

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REZORSİNAREN BAZLI AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ
VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Koray ŞARKAYA**

Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Programı : Organik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İzzet ŞENER

TEMMUZ 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081429002 nolu öğrencisi Koray ŞARKAYA tarafından hazırlanan “REZORSİNAREN BAZLI AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İzzet ŞENER (PAÜ)



Jüri Üyesi :
(Jüri Başkanı)

Doç. Dr. Fikret KARCI (PAÜ)




Jüri Üyesi :

Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ (SDÜ)

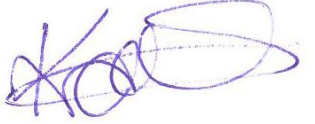


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.08.2014 tarih ve 21.117... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Koray ŞARKAYA

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde gerek bilimsel yönden gerekse manevi yönden her türlü desteği vererek benim yetişmem de söz sahibi olan, yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen değerli hocam Sayın Doç. Dr. İzzet ŞENER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgisi ve deneyimi ile bana yardımcı olan hocalarım Sayın Prof. Dr. Yaşar GÖK ve Sayın Doç. Dr. Fikret KARCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında her zaman yardımcı olmaya çalışan Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanları değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Sevil Zencir SÖYLEYİCİ ve Arş. Gör. Dr. Nilgün Erkal KABAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez dönemim boyunca göstermiş olduğu ilgi ve anlayıştan ötürü Düzce Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı hocam Sayın Doç. Dr. Sefa DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve esirgemeyecek de olan aileme şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Temmuz 2011

Koray ŞARKAYA
(Araştırma Görevlisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
1.BÖLÜM	1
1.1 GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Boya ve boyarmaddeler.....	3
2.1.1 Boya ve boyarmaddelerin Tarihçesi.....	3
2.1.2 Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	5
2.2 Azo Boyarmaddeler.....	7
2.2.1 Kenetleme reaksiyonu.....	7
2.2.2 Diazolama reaksiyonu.....	8
2.2.3 Diazonyum tuzlarının kenetleme reaksiyonları.....	9
2.3 Azo bileşiklerin özellikleri.....	10
2.3.1 Azo bileşiklerin çözünebilirlik durumları.....	11
2.3.2 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri.....	11
2.3.3 Azo hidrazon tautomerisi.....	12
2.3.4 Stereoizomerlik.....	14
2.3.5 Spektroskopik özellikler.....	15
2.3.6 Renklilik.....	15
2.4 Rezorsinarenler.....	17
2.4.1 Supramoleküler kimyaya giriş.....	17
2.4.2 Rezorsinarenler hakkında genel bilgiler.....	20
2.4.3 Rezorsinarenlerin adlandırılması.....	23
2.4.4 Rezorsinarenlerin stereokimyası.....	23
2.4.5 Rezorsinarenlerin yapısı.....	26
2.4.6 Rezorsinarenlerin kullanım alanları.....	27
2.4.7 Rezorsinarenlerin sentezlenmesi.....	27
2.4.8 Rezorsinarenlerin türevlendirilmesi.....	35
2.4.9 Azo rezorsinarenler.....	39
3. DENEYSEL BÖLÜM	43
3.1 Araç ve Gereçler.....	43
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	43
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	43
3.2 2-Arilhidrazon-3-ketiminokrotonitril (1a-m) bileşiklerinin sentezi.....	44
3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril (1a) bileşiğinin sentezi.....	44
3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril (1b) bileşiğinin sentezi.....	44
3.2.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotonitril (1c) bileşiğinin sentezi.....	44

3.2.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi.....	45
3.2.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi	45
3.2.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi.....	45
3.2.7 2-(3'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi.....	45
3.2.8 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.9 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.10 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.11 2-(2'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiğinin sentezi.....	46
3.2.12 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1l) bileşiğinin sentezi.....	47
3.2.13 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m) bileşiğinin sentezi.....	47
3.3 5-Amino-4-arilazo-3-metil-1-H-pirazol (2a-2m) bileşiklerinin sentezi.....	47
3.3.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1-H-pirazol (2a) bileşiğinin sentezi.....	47
3.3.2 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi.....	48
3.3.3 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi	48
3.3.4 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi.....	48
3.3.5 5-Amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2e) bileşiğinin sentezi.....	49
3.3.6 5-Amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2f) bileşiğinin sentezi.....	49
3.3.7 5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2g) bileşiğinin sentezi.....	49
3.3.8 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2h) bileşiğinin sentezi.....	50
3.3.9 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2i) bileşiğinin sentezi.....	50
3.3.10 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2j) bileşiğinin sentezi.....	50
3.3.11 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2k) bileşiğinin sentezi.....	51
3.3.12 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2l) bileşiğinin sentezi.....	51
3.3.13 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2m) bileşiğinin sentezi.....	51
3.4 Rezorsinaren Sentezi.....	52

3.4.1 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren sentezi.....	52
3.4.2 2,8,10,14,20-tetrafenil- 4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren sentezi.....	53
3.4.3 2,8,10,14,20-tetrahekzil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren sentezi.....	54
3.5 Azo Rezorsinaren Sentezi.....	55
3.5.1 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-(4'-fenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4a) bileşğinin sentezi.....	55
3.5.2 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]aren (4b) bileşğinin sentezi.....	56
3.5.3 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4c) bileşğinin sentezi.....	57
3.5.4 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4d) bileşğinin sentezi.....	58
3.5.5 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4e) bileşğinin sentezi.....	59
3.5.6 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10, 12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4f) bileşğinin sentezi.....	60
3.5.7 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4g) bileşğinin sentezi.....	61
3.5.8 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4h) bileşğinin sentezi.....	62
3.5.9 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4i) bileşğinin sentezi.....	62
3.5.10 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4j) bileşğinin sentezi.....	63
3.5.11 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4k) bileşğinin sentezi.....	64
3.5.12 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4l) bileşğinin sentezi.....	65
3.5.13 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4m) bileşğinin sentezi.....	66
4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR.....	69
4.1 Bileşik yapılarının aydınlatılması.....	72
4.2 Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkilerinin incelenmesi.....	74

4.3 Bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarına asit-baz ilavesi ile değişiminin incelenmesi.....	88
KAYNAKLAR.....	103
EKLER.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	136

KISALTMALAR

e.n.	: Erime noktası
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-Dimetilformamid
mL	: Mililitre
cm⁻¹	: Dalga sayısı birimi
g	: Gram
ppm	: Kimyasal Kayma Birimi
nm	: Nanometre
¹H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1	π -elektronlarının sayısının artmasına karşılık renk değişimi.....	16
2.2	Rezorsinaren sentezinde kullanılan aldehit ve rezorsinol birimleri ve bunların yüzde verimleri.....	30
3.1	Sentezlenen azorezorsinaren boyarmaddelerine ait FT-IR ve ¹ H-NMRdeğerleri.....	68
4.1	Bileşiklerin 4(a-m) farklı çözücüler içindeki maksimum dalgaboylarının değişimi (nm).....	87
4.2	Bileşiklerin 4 (a-m) asidik ve bazik çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm).....	100

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

2.1 Diazotat anyonu meydana gelişimine ait reaksiyon.....	8
2.2 Diazo kenetlenme reaksiyonu genel şeması.....	9
2.3 Diazo kenetlenme reaksiyonu örneği.....	10
2.4 Azo-hidrazo tautomerinin pKa değeri.....	12
2.5 Fenilazo-2-naftol'ün tautomerleri.....	12
2.6 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları.....	13
2.7 Azo-enol ve keto-hidrazon tautomerleri.....	14
2.8 cis-trans azo tautomerleri ve erime noktaları.....	14
2.9 cis- şekli oluşturamayan o-hidroksi azo ve o-amino azo bileşikleri.....	14
2.10 Taç eterlerine ait bir örnek.....	18
2.11 Kriptand bileşiği örneği.....	18
2.12 CPK Moleküler Modelleme yöntemi ile sentezlenmiş Seferand bileşikleri.....	19
2.13 Michael tarafından rezorsinol-benzaldehit reaksiyonuna yönelik önerilen yapı.....	20
2.14 Rezorsinaren bileşiğinin yapısı.....	21
2.15 Zinke ve çalışanları tarafından önerilen yapı.....	21
2.16 Rezorsinol ile aldetitler arasında asidik ortamda gerçekleşen reaksiyon.....	22
2.17 Kaliksaren bileşiği.....	22
2.18 Rezorsinaren bileşiği.....	22
2.19 Kaliksarenlerin konformasyonu.....	24
2.20 Makrosiklik halkanın stereoizomerleri.....	25
2.21 Rezorsinarenlerin konfigürasyonu-metilen köprülerindeki substitüentlere göre bağlı konformasyonlar.....	25
2.22 Rezorsinarenlerin yandan görünüşü.....	26
2.23 Rezorsinaren sentez şeması.....	28
2.24 İçerdiği fonksiyonel ve diğer gruplara bağlı rezorsinaren bileşiği.....	29
2.25 Rezorsinaren oluşum mekanizması.....	32
2.26 Bazik ortamda gerçekleştirilen rezorsinaren sentezi.....	33
2.27 Rezorsinarenin bromlanma aşaması.....	33
2.28 Çifte rezorsinaren sentezine ilişkin reaksiyon mekanizması.....	34
2.29 Mannich reaksiyonu ile rezorsinaren sentez şeması.....	36
2.30 Okta türevlendirilmiş rezorsinaren hidroksamikası.....	37
2.31 Tetra-undesil-tetra p-nitrofenilazokaliks[4]rezorsinaren.....	39
2.32 Azo grubu ihtiva eden kaliks[4]rezorsinaren.....	39
2.33 Tetraaminorezorsinarenin sentezi, indirgenmesi ve Schiff bazlı rezorsinaren türevleri.....	41
2.34 Azo grubu ihtiva eden kaliks[4]rezorsinarenaren yapısı.....	42

2.35 Azokaliks[4]rezorsinaren sentezi.....	42
4.1 Bileşik 4a' nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	74
4.2 Bileşik 4b' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	75
4.3 Bileşik 4c' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	76
4.4 Bileşik 4d' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	77
4.5 Bileşik 4e' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	78
4.6 Bileşik 4f' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	79
4.7 Bileşik 4g' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	80
4.8 Bileşik 4h' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	81
4.9 Bileşik 4i' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	82
4.10 Bileşik 4j' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	83
4.11 Bileşik 4k' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	84
4.12 Bileşik 4l' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	85
4.13 Bileşik 4m' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	86
4.14 Bileşik 4a'nın asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	88
4.15 Bileşik 4b'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	89
4.16 Bileşik 4c'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	90
4.17 Bileşik 4d'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	91
4.18 Bileşik 4e'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	92
4.19 Bileşik 4f'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	93
4.20 Bileşik 4g'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	94
4.21 Bileşik 4h'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	95
4.22 Bileşik 4i'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	96
4.23 Bileşik 4j'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	97
4.24 Bileşik 4k'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	98
4.25 Bileşik 4m'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları.....	99
4.26 Sentezlenen azo boyarmaddelerin tautomerik yapıları.....	102

SEMBOL LİSTESİ

λ_{mak}	: Maksimum absorpsiyon dalga boyu
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
ν	: Dalga sayısı

ÖZET

REZORSİNAREN BAZLI AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE ABSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, çeşitli amin türevleri diazolanmış ve 3-aminokrotonitril ile kenetlenerek 2-arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler, hidrazinhidrat ile etanol içerisinde reflaks edilerek bir seri 5-amino-4-arilazo-3-metil-1'-H-pirazol boyaları elde edilmiştir. Elde edilen boyalar diazonlarak rezorsinol ve asetaldehit arasındaki kondenzasyondan elde edilen rezorsinaren bileşiği ile kenetlenmiş ve rezorsinaren bazlı azo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Sentezlenen rezorsinaren bazlı azoboyarmaddelerin yapıları spektrofotometrik yöntemler kullanılarak incelendi. Sentezlenen boyarmaddelerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü, asit ve baz etkileri incelendi.

Anahtar kelimeler: Rezorsinaren, Azo Boyarmadde, Absorpsiyon Spektrumu, Çözücü Etkisi, Asit-Baz Etkisi

SUMMARY

SYNTHESIS OF AZO DYES BASED ON RESORCINARENE AND INVESTIGATION OF THEIR ABSORPTION PROPERTIES

In this study, several derivatives of amines were diazotised and coupled with 3-aminocrotonitrile to give 2-arylhydrazon-3-ketiminocrotonitrile. The synthesised components were then refluxed with hydrazine hydrate in ethanol to give a series of dyes 5-amino-4-arylo-3-ethyl-1'-H-Pyrazole. The synthesised dyes were diazotised and coupled with resorcinarene, which was obtained from condensation of between resorcinol and acetaldehyde, to give a new synthesis of azo dyes based on resorcinarene. This structure of the synthesized azo dyes based on resorcinarenes were characterized by spectral methods. The effect of varying solvents, acid and base upon the absorption spectra of resultant dyes has been investigated.

Keywords: Resorcinarene, Azo Dyes, Absorption Spectra, Solvent Effect, Acid-Base Effect

BÖLÜM 1

1.1 GİRİŞ

Azo boyarmaddeler, organik bileşiklerin oldukça önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu azo bileşikler ve azo benzen türevleri endüstrinin değişik alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarından en çok bilineni ve son yıllarda en çok konuşulan ve tartışılanı boyama özelliğinden ötürü boya endüstrisi ve tekstil endüstrisinde kullanımındır. Özellikle tekstil endüstrisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan mevcut ticari boyaların yaklaşık % 50 sini azo boyarmaddeleri oluşturmaktadır. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

Son yıllarda dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması poliester elyaf boyamada kullanılan yeni azo boyaların sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda boyarmadde elde edilmiştir. Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis 1990).

Azo bileşikleri, tekstil ürünleri, plastikler, diğer çeşitli malzemelerin boyanmasında kullanıldığı gibi biyolojik sistemlerde çalışmaya ve ileri organik sentez aşamalarının uygulamalarında kullanılmaya devam edilmektedir. Geçmişte yapılan bazı çalışmalarda taç eterleri gibi ve kaliksarenler gibi makrosiklik bileşikler azo

türevli boyaların hazırlanmasında kullanılmıştır. Rezorsinaren bazlı, azo boyarmaddelerin eldesine ilişkin çalışmalar ise günümüzdeki güncel konulardan bir tanesi ve hala ucu açık bir saha teşkil etmektedir (Jain 2008).

Supramoleküler kimya, Pedersen'in 1967 yılında taç eterler üzerine yaptığı çalışmanın ardından çok hızlı bir gelişim göstermiştir (Gutsche 1991). Makrosiklik bileşiklerin günümüzde kullanım alanları genişledikçe, bu sınıf bileşiklerin önemi bir kez daha artmaktadır. Makrosiklik bileşiklerin en önemli üyelerinden biri kaliksarenler ve kaliksrezorsinarenler birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Kaliksarenler fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile elde edilen halkalı yapıli bileşiklerdir. Kaliksrezorsinarenler de aldehitlerle ile resorsinolün asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilebilen halkalı yapıli oligomerik bileşiklerdir. Bu çalışmada rezorsinaren bazlı azoboyar maddelerin sentezlenmesi amaçlanmaktadır.

Önerilen çalışma kapsamında azorezorsinaren türevleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen bu maddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Boya ve Boyarmaddeler

Boya, cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması ya da güzel görünmesi için kullanılan maddelere denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış ancak çözünmemiş karışımlardır. Bir yüzeye kuruyabilen bir bağlayıcı ile fırça ya da boyama tabancaları ile uygulanabilir. Kazımak sureti ile uygulanan cismin yüzeyinden çıkartılabilir. Boyarmadde, cisimlerin (kumaş, elyaf, v.b.) renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere denir. Boyarmaddelerin tamamı organik bileşiklerdir. Bununla beraber, renkli her madde boyarmadde özelliği gösteremez. Renkli bir maddenin boyarmadde özelliği gösterebilmesi için gerekli şartlar vardır. Bir maddenin boyarmadde olabilmesi için belli bir rengi olmalı, kumaş, v.b. ne kolaylıkla uygulanmaktadır. Boyanacak cisimler (elyaf v.b.) boyarmadde ile kimyasal ya da fizikokimyasal etkileşime girerler. Böylece cismin yüzeyi kazıma, silme yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz duruma dönüştürülemez (Önal 2000).

2.1.1 Boya ve Boyarmaddelerin Tarihçesi

Bitkisel boyarmaddeler, doğada yetişen otsu ya da çalı türü bitkilerin kök, kabuk, yaprak, çiçek ya da tohumlarından ekstraksiyon, kromatografik ayırma gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilirler. Milattan 2000 yıl önce Çinlilerin bitkisel Indigo ve Çin yeşili denilen özel boya ya da boyarmaddelerle ipek boyadıkları bilinmektedir. Baskı yöntemi ile boyama ilk kez Hindistan'da yapılmıştır. Mısır'da yapılan mumya kazılarında bulunan kumaşlardan, İndigo ve çeşitli mordanları, ayrıca madensel (inorganik) boyaları (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit v.b.) kullandıkları

anlaşılmaktadır. İbraniler, Fenikeliler ve Venediklilerin bu bilgileri Yunanlılara ve Romalılara aktardıkları tahmin edilmektedir. Asya'da başka Meksika ve Peru'daki yerli halkın doğal boyama sanatı ile meşgul oldukları, Afrika yerlilerinin çeşitli doğal boyalar ve takılarla günlük yaşamlarını renklendirdikleri bilinmektedir. Eski bitki boyacılığında Aspir (*Carthamus tinctorius*) çok büyük önem arz etmekteydi. M.Ö. 1660' da Mısır kazılarında bulunan, Kral I. Amenhtep'in mumyasını saten ketenler ve sargıların Aspir çiçekleri ile boyandığı tespit edilmiştir. Gittikçe artan ihtiyaç nedeni ile bitkisel boyarmaddelerin çeşitleri de artmış ve eski bilinenlere yenileri eklenmiştir. Muhabbet çiçeği (*Reseda Lutcola*), Meze mazisi (*Quercus Infectoria*). Yine bu devirde şaplı, bakırlı demirli mordanların kullanılmasına başlanmıştır. Daha sonra, Hindistan'da yetişen *İndigofera tinctoria*'nın kullanılmasına başlanmıştır. *İndigo* Avrupa'ya girmiş, çivitotu yetiştiricileri ve pazarlayıcıları arasında büyük bir rekabet başlamış, bu rekabet *İndigo* lehine sonuçlanmıştır. Gerek Orta Asya ve gerekse Anadolu, tarih boyunca bitki boyalarının daima bulunduğu ve yetiştirildiği yerdir. Türklerdeki boyacılık sanatının, Türk kilim ve halıcılığı gibi, Türk medeniyeti kadar eski olduğuna şüphe yoktur. Anadolu batı ile doğu arasında her zaman bir köprü görevi görmüştür. Önemli ölçüde boya bitkisi yetiştiren anadolu, avrupa'nın çok önemli boya merkezi olmuştur. Türk kırmızısı adı ile bilinen 'Kök Boya' ilk defa 1519 yılında Türkler tarafından kullanılmıştır. Fransa 1715 yılından itibaren kök boya ziraatına başlamıştır. 1700 Yıllarında Türkler tek başına dünyadaki kök boya üretiminin 2/3'ünü karşılıyorlardı. Kök boya ile boyanmış ipliklerden üretilmiş 400 yıllık çok kıymetli halı ve kumaşlar, Konya ve Topkapı müzelerinde bulunmaktadır. Osmanlılar zamanında Tokat, Bursa, İstanbul, Edirne, Konya, Kayseri gibi yerler, boyacılık sanatının ortaya çıktığı en önemli merkezlerdir. Bu merkezlerden başka, mahali ihtiyaçları karşılamak amacı ile Anadolu'nun hemen her tarafında boyacılık yapılır ve ayrı bir titizlik gösterilerek, kurumuş boyalık ve cehrililiklerde boya bitkileri yetiştirilirdi. Türkiye'de doğal boyacılığın gerilemesi sentetik boyaların 1882'de yurdumuza girmesi ve kolayca her tarafa yayılma imkanı bulması ile başlamıştır. Bu yüzden kök boya ticareti durmuştur. Alizarin'in sentetik olarak elde edilmesi ile bu bitkinin ziraati de hızla terkedilmeye başlanmıştır. Sentetik boyarmaddelerin hızla çoğaldığı günümüzde, doğal boyanın neden kullanıldığı sorusuna cevap, bu renklerin benzerleri sentetik boyarmaddelerde bulunmadığı için ya da hiçbir zaman solmayacağı için değil, doğal renk tonlarının insanın ruhunu okşayan bir orijinallığe ve niteliğe sahip olmasıdır. Anadolu insanının

uzun süren göçebe hayatı, onu yükte hafif, paha da ağır dokumalar (Halı, Kilim, Cicim, Tüylüce) üretmeye yöneltmiştir. Boya bitkilerinin hemen her yerde temin edilebilmesi, boyama ve dokuma sanatının gelenek halini almasını sağlamıştır. Bu gelenek, Anadolu insanının yaşamını motive eden desen ve figürler ile kaynaşınca milli bir sanat eseri ortaya çıkmıştır ki bu da Türk Dokuma Sanatı'dır (Önal 2000).

2.1.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapılarına ve kullanım yerlerine göre sınıflandırılırlar.

Kimyasal Sınıflandırma

1. Nitro boyarmaddeleri
2. Nitroazo boyarmaddeleri
3. Azo boyarmaddeleri
4. Difenilmetan boyarmaddeleri
5. Trifenilmetan boyarmaddeleri
6. Ksantanen boyarmaddeleri
7. Kinon-imin boyarmaddeleri
8. Heterosiklik boyarmaddeleri
9. Vat boyarmaddeleri
10. Antrakinoid boyarmaddeleri
11. Sülfür boyarmaddeleri
12. Ftalosiyenin boyarmaddeleri

Kullanım Yerine Göre Sınıflandırma

a) **Asidik boyarmaddeler:** Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzları. Hayvansal liflere, bilhassa yün ve ipeğe uygulanırlar. Naftol sarısı gibi bitkisel elyaf boyanmaz.

b) **Bazik boyarmaddeler:** Renkli bazların, hidroklorik asit veya çinkoklorür tuzları. Hayvansal lifleri doğrudan, bitkisel lifleri taninle mordanlanmış olarak boyarlar. Metilen mavisi gibi, pamuğa ve ipeğe uygulanırlar.

c) **Direkt (substansif) boyarmaddeler:** Nötraldirler, benzopurpurin gibi, hayvansal ve bitkisel lifleri doğrudan boyarlar.

d) Mordan boyarmaddeler: Nötraldirler; özellikle yün boyamacılığında kullanılırlar, fakat ne hayvansal ve ne de bitkisel lifleri mordansız boyamazlar. Asidik boyalar için metal hidroksitleri, bazik boyalar için tannik asit mordan olarak kullanılır. Mordanın (veya lak) rengi kullanılan metale bağlıdır, özellikle Cr(III), Al(III) ve Fe(III) kullanılır. Lakların metal ve boya arasında oluşan kelat bileşikleri olduğu düşünülür. Alizarin ve birçok bitkisel boylar gibi, mordan boyarmaddelerin özelliği çoğunlukla hidroksil gruplarından ileri gelir.

e) Vat boyarmaddeleri (Küpe Boyarmaddeler) : Suda çözünmezler, fakat alkali sodyum ditiyonitde çözünerek, sonra yeniden boyaya oksitlenebilen bileşiklere indirgenirler. İndirgenmiş ve çözünür özellik kazanmış bu bileşikler çoğunlukla beyaz ve renksiz oldukları için 'leuko' bileşikleri olarak adlandırılırlar ve bu durumda gerek hayvansal ve gerek bitkisel lifleri kolayca boyarlar. İndigo ve indantren mavisi gibi vat boyaları, özellikle pamuk boyacılığında kullanılırlar.

f) Develope boyarmaddeler : Boyama sırasında liflerde oluşturulurlar, azo boyarmaddeleri ile boyama bu yolla yapılır. Boyarmaddeyi elyaf üzerinde oluşturmak için, elyaf, kenetlenme bileşiğinin (örneğin, β -Naftol) alkali çözeltisine batırılır, çözeltiyi iyice emen elyaf buradan çıkarılıp kurutulduktan sonra diazo bileşenin çözeltisine batırılır.

Kenetlenme bileşeni ile diazo bileşeni seçilirken oluşan azo boyarmaddesinin suda çözünmez oluşuna dikkat etmek gerekir. Kenetlenme bileşeni olarak naftol türevleri en çok kullanılır ve bunlar Bayer asidi, Naftol-As, Asit-F, Asit-G, Asit-H, v.b. gibi adlar alırlar.

g) Sülfür boyarmaddeler : Bir çok organik bileşik kükürt ile ısıtılırsa boyama özelliği olan bazı ürünler ele geçer. Bunlar sulu sodyum sülfürde çözünürler. Bitkisel lifler için kullanılırlar ve havada veya potasyum bikromat çözeltisi ile oksitlenerek rejenere edilirler.

h) Organik pigmentler : Pigment, bir boyanın katı kısmıdır ve boyaya istenilen rengi vermek için kullanılır. Bu inorganik bir tuz veya organik bir bileşik olabilir. Çoğunlukla kolloidal bir bileşik organik bir boya beraberinde çöktürülerek istenilen renk sağlanır. Anilin siyahı, suda çözünmeyen bir pigment boyasıdır (Erdik 1993).

2.2 AZO BOYARMADELERİ

Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan (-N=N-) ile karakterize edilirler. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına σ bağı oluşturarak bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşüktür. Bu nedenle azo boyarmaddelerin çoğunluğunda azota bağlı grupların en az biri aromatiktir. Azo boyarmaddeleri; $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri), $R_1-N=N-R_2$ (alifatik azo bileşikleri), $Ar-N=N-R$ (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilebilir.

Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilebilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilmesini mümkün kılar (Kılınçarslan 1999).

Azo boyalar tüm boya maddeleri içinde en önemli kısmı oluştururlar. Başta tekstil sanayi olmak üzere lak-boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğeri sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yaklaşık yarısından çoğu azo boyalardır (Başer 1990).

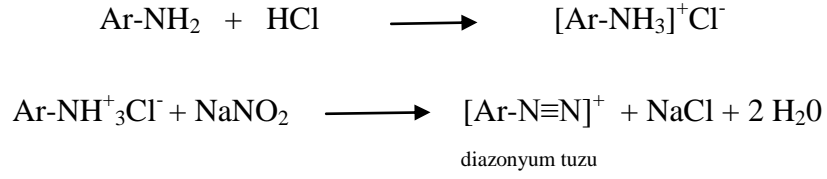
Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellik göstermeleri nedeni ile daha çok tercih edilir. Azo boyar maddelerin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj hetero halkalı bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir (Başer 1990 ve Özkan 1992).

