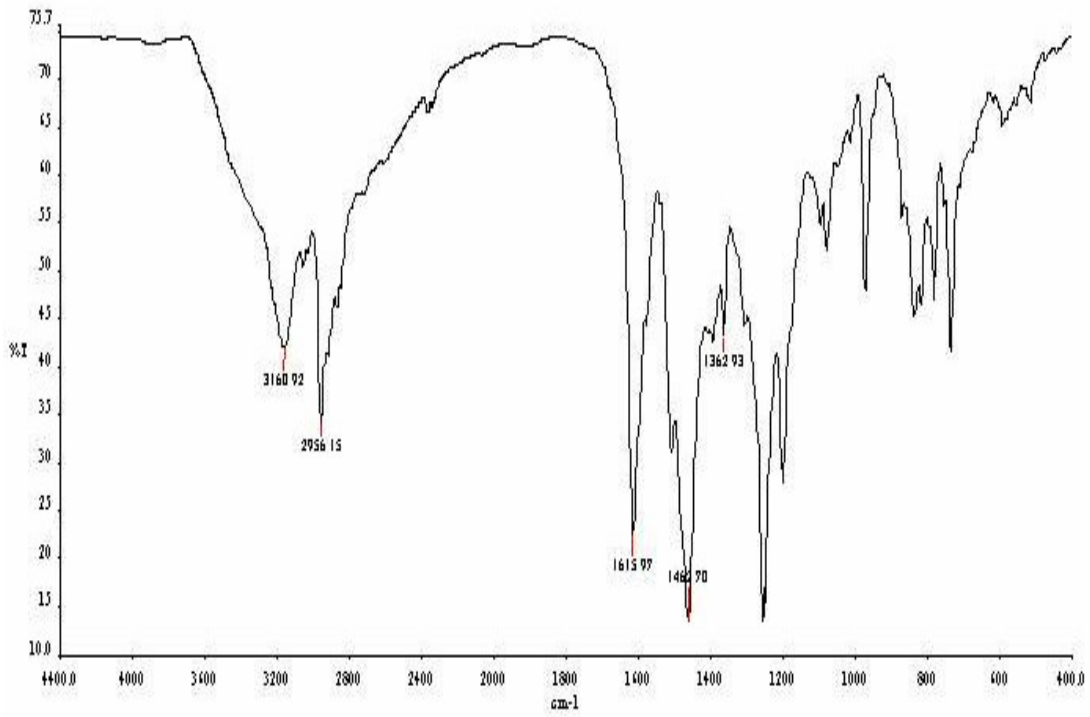


Şekil 6.7: D<sub>1</sub> Bileşiği IR Spektrumu

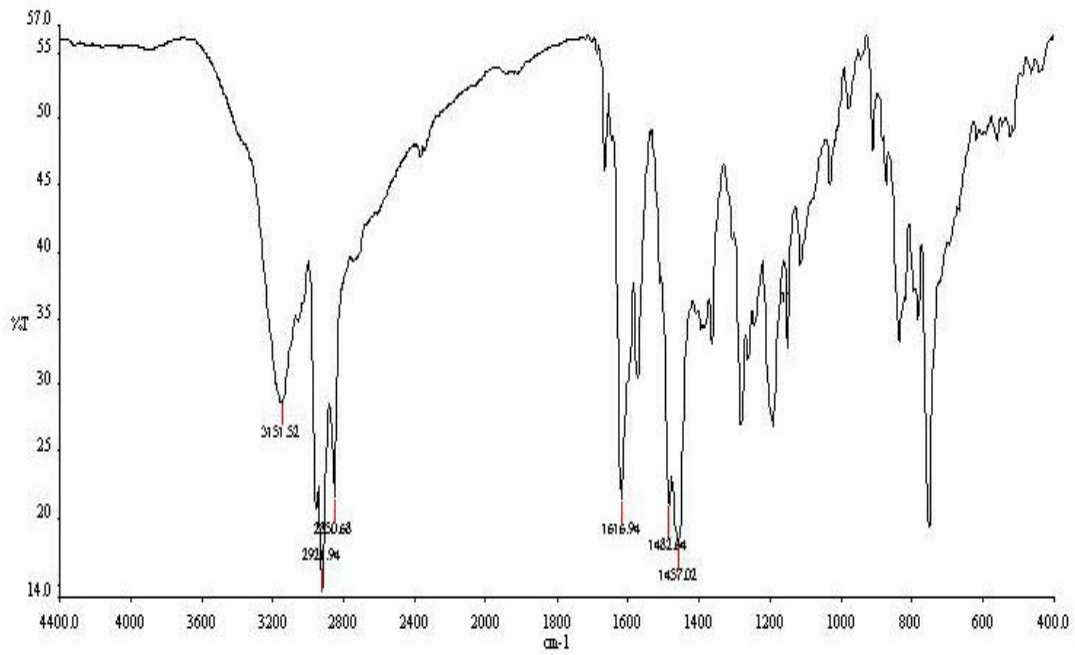


Şekil 6.8: D<sub>1</sub>A bileşiği IR spektrumu





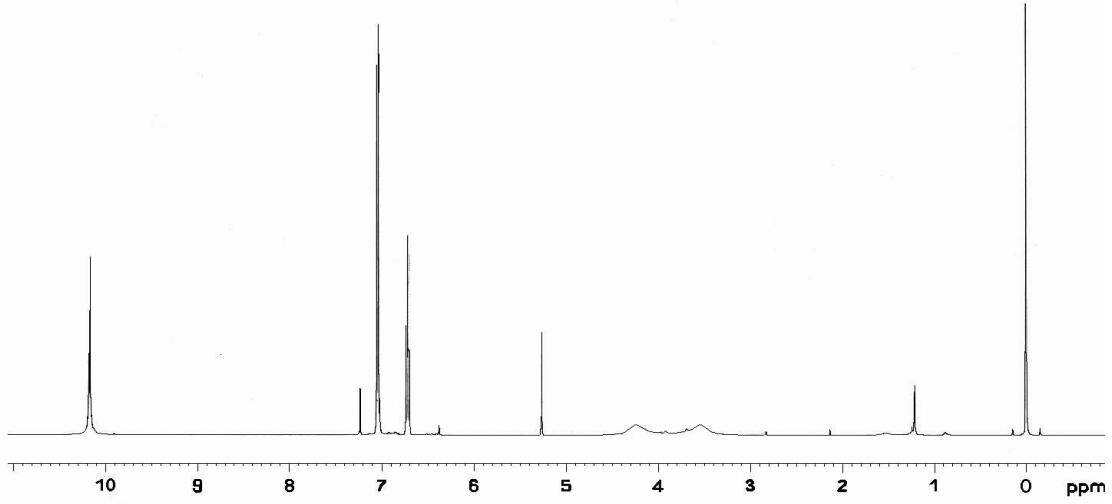
Şekil 6.9: SB<sub>1</sub> bileşiği IR spektrumu



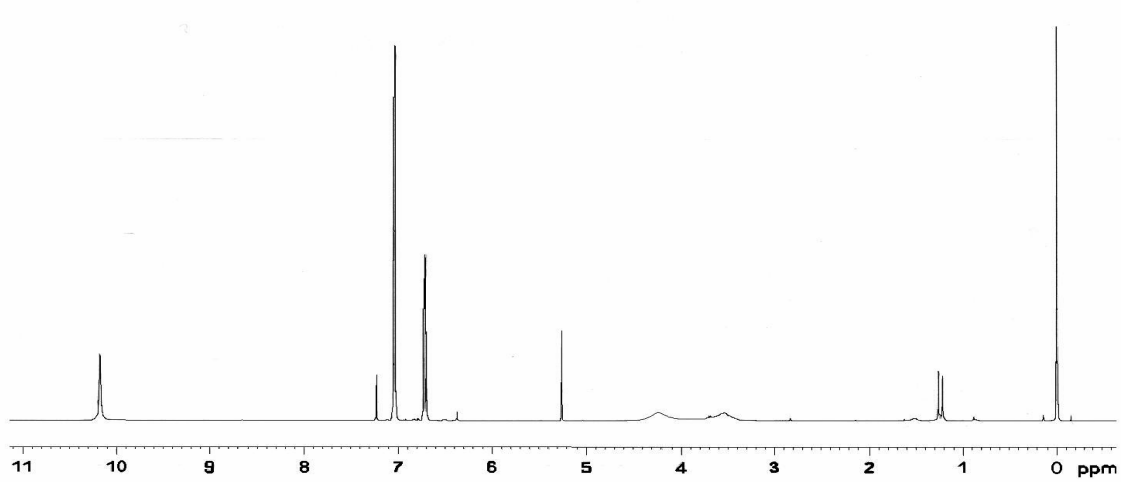
Şekil 6.10: SB<sub>2</sub> bileşiği IR spektrumu

### 6.1.5. $^1\text{H-NMR}$ Analizleri

$\text{SB}_1$  ve  $\text{SB}_2$  ligandlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 6.11 ve 6.12’de verilmiştir.. Spektrumlara bakıldığında, aldehit gruplarında bulunan  $-\text{OH}$  ve imin gruplarına ait protonların çakışarak 10,2 ppm’de singlet pik ( Shaabani, 2001, Tamburini, 1996), 6,7-7,0 ppm’de aromatik yapılara özgü multipler pikler ve kaliks[4]arene ait  $-\text{OH}$  grubu protonların 5,2 ppm’de singlet pik verdiği görülmektedir. Bunun yanında 3,55 ve 4,35 ppm’de gözlenen iki çift dublet kaliks[4]aren yapılarının koni konformasyonunda olduğunu gösterir.  $\text{SB}_1$  ligandında  $\text{SB}_2$ ’den farklı olarak bulunan metoksi grubuna ait singlet pik de 3,8 ppm’de görülmektedir ( Yılmaz, 2003).



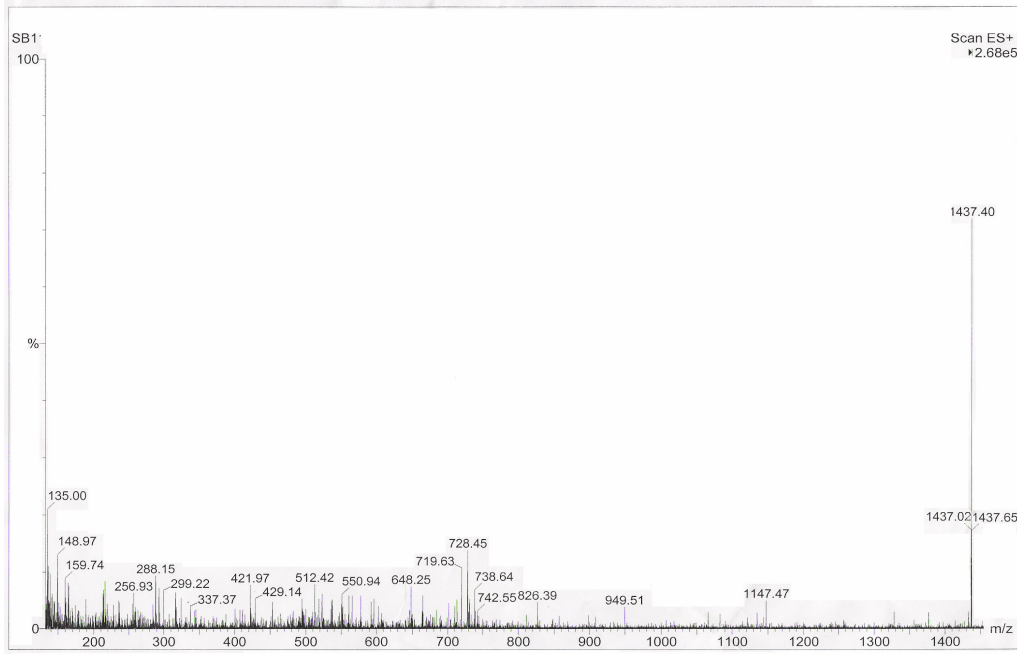
Şekil 6.11:  $\text{SB}_1$  ligandı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 6.12:  $\text{SB}_2$  ligandı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