2.2.1 Kenetlenme Reaksiyonu

Kenetlenme reaksiyonu, diazolama ve kenetlenme reaksiyonları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetlenme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur.

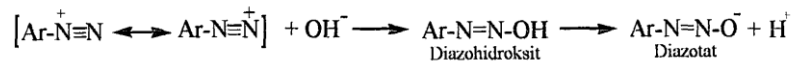
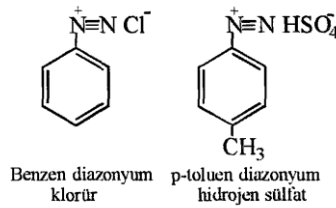
2.2.2 Diazolama Reaksiyonu

Diazolama, aromatik yapıdaki primer aminlerden diazonyum tuz çözeltileri elde edilmesidir. Aromatik primer amin NaNO_2 ile soğuk ortamda asitli sulu çözelti içerisinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler. Sadece kompleks tuzları suda çözünmezler. Diazonyum tuzları katı halde kararsız ve patlayıcı bileşiklerdir. Çözeltileri daha kararlıdır. Çoğunlukla çözeltileri elde edilir ve fazla bekletmeden reaksiyona sokulur (Karakuş 1996 , Kocaokutgen 1989).



Burada HCl yerine HBr, HNO_3 ve H_2SO_4 'te kullanılabilir. Zayıf bazik aminlerin kullanılması durumunda sülfirikasit kullanılır. Çünkü, zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında gösterdiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerektirir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesini reaktif olmayan iyonları yönüne gitmesini engeller.

Diazoneum tuzları aromatik bileşimin adına diazoneum sözcüğü ve anyonun adı eklenerek adlandırılır. Diazoneum iyonu bir Lewis asitidir. Hidroksil iyonu ilavesi ile diazohidrokside yani Bronsted asidine dönüşür. Bu bileşikten bir proton ayrılması ile de diazotat anyonu meydana gelir (Başer 1990, Karakuş 1996).



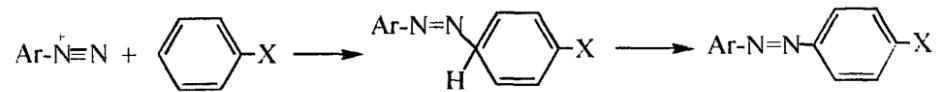
Şekil. 2.1 Diazotat anyonu meydana gelişimine ait reaksiyon

Diazolama reaksiyonunda kullanılan aminin çözünürlüğü ve bazik gücü dikkate alınarak yöntemler geliştirilmiştir (Başer 1990). Zayıf bazik aminlerin diazolama reaksiyonlarında çözünme işlemi derişik H_2SO_4 'te yapılır. Daha sonra katı $NaNO_2$ ve derişik H_2SO_4 'ün karıştırılması ile diazolama işlemi gerçekleştirilir. Primer aromatik aminler sulu HCl ve H_2SO_4 çözeltisinde çözülür ve sulu derişik $NaNO_2$ ilavesi ile soğukta diazolanırılır. Sülfonik veya karboksilik asit bulunduran aminlerin anorganik asitlerdeki çözünürlükleri az olduğundan sulu ya da zayıf alkali ortamda çözülürler. Eşdeğer miktarda $NaNO_2$ ilavesini takiben soğuk ortamda karıştırılarak asit ilavesi yapılır. Sulu ortamda çözünürlükleri çok düşük olan aminlerin çözünmesi ise buzlu asetik asit, alkol-su karışımında veya uygun organik çözücü ortamında gerçekleştirilir. Diazolama reaksiyonlarında pH, sıcaklık ve diazolanın çözeltinin derişimi oldukça önemlidir.

2.2.3 Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları

Azo boyarmaddeleri bir diazo bileşigi ve bir kenetlenme bileşeninden azo-kenetlenmesi reaksiyonu sonucu meydana gelirler. Bu tür reaksiyonlarda aromatik sistemin orto ve para bölgelerinde $-NH_2$, $-NR_2$, $-OH$, $-OC_2H_5$ gibi aromatik sistemi aktive edici gruplar bağlanarak azo bileşikleri meydana gelir. Diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları elektrofilik süstitüent olarak davranırlar. Kenetlenme bileşigi ise aktifliğı yüksek bir nükleofil substrattır. Bu sebeple diazo kenetlenme reaksiyonu bir elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonudur.

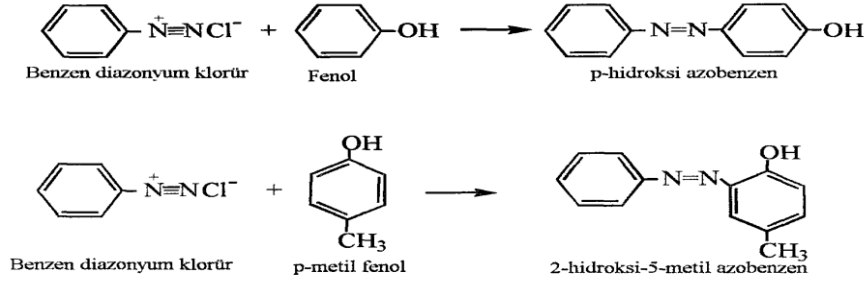
Genel reaksiyon şu şekildedir,



Şekil. 2.2 Diazo kenetlenme reaksiyonu genel şeması

Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X: , OH, $-NH_2$, $-NR_2$ gibi elektron-verici süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetlenme bileşikleri olarak kullanılırlar (Kocaokutgen 1989, Başer 1990, Karakuş 1996).

Aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi reaksiyon kenetlenme bileşenin p-pozisyonunda meydana gelir. Çünkü, sübstituentler o- ve p- yönlendiricili gruplardır. Elektron-verici olarak -OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile para pozisyonundan verim olarak yüksek bileşikler verilir. p-pozisyonu kapalı ise kenetleme reaksiyonu o-pozisyonunda meydana gelir.



Şekil. 2.3 Diazo kenetlenme reaksiyonu örneği

Azo kenetleme reaksiyonlarında diazo bileşenin durumu yanında, kenetleme bileşenin de durumu dikkate alınmalıdır. Reaksiyon sırasında, kenetleme bileşenleri fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetlenme bileşenin de negatif yükünü arttıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonlarını kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratlarının aktivitesi artırılır. Örneğin, fenollerde fenolat anyonunun reaktifliği fenolden daha yüksektir. Aminler de ise serbest amin halinde iken aktiflik amonyum katyonundan daha yüksektir.

Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetleme bileşenleri için bir optimum pH alanında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH: 4-9, enollerde pH 7 ile 9 arasında iken fenollerde ise pH= 9'dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur (Başer 1990).

2.3 Azo Bileşiklerinin Özellikleri

Azo boyarmaddeleri, sp² melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören, bir ya da daha fazla azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Ar-

$N=N-Ar^1$ şeklinde gösterilebilen bu boyarmaddelerden Ar ve Ar^1 çoğu zaman aynı olan aromatik gruplardır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan 1995).

Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasında bir süstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, süstitüent benzen türevleri için kullanılan Hamlet bağıntısı yardımı ile belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisi ile elektron çeken bir süstitüent davrandığını göstermektedir (Syz 1965).

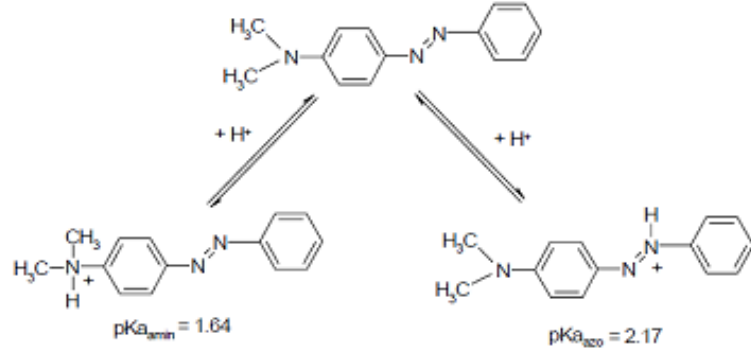
2.3.1 Azo Bileşiklerin Çözünürlük Durumları

Azo boyarmaddelerin suda çözünürlüklerinin az oluşu nedeni ile pratik bir değeri yoktur. Yapılarına sülfonik asit gruplarının sokulmasıyla suda çözünürlük ve böylece endüstriyel önemlerini kazanırlar. Diazonyum bileşikleri, aromatik primer aminlerden veya bunların nitro-, halo-, alkoksi-, karboksi-, ve sülfoksi- türevlerinden hazırlanırlar. Suda çözünmeyen organik çözücülerde çözünen azo boyalar yağ, alkol, benzen ve diğer organik çözücülerde çözünmektedir.

2.3.2 Azo bileşiklerinin asit-baz özellikleri

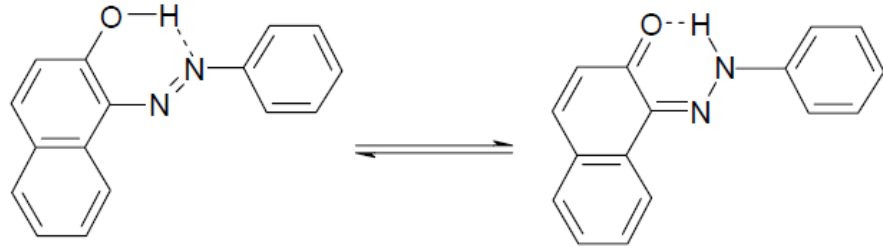
Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımında yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Haselbach, azo yapısında azot atomlarından birinin protonlandığını ve konjuge asidin pKa değeri 2.93 (%20 etanol + su + sülfirik asit içinde) olarak bulunmuştur. (Haselbach 1970). Aminobenzenler hem azo grubunun hem de β azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Dietilaminobenzenin iki konjuge mono asidinin pKa değeri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Zenhausern 1962).



Şekil. 2.4 Azo-Hidrazo tautomerinin pKa değeri

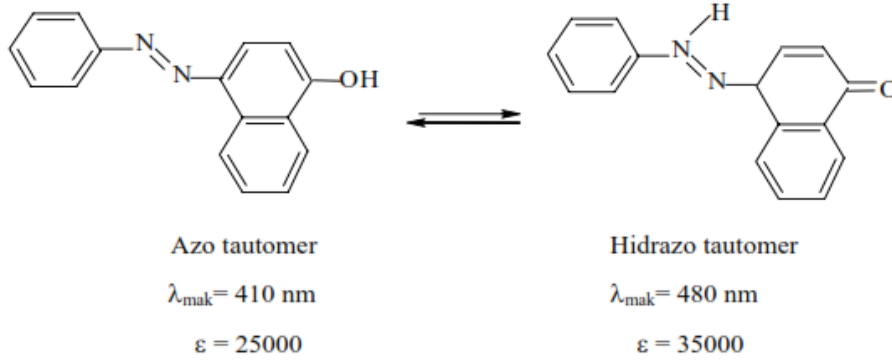
Azo grubu üzerinde protonlama $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimumunu daha batokromik kaydırmaktadır. Hidroksiazo bileşiklerinde hidroksi grubunun asitliği -OH grubunun konumuna ve azo-hidrazon tautomeri dengesine bağlıdır. *o*-Hidroksiazo bileşiklerinde hem azo tautomerin hem de hidrazon tautomerin molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yaptıkları bilinmektedir. Bu sebeple *o*-hidroksiazo bileşikleri *p*-izomerlerine göre daha zayıf asittirler. Hidroksi grubunun kolay iyonlaşması istenmeyen renk değişimlerine sebep olacağından ticari olarak daha zayıf asit özelliği gösteren *o*-hidroksiazo bileşikleri tercih edilir.



Şekil. 2.5 Fenilazo-2-naftol'ün tautomerleri

2.3.3 Azo-hidrazon tautomerisi

Asidik özellikten başka *o*- ve *p*-hidroksiazo bileşiklerinin önemli bir özelliği de azohidrazon tautomerisi göstermeleridir. Hangi bileşikte hangi tautomerik yapının daha baskın olduğunu bilmek çok önemlidir. Çünkü azo ve hidrazon tautomerlerin renkleri, boyama güçleri ve haslık özellikleri farklıdır. Genellikle hidrazon yapısı, azo yapısından daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapar ve daha iyi boyama gücüne sahiptir. 4-fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazo tautomerlerin absorpsiyon maksimumları ve λ_{mak} değerleri aşağıda verilmiştir (Zollinger 1991).



Şekil. 2.6 4-Fenilazo-1-naftoldeki azo-hidrazon tautomerlerin absorpsiyon maksimumları

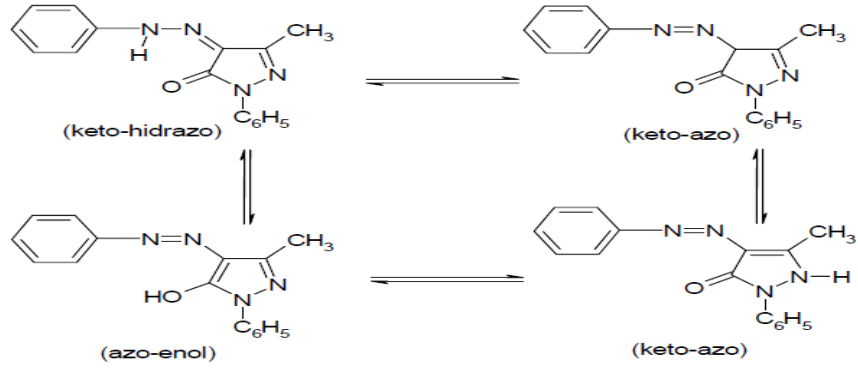
Azo bileşiklerinde hangi tautomerlerin daha baskın olacağı tautomerlerin termodinamik kararlılıklarına bağlıdır. Fenilazofenollerde azo tautomer daha kararlı iken fenilazofenollerde ise her iki tautomerin de bulunduğu, ancak keto-hidrazon yapısının daha baskın olduğu belirtilmektedir (Antonov 1995).

Azo-hidrazon tautomerik dengesi bileşiğin yapısından başka, uygulandığı çözücü, sıcaklık ve pH'ya, elektronik ve sterik etkiye, elyafın hidrofobik veya hidrofilik oluşuna da bağlıdır. Bu değişim çözücü etkileri ile paralellik göstermektedir (Kelemen 1984).

Diazolanan anilin fenilmetilpirazolon ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin kloroform içinde keto-hidrazon yapısında bulunduğu, buna karşılık DMSO ve piridin gibi polar çözücüler içerisinde diğer tautomerlerin bir denge karışımı halinde bulunduğu belirtilmiştir (Lestina 1969, Yasuda 1966, Abdel 1987).

Bazı arilpirazolon absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelendiği bir çalışmada da bileşiklerin temel halde tamamen hidrazon formunda buldukları kuantum kimyasal hesaplamalarının da aynı sonucu verdiği belirtilmektedir (Nikolov 1981).

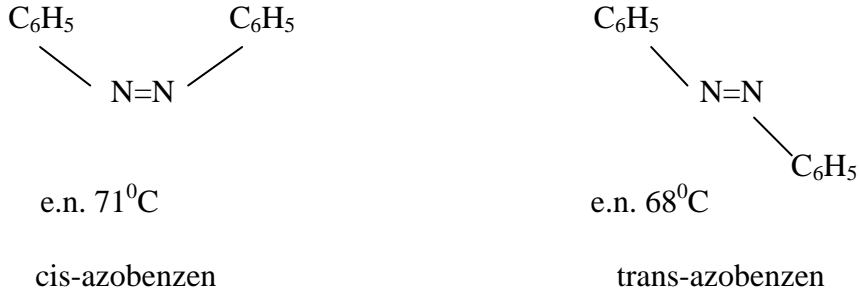
Lyeka ve arkadaşları, ^{15}N - ve ^{13}C -NMR ile yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmaların aksine fenilpirazolonların DMSO ve piridin içinde tamamen hidrazon yapısında bulduklarını belirtmektedirler (Nikolov 1981, Lyeka 1989).



Şekil. 2.7 Azo-enol ve keto-hidrazon tautomerleri

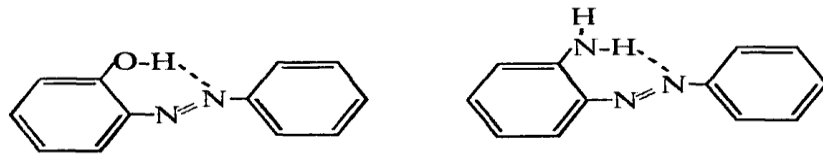
2.3.4 Stereoizomerlik

Azot atomları arasındaki çifte bağ nedeni ile azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Azo benzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı şekli olan cis- ve trans- izomerleri aşağıda verilmiştir (Başer 1990).



Şekil. 2.8 cis-trans azo tautomerleri ve erime noktaları

o-Hidroksi azo ve o-amino azo bileşiklerinin trans formları, hidroksi ve amino gruplarının azot ile molekül içi hidrojen bağı yapması nedeni ile cis şeklini oluşturamazlar. Bu durum aşağıdaki şekilde görülebilmektedir (Başer 1990).



Şekil. 2.9 cis- şekli oluşturamayan o-hidroksi azo ve o-amino azo bileşikleri

2.3.5 Spektroskopik Özellikler

Organik yapı analizlerinde UV spektroskopisinden daha da önemli olarak IR ve NMR spektroskopilerine başvurulmaktadır. Ancak, UV analizlerinin doğru bir şekilde değerlendirilebilmesi halinde bazı genellemelerde yapılabilmektedir. Bu genellemeler, IR- yapı değerlendirilmesi sonuçları ile birleştirilirse çift bağlar, aromatik sistemler, karbonil grupları, nitro grupları, azo ve diğer kromoforlar için destekleyici bilgiler gösterebilmektedir (Erdik 1993 , Gündüz 1993).

Azo boyarmaddelerde kromofor ve oksokrom gruplarının varlığı bu grupların görünür bölgede ışık absorplama yeteneklerini sağlar. (R-N=N-R) kromofor grubu 252-371 nm dalgaboyu aralığında ($\sigma-\pi^*$) absorpsiyon yapar. Alkil grubu yerine aril grubunun geçmesi, yapıda oksokrom grubunun bulunması, bu oksokrom grup türü ve sayısı maksimum absorpsiyon dalgaboyunun artmasını sağlar. Tek başına UV-VIS analizi boyarmaddenin yapı aydınlatılmasında yeterli olamaz (Bekaroğlu 1972 , Erdik 1993).

Azo boyarmaddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en önemli yöntemlerinden birisi Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisidir. Bu yöntem ile molekülün yapısındaki proton yerleri ve sayıları belirlenerek yapı aydınlatılır. Ancak özellikle paramagnetik metal içeren komplekslerde yapı oldukça karmaşık olduğundan yapı aydınlatılması oldukça zordur (Bekaroğlu 1972 , Hiraki 1972).

Bir başka yöntem olan magnetik süsseptibilite metodunda ise özellikle kompleks boyarmaddeler için son derece başarılı önemli sonuçlar vermektedir. Kompleksin yapısı, geometrisi ve metalin yükseltgenme basamağı çok kesin olarak tespit edilir (Bekaroğlu 1972 , Hiraki 1972 , Gündüz 1993).

Bu metotlardan başka IR, kütle, elementel analiz, DTA-TG X-ışını kırınımı teknikleri de yapı aydınlatmada yaygın şekilde kullanılmaktadır (Bekaroğlu 1972 , Hiraki 1972 , Erdik 1993).

2.3.6 Renklilik

Azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) dahildir. Azo boyaları, bileşiğin türüne göre değişen ve renkliliği sağlayan yapısal özelliklerin farklı sayıda olması ve yine bu yapıların boya molekülü üzerinde farklı yerlerde bulunmalarına göre farklılandırılırlar. Azo boyalarının yapılarından

kaynaklanan bir renk ilişkisi vardır. Bu durum moleküldeki azo grubundan kaynaklanır ve moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

Bileşiğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında toplanabilir (Özcan 1984 , Başer 1990) .

Bunlar;

- Moleküldeki π elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması.
- Konjuge çift bağlar
- Kromoforlar ve oksokromlar

Molekül yapılarında σ -elektronları yanında π -elektronları bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV-bölgesinde absorpsiyon yaptıklarında renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda π -elektronu bulunursa absorpsiyon daha küçük frekanslara yani daha büyük dalga boyuna kayar. Bu şekilde görünür bölgede alanında seçimli absorpsiyon yapabilir ve cisim renkli görünebilir.

Konjuge çift bağlar delokalize π -elektron sistemi meydana getirirler ve π -elektronlarının sayısının artması ile delokalizasyon artar. Böylece π -bağ orbitalinden π^* -bağ orbitaline çıkarmak için gerekli enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu yeşil-siyah bölgesine kaymasına sebep olabilir. Örneğin, $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ molekülünde 'n' sayısının artması ile renkteki değişim aşağıdaki tabloda görülmektedir. (Başer 1990).

Tablo. 2.1. π -elektronlarının sayısının artmasına karşılık renk değişimi

n	1	2	3	4	5	6	15
Renk	renksiz	renksiz	renksiz	yeşil	sarı	turuncu	yeşil-siyah

Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi grupların da oksokrom grup olarak davrandıklarından daha önceki kısımlarda bahsedilmişti. Oksokrom gruplar π -elektron sisteminin delokalizasyonunu kuvvetlendirir. Molekülün absorpsiyon bandlarının daha büyük dalga boyuna

kayması ile renklilik kazanılır. Bu gruplar aynı zamanda arzu edilen renklerin oluşmasını da sağlar.

2.4 REZORSİNARENLER

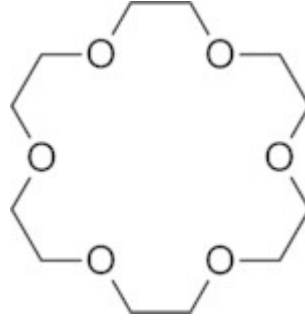
2.4.1 Supramoleküler Kimyaya Giriş

İntermoleküler güçlerin varlığına ilişkin ilk öneriler 1873 yılında Johannes Diderik van der Waals tarafından getirilmiştir. Ancak, Supramoleküler kimya Nobel ödüllü Hermann Emil Fischer ile literatüre girmiştir. 1890 Yılında Fischer, Enzim-Substrat arasındaki ilişkiyi 'Anahtar–Kilit' uyumuna benzetmiştir ve böylece moleküler bağlanma ile “Konuk-Konakçı” kimyasının temelleri de atılmıştır. Yirminci yüzyıldan önce Latimer ve Rodebush'ın 1920 senesinde hidrojen bağlarını tanımlamış olmaları ile kovalent olmayan bağlara ilişkin detaylar elde edilmeye başlanmıştır (Kyba 1977).

Bu prensipler protein ve diğer biyolojik yapıların araştırılmasında yardımcı olmuştur. En güzel örneği DNA'nın çift sarmal yapısının açıklanmasında gösterilmiştir. DNA molekülünde iki ayrı iplikçik birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanır. Sarmalın kendini eşlemesi sırasında kovalent olmayan bağlar çok önemlidir, zira iplikçikler bu yolla birbirinden ayrılıp, kalıp DNA'dan yeni iplikçiklerin sentezlenmesini sağlar. Hidrojen bağlarının, kovalent bağlar yerine tercih edilmesi, bu etkileşimlerin moleküller arası bağlara nazaran daha az enerji gerektirmeleri, dolayısı ile bu işlemlerin sıkça tekrarlanacağı için hem enerji açısından hem de tasarrufu hem de gerekli esnekliği içermektedir. Bu bilgilerin ışığında kimyacılar, kovalent olmayan etkileşimlerden misel ve mikroemulsiyon gibi sentetik yapıların farkına varıp üzerinde daha detaylı çalışmaya başlamışlardır (Cram 1974).

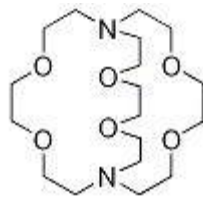
İlerleyen dönemlerde kimyacılar ellerindeki bulguları sentetik sistemlere de uygulamaya karar vermişlerdir. İlk örnek, 1967 yılında taç eterlerinin Charles J. Pedersen tarafından sentezlenmesidir (Pedersen 1967). Taç eterleri, birbirini ardışık olarak yineleyen etilen oksijen birimlerini içeren poli eter bileşikleridir ve aynı zamanda alkali metal katyonlarını seçici olarak bağlanma özelliğine sahiptir. Metal katyonları taç eterlerinin merkezine artı yüklü metal iyonları ile elektronca zengin oksijen atomları arasındaki elektrostatik güçler sayesinde bağlıdır. Bu bileşikler üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki farklı katyonların bağlanabilmesi için halkanın

genişliği önemli bir faktördür. Siklik polieterler aynı zamanda birer faz transfer katalizleri olarak kullanılmaktadır (Malakoti 2001).



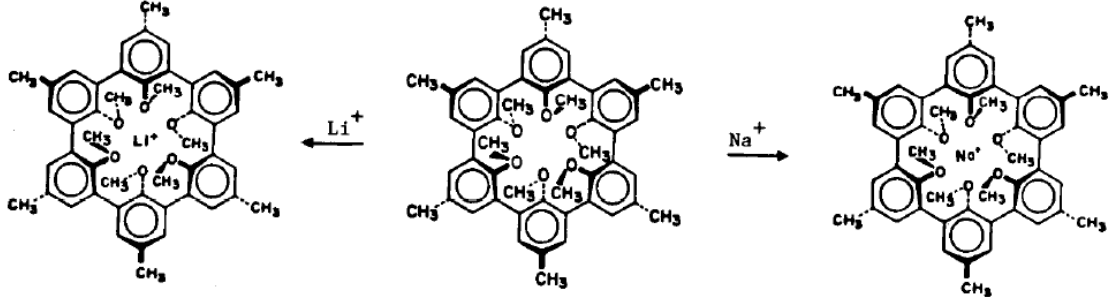
Şekil. 2.10 Taç eterlerine ait bir örnek

Bu çalışmayı takiben Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn ve Fritz Vogtle gibi araştırmacılar kalıp ve iyon seçici reseptörlerin sentezlenmesinde etkin rol oynamışlardır. Lehn, konuk-konakçı kimyasına bisiklik makrosiklik ilk kriptant bileşimini sentezleyerek katkıda bulunmuştur. Kriptandlar Azot köprülü ve birbirilerini tekrar eden etilen oksi birimlerinin bağlanmış olduğu bisiklik ya da polisiklik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin küresel katyon konukların kompleks içerisinde bulunmasına izin vermesini sağlayan üç boyutlu yapı olmaları sebebi ile taç eterlerine nazaran alkali metaller ile daha verimli kompleks yapabildikleri saptanmıştır (Cram 1987).