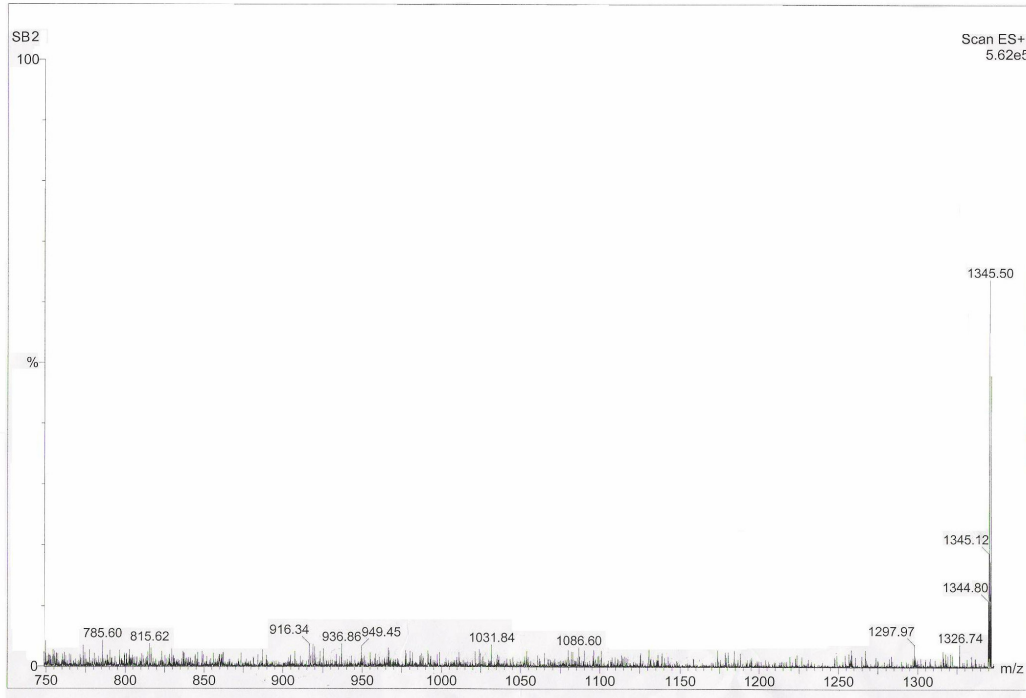
### 6.1.6. Kütle Spektroskopisi Analizleri

Şekil 6.13 ve 6.14’de SB<sub>1</sub> ve SB<sub>2</sub> ligandlarının kütle spektrumları görülmektedir. Spektrumlardan da görüldüğü üzere o-vanilin kullanılarak sentezlenen SB<sub>1</sub> ligandının moleküler iyon piki bileşiğin molekül ağırlığını vermektedir. Bu bileşiğin parçalanma ürünlerinin m/z piklerine bakıldığında özellikle 421,97 m/z pikinin kadar kaliks[4]aren yapısını, 148,97 m/z pikinin de ligandın imin grubunu karakterize ettiği görülmektedir.



Şekil 6.13: SB<sub>1</sub> ligandı kütle spektrumu

SB<sub>2</sub> ligandında, moleküler iyon piki 1345’te görülmektedir. Moleküler iyon pikinin bu bileşiğin molekül ağırlığından 29 fazla çıkması çöktürme amaçlı kullanılan metanolün kaliksarenin kavitesine yerleşerek oluşturduğu kararlı moleküler kompleksten kaynaklanmaktadır (Ak, 2002). SB<sub>1</sub> ligandından sadece metoksi grubunun olmaması ile farklılık gösteren SB<sub>1</sub> ligandının parçalanma ürünleri, SB<sub>2</sub> ligandıyla benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.14: SB<sub>2</sub> ligandı kütle spektrumu

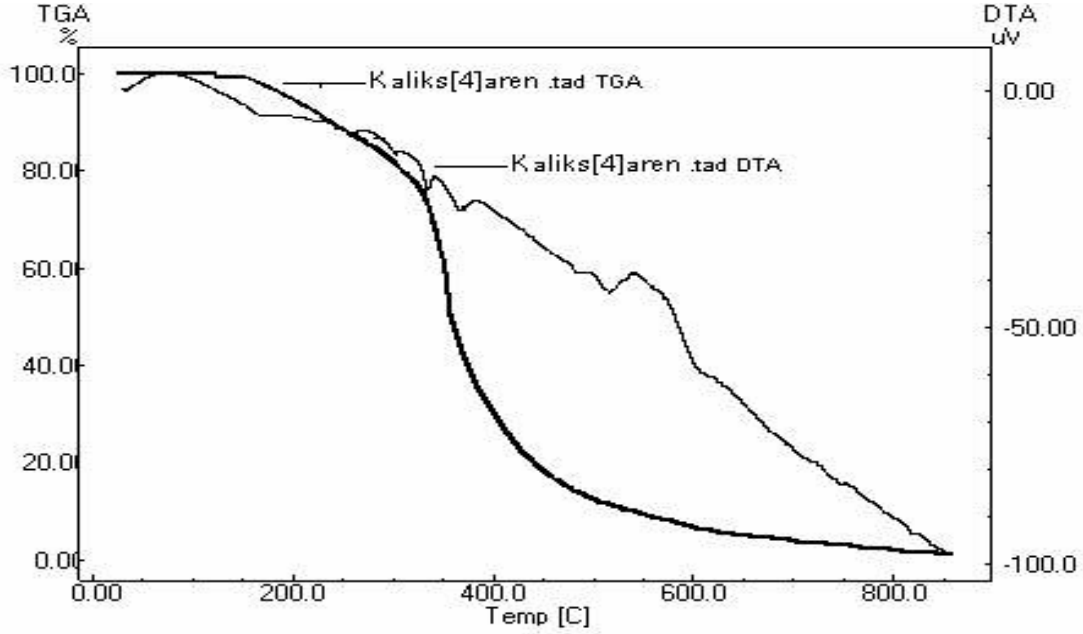
### 6.1.7. Termal Analizler (DTA-TG)

Numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin sıcaklıkla değişiminin sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğuna termal yöntemler denir (Dodd ve Tonga, 1997).

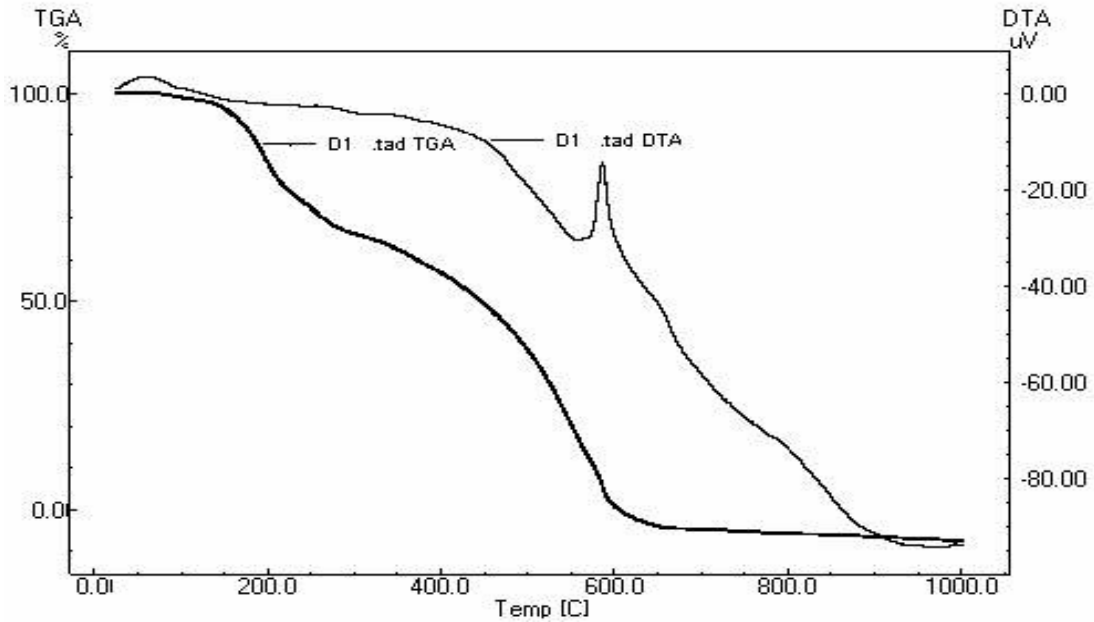
Sentezlenen bileşiklerin termal analizinde bu yöntemlerden, ağırlık değişimini temel alan termogravimetri (TG) ile numune ve referans arasındaki sıcaklık değişimini esas alan termal analiz teknikleri (DTA) kullanılmıştır.

Şekil 6.15’de ve 6.19’da kaliks[4]aren, D<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>A ve Schiff bazı ligandlarının (SB<sub>1</sub>-SB<sub>2</sub>) DTA-TG termogramları verilmiştir. Termogramlarda yaklaşık 210 °C civarında kütle kaybıyla birlikte bileşiklerin bozunmaya başladığı görülmektedir. Bileşiklerin (SB<sub>1</sub> ve SB<sub>2</sub>) yapıları birbirine benzediğinden bozunmalar yaklaşık aynı sıcaklıklarda ve iki basamakta gerçekleşmiştir. Ancak kütle kaybının büyük bir kısmı ilk basamakta olmuştur. 260 °C-375 °C arasında gerçekleşen % 72’lik (teorik %68) kütle kaybının

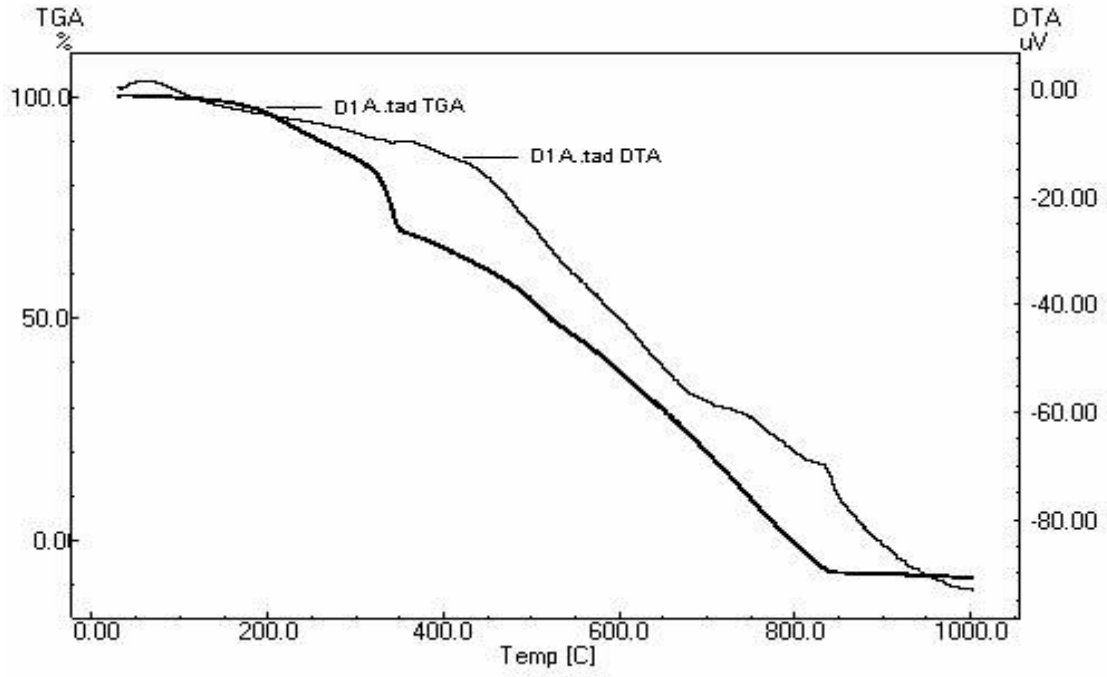
Schiff bazı ve diazo grupları ile kısmen safsızlıkların bozunmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. 800 °C'nin üzerinde ligandların tamamen bozularak geriye kalıntı kalmadığı görülmektedir. Bileşiklerin termal analiz çalışmaları N<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır. Erime noktaları ise hava atmosferi ile temas halindedir. Elde edilen değerlerin kısmen farklı olması beklenen bir durumdur. Bunun yanında kaliks[4]aren ve D<sub>1</sub> bileşiklerinde çözücüler nedeni ile bozunma yaklaşık 185 °C'den itibaren başlamıştır.



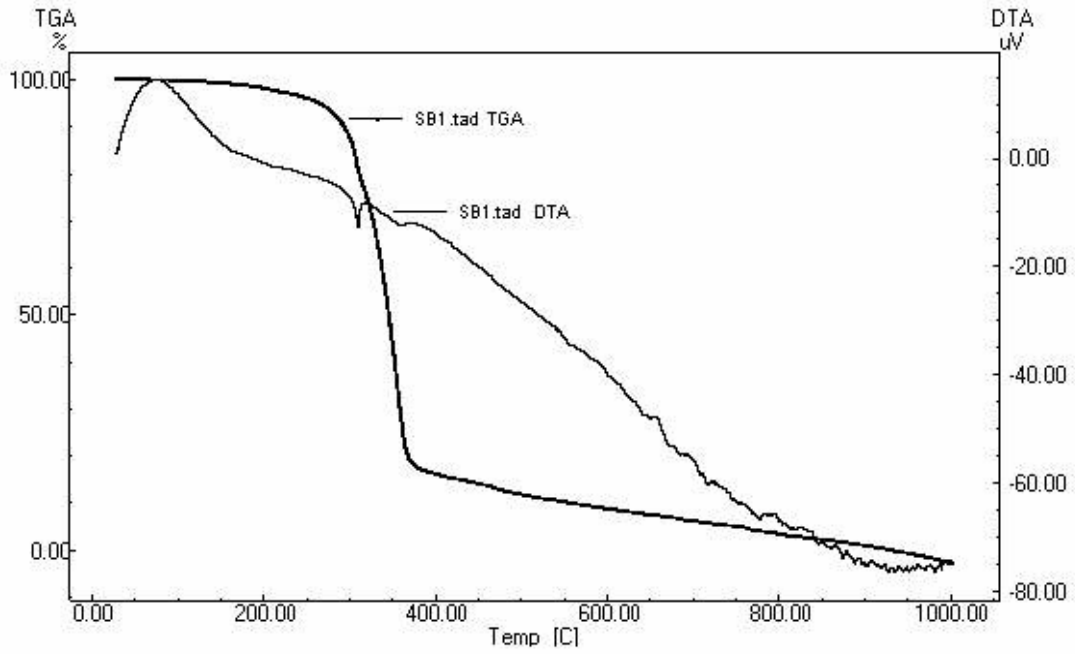
Şekil 6.15: Kaliks[4]aren DTA-TG termogramı



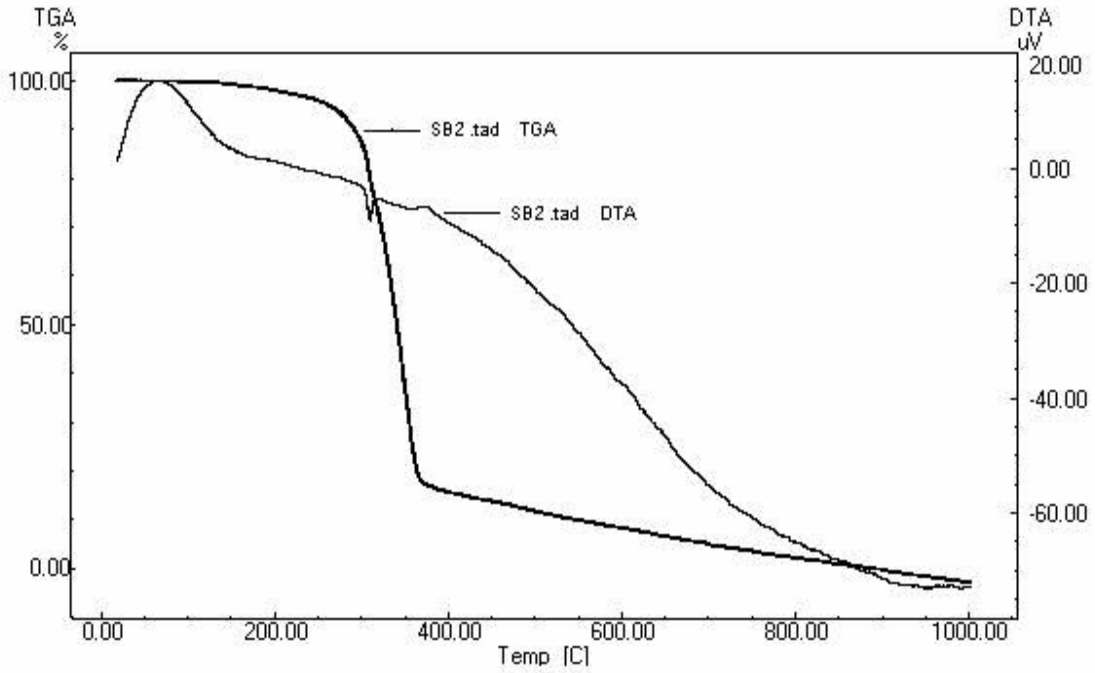
Şekil 6.16: D<sub>1</sub> Bileşiği DTA-TG termogramı



Şekil 6.17: D<sub>1</sub>A Bileşiği DTA-TG termogramı



Şekil 6.18: SB<sub>1</sub> Ligandının DTA-TG termogramı



Şekil 6.19: SB<sub>2</sub> Lligandının DTA-TG termogramı

## 6.2. Metal Kompleksleri

SB<sub>1</sub> ve SB<sub>2</sub> ligandlarının Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> metal kompleksleri sentezlenmiştir.

SB<sub>1</sub> ligandı etil alkol-DMF çözücü karışımında çözümlenerek ısıtılmıştır. Kaynama noktasına gelen karışıma etil alkolde çözülmüş ve ısıtılmış sıcak metal asetat damla damla ilave edilerek ısıtmaya devam edilmiş uzun süre karıştırılmıştır. Aynı işlemler SB<sub>2</sub> bileşiği içinde tekrarlanmıştır. Oluşan çökelekler süzülerek, reaksiyona girmeyen metal asetatların uzaklaştırılması amacıyla bol su ile yıkanmıştır.

Sentezlenen Schiff bazı metal komplekslerinin molekül formülleri, erime noktaları (bozunarak) ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6: Kompleks bileşiklerin molekül formülleri ve fiziksel özellikleri.

<i>Bileşikler</i>	<i>Formül</i>	<i>Molekül Ağırlığı (gr/mol)</i>	<i>Bozunma Sıcaklığı °C (Bulunan)</i>	<i>Renk</i>
<b>SB<sub>1</sub></b>	C <sub>84</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	1436	200	Açık Kahve
<b>SB<sub>2</sub></b>	C <sub>80</sub> H <sub>60</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	1316	195	Açık Kahve
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	C <sub>84</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub> Ni <sub>2</sub>	1620	245	Koyu Yeşil
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	C <sub>84</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>2</sub>	1632	250	Kahverengi
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	C <sub>84</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub> Co <sub>2</sub>	1622	257	Yeşil
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	C <sub>80</sub> H <sub>64</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub>	1500	243	Koyu Yeşil
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	C <sub>80</sub> H <sub>64</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub>	1512	247	Kahverengi
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	C <sub>80</sub> H <sub>64</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Co <sub>2</sub>	1502	255	Yeşil

### 6.2.1. Erime Noktası

Sentezlenen Schiff bazı metal komplekslerinin bozunma noktaları ligandlardan daha yüksektir. Kompleks oluşumu sırasında M-O ve M-N koordine kovalent bağlarının oluşumu, molekül ağırlığının artışı ve şelat etkisinin yapıya kazandırdığı kararlılık kompleksin daha yüksek sıcaklıkta erimesine neden olmaktadır. Kompleksler organik yapıli bileşikler olduğundan kolayca bozunabilmektedir. Dolayısı ile belirtilen sıcaklıklar bozunma sıcaklıkları olarak alınmıştır.

### 6.2.2. Renk

Kompleks bileşiklerde yük transfer geçişleri ve d-d geçişleri olmak üzere başlıca iki tür elektronik geçiş söz konusudur. Atomdan atoma elektron geçişlerinin söz konusu olduğu geçişlere yük transfer geçişleri denir. Yük transfer geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Bu geçişler izinli geçişler olup şiddeti çok büyüktür. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişler olduğundan geçiş ihtimali düşük olup zayıf absorpsiyon verirler. Kaba bir



karşılaştırmayla, d-d geçişleri soluk renklere, yük transfer geçişleri de koyu renklere neden olur. Sentezlenen komplekslerin renkleri ligandlardaki kromofor gruplardan ve merkez metal iyonunun d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Kompleks renklerinin ligandlardan farklı olması da, metal iyonunun koordinasyona katıldığını ve komplekslerin oluştuğunu göstermektedir.

### 6.2.3. Kül Renkleri

Sentezlenen komplekslerin 1000 °C'de açık havada yakılmasıyla oluşan metal oksit-nitrür karışımı renkleri Çizelge 6.7'de verilmiştir. Renklerin literatür renkleriyle aynı olması metalin koordinasyona katıldığının ve kompleksin oluştuğunun bir başka göstergesidir (Suzuki ve diğ., 1998, Lide, 1996).

Çizelge 6.7: Komplekslerin kül(metaloksit-nitrür) renkleri.

<i>Bileşik</i>	<i>MO-MN Rengi (Literatür)</i>	<i>MO-MN Rengi (Deneysel)</i>
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>1,2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	Yeşil	Koyu Yeşil
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>1,2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	Koyu Yeşil	Siyah
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>1,2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	Gri	Gri

### 6.2.4. Çözünürlük

Komplekslerin çözünürlükleri Çizelge 6.8'de verilmiştir. Genel olarak komplekslerin çözünürlüklerine bakıldığında ligandlara ve Schiff bazı ligandlarına (SB<sub>1</sub> ve SB<sub>2</sub>) göre çözünürlüklerinin daha az olduğu gözlenmiştir. Bu durum kompleks oluşumu sırasında koordinasyona katılan grupların, çözünürlüğe katkısının giderilmesi ve molekül ağırlığının artması ile açıklanabilir. Ayrıca metal:ligand oranının 2:1 oluşu, kompleks iyonunun yüksüz olması nedeniyle tuz oluşmaması beklendiği gibi çözünmeyi azaltan başka bir etkidir. Özellikle DMF ve etil alkol gibi çözücülerde çözünürlüğünün düşmesi -OH grubunun ve C=N grubunun az da olsa çözünürlüğe katkılarının metale bağlanma nedeniyle ortadan kalkmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 6.8: Kompleks bileşiklerin çözücülerdeki kalitatif çözünürlükleri.

Çözücüler→ Bileşikler↓	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	DMSO	THF	DMF
Ni <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O	çz	ç	ç	çz	çz	ç	ç	ç	aç
Cu <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O	çz	ç	ç	çz	çz	ç	ç	ç	aç
Co <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O	çz	ç	ç	çz	çz	ç	ç	ç	aç
Ni <sub>2</sub> (SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O	çz	ç	ç	çz	çz	ç	ç	ç	aç
Cu <sub>2</sub> (SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O	çz	ç	ç	çz	çz	ç	ç	ç	aç
Co <sub>2</sub> (SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O	çz	ç	ç	çz	çz	ç	ç	ç	aç

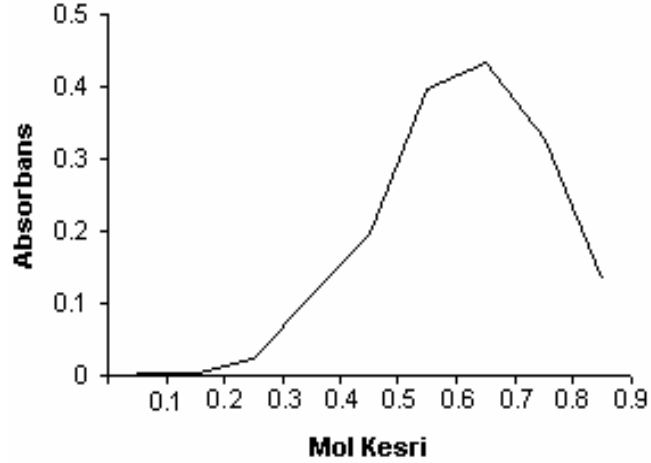
aç: Az çözünür ç: Çözünür çz: Çözünmez

### 6.2.5. Job Metodu

Komplekslerin metal ligand oranının belirlenmesi amacı ile Job metodu uygulanmıştır. Belirli derişimlerde hazırlanan metal asetat ve ligand çözeltileri deney tüplerinde çizelgede verilen hacim değerlerinde karıştırılıp uzun süre ısıtıldıktan sonra absorbands değerleri okunmuştur. Çizelge 6.9'da bakır kompleksi için yapılan ölçüm değerleri, Şekil 6.20'de elde edilen verilere göre çizilen grafik görülmektedir. Pik maksimumunun 0,66 civarında olması komplekslerdeki metal:ligand oranının 2:1 olduğunu göstermiştir. Bu oran diğer bulgularla da desteklenmektedir.

Çizelge 6.9: Job metoduyla ölçülen absorpsiyon değerleri.

<i>Deney Tüp No.</i>	<i>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>O Miktarı(mL)</i>	<i>Ligand Miktarı(mL)</i>	<i>Absorbans Değeri</i>
1	0,5	4,5	0,004
2	1	4	0,005
3	1,5	3,5	0,025
4	2	3	0,115
5	2,5	2,5	0,196
6	3	2	0,396
7	3,5	1,5	0,432
8	4	1	0,326
9	4,5	0,5	0,132



Şekil 6.20: Job metoduyla bulunan absorbans değerleri

### 6.2.6. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi Analizi

Metal ligand oranının belirlenmesi amacı ile diğer bir çalışma da Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazında yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan metal

derişimi ile cihazdan ölçülen metal derişimi miktarı karşılaştırılmış sonuçların Job metodu ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Sentezlenen bakır kompleksinde teorik olarak 2 mol  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu olduğu düşünülerek 3ppm'lik çözelti hazırlanmıştır. Kompleks için 0,130 absorbans değerine karşılık 3,012 ppm derişim değeri okunmuştur. Bu değer de bize alevli atomik absorpsiyon spektrometresi sonuçlarında, metal ligand oranının, Job metoduyla elde edilen verilerle (2:1) aynı olduğunu göstermiştir.