Şekil. 2.11 Kriptand bileşimi örneği

Taç eterleri bileşiklerinin keşfedilmesi ve kriptand gibi yeni bileşiklerin sentezlenmesinin ardından Donald J. Cram, Corey-Pauling-Koltun (CPK) Moleküler modellemeyi kullanarak bu aileye yeni bir üye olarak 'Spherand' (Seferand) bileşiklerini kazandırmıştır. Seferandlar (Şekil. 2.12) geniş kaviteleri ile taç eter ya da kriptandlara nazaran lityum ve sodyum iyonları ile daha güçlü bağlanmalar yaptığı saptanmıştır (Malakoti 2001).



Şekil. 2.12 CPK Moleküler Modelleme yöntemi ile sentezlenmiş Seferand bileşikleri

1980'li yıllara kadar yapılan çalışmalar sonucu elde edilen bilgiler yardımı ile kenetlenme bileşikleri meydana getirilmiştir. Supramoleküler kimyanın önemini anlatan ve bu alanda yapılan çalışmalara dair bilgiler 1987 yılında kaleme alınmış ve bu eser Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn ve Fritz Vogtle'e Nobel ödülünü kazandırmıştır. Konakçı bileşiğine seçici olarak bağlanan konum bileşikleri ve sonrasında oluşan konuk-konakçı moleküllerinin gelişimi, bu çalışmaların bir kanıtı niteliğindedir (Cram 1987).

Doksanlı yıllarda supramoleküler kimya, James Fraser Stoddart'ın 'Moleküler Mekanizma' nın gelişmesi üzerine ve daha kompleks yapılar üzerine ve biyolojik elektronik ara yüzeyler ile sensörlerin gelişimine yönelik yaptığı çalışmalar sayesinde daha da karmaşık bir hale gelmiştir. Bu esnada, elektro ve fotokimyasal çalışmalar supramoleküler sistemlere, fonksiyonlandırılmanın artırılması ve çeşitli araştırma koşullarının oluşturulması amacı ile eklenmiştir. Günümüz bilim dünyasının en popüler konularından bir tanesi olan nanoteknoloji bu konu üzerinde nanoparçacıklar, fullerenler ve dendrimerlerin yer almaya başlaması ile önemli bir yer tutmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda kimyasal ayırma tekniklerine, metal iyonları için yeni ekstraksiyon yöntemlerinin sentezi ve dizaynına ilgi büyük oranda artmıştır. Bu ilgi gerek çevre sorunları, gerekse enerji birikimi için ve endüstriyel alandaki geri kazanım çalışmalarından kaynaklanmaktadır (Lehn 1995).

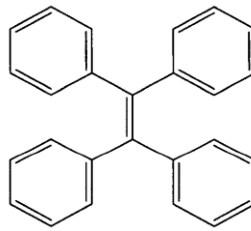
Bu bakımdan supramoleküler kimya alanında makromoleküllerin sentezi ve özellikle de bu grubun yeni üyesi kaliksarenlerin ve rezorsinarenlerin değişik fonksiyonel grup taşıyan türevlere ait sentezler karşımıza çıkmaktadır (Sabnis 1990).

2.4.2 Rezorsinarenler Hakkında Genel Bilgiler

Supramoleküler kimya, Pedersen'in 1967 yılındaki taç eterleri üzerine yaptıkları çalışmalar ve yapılan ilk yayın sonrasında bugüne hızla gelişim göstermektedir. Supramoleküler kompleksler, yapıları ve onları bir arada tutan kovalent olmayan moleküller arası etkileşim kuvvetleri ile kimya alanında önemli bir uygulama alanına sahiptir (Malakoti 2001).

Makrosiklik bileşiklerin en önemli üyelerinden biri kaliksarenler ve kaliksrezorsinarenler birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile elde edilen halkalı yapıli bileşiklerdir. Kaliksrezorsinarenler de aldehyitlerle ile resorsinolün asidik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile elde edilebilen halkalı yapıli oligomerik bileşiklerdir (Gutsche 1991).

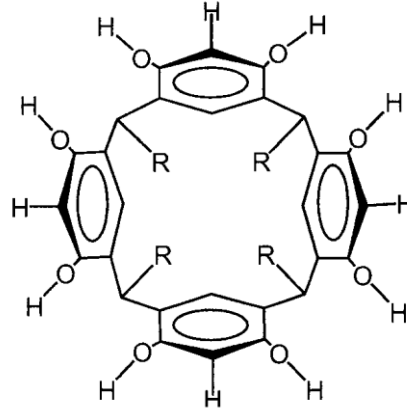
1872 yılında Adolf von Bayer'in fenol bazlı türevler üzerine sürdüğü çalışmada etanol içerisinde çözünmüş benzaldehit ile rezorsinol karışımına derişik sülfirik asit ilavesi ile bazik çözeltide menekşe rengine dönen kırmızı renkli ürün elde edilmiştir. Ayrıca, kırmızı renkli ürün kendi haline bırakıldığında ya da ısıtıldığında kristal elde edildiği saptandı. 1883 Yılında ise Michael, Bayer'in 1-1 oranda rezorsinol-benzaldehit karışımından elde ettiği kırmızı renkli ürünü o günkü koşullardaki birtakım yetersizlikler nedeni ile yalnızca yüksek erime noktasına sahip olduğunu ve çözünme özelliği nadir olan bu bileşiğin ilerleyen yıllarda yanlış olduğu kanıtlanacak aşağıdaki yapıda olduğunu öne sürdü (Dueno 2004).



Şekil. 2.13 Michael tarafından rezorsinol-benzaldehit reaksiyonuna yönelik önerilen yapı.

Michael tarafından önerilen yapı bir müddet kullanıldığı gibi daha sonraları Fabre tarafından düzenlenerek (Timmerman 1996), polimer kimyasında da uygulanmıştır. (Hultzsch 1950).

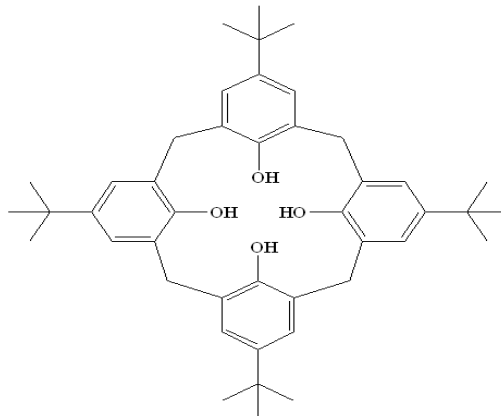
1940 Yılında ie Niederl ve Vogel çeşitli alifatik aldehytler ve rezorsinol arasında yaptığı kondenzasyon sonucu elde ettiği ürünler sonrası aldehit ile rezorsinol arasındaki stokiyometrik oranın 4'e 4 olması gerektiğini, diğer bir anlamda Michael tarafından önerilen yapının aksi olduğunu öne sürerek kendi yapılarını önermiş oldular (Niederl 1940).



Şekil.2.14 Rezorsinaren bileşiğinin yapısı

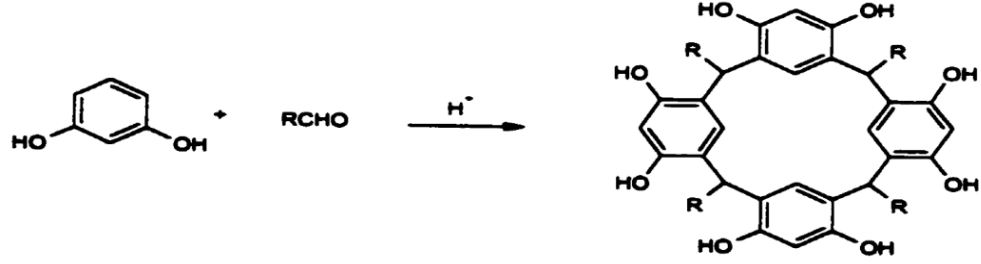
Doğada sıklıkla 'Porfirinler' olarak adlandırılan siklik tetramerik bu yapılar 1968 yılında Erdtman tarafından X-ray analizleri sonucu ispatlanmış oldu (Timmerman 1996).

Yine 1940'lı yıllarda Niederl ve Vogel'in yaptıkları çalışmalara paralel olarak Zinke, formaldehitler ile para-sübstiüe fenollerin bazik ortama dayalı reaksiyonları sonucu siklik oligomerleri keşfetmiştir (Erdtman 1968, Hogberg 1980).

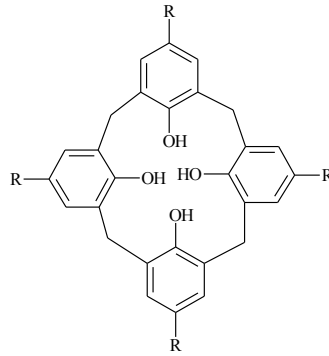


Şekil. 2.15 Zinke ve çalışanları tarafından önerilen yapı

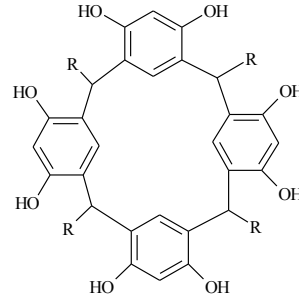
Zinke'nin bazik ortamda yürüttüğü çalışma ile birlikte Niederl ve Vogel rezorsinol ile aldehitler arasındaki asit katalizli ortamdaki reaksiyonlara yönelik siklik tetramerik yapıları önermiştir (Zinke 1944).



Şekil.2.16 Rezorsinol ile aldehitler arasında asidik ortamda gerçekleşen reaksiyon Zinke tarafından önerilen yapı 'Kaliksarenler', Niederl ve Vogel'in asidik ortamda gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucu elde ettikleri bileşik ise 'Rezorsinarenler' olarak bilinir. Buna göre Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen halkalı yapıli bileşiklerdir. Kaliksrezorsinarenler de aldehitler ile rezorsinolin asidik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilebilen halkalı yapıli oligomerik bileşiklerdir (Asfari 2001).



Şekil. 2.17 Kaliksaren



Şekil.2.18 Rezorsinaren

Fenol ve aldehitlerin asit katalizli reaksiyonlarından lineer oligomer oluşumu gözlemlenmiştir (Burke 1956). Kaliksarenlerin, asit katalizli reaksiyonlardan izole edilememesine karşın küçük miktarlarda bulunduğu saptanmıştır (Vicens 1991). Niederl ve Vogel 1940 senesinde rezorsinol bileşiğinin aldehitler ile siklik tetramerik yapılar verecek reaksiyona girdiğini göstermişlerdir (Niederl 1940).

Bazik ortamda kaliksarenlerin oluşumu sıcaklık ve alkali metal gibi çeşitli faktörlere bağlı olmasına karşılık, rezorsinollerin formaldehit dışındaki aldehitler ile su ya da

alkollü mineral asit katalizli reaksiyonundan oldukça makul miktarlarda 'kaliks[4]rezorsinaren' adı verilen ürünler oluşur. Weinelt ve Schneider'in yaptığı çalışmada, bu durum reaksiyonun termodinamik bir ürünü olarak karşımıza çıkmıştır (Weinelt 1991). Asit katalizli reaksiyonun veriminin yüksek olmasına karşılık rezorsinol birimlerinin hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklı sterik faktörler molekülün makrosiklik formasyonunu kuvvetli bir biçimde düşürmektedir (Weinelt 1991).

2.4.3 Rezorsinarenlerin Adlandırılması

1970'li yılların sonunda David Gutsche, para-alkil fenollerin formaldehitler ile arasındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilen siklik tetramerik yapılara genel olarak 'kaliksaren' derken, asidik ürünlere kaliks[4]rezorsinaren (Gutsche 1989) ya da rezorsinol türevli 'kaliks[4]aren' denmiştir. (Gutsche 1989, Vicens 1991). Bunun yanı sıra Hogberg bileşikleri gibi (Egberink 1992) ya da basitçe 'oktol' (Tunstad 1989, Cram 2000) adı verilen adlandırmalarda yer almasına karşılık günümüzde rezorsinaren olarak literatürde yer bulmuştur (Schneider 1994).

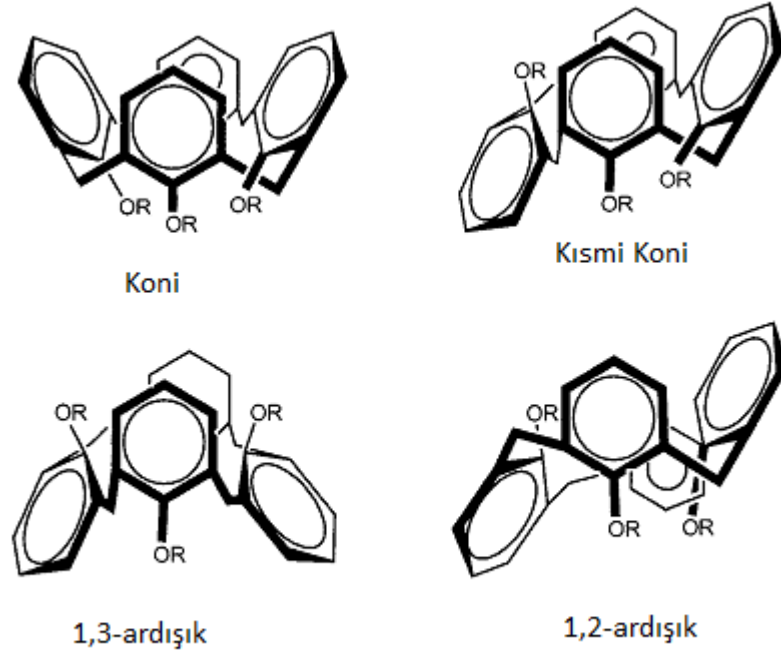
'Kaliks' sözcüğü Latince 'kupa, çanak' anlamına gelmektedir ve kimya alanında bu anlamda kullanılmaktadır. Örnek olarak, şekilleri kupa ya da çanağı andıran bazı proteinler terminolojide 'kaliks' olarak adlandırılmıştır (Asfari 2001).

tert-bütül fenollerin, formaldehitler ile baz katalizli reaksiyonundan oluşan bileşikler sistematik olarak 5,11,17,23-tetra-tert-butilkaliks[4]aren-25,26,27,28-tetrol olarak yapılmıştır. p-süstitüe gruplar kaliksarenin hangi fenolden türediğini tayin etmek için kullanılır. Bu adlandırma aynı zaman da resmi IUPAC adlandırmasıdır. Rezorsinol ile asetaldehit arasındaki asit katalizli reaksiyon sonucu türeyen bileşik kaliksresorsinaren olarak bilinmekte olup IUPAC sistematik ismi 2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]aren-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol olarak adlandırılmaktadır. Kaliksaren terimi p-substitüe fenol ve formaldehitin reaksiyonundan oluşan makrosiklik molekül için kullanılmaktadır. Resorsinaren terimi ise resorsinol ve aldehitin asit katalizli kondensasyaon ürünü olarak kullanılmaktadır (Dueno 2004).

2.4.4 Rezorsinarenlerin Stereokimyası

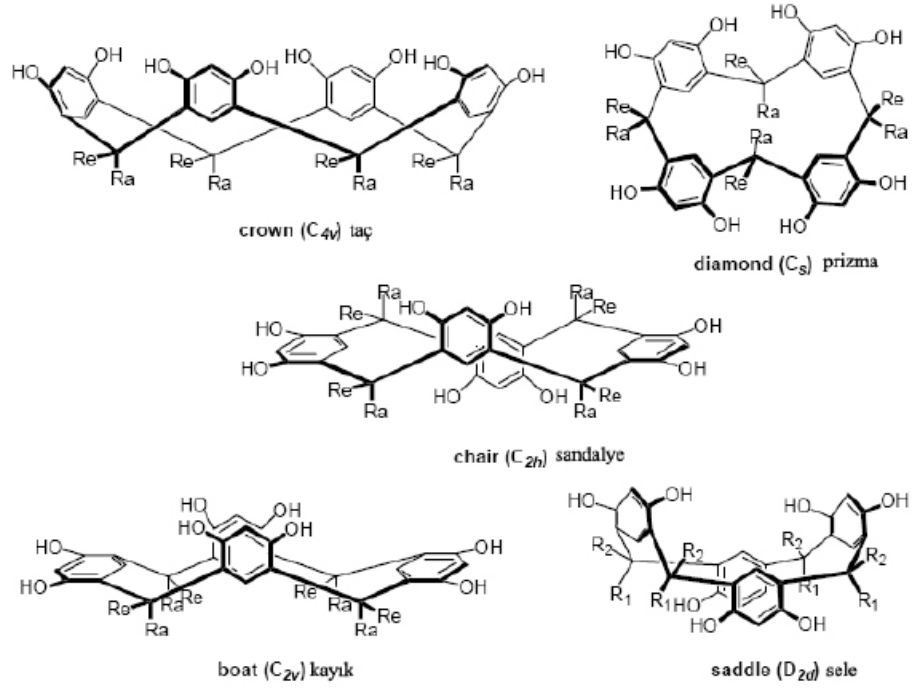
Gutsche kaliksarenlerin konformasyonu konusunda dört farklı konformasyon ortaya koymuştur. Bunlar; koni, kısmi koni, 1,3-ardışık, 1,2-ardışık olarak bilinmektedir.

(Asfari 2001, Gutsche 1978, Gutsche 1981). Koni konformasyonu reaksiyonun oran ve sıcaklığına bağılı olarak dönüşebilir. Konformasyonel değişikliğin oranı süstitüe grupların p-pozisyonundaki yerleşimine bağılıdır. Konformasyonların her biri ^1H NMR-deneyleri ile tayin edilmiştir (Safari 2001, Pirondini 2001, Sakhaii 2000, Lutzen 2002).



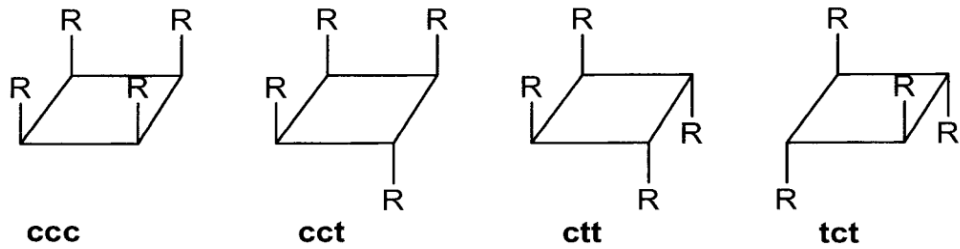
Şekil. 2.19 Kaliksarenlerin konformasyonu

Timmerman ve grubu tarafından resorsinarenlerinde birçok izomerik formda bulunabileceği ve bunların stereokimyaslarını öne sürülmüştür. Makrosiklik halkanın konformasyonu beş farklı simetrik düzenleme ile ifade edilebilir. Bunlar taç, kayık, sandalye, elmas ve semer şeklinde ifade edilebilir.



Şekil. 2.20 Makrosiklik halkanın stereoizomerleri

Gerçek konfigrasyon metilen köprüsü üzerindeki sübstitüentlerin bağlantısına göre adlandırılır. Hepsisi cis- formunda ise (ccc), cis-cis-trans formunda (cct), cis-trans-trans ise (ctt), ve trans-cis-trans formunda ise (tct) olarak bilinir. Çok sayıda izomer olabilme ihtimaline karşın sadece dört tane rezorsinaren izomeri gözlenmiştir.

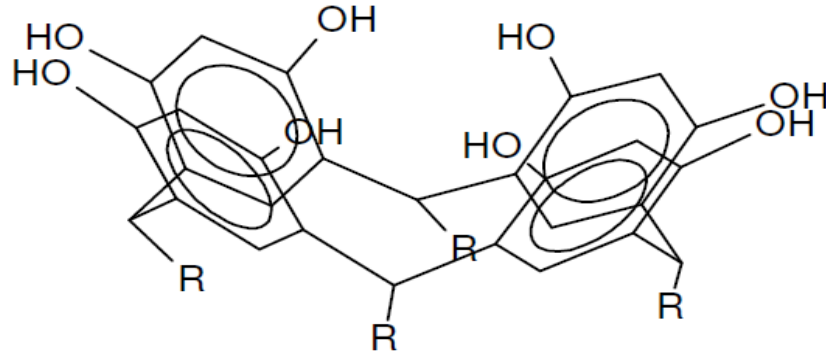


Şekil. 2.21 Rezorsinarenlerin konfigrasyonu - metilen köprülerindeki sübstitüentlere göre bağlı konformasyonlar

Metilen köprüsündeki sübstitüentlerin birbirinden bağımsız makrosiklik konfigrasyonları, C_v simetrisine sahiptir. Sübstitüentler aksiyel yada ekvatoryalde bulunabilir (Timmerman 1996). Kondyurin, IR ve Raman spektrumları altında cis-cis-cis ve cis-trans-trans izomerleri arasındaki çeşitli farklılıkları gözlemlemiştir (Kondyurin 2000).

Rezorsinarenlerin teorik olarak hangi izomer formda olabileceğini belirleyen çeşitli faktörler vardır. Bunlardan ilki, makrosiklik halkanın konformasyonudur. Taç, kayık, sandalye, elmas ve sele konformasyonlarından kayık, sandalye ve elmas diastromerik ilişkilidirler. En yaygın iki izomer kayık ve sandalye izomerleridir. Kayık konformasyonu taç konformasyonu olarak da söylenebilir. Bunun sebebi kayık konformasyonunun hızlı bir biçimde taç konformasyonuna dönüşmesidir. En az iki kovalent bağda kırılma interkonversiyona neden olur. İzomerlerden hangisinin en çok oluşacağı ise tepkime şartlarına bağlı olarak değişir. Homojen şartlarda farklı izomerlerin termodinamik kararlılıkları onların oluşum oranlarını belirler çünkü bu reaksiyonlar asidik ortamda dönüşümlüdürler. Heterojen şartlar altında ürün çözünürlüğü belirleyici etkindir ve çözünürlüğü en düşük olan ürün birinci izomerdir (Timmerman 1996).

İkinci faktör, metilen köprülerindeki süstitüentlerin bağıl konformasyonlarıdır. Üçüncü faktör, süstitüentlerin aksiyel ya da ekvatoryel yönelmeleri gibi bireysel konformasyonlarıdır (Timmerman 1996).



Şekil. 2.22 Rezorsinarenlerin yandan görünüşü

2.4.5 Rezorsinarenlerin Yapısı

Rezorsinarenler hidrofilik (üstbölge), hidrofobik (altbölge) ve bir de küçük molekülleri bağlayabilen merkezi bir boşluğa (kaviteye) sahiptirler. Merkezi boşluk (kavite), hidroksil gruplarının köprülenme reaksiyonu ile oluşmuştur. Bu köprüler var olan aril iskelete sağlamlık ve merkezi boşluğun oluşmasını sağlarlar (Timmerman 1996). Yapısı sayesinde rezorsinarenler çeşitli çalışma alanlarında kullanılmaktadırlar.

2.4.6 Rezorsinarenlerin Kullanım Alanları

Sentezlemeyi planladığımız bu tür bileşiklerin geliştirilmesi ve kullanılması son otuz yıldır popüler hale gelmiş olup bir çok çalışma alanında kullanımı sağlanmıştır. Rezorsinarenler, genel olarak supramoleküler kimyada host (konakçı) bileşikleri, sıvı kristal malzemesi, fotorezistler, seçici membranlar, HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı kromatografisinde) sabit faz, iyon kanal mimikleri ve metal iyon ekstraksiyon birimleri olarak kullanılabilir (Roberts 2001).

Kaliksarenler ve rezorsinarenler nükleer atıkların giderilmesinde kullanılmaktadır. Çünkü bu bileşikler yüksek verimlilik ve seçicilikte stronsiyum, sezyum ve aktinidlerle birleşerek bunları de iyonize su içine serbest bırakma özelliğine sahiptir. Verimlilik ve seçiciliği kaliksaren ve rezorsinarenlerin kendi büyüklük ve konformasyonel yapılarından kaynaklanmaktadır (Dueno 2004).

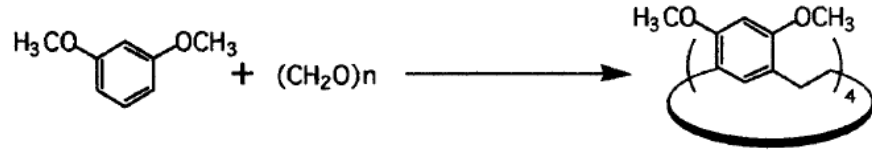
Rezorsinarenler lüminesans ışıklarında kullanılmaktadır. Çünkü foto-aktif malzemelerle birleşme özelliğine sahiptir. Böylece, onların yapısındaki değişimle lüminesans sergilemektedir. Örneğin lüminesans lantanit iyonların kapsülleme komplekslerinde lümine metal yoğun biçimde ışık dönüştürme işlevlerinde kullanılmaktadır (Dueno 2004).

2.4.7 Rezorsinarenlerin Sentezlenmesi

Rezorsinarenler, yüksek saflaştırma teknikleri kullanılmadan ya da template etkisi olmadan tek aşamada yüksek oranda sentezlenebilirler. Rezorsinarenlerin sentezi genel olarak rezorsinol (1,3 benzendiol) bileşiği ile uygun aldehitlerin asit katalizli kondenzasyon reaksiyonları sonucu gerçekleşir. Reaktiflerin çoğunluğu etil alkol çözeltisinde muamele edilirken asit olarak ise derişik HCl çözeltisi kullanılmakta ve reaksiyon geri soğutucu altında saatler süren ısıtma işlemi ile gerçekleşmektedir. (Tunstad 1989, Thoden van 1994).

2002 yılında yapılan bir çalışmada aldehitler içerisinde formaldehit kullanılması esnasında ise aynı ortam şartlarında siklik oligomerik yapılar yerine polimerik ve jelimsi yapıların oluştuğu saptanmıştır. Bunun üzerine aldehit olarak formaldehit kullanıldığında daha düşük aktiviteli poli aromatik hidroksi bileşikler kullanılması gerektiği düşünülmüş, 1,3-benzen di ol yerine 1-3, di metoksibenzen bileşiği kullanılarak ve literatürdeki sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta reflaks edilerek

yine asidik ortamda 2-etoksietanol içerisinde rezorsinaren sentezi farklı bir uygulama ile gerçekleştirilmiştir (Li 2002).



Şekil. 2.23 Rezorsinaren sentez şeması

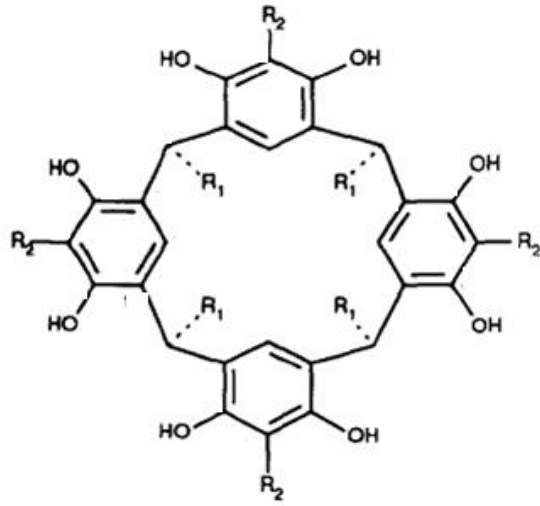
Bu çalışmada edinilen bir diğer bilgi ise reaksiyon koşulları üzerine sıcaklığın etkisi olmuştur. 1,3- benzendiol ile asetaldehitin 1 e 1 oranındaki 55 °C’de 1 saatlik reflaks sonrası %88 oranında metilenmiş rezorsinaren sentezlenmiştir. Asetaldehit yerine formaldehit ve 1,3-benzendiol yerine 1,3-dimetoksibenzen kullanılması, aradaki ekivalent oranın 1’e 2 olması ve sıcaklığın 100⁰C’ye çıkarılması ile alkillenmemiş rezorsinaren sentezi gerçekleşmiştir. Bir önceki reaksiyonda gerçekleşen siklizasyon ve ve diğer reaksiyonda gerçekleşen alkillenmemiş rezorsinarenin durumu rezorsinol bileşiklerindeki ardışık olarak yer alan fenolik hidroksi grupları arasındaki hidrojen bağlarına dayanmaktadır.

Sentezler genellikle sübsitüe olmamış 1,3- benzen diol bileşiği üzerinden yürüyor gibi görünse de aldehit olarak formaldehitin kullanıldığı reaksiyonlarda 1,3-benzen diol yerine 2–metilrezorsinol ya da pirigallol (1,2,3-trihidroksibenzen) kullanıldığı ve tetramerik ürünler sentezlendiği rapor edilmiştir (Hogberg 1980, Konishi 1989).

Alifatik veya aromatik aldehitlerin kullanılması sıklıkla gerçekleşmekte ve çeşitleri artmakta iken sterik etkisi yüksek 2,4,6-trimetilbenzaldehit ve fonksiyonlandırılması bakımından reaksiyon merkezine oldukça yakın olan ClCH₂CHO ve glukoz gibi yapılar bu uygulamanın dışında istisna olarak yer almaktadır (Tunstad 1989 , Weinelt 1991).

Halkanın 2- konumunda NO₂ ya da Br gibi elektron çekme özelliği taşıyan gruplar ve fenolik hidroksil grupları kısmen de olsa alkillenmiş rezorsinol birimleri siklimerik ürünler vermezler (Tunstad 1989 , Weinelt 1991).

Bugüne kadar sentezi gerçekleşmiş rezorsinarenlerin, hangi aldehit ve rezorsinol birimlerinden sentezlendiği verim oranları ile birlikte aşağıdaki tabloda sunulmaktadır (Tiemmermann 1996).



Şekil 2.24 İçerdiği fonksiyonel ve diğer gruplara bağlı rezorsinaren bileşiği

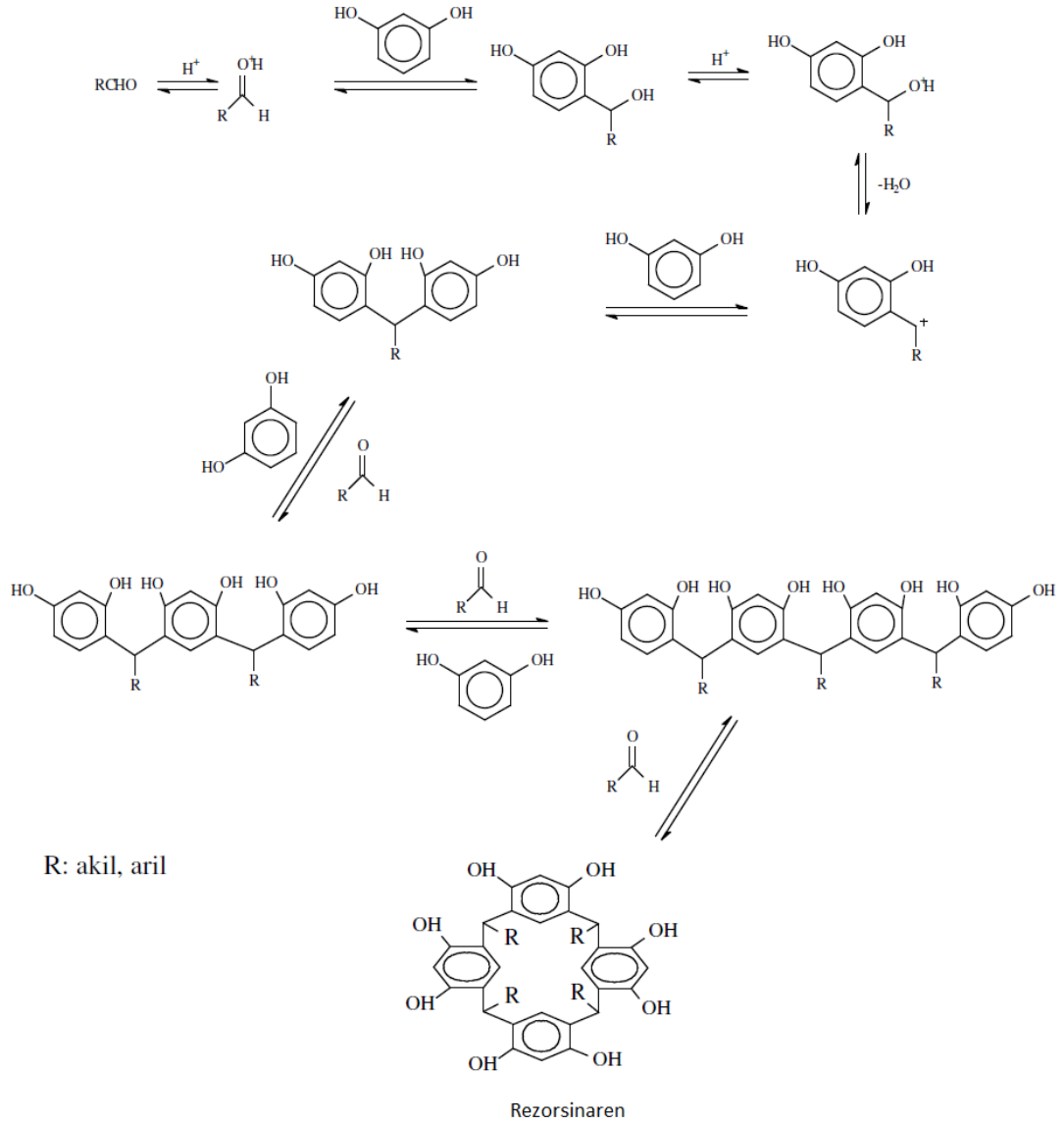
Tablo. 2.2 Rezorsinaren sentezinde kullanılan aldehit ve rezorsinol birimleri ve bunların yüzde verimleri

R ₁	R ₂	% Verim
CH ₃	H	73
CH ₃ (CH ₂) ₄	H	77
CH ₃ (CH ₂) ₁₀	H	70
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	H	95
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	H	69
NaO ₃ S(CH ₂) ₂	H	40
HO(CH ₂) ₄	H	80
Cl(CH ₂) ₅	H	67
CH ₂ =CH(CH ₂) ₈	H	20
C ₆ H ₅	H	83
2-HOC ₆ H ₄	H	78
3-O ₂ NC ₆ H ₄	H	72
3-H ₃ CSC ₆ H ₄	H	77
4-BrC ₆ H ₄	H	43
4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	H	28
4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	H	99
4-NCC ₆ H ₄	H	52
4-HO ₂ CC ₆ H ₄	H	79
4-H ₂ NC ₆ H ₄	H	a
4-AcHNC ₆ H ₄	H	52
4-H ₃ COC ₆ H ₄	H	93
4-(C ₆ H ₅ O)C ₆ H ₄	H	76
4-HOC ₆ H ₄	H	91
3,4-[(OCH ₂ CH ₂) ₄ O]C ₆ H ₃	H	43
[(CH) ₃ S]C	H	34
(C ₅ H ₅)·Fe·(C ₅ H ₄)	H	10
H	CH ₃	90
H	OH	53

Kullanılan aldehite bağlı olarak zaman zaman ortam şartlarında birtakım değişiklikler gözlenebilir. Ürün, tepkime karışımından kristallendirme ile saflaştırılarak elde edilebildiği gibi zaman zaman ortama su ilavesi ile de maddeyi elde etmek için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu sentez yönteminde süstitüe olmamış rezorsinol kullanılmaktadır. İlave olarak da 2-metilrezorsinaren ve pirigallol gibi süstitüe rezorsinol bileşikleri kullanılmış ve rezorsinaren bileşikleri elde edilmiştir (Tunstad, 1989, Hogberg, 1980).

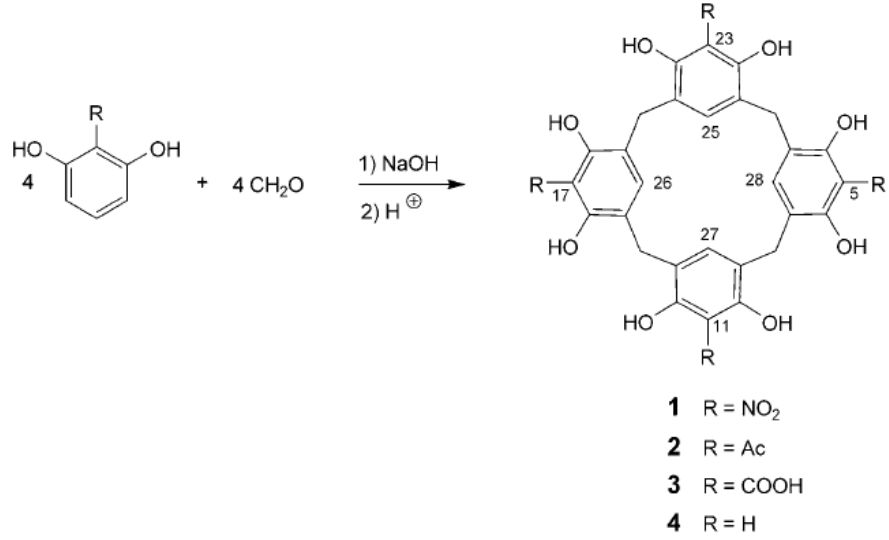
2007 yılında yapılan bir çalışmada aromatik aldehitler ve ferrosenilkarbaldehitlerin HCl asit katalizörlüğünde pirogallol ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu aril ve ferrosenil pirogallol[4]aren türevleri sentezlenmiştir. Yapısal çalışmalar sonucu ise açillenmiş fenilpirogallol[4]arenlerin rctt (cis-trans-cis) konformasyonunda, taşıyıcı ferrosenil pirogallol[4]arenlerin ise rccc (tümü cis olan) konfigürasyonda bulduklarını saptamışlardı (Han 2008).

Rezorsinarenlerin oluşum mekanizması iyi bilinmektedir (şekil. 2.25). Sentez aşamasında ilk basamağı aldehitin protonlanması ve ardından rezorsinole elektrofilik bir katılmayı içerir. Oluşan –OH grubu proton alıp su haline gelerek koparak yapıdan ayrılır. Bu şekilde elektrofilik katılma sonucu ikinci bir rezorsinolün eklenmesi ile dimer formu oluşur. Bu işlem, trimer, tetramer ve daha yüksek polimer düzeyinde tekrarlanır. Tetramer safhasında halka oluşumu rezorsinarenleri meydana getirir. Bu halka oluşumunun sebebi ardışık fenol grupları arasında daha kuvvetli hidrojen bağları oluşturmak için yapmış oldukları bükülmeler sonucu oluşan konformasyondur (Weinelt 1991).

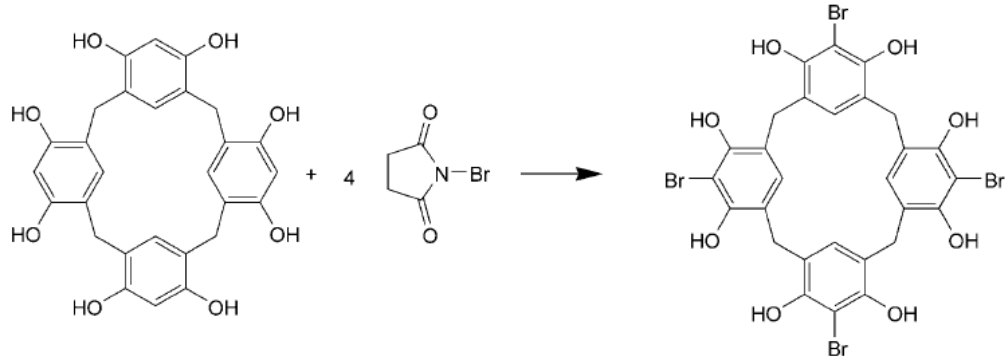


Şekil. 2.25 Rezorsinaren oluşum mekanizması

Rezorsinarenlerin sentezlenmesine ilişkin ilgi çekici bir diğer çalışma Bourgeois ve Evans tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada rezorsinaren sentezi, bazik ortamda, 2-nitrezorsinol, 2-asetilrezorsinol, 2,6-dihidroksibenzoikasit çıkış maddelerinin formaldehit ile reaksiyonundan gerçekleştirilmeye çalışılmış, sonrasında bromlanma işlemi gerçekleştirilmiş ve yeni ürünlerin çeşitli özellikleri incelenmiştir. Aynı uygulama, asidik ortamda formaldehite karşılık rezorsinol bileşikleriyle denemiş, fakat yöntem başarısız olmuştur. Ortam şartlarının değiştirilmesi ve bazik ortamın tercih edilmesi ile yöntemin uygun bir metot olduğu saptanmıştır (Bourgeois 2007).



Şekil. 2.26 Bazık ortamda gerçekleştirilen rezorsinaren sentezi

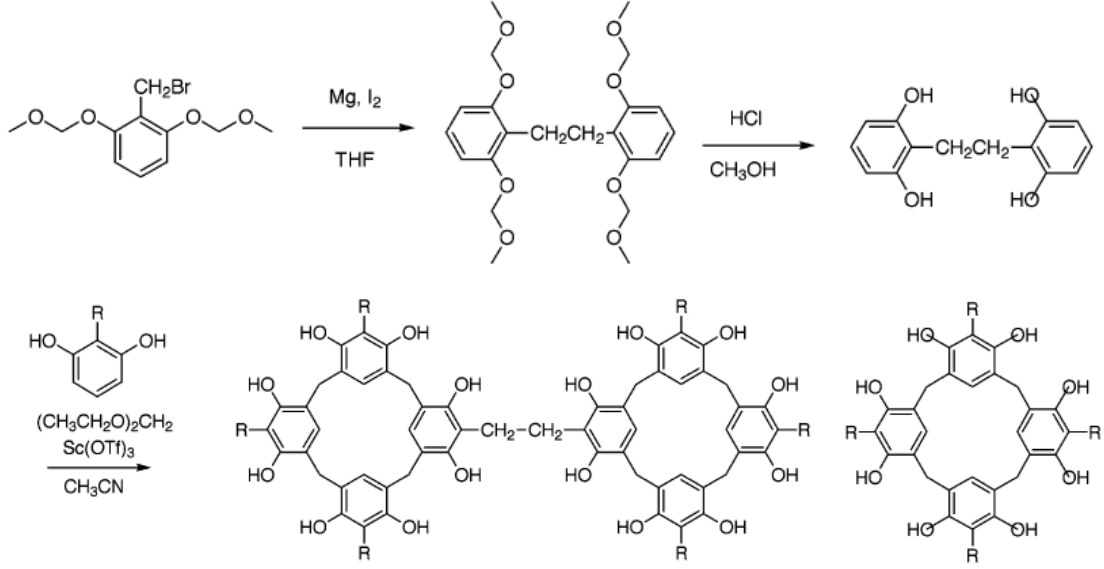


Şekil. 2.27 Rezorsinarenin bromlanma aşaması

Burilov ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda alt kısmında fosforilalkil sübstitüenti taşıyan kaliks[4]rezorsinaren sentezine ilişkin çalışmalar yapmıştır (Burilov 2004).

Gavrilova ve grubu alt kısmında fosforilaryl sübstitüentleri barındıran kaliks[4]rezorsinaren sentezini gerçekleştirmişlerdir (Gavrilova 2007).

2003 yılında yapılan çalışmada 2-hekzilrezorsinol ile 1,2-(2,6-dihidroksifenil)etan arasında Sc(OTf)₃ katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyon sonucu on altı hidroksil grubu içeren, tek köprülü çift rezorsinarenin sentezini gerçekleştirilmiştir (Konishi 2003).



R: $n-C_6H_{13}$

Şekil 2.28 Çifte rezorsinaren sentezine ilişkin reaksiyon mekanizması

2009 yılında 1,3,5-trimetoksibenzenin Lewis asidi katalizörlüğünde p-formaldehit ile olan reaksiyonu sonucu ilk dodekametoksi sübstiüe kaliks[4]rezorsinaren sentezini gerçekleştirilmiştir (Ogoshi 2009).

Roberts ve arkadaşları, çözücüsüz ortamda, katalitik katı asit olarak p-toluensülfonik asit varlığında rezorsinoller ile aldehyitlerin doğrudan reaksiyonu ile kaliks[4]rezorsinaren sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu yeni metod için çalışmada enerjiden tasarruf edildiği, reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir (Roberts 2001).

Barrett ve arkadaşları çeşitli aldehyitlerin rezorsinoller ile olan reaksiyonlarını Lewis asidi olarak yiterbiyum(III)triflathidrat katalizörlüğünde incelemiş ve çeşitli rezorsinaren türevlerini sentezlemişlerdir. Bu reaksiyonlar esnasında yiterbiyum(III)triflatın, organik asitlerin Bronsted asitliğini arttırdığı belirtilmiştir (Barrett 1999).

Peterson ve arkadaşları Bizmut bileşiklerini organik sentezlerde kullanmışlar ve bu amaçla rezorsinaren sentezini bizmuttriflat katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Bizmuttriflat kullanımının, çözücüsüz ortamda gerçekleşen rezorsinaren sentezine (Roberts 2001) göre daha az zararlı olduğu, yiterbiyum(III)triflat (Barrett 1999) sentezine göre ise daha kısa sürede gerçekleştiği rapor edilmiştir (Peterson 2003).

Madani ve grubu 2006 yılında teknolojik gelişmelerin varlığında mikro-dalga yardımı ile rezorsinaren sentezini gerçekleştirmişlerdir. Verimin, yüzde doksan seviyesine ulaştığı rapor edilirken reaksiyon süresinin ise 3-5 dakika olup oldukça kısaldığı gözlemlenmiştir (Madani 2006).

Kantar, rezorsinaren grupları içeren polimerik ftalosiyanınların sentezlenmesi konulu çalışmasında rezorsinaren sentezini mikrodalga fırın yardımı ile gerçekleştirmiştir (Kantar 2009).

2.4.8 Rezorsinarenlerin Türevlendirilmesi

Supramoleküler kimya kapsamında rezorsinaren molekülleri sahip oldukları kavite sayesinde anyonlar, katyonlar ve nötral moleküller ile kompleks yapabilme ve modifiye edilebilme özellikleri konusunda elverişli yapılardır. (Nikolaeva). Rezorsinarenin aromatik halkasındaki elektron verici hidroksil gruplarının varlığı, rezorsinaren bileşiklerini elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında oldukça aktif olmalarını sağlamaktadır (Timmermann 1996).

Hidrofosfinonil türevli rezorsinaren sentezi gerçekleştirilen bir çalışmada poli aromatik hidroksi gruplarının fosforilizasyon reaksiyonları incelenmiştir (Nikolaeva 2001).

Burilov ve grubu, 2,6-dihidroksipiridin hidrojenklorürünün, 2.2-dietoksietilfosfonat ve 2-etoksivinilfosfonildiklorürünün derişik etanol çözeltisi içerisinde asidik reaksiyonu sonrası fosfor birimleri içeren rezorsinarenin yeni serilerini sunmuşlardır (Burilov 2007).

Podyachev ve ekibi, 2006 yılında asetilhidrazin grupları türevli rezorsinaren sentezini gerçekleştirmişlerdir (Podyachev 2006).

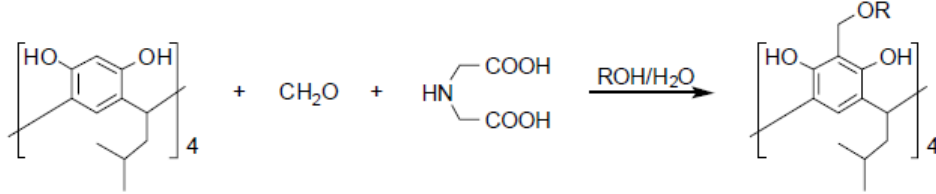
Meslennikova ve grubu 2009 yılında yaptıkları çalışmada rezorsinarenlerin aminlenme reaksiyonları üzerinde çalışarak ilk kaliks[4]fenildiamin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Meslennikova 2009).

Yan ve Ge 2004 yılında rezorsinarenlerin amit türevler üzerine çalışmalar gerçekleştirmiş olup farklı sentez yöntemleri önermişlerdir (Yan 2004).

Woodgate ve grubu metilrezorsinaren, 2-naftol ve tetrabenzoksazin rezorsinarenenden Tetra-n-metil(2hidroksinaftilmetil)aminometilrezorsinaren sentezini

gerçekleştirmiştir. Böylece, rezorsinarenlerin aminometillenmiş türevlerine ilişkin yeni bir örnek sunmuşlardır (Woodgate 1999).

Urbaniak ve arkadaşları 2005 yılında Mannich reaksiyonunda iminodiasetik asit katalizörlüğünde alkoksimetil türevli rezorsinaren sentezini gerçekleştirmişlerdir (Urbaniak 2005).



Şekil. 2.29 Mannich reaksiyonu ile rezorsinaren sentez şeması

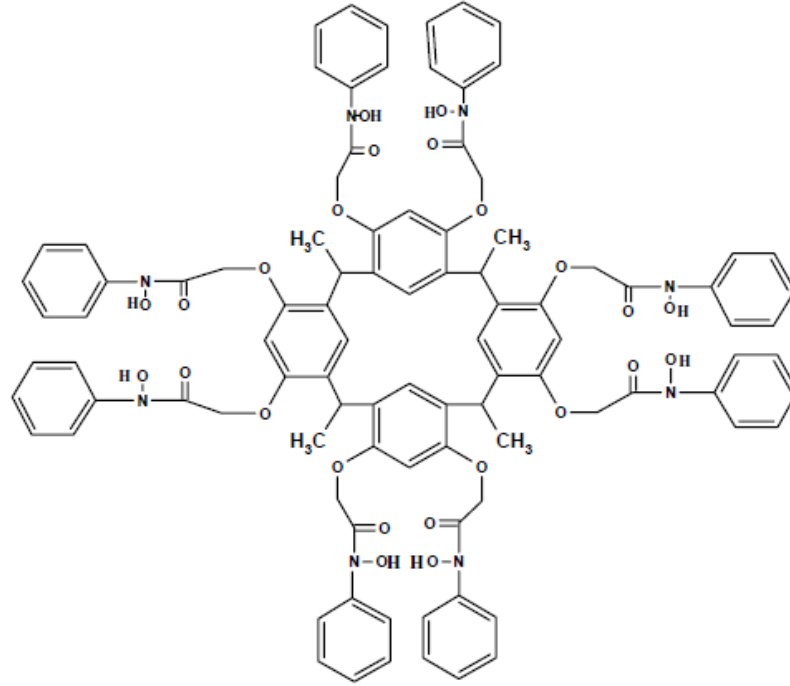
Stursa ve arkadaşları 2,4-diizorpropilbenzil alkolün klorometilsilan ile asetonitril içerisindeki oda sıcaklığındaki bir saatlik reaksiyonu sonucu % 96 verimle rezor[4]aren oktaizopropil eter sentezini gerçekleştirmişlerdir (Stursa 2004).

2005 yılında Husaru ve grubu brom metil kavidantların, 4-aminoazobenzenler ile reaksiyonları sonucu üst kısmında farklı sayıda azo grupları ihtiva eden foto-aktif rezorsinaren bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Husaru 2005).

Han ve ekibi, tetraaril ve tetraferrosenil rezorsinarenlerin, baz olarak potasyum karbonatın kullanıldığı aseton içerisindeki reflaksı ile o-3-siyanopropil ve o-3-kloropropil türevli rezorsinarenlerin sentezlerini gerçekleştirip, stereoizomerik özelliklerini incelemiştir. Yapılan tekli kristal analizlerine göre alkilrezorsinarenlerin rccc (-cis) konformasyonunda, aril rezorsinarenlerin ise rctt(-cis-trans-trans)konfigürasyonlarında oldukları saptamışlardır (Han 2009).

Rezorsinarenlerin, 4-fosforilbenzaldehit ile reaksiyonları sonrası molekülün alt kısmında fosforilalkil grupları içeren rezorsinaren sentezini gerçekleştirilmiştir (Gavrilova 2007).

Uranyum(IV) zenginleştirilmesi, seçici ekstraksiyonu ve ayrılması konulu çalışmada Jain ve ekibi 2004 senesinde sekiz hidroksi grubu üzerinden türevlendirilmiş kaliks[4]rezorsinarenhidroksamik asit sentezini gerçekleştirerek makrosiklik bileşiği kullanmışlardır (Jain 2004).