$\text{Ni}^{2+}$  ile sentezlenen komplekste de teorik olarak 2 mol  $\text{Ni}^{2+}$  iyonu içerdiği düşünülerek 3 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  içeren 500 ml kompleks çözeltisi hazırlanmış ve yapılan ölçüm sonucunda kompleksin  $\text{Ni}^{2+}$  değeri 3,075 ppm bulunmuştur. Bu değer de bize Job metodu ile bulunan metal/ligand oranını (2:1) sağlamaktadır. AAS'de  $\text{Co}^{2+}$  ölçümleri lamba olmadığı için yapılamamıştır.

### 6.2.7. Magnetik Süseptibilite Ölçümleri

Komplekslerin magnetik süseptibilite değerleri Gouy metoduna göre Bohr Magnetonu cinsinden hesaplanmıştır. Toz haline getirilen numune ölçüm tüpüne doldurulduktan sonra hava kalmaması için dikkat edilerek sıkıştırma işlemi uygulanmıştır. Tüpe konulan numune yüksekliğinin 1,5 cm'nin altında olmasına dikkat edilmiştir. Gouy yöntemiyle,  $\text{Ni}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait hesaplama şekli aşağıda verilmiştir.

$$X_g = \frac{C.l.(R - R_o)}{\Delta m \cdot 10^9}$$

C (Cihazın kalibrasyon sabiti) = 1,07

l (Tüpdeki madde yüksekliği) = 2 cm

R (Numunenin magnetik momenti) = +56

$R_o$  (Boş tüpün magnetik momenti) = -34

$$\Delta m \text{ (Tüpteki madde kütlesi)} = 0,1009 \text{ gr}$$

$$X_g \text{ (Gram süsseptibilite)} = 1,91 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$$

$$X_m = X_g \cdot M_A$$

$$X_m \text{ (Molar süsseptibilite)} = 1,91 \cdot 10^{-6} \cdot 1500$$

$$X_m = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ cgs}$$

Toplam düzeltme faktörü:

$$X_D = \Sigma nX + \Sigma \lambda$$

$\text{Ni}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  için Pascal sabitleri:

$$80 \text{ C} = 80 \cdot (-6,0) = -480$$

$$56 \text{ H} = 56 \cdot (-2,93) = -164,08$$

$$12 \text{ N} = 12 \cdot (-5,6) = -67,2$$

$$8 \text{ O} = 8 \cdot (-4,61) = -36,88$$

$$\Sigma nX = -748,16 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$$

Yapıya ait düzeltmeler:

$$\text{C(Halkada)} = 72 \cdot (-0,24) = -17,28$$

$$\text{C=N} = 4 \cdot (8,15) = 32,6$$

$$\text{N=N} = 4 \cdot (-1,85) = -7,4$$

$$\text{C=C} = 36 \cdot (5,5) = 198$$

$$\text{Ni}^{2+} = 2 \cdot (12) = 24$$

$$\Sigma \lambda = 229,92 \cdot 10^{-6}$$

$$X_D = \Sigma nX + \Sigma \lambda$$

$$X_D = -748,16 \cdot 10^{-6} + 229,92 \cdot 10^{-6}$$

$$X_D = -5,182 \cdot 10^{-4} \text{ cgs}$$

$$X_M^1 = X_M - X_D$$

$$X_M^1 = 2,86 \cdot 10^{-3} - (-5,182 \cdot 10^{-4})$$

$$X_M^1 = 3,38 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu_{eff} = 2,828 \cdot \sqrt{3,38 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15}$$

$$\mu_{eff} = 2,84 \text{ B.M}$$

Diğer kompleks bileşiklerinin de bu yöntemle hesaplanarak bulunan deneysel ve teorik magnetik süsseptibilite değerleri Çizelge 6.12’de verilmiştir. Magnetik süsseptibilite özellikle geometrinin açıklanmasında oldukça başarılı bir metot olduğundan, elde edilen veriler incelendiğinde komplekslerin yapılarının yüksek spin oktahedral kompleksleri (bozulmuş oktahedral) olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 6.10: Komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri.

Bileşikler	d Elektron Sayısı	Tek Elektron Sayısı	Teorik $n.(n+2)^{1/2}$	Deneysel $2,828.(X_M.T)^{1/2}$
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	8	2	2,83	2,84
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	9	1	1,73	2,32
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	7	3	3,87	3,92
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	8	2	2,83	2,94
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	9	1	1,73	2,14
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	7	3	3,87	3,94

### 6.2.8. UV-VIS Analizleri

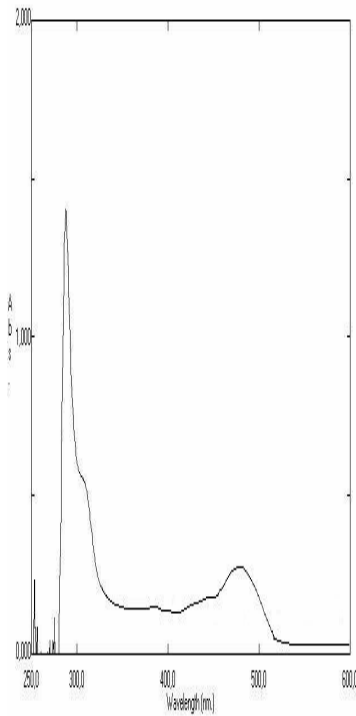
Komplekslerin UV-VIS spektrumlarında ligandlardan farklı olarak metaldeki d→d geçişlerinden kaynaklanan pikler ortaya çıkmıştır. Literatürde Ni<sup>2+</sup> kompleksinde <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub> ve <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub> olmak üzere üç muhtemel geçiş söz konusu iken Cu<sup>2+</sup> kompleksinde <sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub> geçişinden dolayı tek pik görüleceği ve Co<sup>2+</sup> kompleksinde de <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub> ve <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>A<sub>2g</sub> geçişleri nedeni ile üç pik vereceği belirtilmektedir (Tunalı ve Özkar, 1993, Saydam ve Yılmaz, 2000). Bu verilere dayalı olarak ligandların spektrumları ile komplekslerin spektrumlarını karşılaştırdığımızda, kompleksler için pik sayısının beklenildiği gibi olduğu, diğer d-d geçişlerine ait piklerin ligandlara ait piklerle örtüldüğü, 486-536 nm aralığında ortaya çıkan yeni piklerin d-d geçişlerine ait olduğu görülmüştür.

Ni<sup>2+</sup> komplekslerinde 486 nm civarında, Cu<sup>2+</sup> komplekslerinde 502-406 nm civarlarında, Co<sup>2+</sup> komplekslerinde ise 536-531 nm’de d→d geçişlerinden kaynaklanan yeni piklerdir.

Komplekslerin UV spektrumlarında yeni piklerin oluşumu ve pik maksimumlarındaki kaymalar metalin koordinasyona girdiğini ve kompleksin oluştuğunu doğrulamaktadır. Kompleks bileşiklerin maksimum absorptans değerleri Çizelge 6.11 'de , UV spektrumları ise Şekil 6.21-6.26' da verilmiştir.

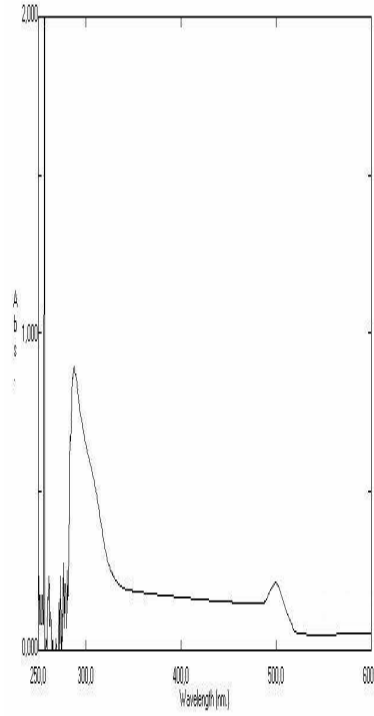
Çizelge 6.11: Kompleks bileşiklerin maksimum absorptans değerleri

<i>Bileşikler</i>	$\lambda_{max.}(nm) / n \rightarrow \pi^*$	$\lambda_{max.}(nm) / \pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda_{max.}(nm) / d \rightarrow d$
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	294	306	486
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	287	-	502
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	289	374	531
<b>Ni<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	290	331	486
<b>Cu<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	296	-	406
<b>Co<sub>2</sub>(SB<sub>2</sub>).4H<sub>2</sub>O</b>	294	389	536



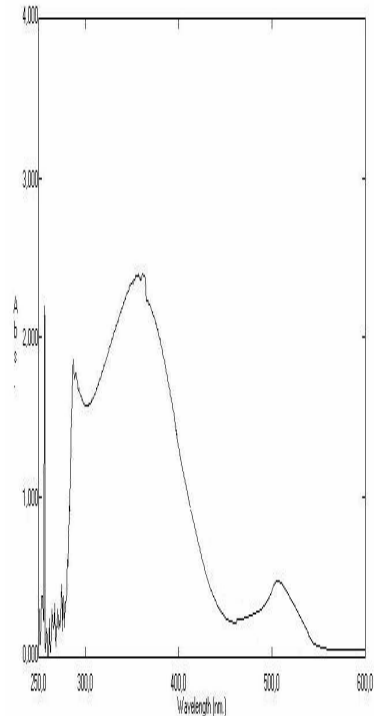
Şekil 6.21: Ni<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O

UV-VIS spektrumu



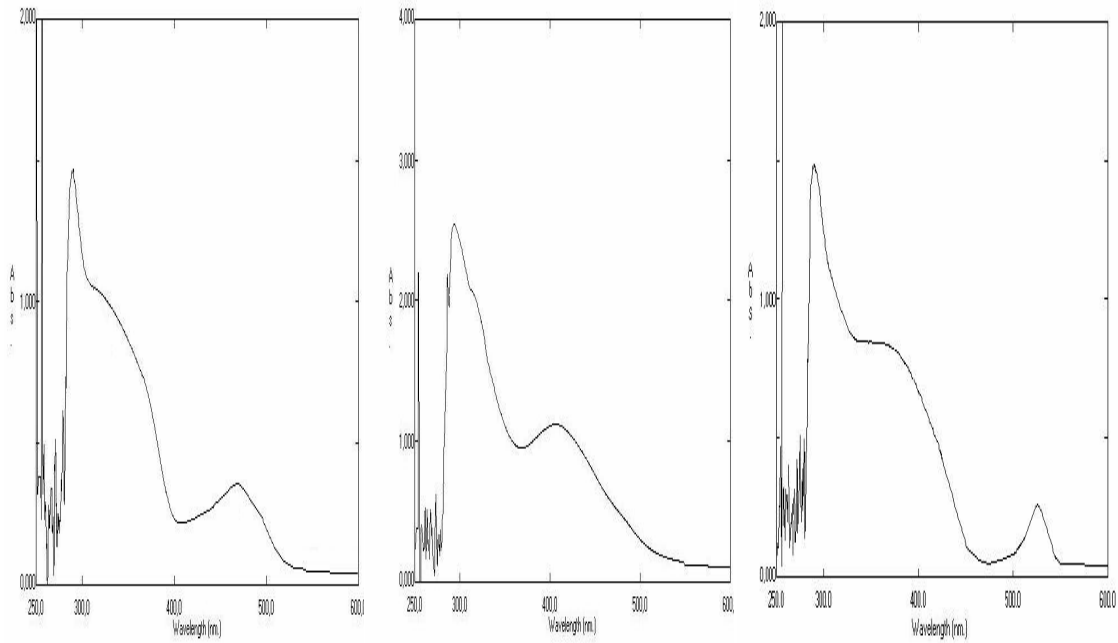
Şekil 6.22: Cu<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O

UV-VIS spektrumu



Şekil 6.23: Co<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O

UV-VIS spektrumu



Şekil 6.24:  $Ni_2(SB_2).4H_2O$  UV-VIS spektrumu      Şekil 6.25:  $Cu_2(SB_2).4H_2O$  UV-VIS spektrumu      Şekil 6.26:  $Co_2(SB_2).4H_2O$  UV-VIS spektrumu