Şekil. 2.30 Okta türevlendirilmiş rezorsinaren hidroksamikasıit

Jain ve ekibinin yaptığı bir diğer çalışmada Seryum(IV) iyonlarının ayrılması, taşınması ve zenginleştirilmesi amaçlı yaptıkları çalışmada rezorsinaren molekülünde yer alan hidroksi gruplarının sekizinin birden türevlendirilmesi sonucu kaliks[4]rezorsinaren-N-fenil-asetohidroksamik sentezini gerçekleştirmişlerdir (2006).

Suda çözünürlüğü sülfonatmetillenme ile türevlendirilmiş rezorsinarenlerin, metal komplekslerinde sentetik reseptör olarak kullanıldığı çalışma Mustafina ve ekibi tarafından yapılmıştır (Mustafina 2001).

2008 yılında schiff bazı türevli rezorsinaren sentezi gerçekleştirilmiştir (Jain 2008).

Georgiev ve arkadaşları, metil rezorsinarenler ile 1,2-bis(3'-piridil)etin arasında gerçekleşen reaksiyonu sonucu ($C_{45}H_{47}N_3O_{12}$) kompleksini sentezlemiş olup, yapılan X-Ray analizleri sonucu yapı içerisindeki H-bağlarının birbirleri ile asimetrik olarak düzenlendikleri, piridil halkalarının rezorsinaren içerisindeki kavitede yer aldıkları ve rezorsinaren bileşikleri arasında moleküler arası hidrojen bağı yer aldığını çalışmada rapor etmişlerdir (Georgiev 2004).

Rezorsinarenlerin, piridin türevleri ile verdikleri kompleksleşme reaksiyonlarının bir örneği, Barnes ve Bosch tarafından metil rezorsinaren ile 5,5'-bipirimidin arasında

gerçekleşen reaksiyonda sentezlenmiş ve X-Ray analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz esnasında rezorsinaren bileşiğinin kayak konformasyonunda olduğu, iki su molekülü ve bir de dipirimidin ligandına Hidrojen bağı ile bağlandığı saptanmıştır (Barnes 2007).

Vagopova ve ekibi oksazin türevli rezorsinarenlerin rezorsinol ve 2-metilrezorsinol ile reaksiyonlarını incelemiştir. Çalışmalarında ise oksazin türevli rezorsinarenlerin, rezorsinarenler ile primer aminler arasında formaldehit katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyon sonucu elde edildikleri bilgisini paylaşmışlardır (Vagopova 2009).

Smith ve arkadaşları 2006 yılında alt kısımlarında tekli fonksiyonel grup ihtiva eden rezorsinarenlere ilişkin yeni metodlar üzerinde çalışmalar yapmışlardır (Smith 2006).

Molekülün üst kısmında hidroksi etil grupları taşıyan rezorsinarenler için yeni bir sentez metodu bulunmuştur . Bu metod, 1,3-bis(2-hidroksietoksi) benzen ile alifatik aldehitlerin reaksiyonunu içermektedir (Kayupov 2009).

Tetraamino rezorsinarenin çeşitli aromatik aldehitler ile etanol çözeltisi içerisindeki reflaksı sonrası uç kısımdan türevlendirilmiş yeni rezorsinaren schiff baz sentezi gerçekleştirilmiştir (Jayswal 2007).

Poleska-Muchlado ve arkadaşları, rezorsinol bileşiğinin çeşitli aldehitler ile olan reaksiyonu sonucu alt kısmında iki ya da dört azobenzo-15-crown içeren sentezleri gerçekleştirmişlerdir (Poleska-Muchlado 2010).

Suda çözünebilen tetra(metilviolojen) kaliks[4]rezorsinaren sentezini gerçekleştirmiştir (Yu 2007).

Curtis, glikozidik aldehit ile rezorsinol arasında Lewis asidi varlığında gerçekleşen reaksiyon sonucu yeni kaliks[4]rezorsinaren glikozit moleküllerinin sentezlenmesini gerçekleştirmiştir (Curtis 2004).

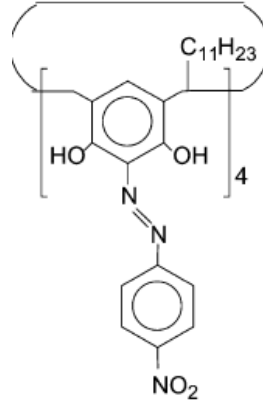
C₄ simetrisindeki resorsinarenlerin rasemik karışımları, 2- ve 3-pikolil eter fonksiyonel grupları ile türevlendirilmesi gerçekleştirilmiştir (McIldowie 2007).

2-Nitrorezorsinol ile asetaldehitin bazik ortamdaki reaksiyonu sonrası %8.2 verimde tetranitrorezorsinaren sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapı, tekli X-ray analizi ve ¹H NMR spektrumları ile aydınlatılmaya çalışılmıştır (Beyeh 2009).

2.4.9 AZO REZORSİNARENLER

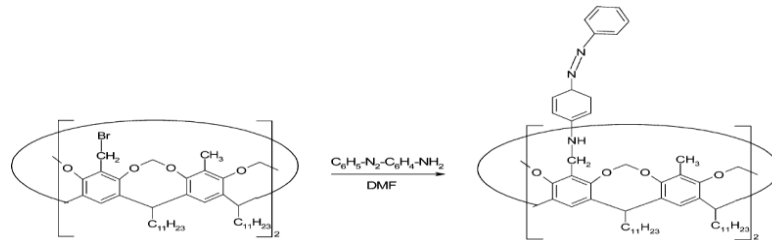
Azo boyaları ve pigmentleri sentetik organik renklendirici gruplar içerisinde en geniş ve çeşitliliği olanlarıdır. Ticari açıdan kullanılan boyaların yarısından çoğu azo türevidir. Azo bileşikleri, tekstil ürünleri, plastikler, diğer çeşitli malzemelerin boyanmasında kullanıldığı gibi biyolojik sistemlerde çalışmaya ve organik sentez aşamalarının uygulamalarında kullanılmaya devam edilmektedir. Geçmişte yapılan bazı çalışmalarda taç eterleri gibi ve kaliksarenler gibi makrosiklik bileşikler azo türevli boyaların hazırlanmasında kullanılmıştır. Rezorsinarenlerin, azo boyarmadde eldesindeki kullanımına ilişkin çalışmalar ise günümüzdeki güncel konulardan bir tanesi ve hala ucu açık bir saha teşkil etmektedir (Jain 2008).

Hassan ve grubu SPR metodunu kullanarak benzenin düşük konsantrasyonlarda uçuculuğunu incelemek amacı ile dört azo grubu ihtiva eden rezorsinarenin yeni türevlerini sentezlemişlerdir (Hassan 2001).



Şekil. 2.31 Tetra-undesil-tetra p-nitrofenilazokaliks[4]rezorsinaren

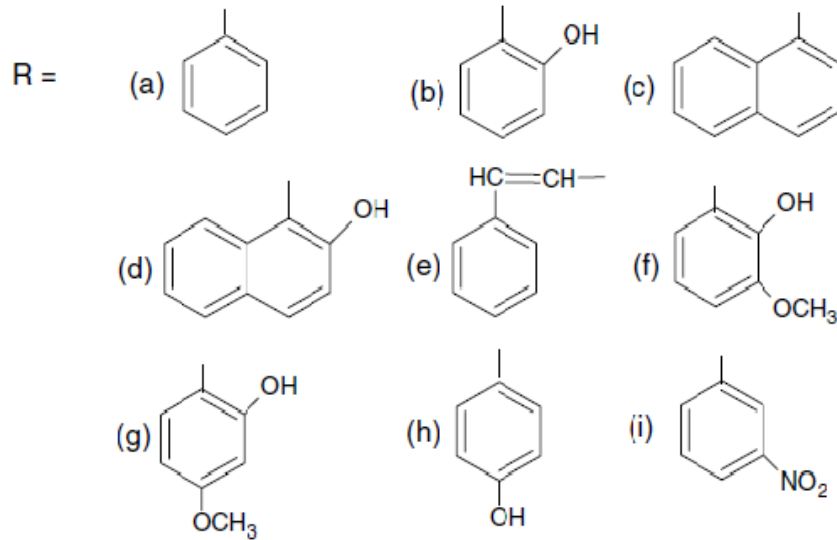
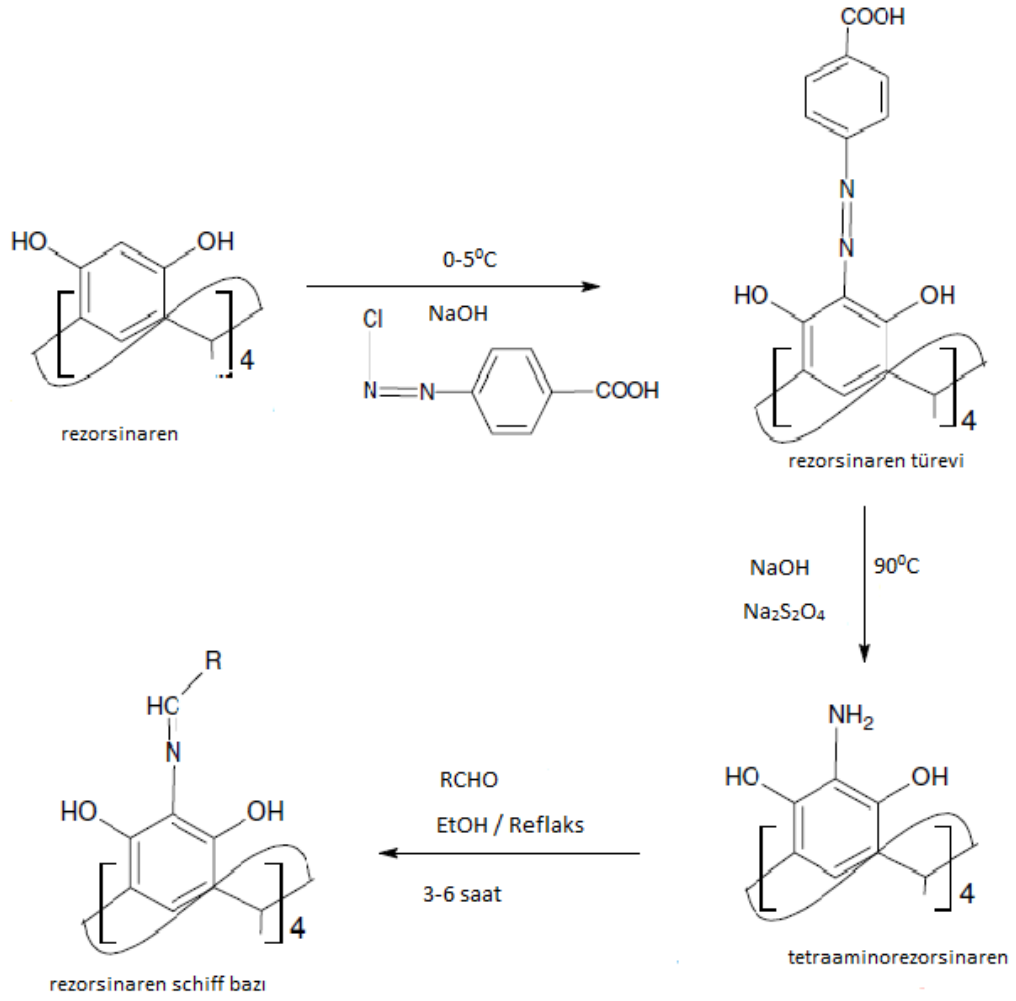
Husaru ve arkadaşları giriş ve çıkış kısımlarında azo grubu ihtiva eden kaliks [4] rezorsinaren yapıları yapay iyon kanallarının analitik açıdan uygulanmasını incelemişlerdir (Husaru 2005).



Şekil. 2.32 Azo grubu ihtiva eden kaliks[4]rezorsinaren

Hassan ve ekibi, azo türevli kaliks[4]rezorsinarenlerin Langmuir-Blodgett filmlerinin metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonlarını UV Spektrometresi ile ölçümlerinde bulunmuşlardır (Hassan 1998).

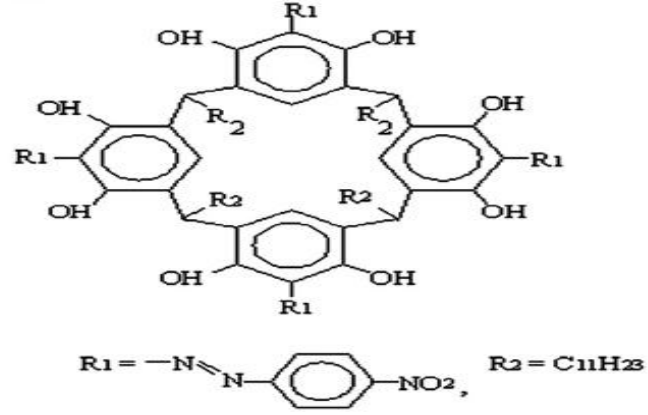
Jain ve Kanaiya uç kısımlarından fonksiyonlandırılmış rezorsinaren schiff bazlarının sentezi içerisinde ilk olarak rezorsinarenden yola çıkılıp, gerçekleşen kenetleme reaksiyonunun ardından tetraaminorezorsinaren sentezi ve sonrasında azo grup indirgemesini gerçekleştirmişlerdir (Jain 2008).



Şekil. 2.33 Tetraaminorezorsinarenin sentezi, indirgenmesi ve Schiff bazlı rezorsinaren türevleri

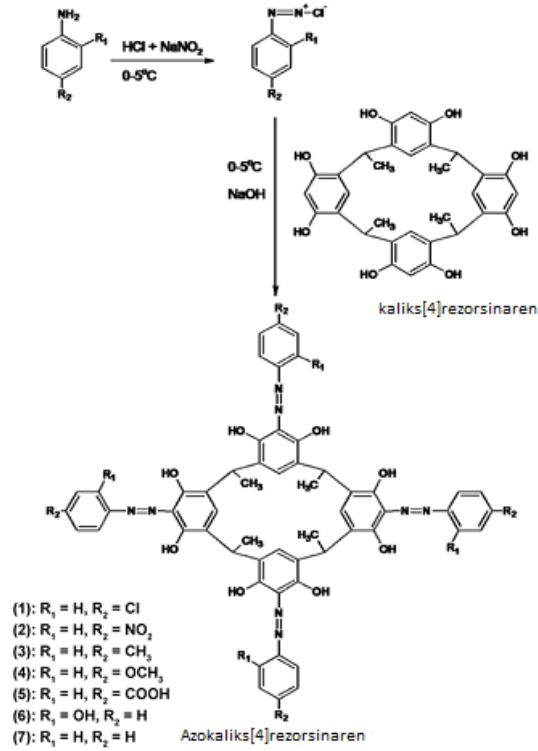
Hassan ve arkadaşları 2007 senesinde buharlaşıcılığı yüksek organik maddelerin, azo-kaliks[4]-rezorsinaren (Şekil: 2.34) ve poli(9-vinilkarbozlol) ince film tabakaları

ile olan ilişkilerini SPR (Yüzey Rezonans Plazma) yöntemini kullanarak incelemeye çalışmışlardır (Hassan 2007).



Şekil. 2.34 Azo grubu ihtiva eden kaliks[4]rezorsinarenaren yapısı

Azo rezorsinarenlerin çeşitli türevlerini sentezleyip spektroskopik özelliklerini inceleyen çalışma yapmıştır (Jain 2007).



Şekil. 2.35 Azokaliks[4]rezorsinaren sentezi

BÖLÜM 3

DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Araç ve Gereçler

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Anilin, *o*-nitroanilin, *m*-nitroanilin, *p*-nitroanilin, *o*-kloranilin, *m*-kloranilin, *p*-kloranilin, *o*-toluidin, *m*-toluidin, *p*-toluidin, *o*-anisidin, *m*-anisidin, *p*-anisidin, 3-Aminokrotononitril, hidrazinmonohidrat ALDRICH firmasından temin edildi. NaNO₂, CH₃COONa ACROS firmasından, hidroklorikasit, asetik asit, metanol, kloroform, asetonitril, N,N-dimetilformamid MERCK firmasından dimetil sülfoksit SIGMA firmasından temin edildi. Etanol, TEKEL'den sağlanmış olup, laboratuvarında saflaştırıldı. Yeterli saflıkta olan bu bileşikler saflaştırma sentezlerinde kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- 1) FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX spektrofotometresi ile alındı.
- 2) Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı ile alındı.
- 3) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası Cihazında kapiler içinde kaydedildi.
- 4) Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Bruker-Spectrospin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile alındı.

3.2 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotononitril (1a-m) Bileşiklerinin Sentezi

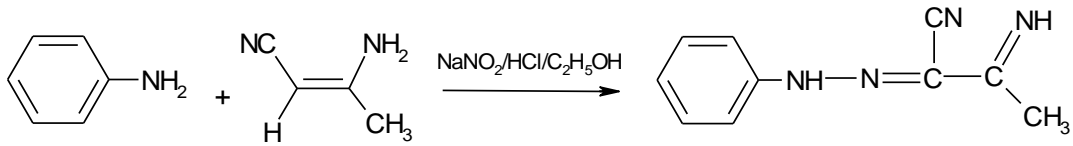
Elde edilen (1a-1m) bileşikleri, Ho (2005) nun rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir.

3.2.1 2-(Fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiğinin sentezi

1,86 gram (20 mmol) anilin üzerine 8 ml HCl ilave edilip tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılırken, üzerine 2 gram (29 mmol) NaNO₂' in sudaki çözeltisinden damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırılmaya bırakıldı ve diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir beherde 1,64 gram (20 mmol) 3-Aminokrotononitril 15 ml etanolde çözüldü, üzerine 10 mL su ilave edildi ve 4 gram (49 mmol) CH₃COONa katılarak kenetlenme bileşiğinin çözeltisi hazırlandı.

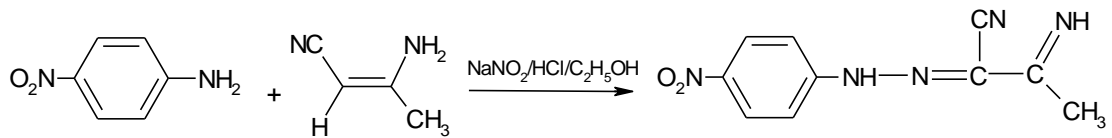
Diazolama işleminden sonra 3-Aminokrotononitril çözeltisi üzerine, hazırlanan diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek 4 saat süreyle tuz-buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Oluşan sarı renkli ürün suyla çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve DMF-Su karışımından kristallendirildi.

Verim: %79 (2,90 g); **en:** 260-261 °C



3.2.2 2-(4'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1b) bileşiğinin sentezi

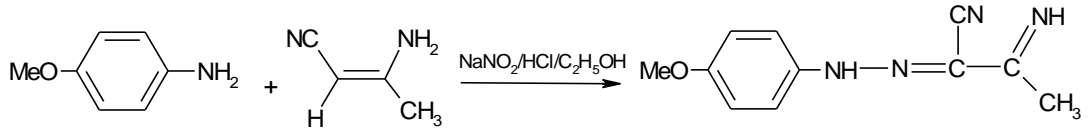
2,76 gram (20 mmol) 4-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %79 (3.65 g); **en:** 260-261 °C



3.2.3 2-(4'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1c) bileşiğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 4-metoksianilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve

saflaştırma işlemi uygulandı. **Verim:** % 69 (2.98 g); **en:**123-124 °C.

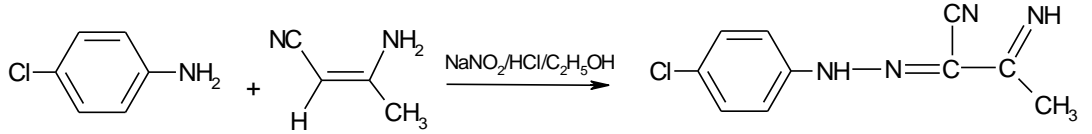


3.2.4 2-(4'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1d) bileşiğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 4-kloranil kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel

yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve

saflaştırıldı. **Verim:** %75 (3.31 g); **en:** 217-218 °C

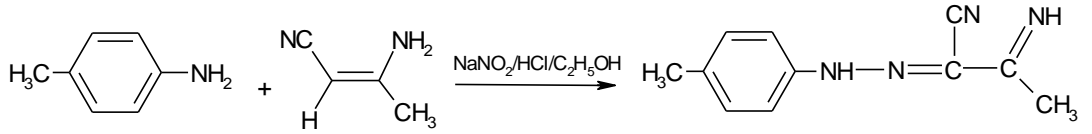


3.2.5 2-(4'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1e) bileşiğinin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel

yöntemle 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve

saflaştırıldı. **Verim:** %71 (2.84 g); **en:** 170-171 °C

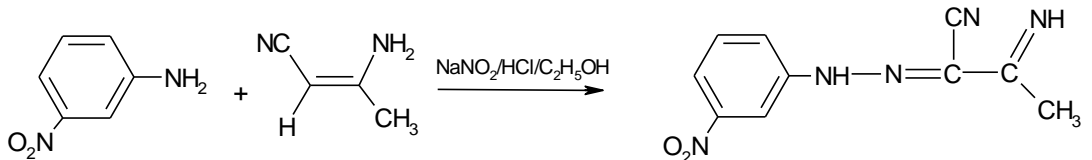


3.2.6 2-(3'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1f) bileşiğinin sentezi

2,76 gram (20 mmol) 3-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel

yöntemle 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve

saflaştırıldı. **Verim:** %77 (3.28 g); **en:** 150-151 °C

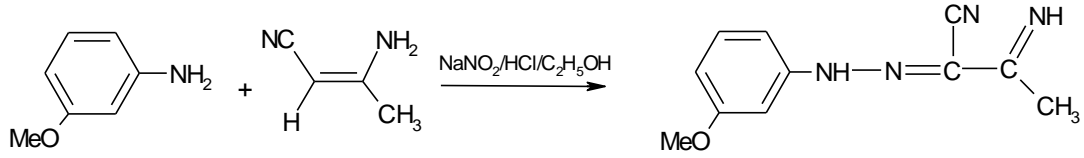


3.2.7 2-(3'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1g) bileşiğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel

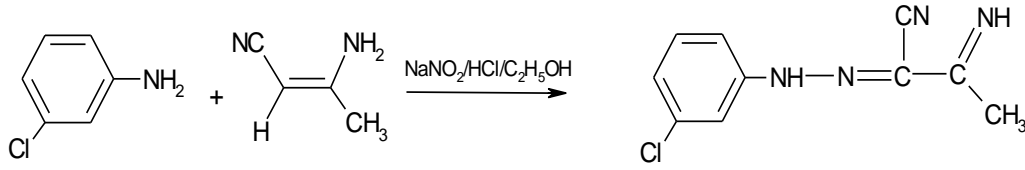
yöntemle 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve

saflaştırıldı. **Verim:** % 68 (2.94 g); **en:** 176-177 °C.



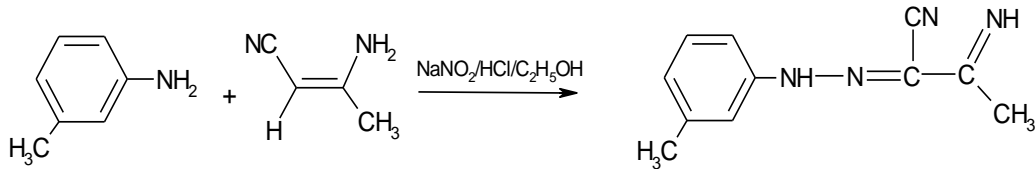
3.2.8 2-(3'-Klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1h) bileşiğinin sentezi

2,55 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 72 (3.17 g); **en:** 176-177 °C.



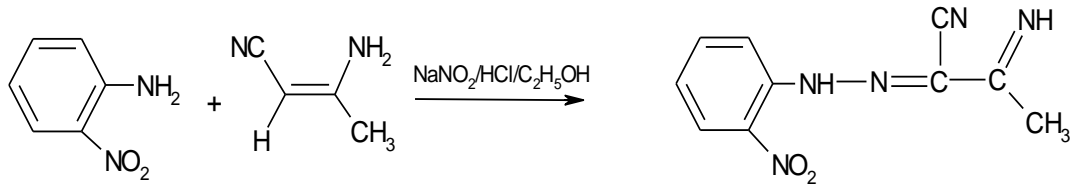
3.2.9 2-(3'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1i) bileşiğinin sentezi

2,14 gram (20 mmol) 3-metilanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %69 (2.76 g); **en:** 151-152 °C.



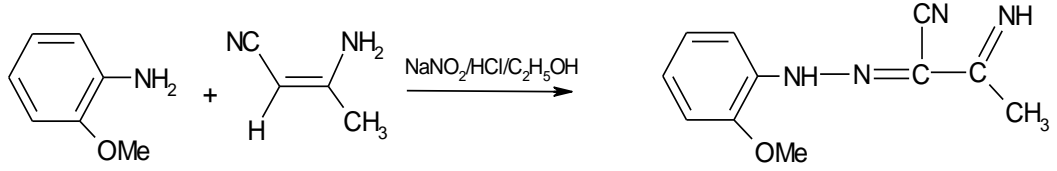
3.2.10 2-(2'-Nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1j) bileşiğinin sentezi

2,76 gram (20 mmol) 2-nitroanilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 76 (3.51 g); **en:** 188-189 °C.



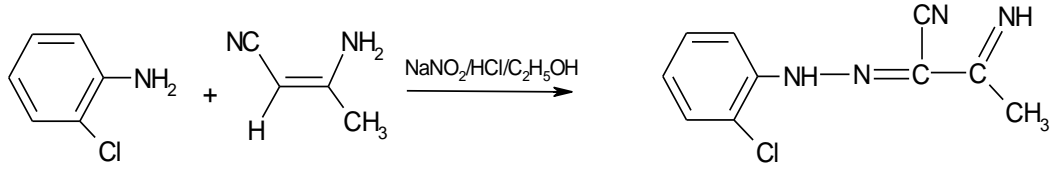
3.2.11 2-(2'-Metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1k) bileşiğinin sentezi

2,46 gram (20 mmol) 3-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 66 (2.85 g); **en:** 176-177 °C.



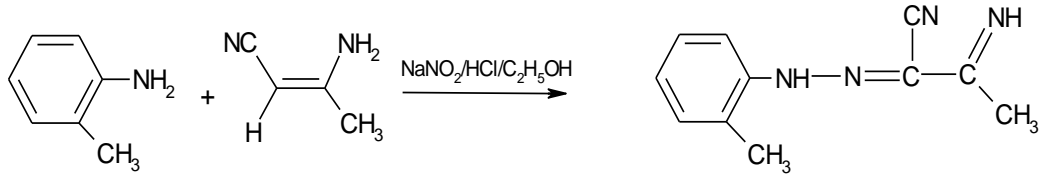
3.2.12 2-(2'-Klorfenilhidrazon)-3-ketimokrotonitril (1l) bileşığının sentezi

2,55 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 70 (3.09 g); **en:** 110-111 °C.



3.2.13 2-(2'-Metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1m) bileşığının sentezi

2,14 gram (20 mmol) 2-kloranilin kullanılarak bölüm 3.2.1' de belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 67 (2.95 g); **en:** 103-104 °C.



3.3 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1-H-Pirazol (2a-2m) Bileşiklerinin Sentezi

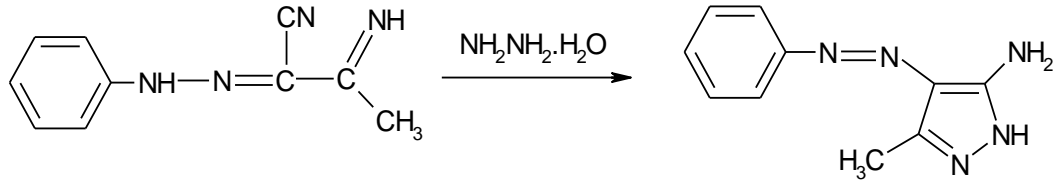
1.Basamakta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elde edilen 2a-2m bileşikleri Ho (2005)'nun rapor ettiği literatürdeki prosedüre göre sentezlenmiştir.

3.3.1 5-Amino-4-fenilazo-3-metil-1-H-pirazol (2a) bileşığının sentezi

1 gram (5,376 mmol) 2-(fenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (1a) bileşiği, 250 ml dibi yuvarlak balon içerisinde 50 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 1,5 gram (30 mmol) hidrazinmonohidrat ile 4 saat süreyle ısıtılarak 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-H-pirazol bileşiği sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile

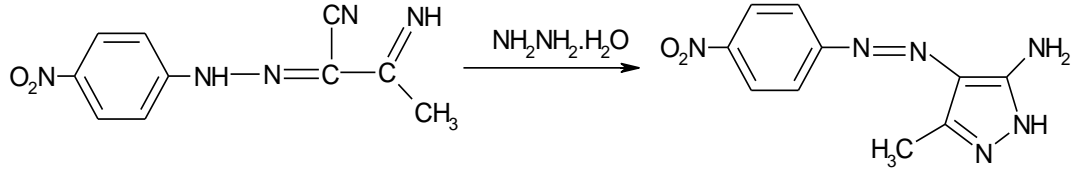
çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi.

Verim: % 76 (0,76 g); **en:** 165-166 °C.



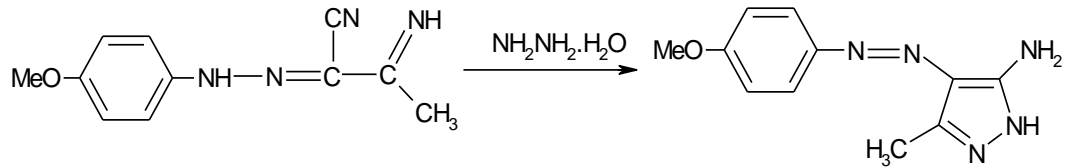
3.3.2 5-Amino-4-(4-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2b) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1b**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-nitrofenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %77 (0,77 g); **en:** 226-227 °C.



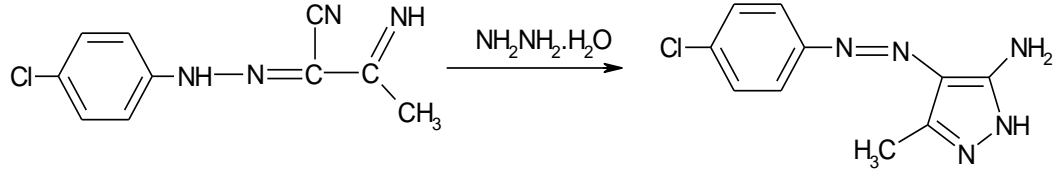
3.3.3 5-Amino-4-(4-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2c) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1c**) bileşiği kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %74 (0,79 g); **en:** 187-188 °C.



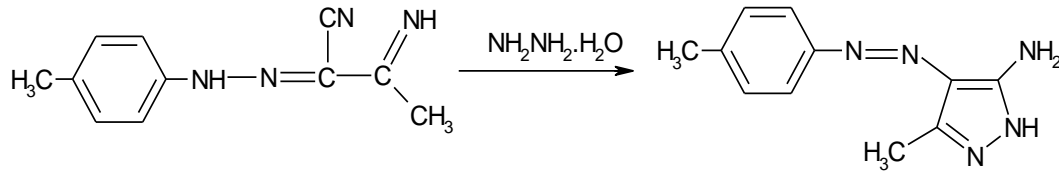
3.3.4 5-Amino-4-(4-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2d) bileşiğinin sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1d**) bileşiği kullanılarak bölüm de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-klorfenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşiği sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 76 (0,76 g); **en:** 181-182 °C.



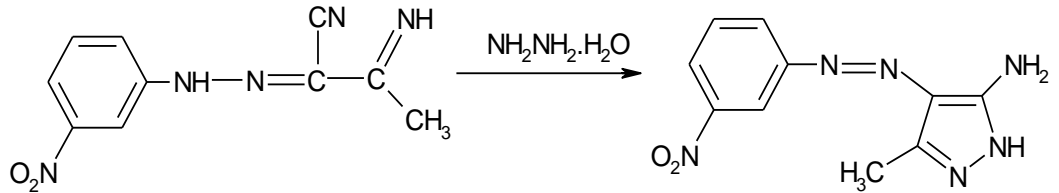
3.3.5 5-Amino-4-(4-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2e) bileşığının sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(4'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1e**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metilfenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 74 (0,80 g); **en:** 170-171 °C.



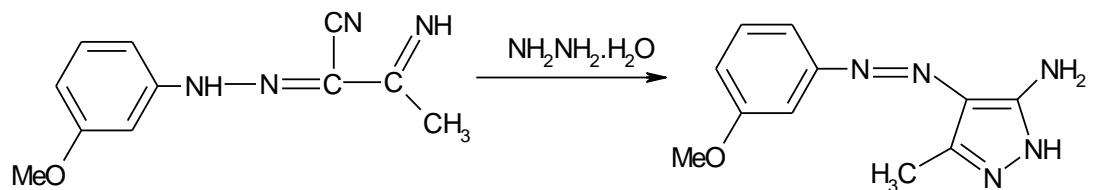
3.3.6 5-Amino-4-(3-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2f) bileşığının sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1f**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-nitrofenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (0,80 g); **en:** 221-222 °C.



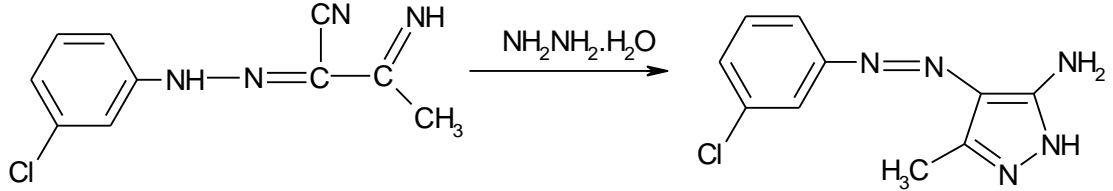
3.3.7 5-Amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2g) bileşığının sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1g**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 74 (0,79 g); **en:** 187-188 °C.



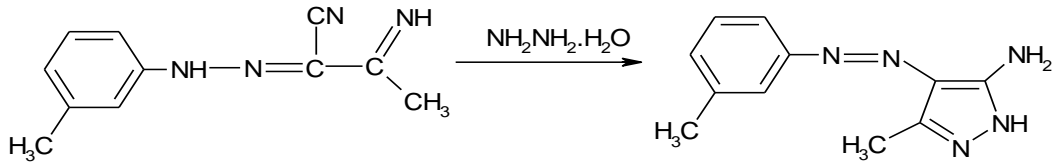
3.3.8 5-Amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2h) bileşığının sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1h**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-klorfenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 74 (0,749 g); **en:** 187-188 °C.



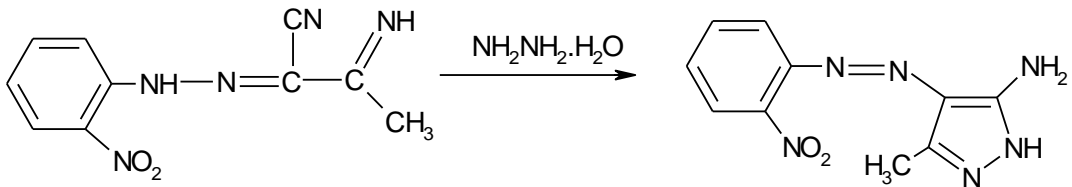
3.3.9 5-Amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2i) bileşığının sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1i**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(3'-metilfenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 71 (0,76 g); **en:** 145-146 °C.



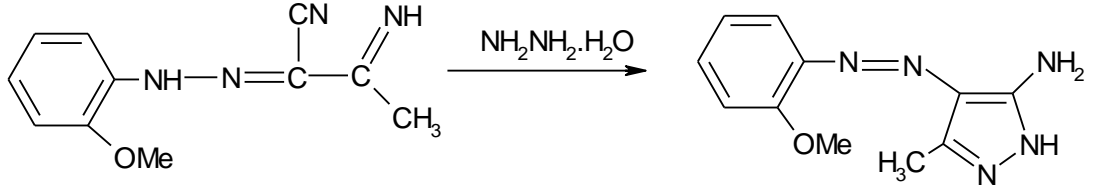
3.3.10 5-Amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2j) bileşığının sentezi

1 gram (4,4 mmol) 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1j**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-nitrofenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %75 (0,80 g); **en:** 191-192 °C.



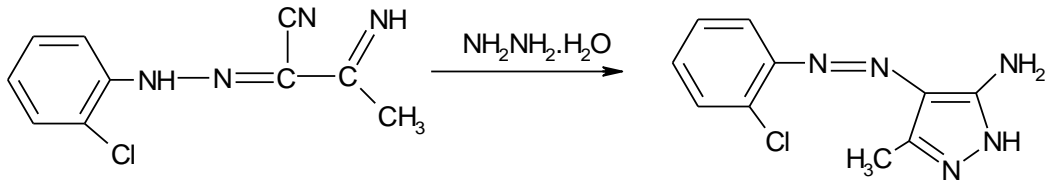
3.3.11 5-Amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2k) bileşığının sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(4'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1k**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(4'-metoksifenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %72 (0,77 g); **en:** 187-188 °C.



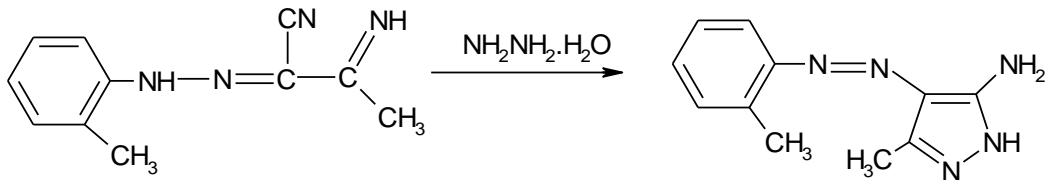
3.3.12 5-Amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2l) bileşığının sentezi

1 gram (4,6 mmol) 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1l**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1' de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-klorfenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** %73 (0,78 g); **en:** 193-194 °C.



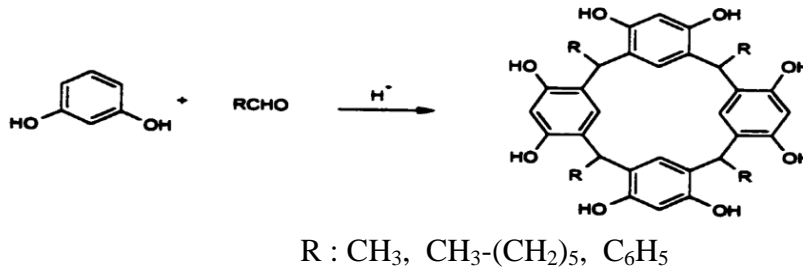
3.3.13 5-Amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2m) bileşığının sentezi

1 gram (5,0 mmol) 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminokrotononitril (**1m**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle 5-amino-4-(2'-metilfenil)azo-3-metil-1-H-pirazol bileşığı sentezlendi ve saflaştırıldı. **Verim:** % 69 (0,74 g); **en:** 155-156 °C.



3.4 Rezorsinaren Sentezi

Rezorsinarenler, asidik ortamda poli hidroksi aromatik bileşiklerin uygun alifatik ya da aromatik aldehitler ile eşdeğer oranda (1:1) kondenzasyon reaksiyonu sonrası sentezlenmektedirler (Tiemmermann 1996). Reaktifler genellikle etanol içinde hidroklorik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında ısıtılır. Tezimiz süresince poli hidroksi aromatik bileşiği olarak rezorsinol (1,3-benzendiol) bileşiği, aldehit olarak ise alifatikler olarak asetaldehit ve heptaldehit, aromatik olarak ise benzaldehit kullanılmıştır .



3.4.1 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren Sentezi

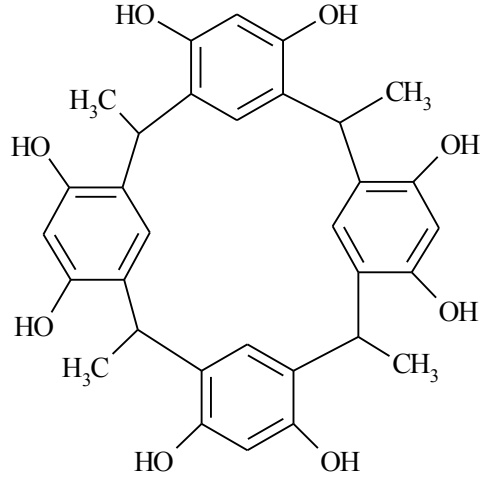
2 gram (0.0181 mol) rezorsinol cam balonun içerisine alınarak üzerine 15-20 ml %95'lik etanol içerisinde çözünüp 3.6 ml HCl ilavesinden sonra reaksiyon soğuk ortama taşınır ve buz banyosu içerisinde 1.1 ml (0.0181 mol) asetaldehit ile 15-20 dk boyunca manyetik karıştırıcıya alınır. Sonrasında ise reaksiyon, geri soğutucu altında 70-75°C arasında 14-16 saatlik karıştırılma ile devam eder. Reaksiyon bitiminde karışım su ile çöktürülür, süzülür ve DMF-Su karışımından kristallendirilir.

Verim: % 70; **e.n:** > 300°C .

IR (KBr): ν_{\max} : 3383 cm⁻¹ (OH), 3010-3025 cm⁻¹ (Aromatik CH), 2967-2873 (Alifatik CH).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ =8.98 ppm (8H, s, OH); 6.92 (4H, s, ArCH); 6.37 (4H, s, ArCH); 4.45 (4H, m, CH), 1.63–1.59 (12H, d, CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ =152.7, 127.4, 125.2, 102.6, 29.1, 20.1 ppm.



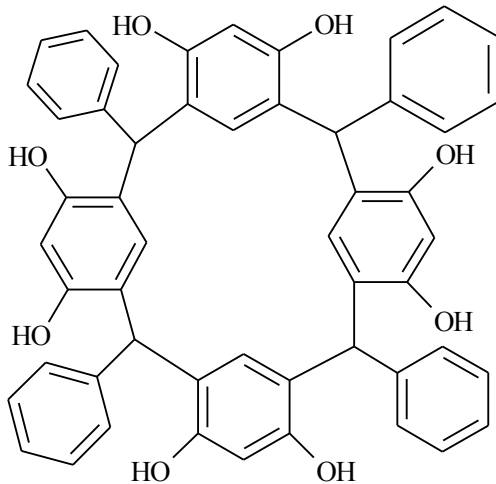
3.4.2 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren Sentezi

2 gram (0.0181 mol) rezorsinol cam balonu içerisinde alınarak üzerine belirtilen hacimlerde sırası ile etanol, HCl ve 1.8 ml benzaldehit beraberinde bölüm 3.4.1'de de belirtilen yöntem ile reaksiyon gerçekleştirildi ve saflaştırıldı
Verim: % 70 (6.9 g); **e.n.:** > 280 °C

IR (KBr): ν_{\max} : 3395 cm^{-1} (OH), 3010-3100 cm^{-1} (Aromatik CH), 2967-2873 (Alifatik CH).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ =8.98 ppm (8H, s, OH); 7.02 (20H, m, ArCH); 6.92 (4H, s, ArCH); 6.37 (4H, s, ArCH); 5.70 (4H, s, CH)

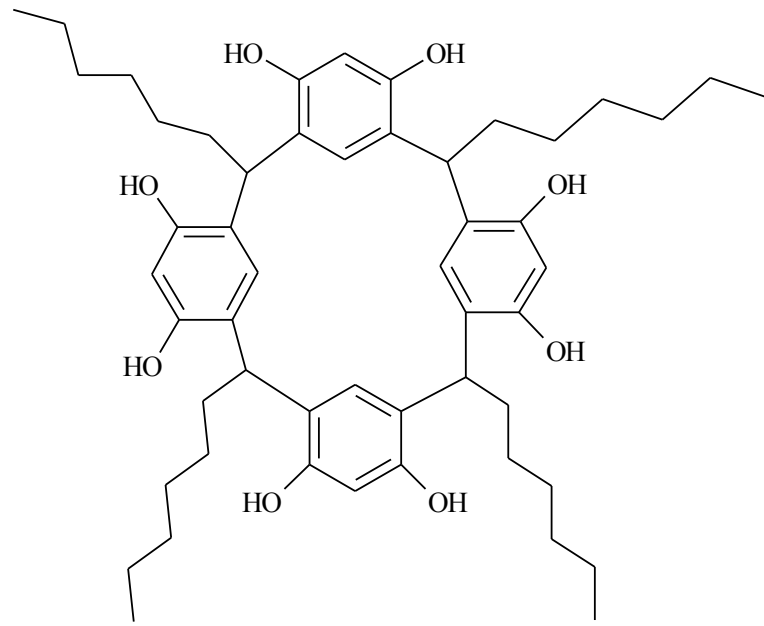
¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ =165.3, 152.7, 146.1, 127.4, 125.2, 211.2, 102.6, 29.1, 20.1 ppm.



3.4.3 2,8,10,14,20-tetraheksil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren Sentezi

2 gram (0.0181 mol) rezorsinol 15-20 ml etanol içerisinde çözünüp, 3-4 ml HCl ilavesinden sonra buz banyosunda manyetik karıştırıcıda 2.53 ml (0.0181 mol) hepataldehit ile karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında oda sıcaklığından 80°C'ye kademeli olarak sıcaklık artırılıp 12 saat boyunca ısıtıldı. Sarı renkli çöken kısım süzöldükten sonra, pH kağıdından nötral oluncaya kadar ve rengi açılana kadar etanol-su karışımı ile yıkanır, kurutulur. **Verim:** % 90; **e.n** : 280 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 8.85 (s, 8H, Ar-OH); 7.12 (s, 4H, ArH); 6.13 (s, 4 H, ArH); 4.23 (t, 4H, J= 7.3 Hz); 2.07 (m, 8H, CH₂); 1.21 (m, 32H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 0.829 (t, 12 H, CH₃).

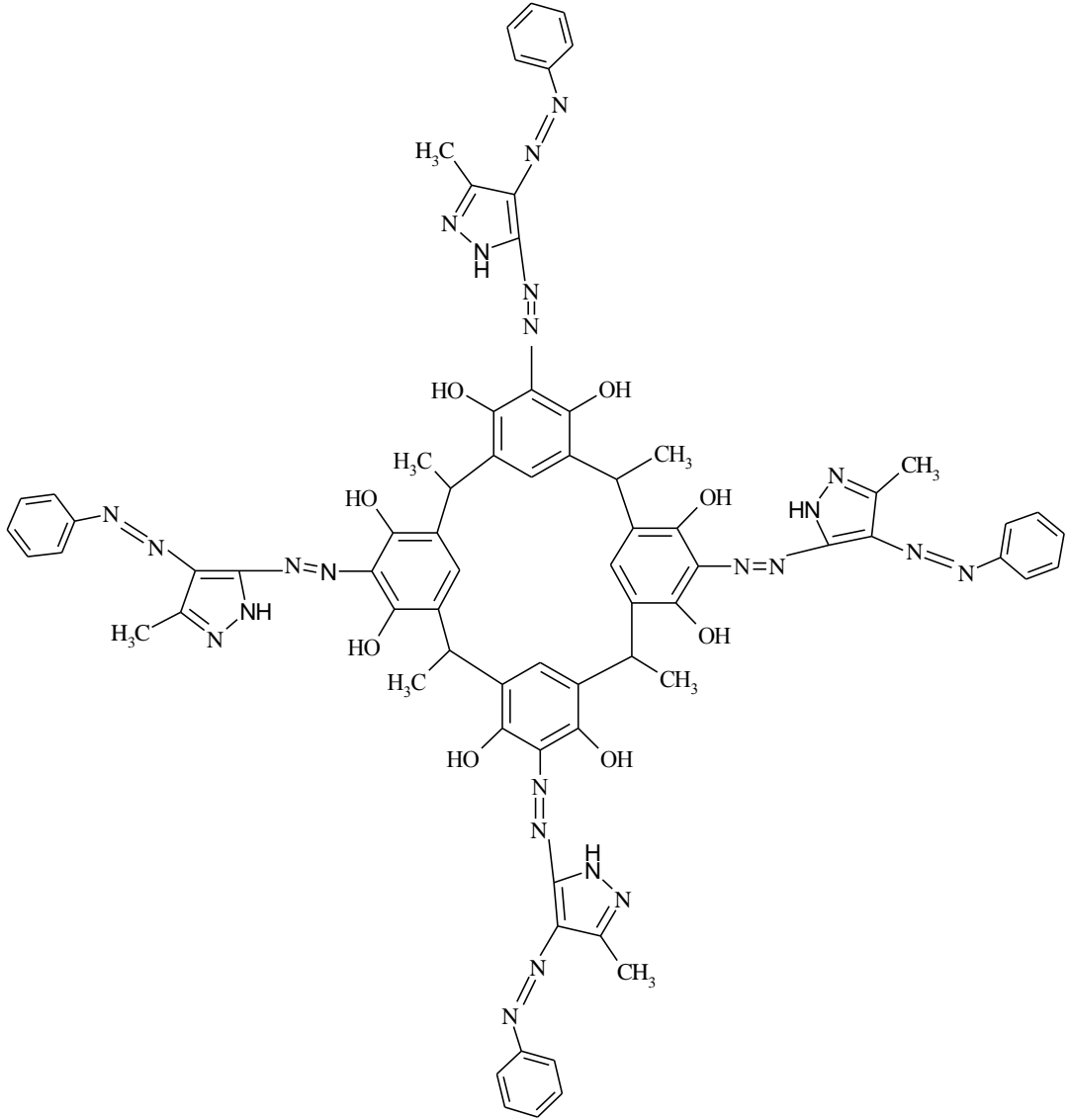


3.5 Azo Rezorsinaren Sentezi

3.5.1 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-(4'-fenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4a) bileşiğinin sentezi

0.148g (0.73mmol) 5-amino-4-fenilazo-3-metil-1-H-pirazol (**2a**) bileşiği cam behere alındıktan sonra 5.0 ml asetik asitte çözünüp 2.5 ml HCl ilavesi ile manyetik karıştırıcıda buz banyosunda yaklaşık 0.075g(1.09mmol) NaNO₂ 'in sulu çözeltisi

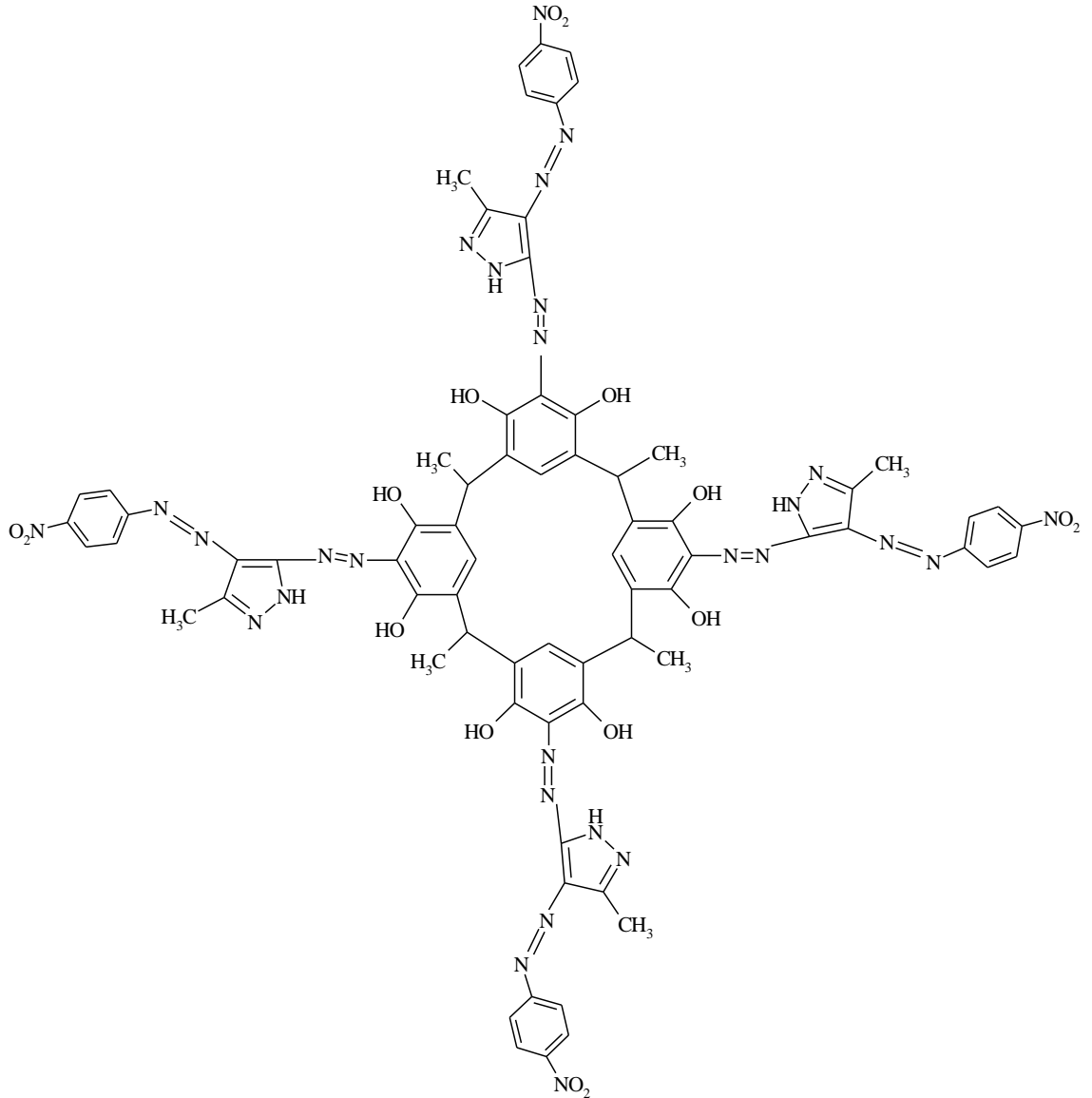
damla damla ilave edilerek ile karıştırılmaya bırakıldı. İki saatlik karışma sonrası DMF içerisinde çözünerek hazırlanan 0.01g (0.183mmol) 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]aren çözültisi damla damla ilave edilerek reaksiyona iki saat süre ile daha devam edildi. Dört saatlik reaksiyonun sonucunda elde edilen ürün önce doygun sulu sodyum asetat çözültisi pH ayarlaması yapılarak ile su ile çöktürüldü , oluşan koyu sarı renkli madde süzülerek kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** % 68 (0.17 g); **e.n.:**>158 °C'nin üzerinde bozundu.