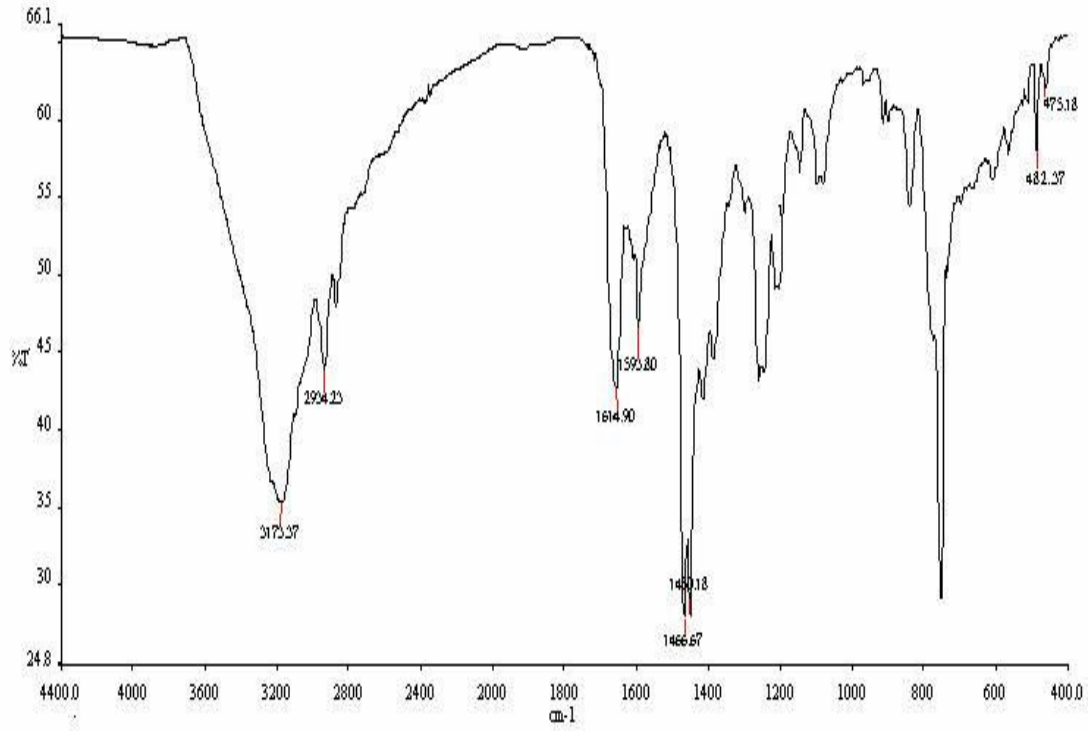
### 6.2.9. IR Analizleri

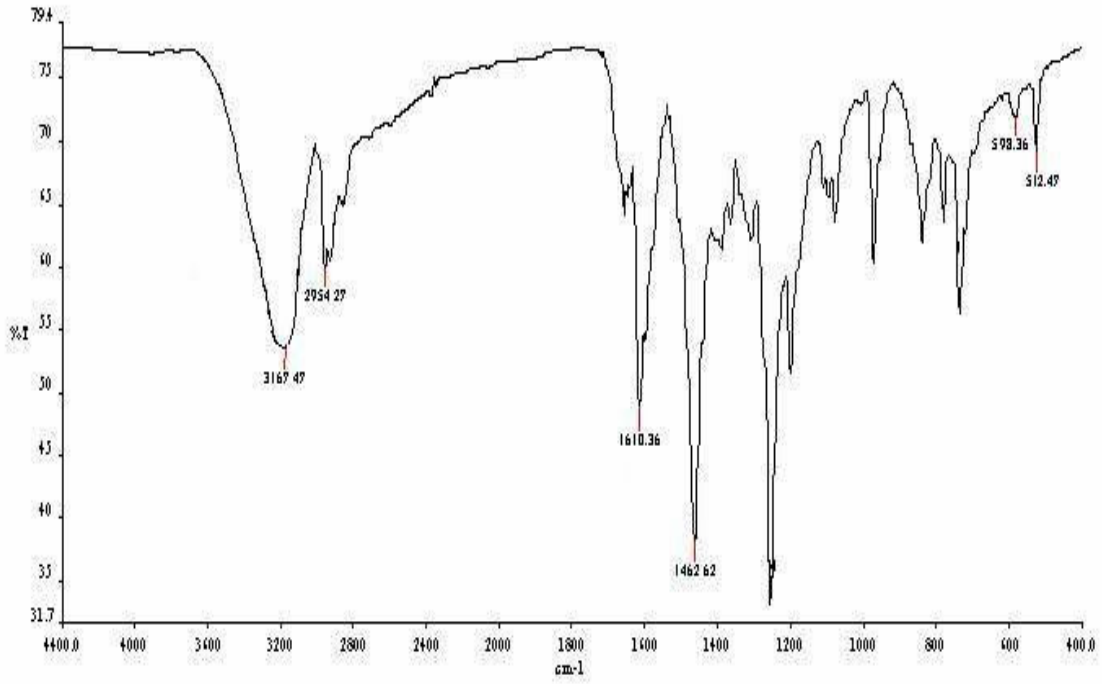
Komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında Schiff bazı ligandlarının karakteristik  $-CH=N$  piklerinde belirgin kaymalar olduğu gözle çarpılmaktadır. Bu piklerde kompleks oluşumu sırasında, metal ile azotun koordinasyonu nedeniyle yaklaşık  $25-30\text{ cm}^{-1}$  kadar düşük frekansa kayma ve pik şiddetinde azalmalar izlenmiştir. Bunun yanında, M-N ve M-O bağlarından kaynaklanan  $550-700\text{ cm}^{-1}$  civarlarında yeni pikler ortaya çıkması metalin koordinasyona katıldığını göstermektedir.  $-OH$  piklerindeki şiddet artışı ise komplekse bağlı su moleküllerinden kaynaklanmıştır. Komplekslerin karakteristik IR bantları Çizelge 6.13:'de, IR spektrumları ise Şekil 6.27-6.32'de verilmiştir.



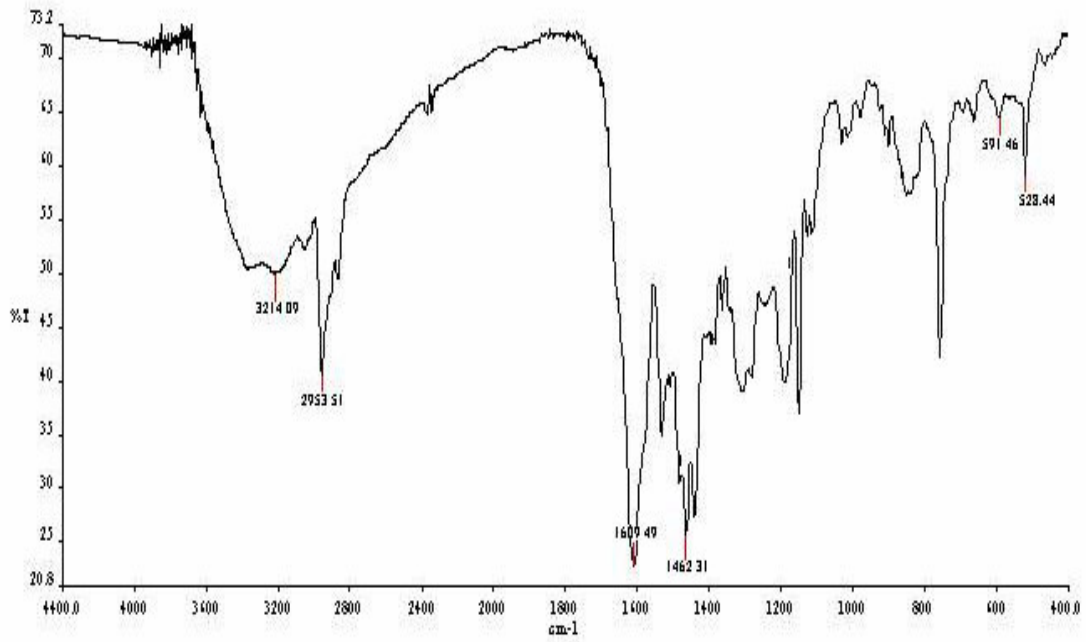
Çizelge 6.12: Komplekslerin karakteristik IR bantları

Bileşikler	$\bar{\nu}$ [(OH)](cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ [(CH=N)](cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ (-N=N-)(cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ [(C-H) <sub>alph</sub> ](cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ [(M-O / M-N)]
Ni <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O	3173	1604	1466	2934	482-475
Cu <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O	3167	1610	1462	2954	598-512
Co <sub>2</sub> (SB <sub>1</sub> ).4H <sub>2</sub> O	3407	1609	1453	2926	591-528
Ni <sub>2</sub> (SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O	3160	1610	1481	2926	472-467
Cu <sub>2</sub> (SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O	3167	1615	1462	2954	579-502
Co <sub>2</sub> (SB <sub>2</sub> ).4H <sub>2</sub> O	3401	1609	1458	2956	628-527

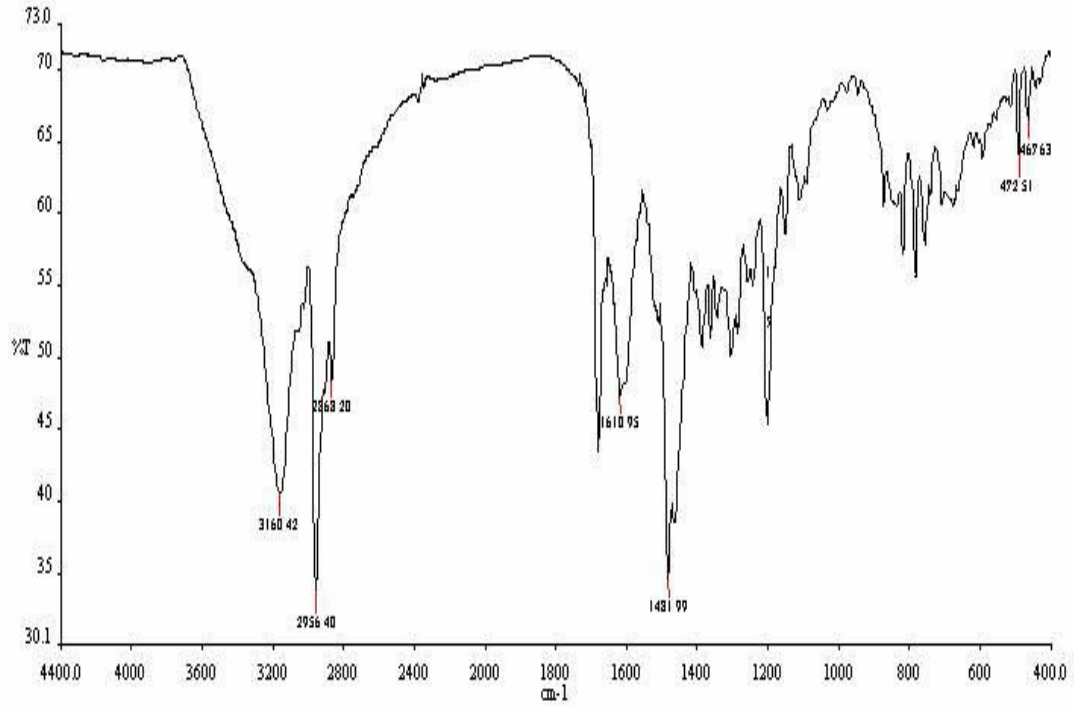
Şekil 6.27: Ni<sub>2</sub>(SB<sub>1</sub>).4H<sub>2</sub>O IR spektrumu



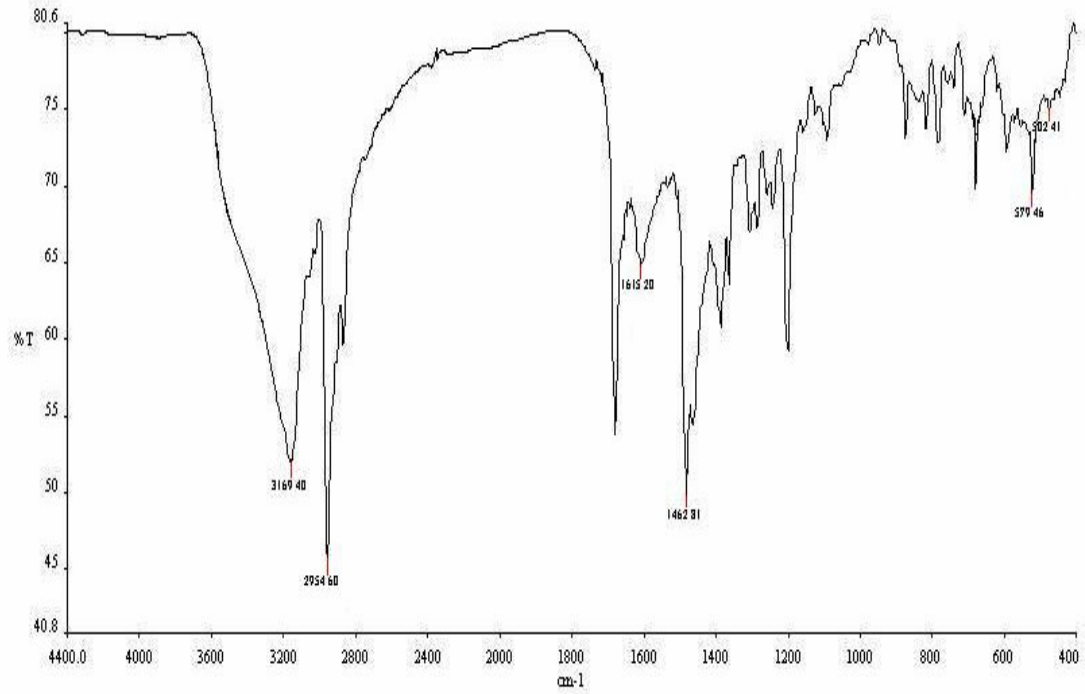
Şekil 6.28:  $\text{Cu}_2(\text{SB}_1) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  IR spektrumu