3.5.2 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,

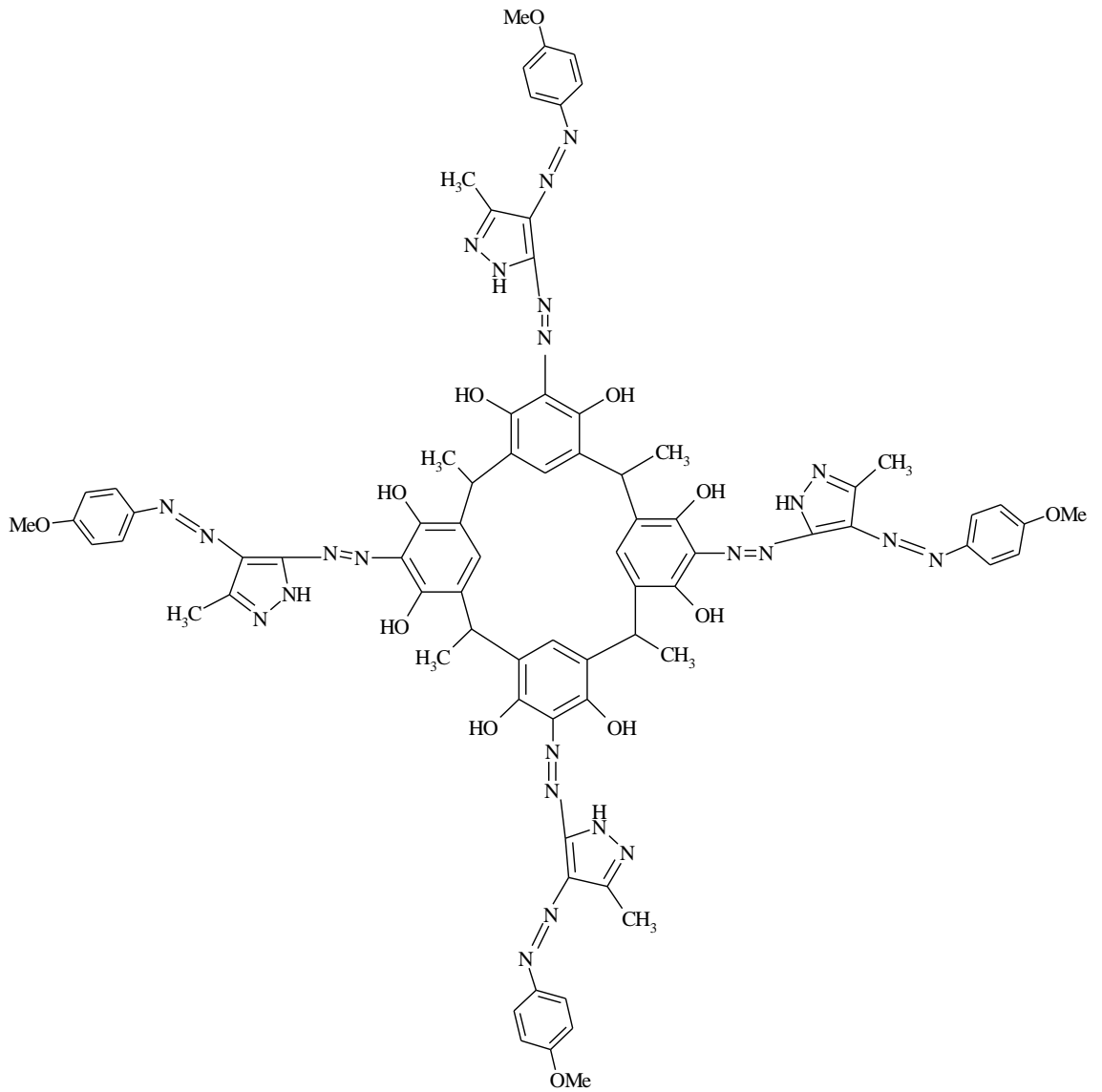
10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]aren (4b) bileşğinin sentezi

0.181 g (0.73mmol) 5-Amino-4-(4'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2b**) bileşğii alınarak bölüm 3.5.1'de belirtilen genel yöntemle 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4b**) bileşğii sentezlendi. Oluşan kırmızı renkli madde süzülerek kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** % 71 (0.18 g); **en:**> 190 °C'nin üzerinde bozundu.



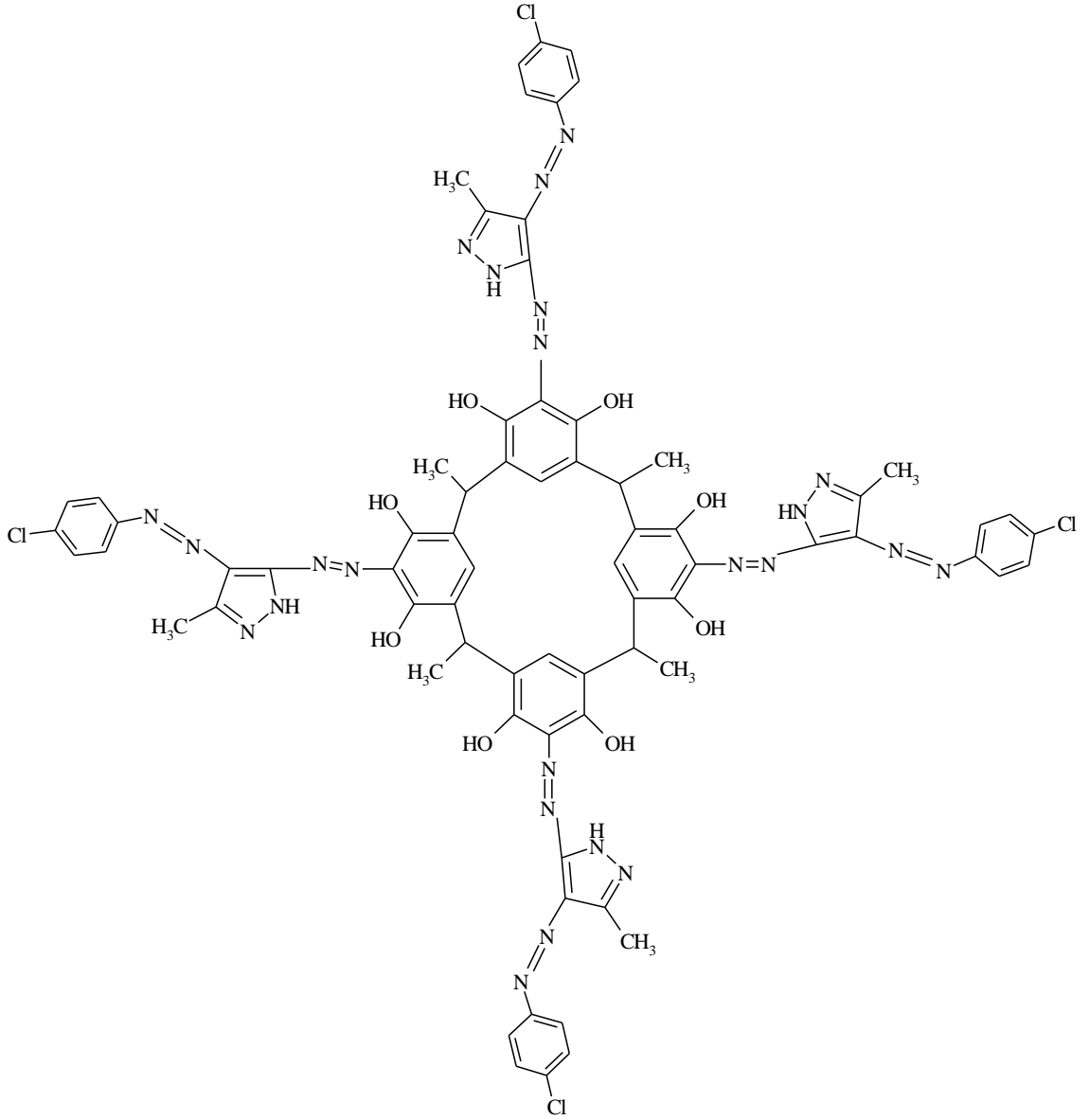
3.5.3 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12, 16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4c) bileşğinin sentezi

0.170 g (0.73 mmol) 5-Amino-4-(4'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2c**) bileşğini kullanılarak bölüm 3.5.1'de belirtilen genel yöntem ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-okta hidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4c**) bileşğini sentezlendi. Oluşan sarı renkli madde süzülerek kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. **Verim:** % 78 (0.20 g); **en:**> 175 °C'nin üzerinde bozundu.



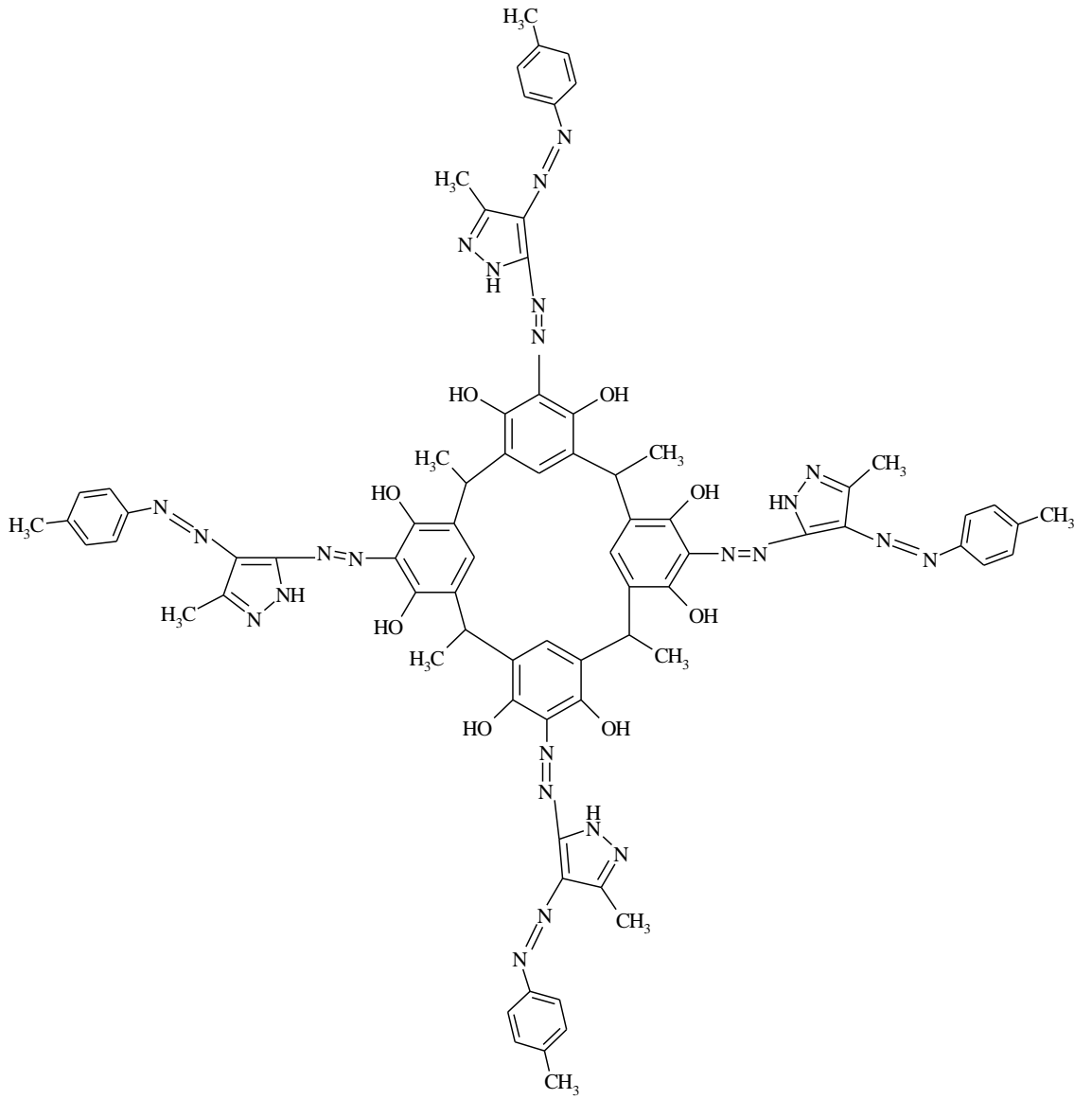
3.5.4 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4d) bileşığının sentezi

0.173 g (0.73mmol) 5-Amino-4-(4'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2d**) bileşığı kullanılarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel yöntem ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4d**) bileşığının sentezi gerçekleştirilir, pH ayarlaması yapıldıktan sonra elde edilen kahverengi ürün ile çöktürölüp kurutulur ve DMF-Su karışımından kristallendirilmeye bırakılır. **Verim:** % 69 (0.18 g); **en:**> 250-251 °C'de bozundu.



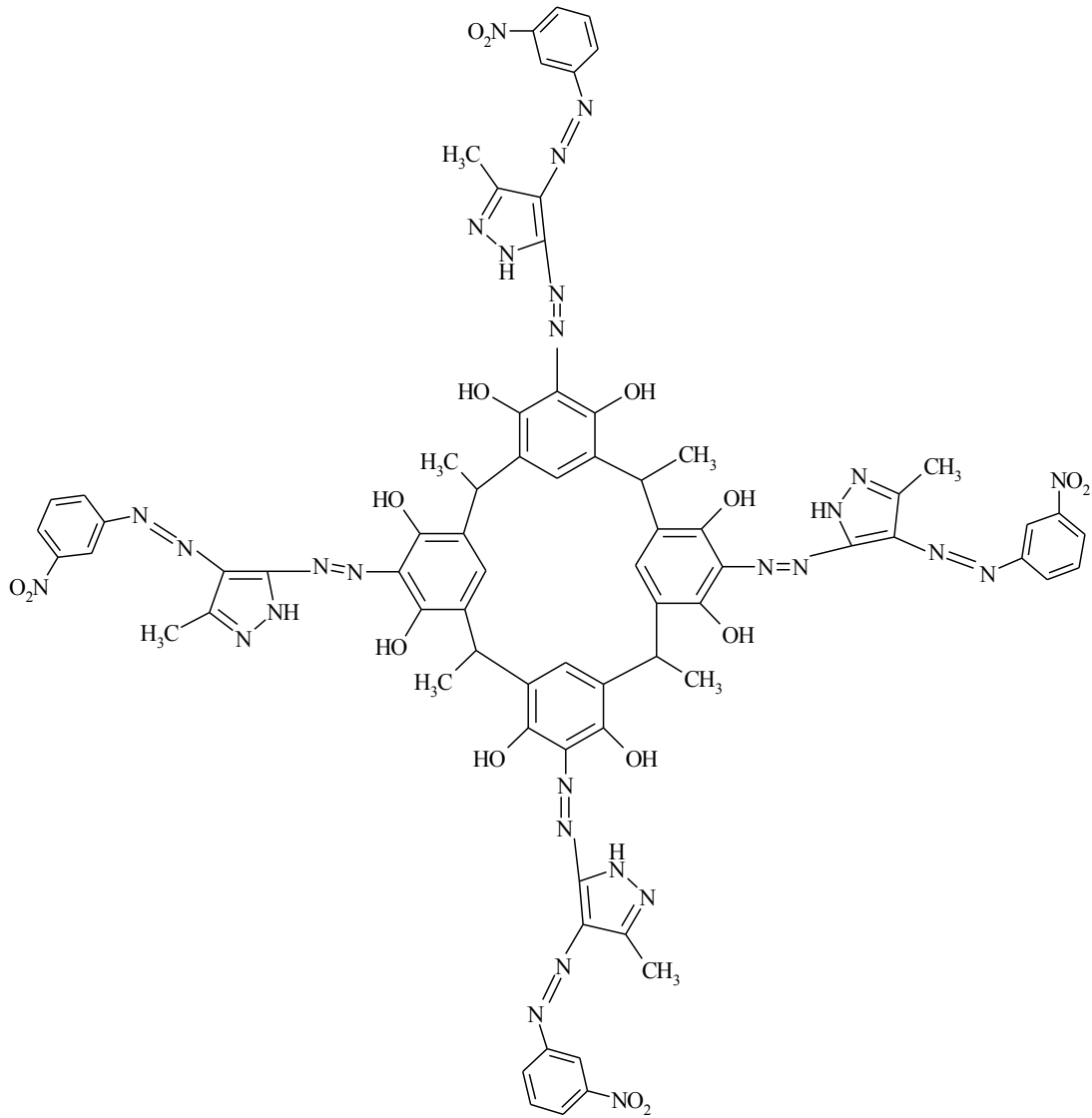
3.5.5 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4e) bileşğinin sentezi

0.158 g (0.73mmol) 5-amino-4-(4'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2e) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel yöntem ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (4e) sentezi gerçekleştirilir ve oluşan sarı renkli ürün pH ayarlaması yapıldıktan sonra su ile çöktürölür, kurutulur ve DMF-Su karışımından kristallendirilmeye bırakılır. **Verim:** % 72 (0.18 g); **en:**> 220- 221 °C'de bozundu.



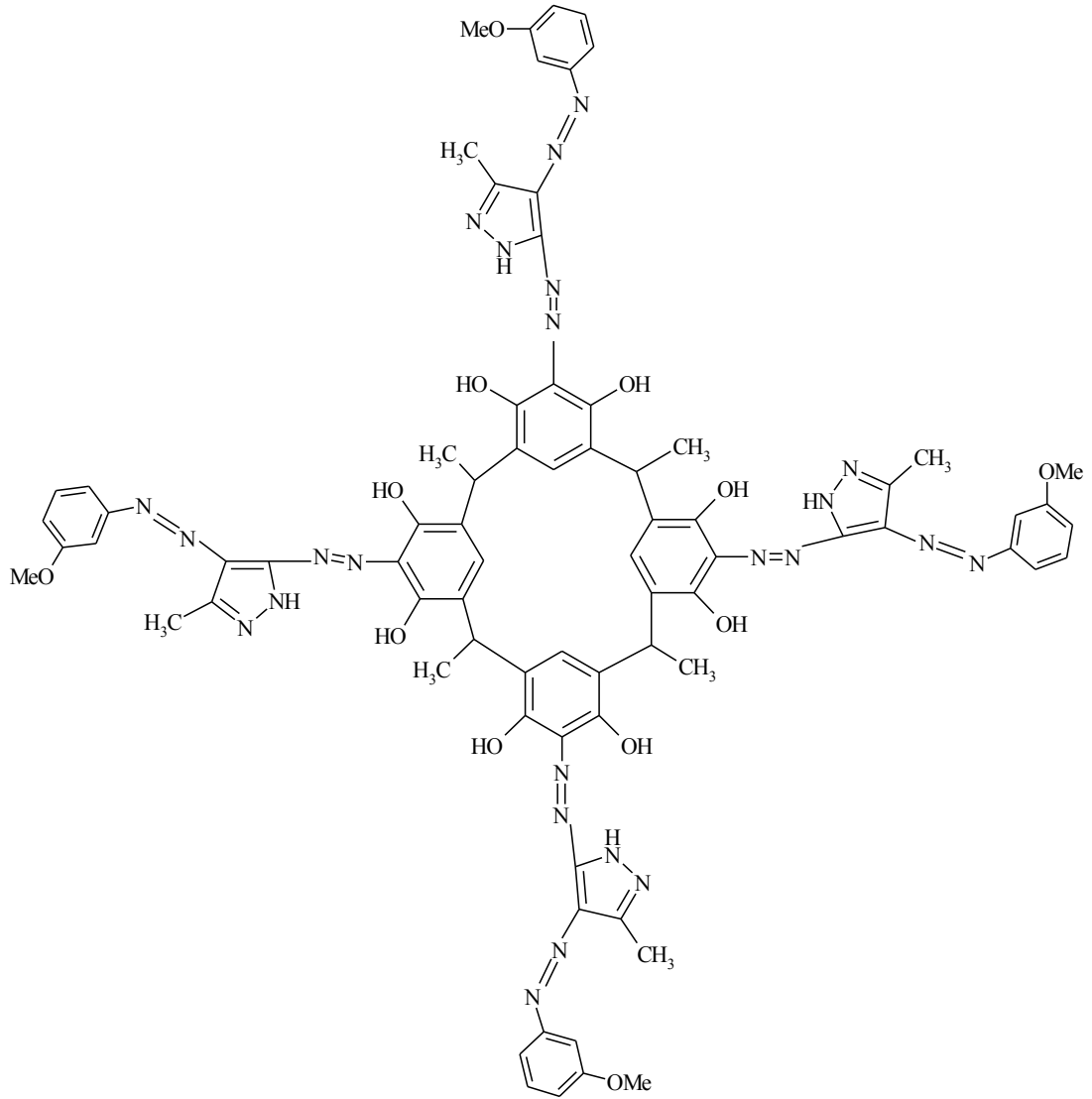
3.5.6. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4f) bileşğinin sentezi

0.18 g (0.73mmol) 5-amino-4-(3'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2f**) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel yöntem ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4f**) bileşğinin sentezi gerçekteştirilir. Elde edilen ürünün pH ayarlanmasının ardından turuncu renkli ürün su ile çöktürölüp, süzölüp kurutulduktan sonra DMF-Su karışımından kristallendirilmeye bırakılır. **Verim:** % 69 (0.18 g); **en:**> 235-236 °C'de bozundu.



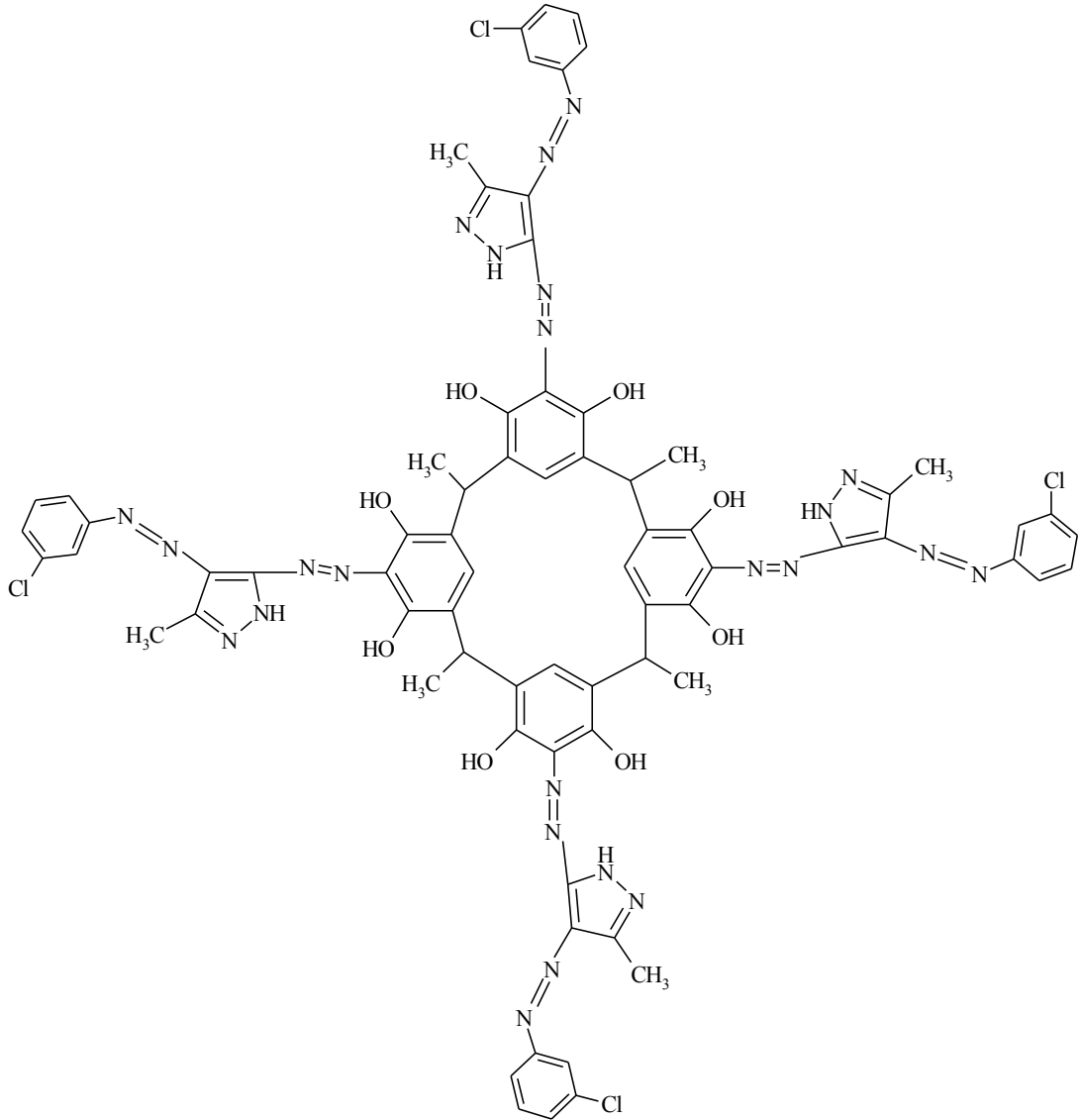
3.5.7 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12, 16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4g) bileşğinin sentezi

0.170 g (0.73 mmol) 5-amino-4-(3'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2g**) bileşğini kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra- [3'-metil-4'-(3''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-okta hidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4g**) bileşğinin sentezi gerçekleştirildi ve kırmızı renkli ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işlemine tabi tutuldu. **Verim:** % 73 (0.19 g); **en:**> 242-243 °C'de bozundu.