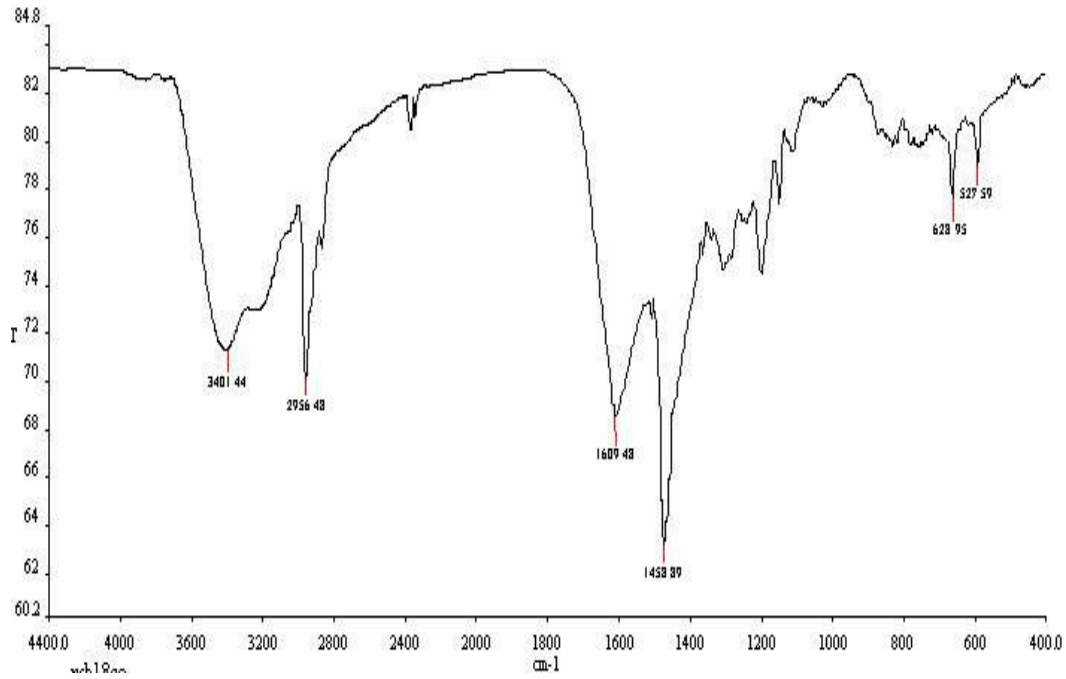
Şekil 6.29:  $\text{Co}_2(\text{SB}_1) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  IR spektrumu



Şekil 6.30:  $\text{Ni}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  IR spektrumu



Şekil 6.31:  $\text{Cu}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  IR spektrumu

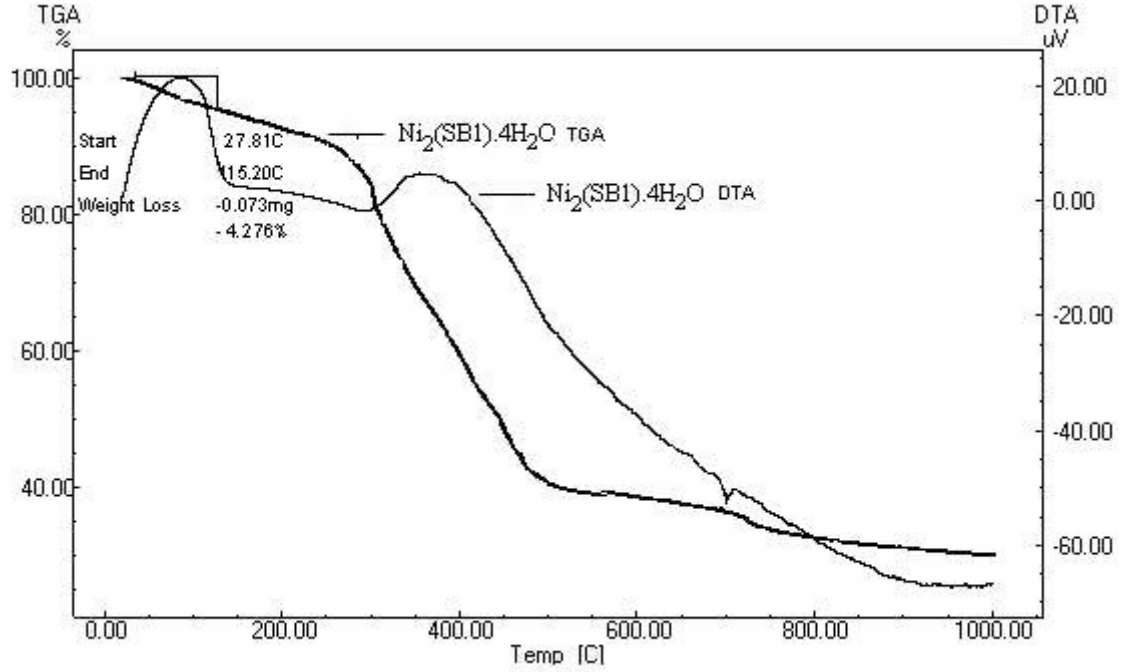


Şekil 6.32:  $\text{Co}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  IR spektrumu

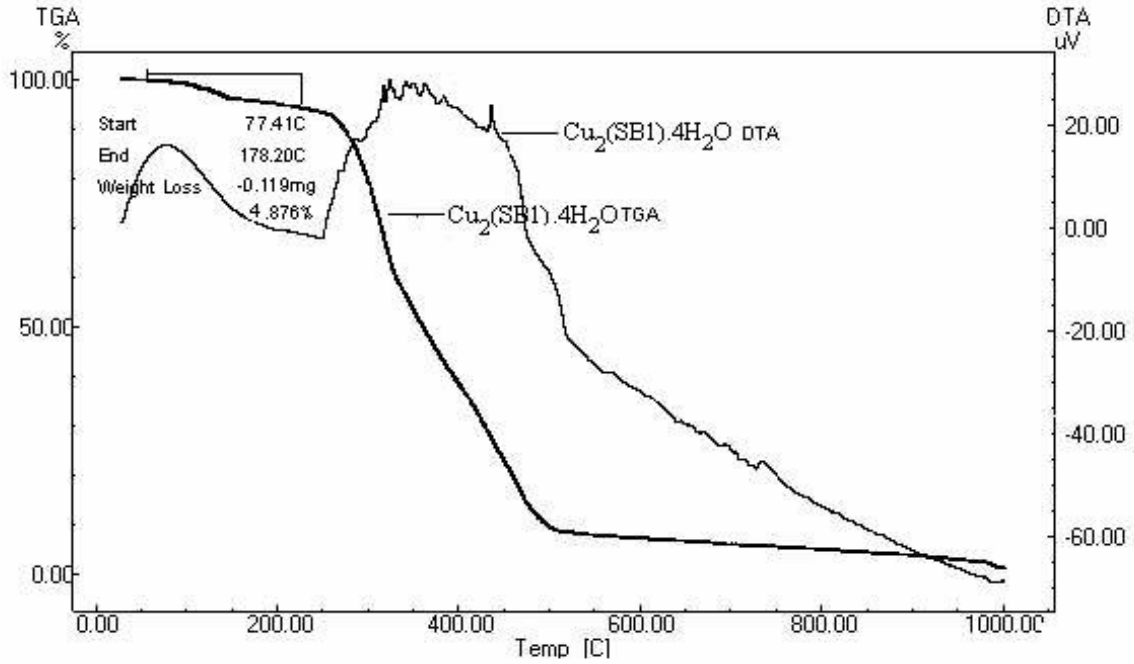
### 6.2.10. Termal Analizler (DTA-TG)

Şekil 6.33-6.38’de komplekslerin DTA-TG diyagramları verilmiştir. Komplekslerin DTA-TG diyagramlarına bakıldığında molekülün büyüklüğünden dolayı parçalanma ürünleri tam olarak açıklanamamaktadır. Ancak komplekslere bağlı dört su molekülüne denk gelen teorik olarak yaklaşık %4 ila %5 arasında değişen su oranı diyagramlarda da aynı oranlarda kütle kaybı olarak görülmektedir. IR spektrumlarında OH piklerinin büyüklüğü de dikkate alındığında geometrinin 2 mol su içeren oktahedral yapı olduğu söylenebilir. Kütle spektrumlarının ölçüm sıcaklığının yaklaşık 200 °C olması ve bu sıcaklıklarda suların uzaklaşması suyun kütle spektrumlarında gözlenmesini engellemiştir. Komplekslerin termogramları ile Schiff bazı ligandlarının termogramları karşılaştırıldığında komplekslerin daha kararlı olduğu ve bozunma noktalarının ligandlardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Termogramlarda, ligandlarda sıcaklık artışı ile hiçbir kalıntı kalmazken komplekslerde yaklaşık 600 °C civarından sonra

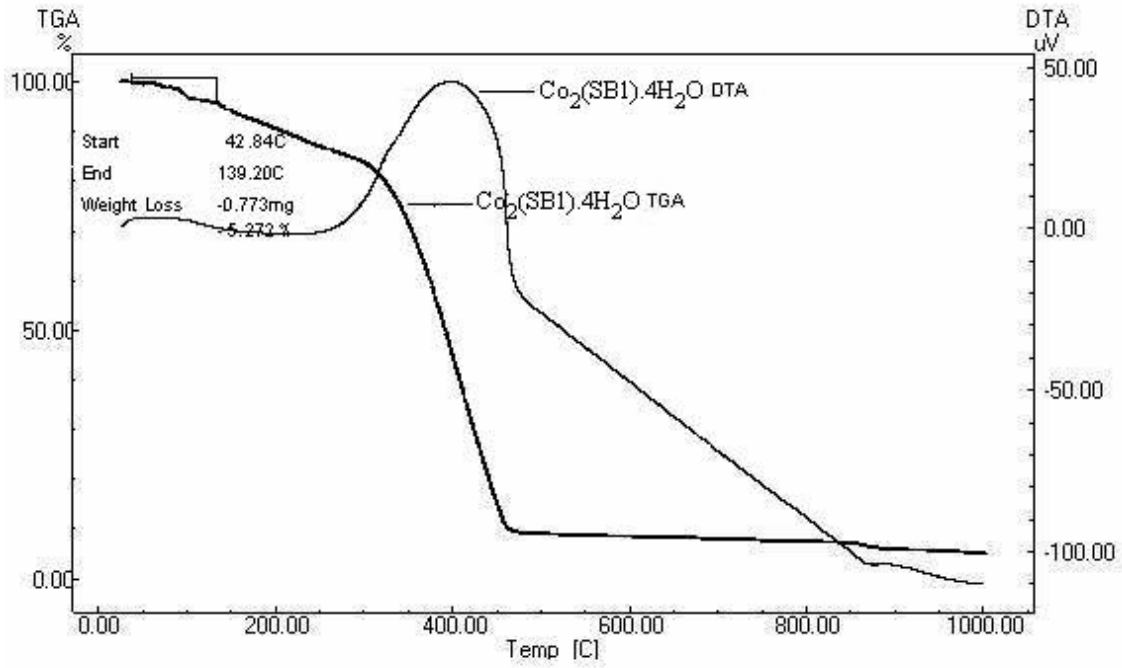
ağırlığı çok fazla değişmeyen metal oksit-nitrür karışımının kalması, bozunmaların daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi komplekslerin oluştuğunu göstermektedir.



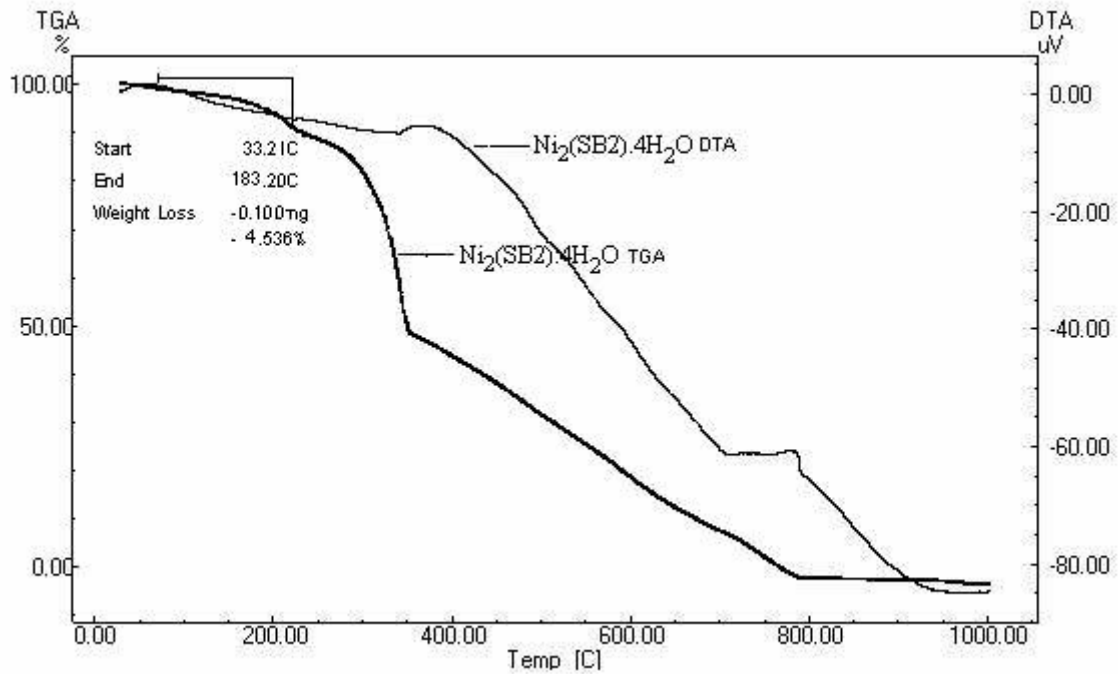
Şekil 6.33:  $\text{Ni}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin DTA-TG termogramı



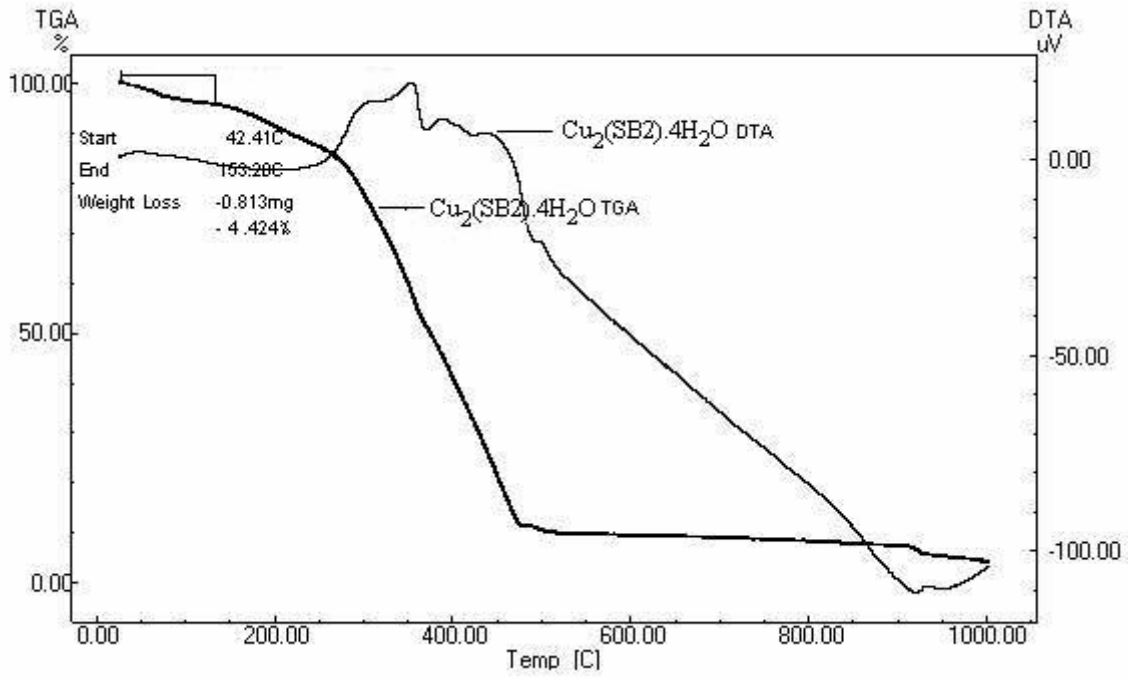
Şekil 6.34:  $\text{Cu}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin DTA-TG termogramı



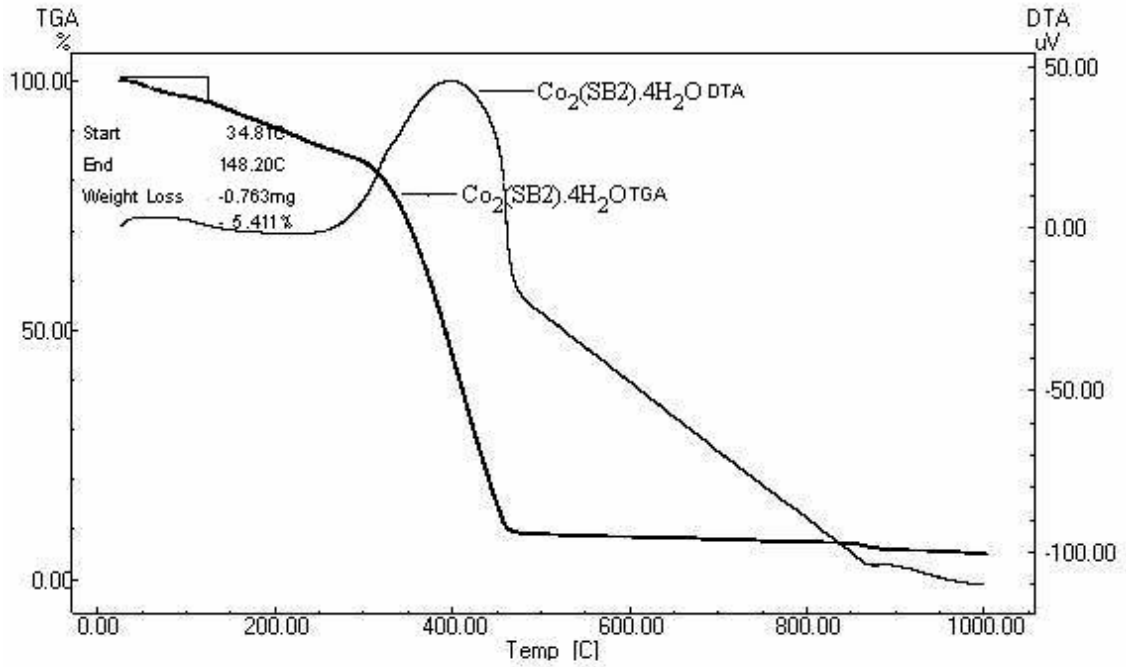
Şekil 6.35:  $\text{Co}_2(\text{SB}_1)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin DTA-TG termogramı



Şekil 6.36:  $\text{Ni}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin DTA-TG termogramı



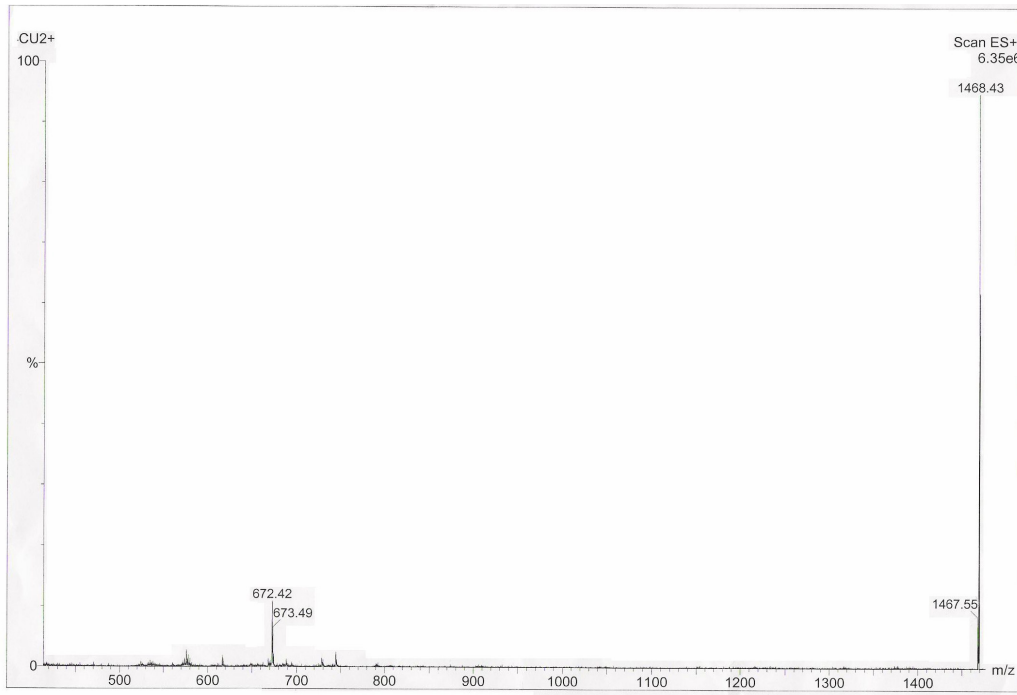
Şekil 6.37:  $\text{Cu}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin DTA-TG termogramı



Şekil 6.38:  $\text{Co}_2(\text{SB}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin DTA-TG termogramı

### 6.2.11. Kütle Spektroskopisi

Şekil 6.39’da  $\text{Cu}_2\text{SB}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kütle spektrumu görülmektedir. Kütle spektrumunda görülen 1468 m/z moleküler iyon piki ile  $\text{SB}_2$  ligandının 1345 m/z moleküler iyon pikleri karşılaştırıldığında, aradaki 123 birimlik farkın yaklaşık iki mol bakır iyonuna denk geldiği görülmektedir. Buradan da metal:ligand oranının diğer tekniklerle belirlendiği gibi 2:1 olduğu desteklenmektedir.



Şekil 6.39:  $\text{Cu}_2(\text{SB}_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Kompleksinin Kütle Spektrumu

Komplekse ait kütle spektrumu  $200^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde alındığından koordinasyona katılan su molekülleri spektrumda görülmemiştir.



## YEDİNCİ BÖLÜM SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada farklı fonksiyonel gruplar içeren, diazolu ve Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve bileşiklerin metal ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) kompleksleri sentezlenmiştir. Çok yönlü kompleksleşme özellikleri bulunan kaliksarenler, yaygın olarak çalışılan sentetik reseptörlerdir. Özellikle metal ekstraksiyon çalışmalarına sıkça rastlanmaktadır. Biyoanorganik kimyada önemli işlevleri olan Schiff bazlarının, kaliksarenlerle oluşturduğu yeni ve farklı özellikteki bileşikler ve komplekslerinin yeni kullanım alanları ortaya çıkaracağı düşünülmektedir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$ , AAS, DTA-TG ve Magnetik süsseptibilite, Job Metodu, Kütle spektroskopisi gibi tekniklerle araştırılmıştır. Çalışmada p-tert-bütil fenol ile formaldehitin baz katalizli kondensasyon reaksiyonu ile p-tert-bütil kaliks[4]aren bileşiği sentezlendi. Elde edilen bu bileşiğin tert bütil grupları toluen çözücüsü içerisinde, susuz  $\text{AlCl}_3$  katalizörlüğünde uzaklaştırılarak kaliks[4]aren sentezlendi.

Bu bileşik kullanılarak p-nitro anilin ile diazolama reaksiyonu ile p-(4-nitrofenilazo)kaliks[4]aren  $\text{D}_1$  bileşiği sentezlendi.  $\text{D}_1$  bileşiğinin amine indirgenmesi ile p-(4-aminofenilazo)kaliks[4]aren  $\text{D}_1\text{A}$  bileşiği sentezlendi.  $\text{D}_1$  bileşiği IR spektrumunda  $-\text{NO}_2$  grubuna ait  $1345 \text{ cm}^{-1}$  ve  $-\text{N}=\text{N}-$  grubuna ait  $1481 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler kenetlenmenin gerçekleştiğini gösterdi.  $\text{D}_1$  bileşiği IR spektrumunda yer almayan  $3376 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{NH}_2$  titreşim bandı, amine indirgeme işleminin gerçekleştiğini gösterdi.

Amin grubu bulunduran  $\text{D}_1\text{A}$  bileşiği iki farklı aldehit bileşiği kullanılarak Schiff bazı ligandları sentezlendi. IR spektrumlarında bu bileşikler için beklenen  $-\text{CH}=\text{N}-$  pikleri belirgin şekilde görüldü. Ligandların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından da kaliks[4]arenin koni konformasyonunda olduğu ve bağlanmaların gerçekleştiği görüldü.

Ligandlar ve  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksinin kütle spektrumundaki moleküler iyon piklerinden de ligandların ve komplekslerin sentezlendiği,  $\text{Cu}_2\text{SB}_2$  komplekslerinde kaliks[4]aren kavitesine yerleşmiş metanol içerdiği görüldü.

Ligandların  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  kompleks bileşiklerindeki renk değişimi bağlanmanın olduğunu gösteren ilk kanıttır. Bunun yanında IR spektrumunda metallere özgü yeni M-O ve M-N piklerinin oluşması, -OH bandındaki şiddet azalması ve -CH=N- piklerindeki kaymalar komplekslerin oluştuğunu göstermektedir.

Magnetik süsptibilite sonuçları ve termal analiz eğrilerindeki yaklaşık %5'lik kristal suyu kaybı bize komplekslerin yüksek spinli trans pozisyonunda bozulmuş oktahedral yapıda olduğunu gösterdi.

Metal ligand oranının belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen Job metodu, AAS'deki metal katyon analizleri ve  $\text{SB}_2$  ligandının bakır kompleksine ait kütle spektrumlarından metal ligand oranı 2:1 olarak belirlendi.

Sentezlenen bileşikler sahip oldukları özellikler bakımından bir çok alanda kullanılabilirliği olan bileşiklerdir. Diazo grupları içermeleri ve suda çözünmemeleri nedeniyle pigment boyarmadde özelliği gösterebilecek moleküllerdir. Ancak bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin boyama özellikleri incelenmemiştir.

Sentezlenen ligandların lantanit ve aktinitlerle kompleks veya ekstraksiyon çalışmaları yapılarak nükleer atıklardan lantanitler, aktinitler ve ağır metallerin uzaklaştırılması araştırılabilir.

Schiff bazlarının biyoanorganik kimyada önemli yer tutuyor olması kaliksarenlerle birleştirildiğinde yeni uygulama alanları ortaya çıkarabilir. Schiff bazı metal kompleksleri birçok biyolojik reaksiyonda yer alan bileşiklerdir. Sentezlenen bileşiklerin in-vitro ortamında antibakteriyel özellikleri incelenerek inhibisyon

özellikleri belirlenebilir. Ayrıca, sentezlenen ligand ve komplekslerin katalitik etkileri ve membran özellikleri de detaylı olarak araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

Akay, A.M., Bazı Schiff Bazlarının İyonlaşma Sabitlerinin Spektrofotometrik Metotla Tayini, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 1995.

Ak, M., Diazo Kenetli Kaliks[4]arenlerin Ester ve Keton Türevlerinin Sentezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 2002.

Arduni, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R., Selective Formylation of Calix[4]arenes at the Upper Rim and the Synthesis of New Cavitands, J. Chem.Soc. Chem. Commun., 14, 936, 1991.

Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, M. McB., Vincens, J., Calixarenes 2001, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, 2001.

Baekeland, L.H., Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde, U.S. Patent Number(s), 942, 699, 1908.

Balkan, Ş., Tezcab, İ., Aydoğan, C., H-Kelatları Kütle Spektrometresi ile Schiff Bazlarında İnceleme, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri dergisi, Sayı 3, 68-89, İstanbul, 1986.

Başer, İ., ve İnamcı, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın 482/2, 207 s., İstanbul, 1990.

Beer, P.D., et al., Dicarboxilate Anion Recognition by Redox-Responsible Ditopic Bis-(Cobalticinium) Calix[4]arene Receptor Molecule, *J. Chem., Commun.*, 3, 229-31, 1993.

Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Kutulmuş Matbaası, 592 s., İstanbul, 1972.

Böhmer, V., Calixarenes, Macrocycles with (almost) Unlimited Possibilities, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 34, 713-745, 1995.

Cameron, B.R. and Koeb, S.J., Bis(Amido) Calix[4]arenes in the Pinched Cone Conformation as Tuneable Hydrogen Bonding Anion Receptors, *Chem. Comm.*, 573, 1997.

Dalbavie, J.O., Regnouf, de Vains, J.B., Lamartine, R., Lecocq, S. and Perrin, M., Complexation of Cobalt (II) at the Upper Rim of Two New Calix[4]arene/Bipyridine-Based Podands, *J. Inorg. Chem.*, 683, 2000.

Deligöz, H. and Yılmaz, M., Liquid-Liquid of Transition Metal cations by Calixarenes-Based Cyclic Ligands, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 13, 9-26, 1995a.

Deligöz, H., Ercan, N., The synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups, *Tetrahedron*, 58, 2881, 2002.

Deligöz, H., Çetişli., H., The Synthesis and Properties of Some Novel Azo Group Containing Calix[n]arene Derivatives, *Journal of Chemical Research*, 10, 427-429, 2001.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. and Minkin, V.I., Ligand Environment and the Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates, *Coordination Chemistry Reviews* 126, 1-69, 1992.

Gutsche, C:D. And Bauer, L.J., Calixarenes 5. Dynamic NMR Characteristics of p-tert-butyl Calix[4]arene, *Tetrahedron Lett.*, 22, 4763-66, 1981.

Gutsche, C.D. and Lavine, J.A., Calixarene 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2652-3, 1982.

Gutsche.C.D., Iqbal, M., Steward, D., Calixarenes, 18. Synthesis, Properties for p-tert-butyl Calix[4]arene, *J. Org. Chem.*, 51, 742-5, 1986.

Gutsche.C.D. Lin, L.G., Calixarenes, 12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, 42(16), 1643-50, 1986.

Gutsche.C.D., Monograph in Supramolecular Chemistry:Calixarenes, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989a.

Gutsche.C.D., Topics in Calixarene Chemistry, J.Inc. Phenom., 7, 61-72, 1989b

Gutsche.C.D., Izatt, R.M., Chistesses, J.J., (Eds.), Synthesis of Macrocycles: Desing of Selective Complexing Agents, John Wiley and Sons, New York, 93-163, 1987.

Gutsche, C.D., Vicens, J. and Böhmer, V., (Eds.), Single Step Synthesis and Properties of Calixarenes, 3-37, 1990.

Gutsche, C.D. and No, J., Calixarenes, 22. Synthesis, Properties and Metal Complexation of Amino Calixarenes, 110, 6153-62, 1988.

Gutsche, C.D., Monograph in Supramolecular Chemistry Calixarenes, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, 1989.

Hamado, F., Bott, S.G., Orr, G.W., Coleman, A.W., Zhang, H. and Atwood, J.L., Thiocalix[4]arenes 1. Synthesis and Structure of Bromocalix[4]arene Methyl-Ether, Inclusion Phenom, Mol. Recog. Chem., 9, 195, 1990.

Hayes, B.T. and Hunter, R.F., Phenol- Formaldehyde and Allied Resols VI: Rational Synthesis of a "Cyclic" Tetranuclear p-cresol Novalak, J. App. Chem., 8, 743-48, 1958.

Hultsch, K., Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin, 1950.

Işıklan, M., 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 1997.

Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., van der Zwan, G., Antonov, L., Excited State Intra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and Intramolecular Hydrogen Bond, Journal of Photochemistry and Photobiology, 152, 183-191, 2002.

Knop, A. and Pilato, L.A., Phenolic Resins, Springer Verlag, Berlin, 1985.

Kommer, H., Kein, W. und Hauser, G., Molekular Gewichtsverteilungen Polykondensates aus 2,6 Dioxymethyl-4,methylphenol (Polyoxybentyathern). Osmatsche Molekular Gewichtsbestimmungen Unter Einem Molekular Gewicht von 20000 mit Einem Modifizierten Heppichen Osmometer, J. Pol. Sci., 28, 331-40, 1958.

Kumar, M., Mahajan, R.K., Vandana, j., Singh, H., Sharma, N., Kaur, I., Synthesis of New Bis-calix[4]arenes with İmine Linkages. A Search for New Silver Selective Sensors, Tetrahedron Letters, 42, 5315-5318, 2001.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, A., Şeker, R., Özcan, E., Bota ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Yayın No: 34, Konya, 1998.



- Lhotak, P., Moravek, J. and Stibor, I., Diazo Coupling: An Alternative Method for the Upper Rim Amination of Thiacalix[4]arenes, *Tetrahedron Letters*, 43, 3665-3668, 2002.
- Memon, S. and Yılmaz, M., Synthesis and Complexation Studies of 1,3 Dialkylated p-tert-butyl calix[4]arene Telomers, *React. Funct. Polym.*, 44, 227, 2000
- Mc Kervey, M.A., et al., Synthesis, X-Ray Crystal Structures and Cation Transfer Properties of Alkyl Calixaryl Acetates, A New Series of Molecular Receptors, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 388, 1985
- Mc Mahon, G., Wall, R., Nolan, K. and Diamond, D., Characterization of the Ester-Substituted Products of the Reaction of p-tert-butyl calix[4]arene and Ethyl Bromoacetate Using LC-UV-MS and LC-DAD, *Talanta*, 57, 1119, 2002.
- Nagasaki, T., Tajiri, Y and Shinkai, S., New Water-Soluble Calixarene Modified with Amino Acids at the Upper Rim, *Rech. Tram. Chim. Pay. Bas.*, 112, 407, 1993.
- Saydam, S. and Yılmaz, E., Synthesis and Characterization of New Thiazole Schiff Base Complexes of Co(II), Cu(II) and Ni(II), *F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi*, 2, 193-199, 2000.
- Serin, S., Gök, Y., Hidrosi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, *Doğa TU Kim. D.*, 325-331 p., 1988.

Shaabani, B., Alemi, A.A., Dilmaghani, A.K., Ganjali, T.S., Synthesis and Characterization of Two New p-tert-Butyl Calix[4]arene Schiff Bases, *Molecules*, 6, 417-423, 2003.

Shimuzu, H., Iwamoto, Fujimoto, K. and Shinkai, S., Chromogenic Calix[4]arene, *Chem. Lett.*, 2147-2150, 1991.

Shinkai, S., Mori, S., Koreishi, H., Tsubaki, T., Manabe, O., Hexasulfonated Calix[6]arene Derivatives, A New Class of Catalysts Surfactants and Host Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2409-2416, 1986.

Shriver, D.F., Atkins, P.W. and Langford, C.H., *Inorganic Chemistry* (2<sup>nd</sup> Ed.) Printed in Great Britain by Butler and Tanner Ltd Frome, ISBN 0-19-442450-2, 900, USA, 1994.

Tamburini, S., Tamasin, P., Vigato, P.A., Casnati, A., Domiano, L., Novel Schiff Base Compounds Containing Calix[4]arene, *Inorganica Chimica Acta*, 254, 209-212, 1997.

Tezcan, İ., N-Aril o,o'-Dihidroksi Aldiminlerin Mangan (II) Komplekslerinin İncelenmesi, 7, 197-212, 1990.

Ting, Y. Verboom, W., Groenen, L.C., VanLoon, J.D. and Reinhoudt, D.N., 1990, Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes. Novel Classes of Calix[4]arenes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 20, 1432-1433, 1990.

Tunalı, N.M. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, 579, Ankara, 1993.

Tüzün, C., Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayın ve Dağıtım, Ankara, 1990.

Verboom, W., Renhoudt, D.N., et al., Ipso Nitration of p-tert-Butyl Calix[4]arens, J.Org. Chem., 57, 1313-16, 1992.

Vigado, A.P. and Tamburini, S., The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives, Coordination Chemistry Reviews, 248, 1717-2128, 2004.

Yamada, S., Advancement in Stereochemical Aspects of Schiff Base Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 190-192, 537-555, 1999.

Yılmaz, A., Memon, S. and Yılmaz, M., Synthesis and Binding Properties of Calix[4]arene Telomers, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 37, 4351-4355, 1999.

Yoshida I, et al., Solvent Extraction of Copper (II) Ion with p-tert-butyl Calix[6]arene from the Ammonia, Chemm. Lett., 1935-38, 1989.

Yılmaz, A. Farklı Yapıdaki OligoKaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Faz Transfer Reaksiyonlarının İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 2003.

Zinke, A. und Ziegler, E., Zur Kenntnis des Hartungs-Prozesses von Phenol-Formaldehyde-Harzen, X. Mitteilung, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 77(B), 1944.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı : Sevil ZENCİR

Ana Adı : Safiye

Baba Adı : Rafet

Doğum Yeri ve Tarihi: Kayseri, 15.08.1978

Lisans Eğitimi ve Mezuniyet Tarihi: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü, Eylül 2001

Çalıştığı Yer : Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Bildiği yabancı Dil: İngilizce