3.5.8 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4h) bileşğinin sentezi

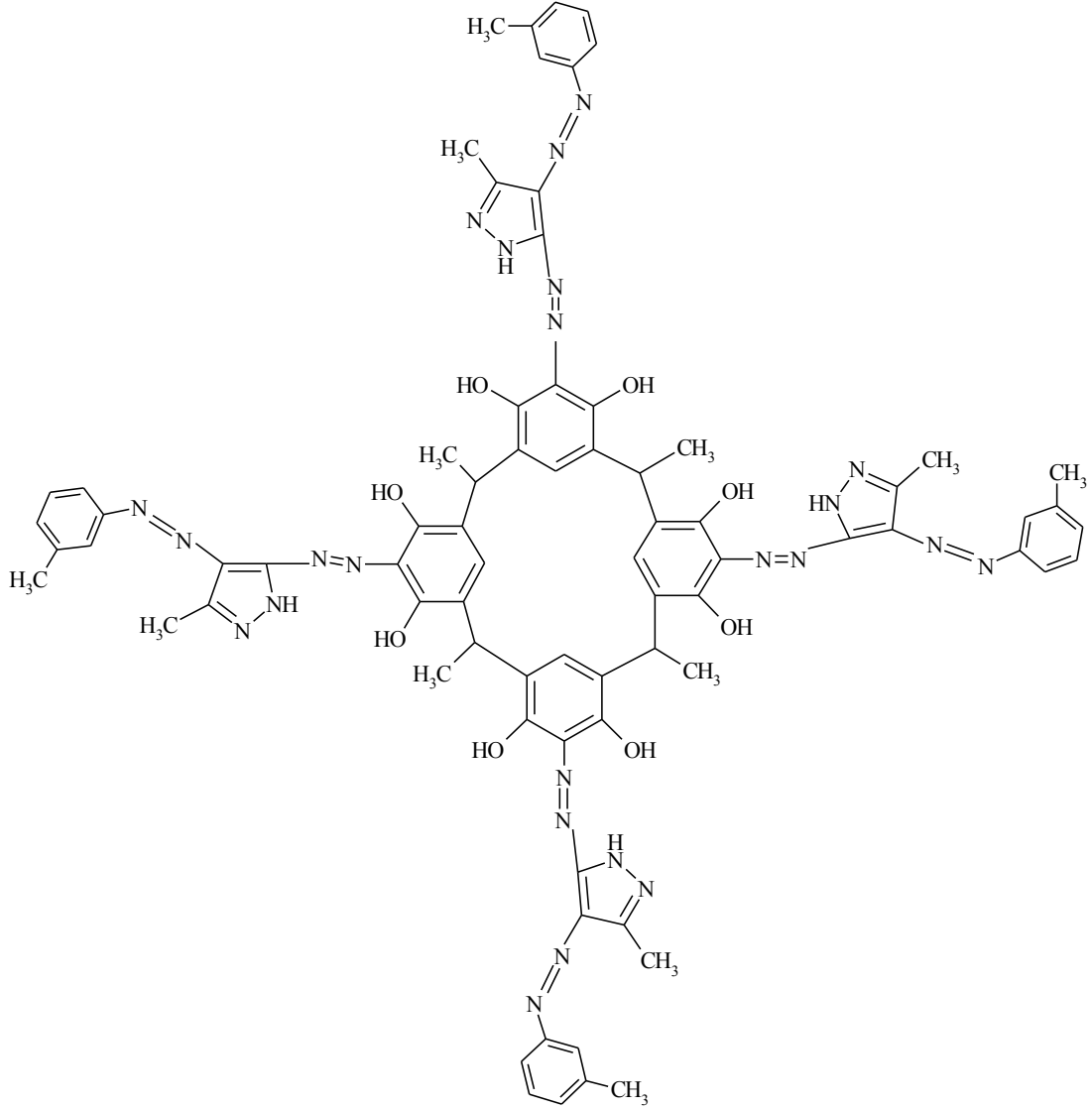
0.173 g (0.73 mmol) 5-amino-4-(3'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2h**) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren (**4h**) bileşğinin sentezi gerçekleştirildi ve kahverengi ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işlemine tabi tutuldu. **Verim:** % 76 (0.20 g); **en:**> 269-270 °C'de bozundu.



3.5.9 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4i) bileşğinin sentezi

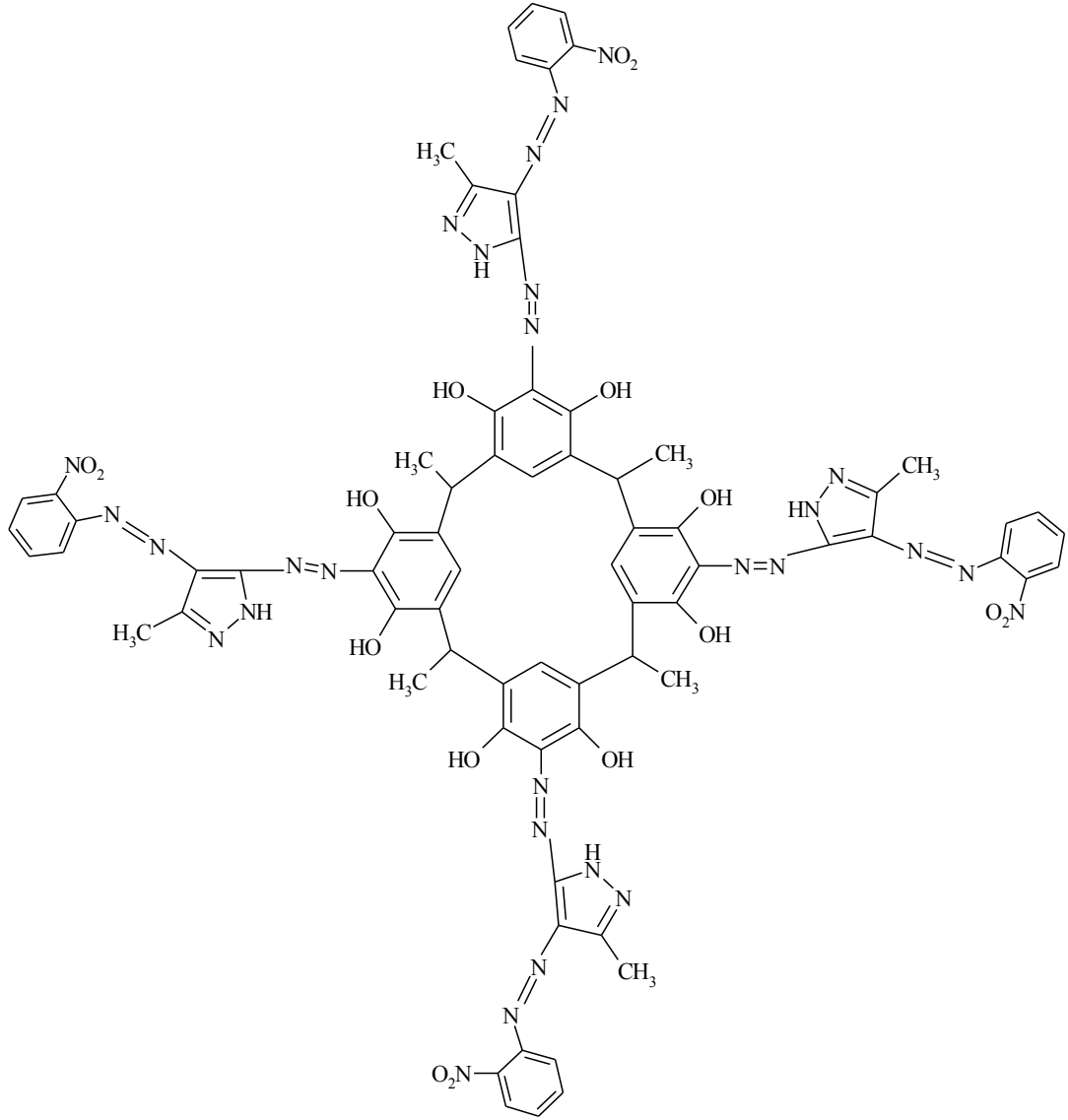
0.158 g (0.73 mmol) 5-amino-4-(3'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2i**) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra-[3'-

metil-4'-(3''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren (**4i**) bileşğinin sentezi gerçekteştirildi ve siyah renkli ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işleme tabi tutuldu. **Verim:** % 74 (0.19 g); **en:**> 235-236 °C'de bozundu.



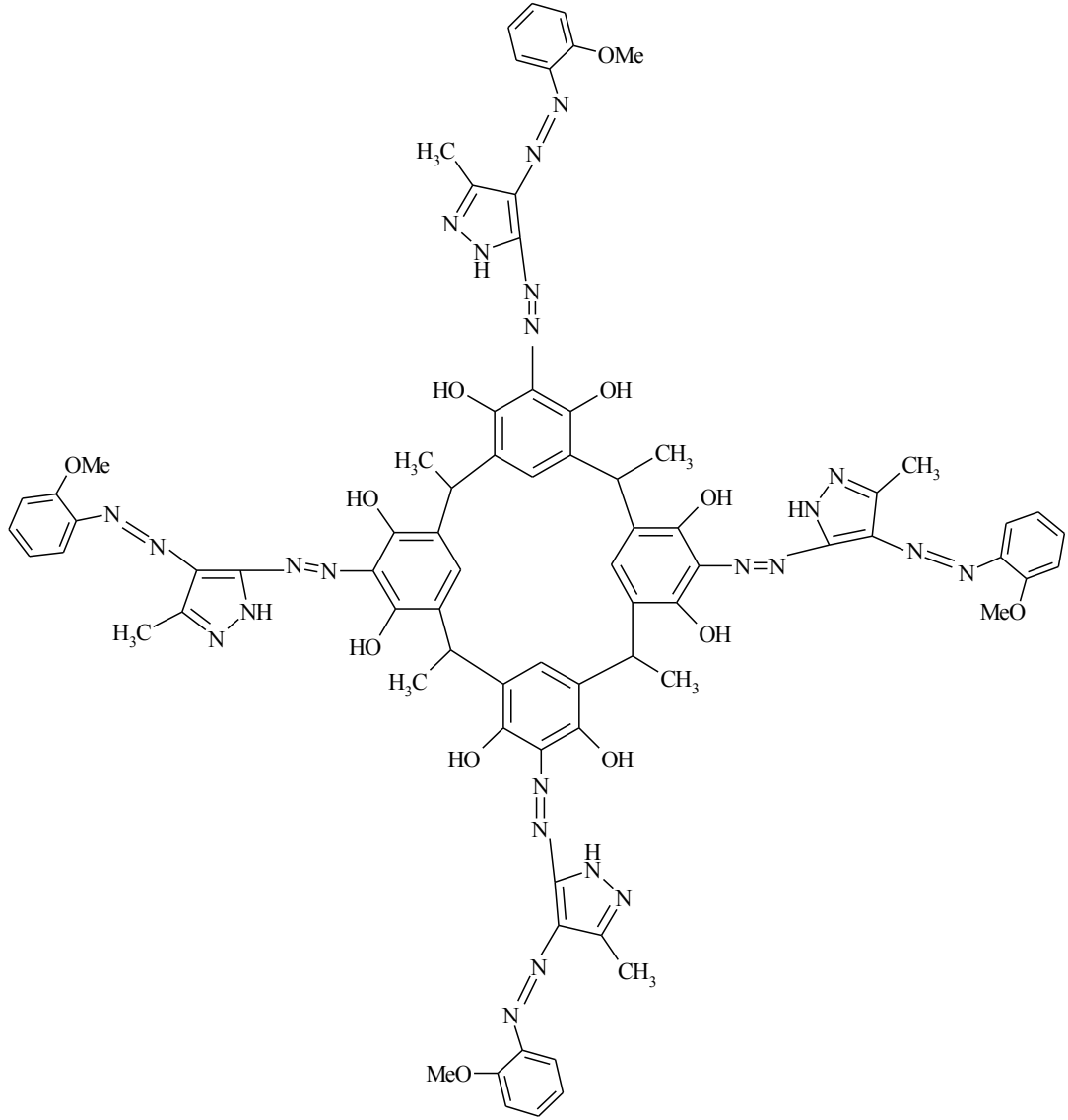
3.5.10 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12, 16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4j**) bileşğinin sentezi

0.158 g (0.73 mmol) 5-amino-4-(2'-nitrofenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2j**) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren (**4j**) bileşğinin sentezi gerçekteştirildi ve sarı renkli ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işleme tabi tutuldu. **Verim:** % 63 (0.17 g); **en:**> 237-238 °C'de bozundu.



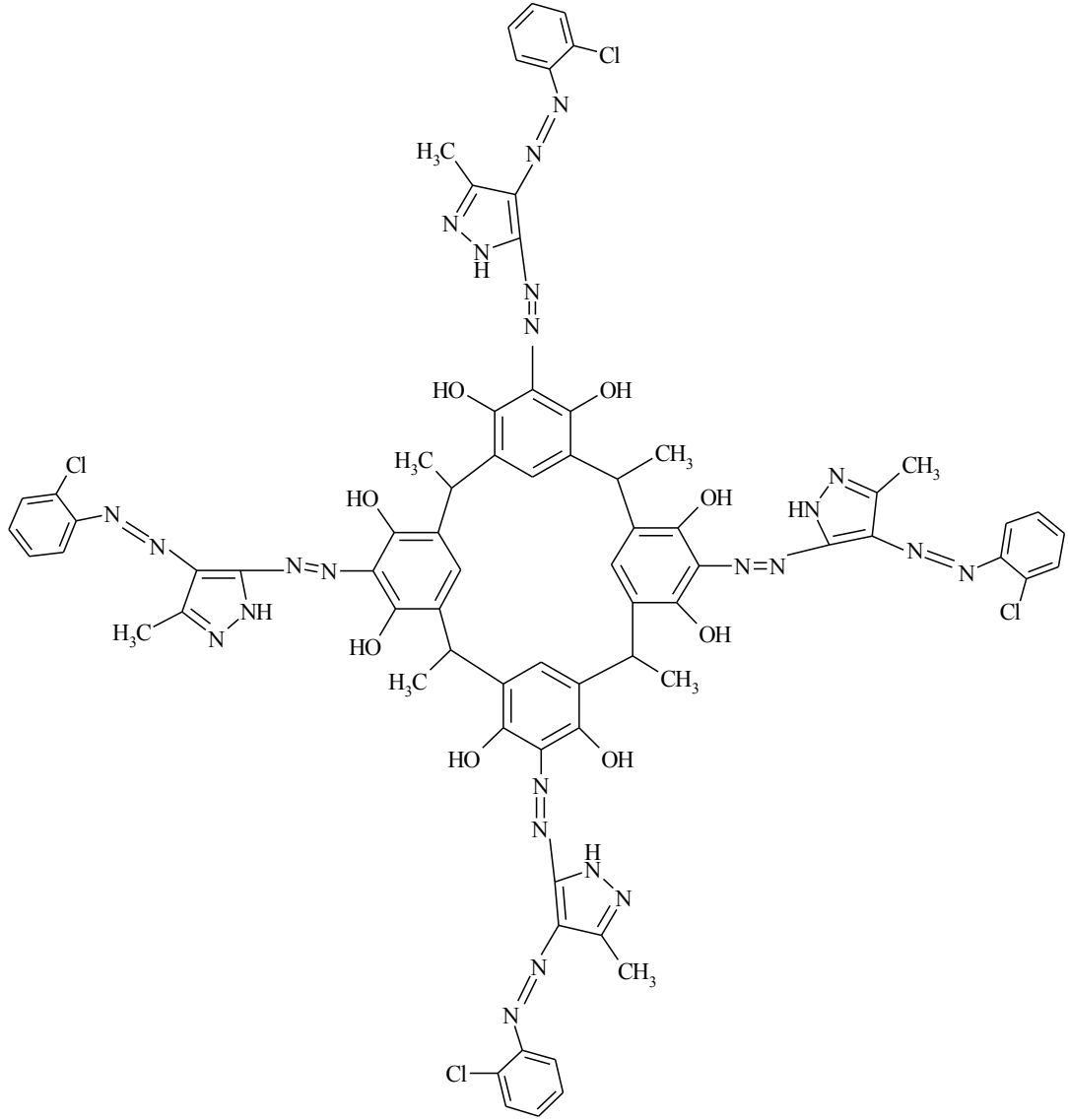
3.5.11 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4k) bileşğinin sentezi

0.170 g (0.73 mmol) 5-amino-4-(2'-metoksifenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (2k) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-okta hidroksikaliks[4]rezorsinaren (4k) bileşğinin sentezi gerçekleştirildi ve turuncu renkli ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işlemine tabi tutuldu. **Verim:** % 72 (0.19 g); **en:**> 250-251 °C'de bozundu.



3.5.12 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4l) bileşğinin sentezi

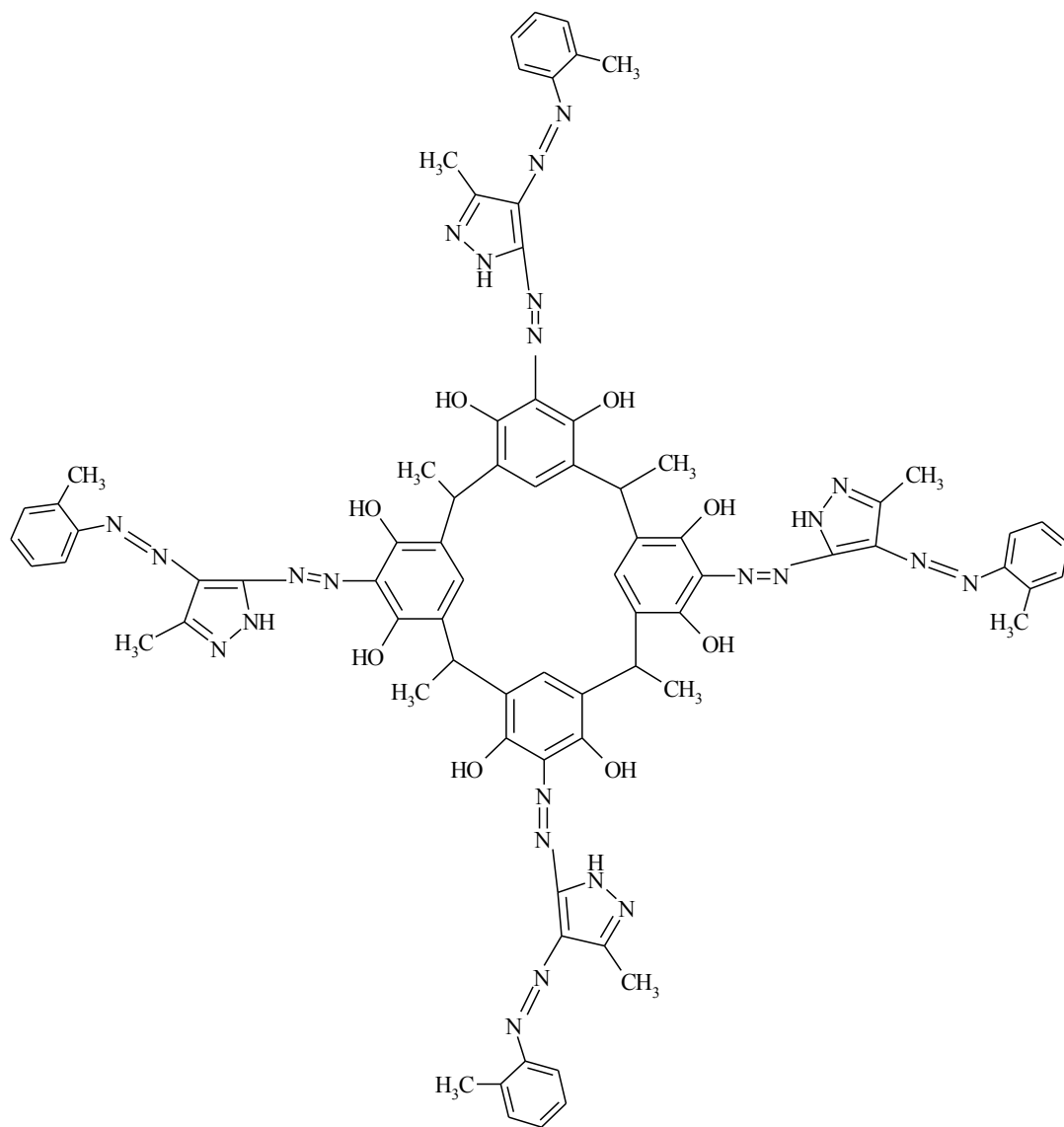
0.170 g (0.73mmol) 5-amino-4-(2'-klorfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2l**) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-okta hidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4l**) bileşğinin sentezi gerçekleştirildi ve kırmızı renkli ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işlemine tabi tutuldu. **Verim:** % 80 (0.21 g); **en:**> 269-270 °C'de bozundu.



3.5.13 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metilfenilazo)-1'-H-pirazol-5'-ilazo]-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4m) bileşğinin sentezi

0.170 g (0.79 mmol) 5-amino-4-(2'-metilfenilazo)-3-metil-1-H-pirazol (**2m**) bileşğii kullanarak bölüm 3.5.1.'de belirtilen genel sentez yöntemi ile 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metilfenilazo)-1'-H-pirazol-5'-ilazo]-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4m**) bileşğinin sentezi gerçekleştirildi ve koyu menekşe renkli ürün pH ayarlamasından sonra saflaştırma işlemine tabi tutuldu.

Verim: % 75 (0.19 g); **en:**> 200-201 °C'de bozundu.



Tablo:3.1 Sentezlenen azoresorsinaren boyarmaddelerine ait FT-IR ve ¹H-NMR değerleri tabloda verilmiştir.

BOYA NO	FT-IR (cm ⁻¹ , KBr)					¹ H-NMR (δ, ppm)			
	V _{OH}	V _{Aro-H}	V _{Al-H}	V _{NH}	V _{NO2}	H _{Ar., NH}	H _{Al.}	NH	OH
4a	3422	3030	2930-2960	3192	-	7.40-7.79 (m, 28H)	2.64 (s, 3H, pirazol) 1.25 (s, CH ₃)	-	7.90 (s, 8H)
4b	3300	3020	2920-2950	3198	1508	7.35-7.85 (m,24H)	2.70(s, 3H, pirazol) 1.27 (s, CH ₃)		8.10 (s, (H)
4c	3411	3016	2934-2990	3197	-	7.45-7.90 (m, 24H)	2.60 (s, 3H, pirazol) 2.85 (s, 3H, Ar-CH ₃) 1.27 (s, CH ₃)	-	8.40 (s, 8H)
4d	3402	3020	2930-2996	3026	-	7.05-7.60 (m, 24 H)	2.70(s, 3H, pirazol) 1.25 (s, CH ₃)		8.45 (s, 8H)
4e	3401	3010	2970-2996	3200	-	6.90-7.40 (m, 24H)	2.65(s, 3H, pirazol) 2.85 (s, 3H, Ar-CH ₃) 1.20 (s, CH ₃)	9.44(s,Tautomerik)	8.55(s, 8H)
4f	3350	3012	2930-2960	3160	1526	7.30-7.85 (m,24H)	2.74(s, 3H, pirazol) 1.26 (s, CH ₃)		8.15 (s, (H)
4g	3392	3010	2950-2970	3206	-	7.45-7.85 (m, 24H)	2.65 (s, 3H, pirazol) 2.85 (s, 3H, Ar-CH ₃) 1.27 (s, CH ₃)	-	8.30 (s, 8H)
4h	3393	3015	2950-2990	3215	-	7.05-7.60 (m, 24 H)	2.70(s, 3H, pirazol) 1.25 (s, CH ₃)		8.45 (s, 8H)
4i	3396	3020	2960-2990	3209	-	6.90-7.45 (m, 24H)	2.65(s, 3H, pirazol) 2.85 (s, 3H, Ar-CH ₃) 1.25 (s, CH ₃)		8.50(s, 8H)
4j	3421	3015	2960-2980	3206	1528	7.30-8.05 (m,24 H)	2.75(s, 3H, pirazol) 1.25 (s, CH ₃)		8.01 (s, 8H)
4k	3386	3010	2930-2970	3208	-	6.95-7.35 (m, 24H)	2.65(s, 3H, pirazol) 2.80 (s, 3H, Ar-CH ₃) 1.25 (s, CH ₃)		8.45(s, 8H)
4l	3393	3015	2930-2976	3205	-	7.00-7.55 (m, 24 H)	2.75(s, 3H, pirazol) 1.25 (s, CH ₃)		8.40 (s, 8H)
4m	3421	3018	2928-2960	3200	-	7.00-7.50 (m, 24H)	2.75(s, 3H, pirazol) 2.85 (s, 3H, Ar-CH ₃) 1.25 (s, CH ₃)	-	7.95(s, 8H)

BÖLÜM 4

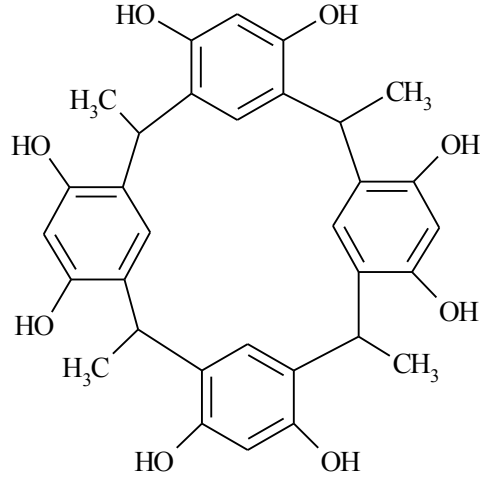
SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel bölümde verilen diazolama ve kenetlenme tepkimeleri ile elde edilen heterosiklik disazo boyarmaddelerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR spektrumları sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, asit ve baz etkisi incelenmiştir.

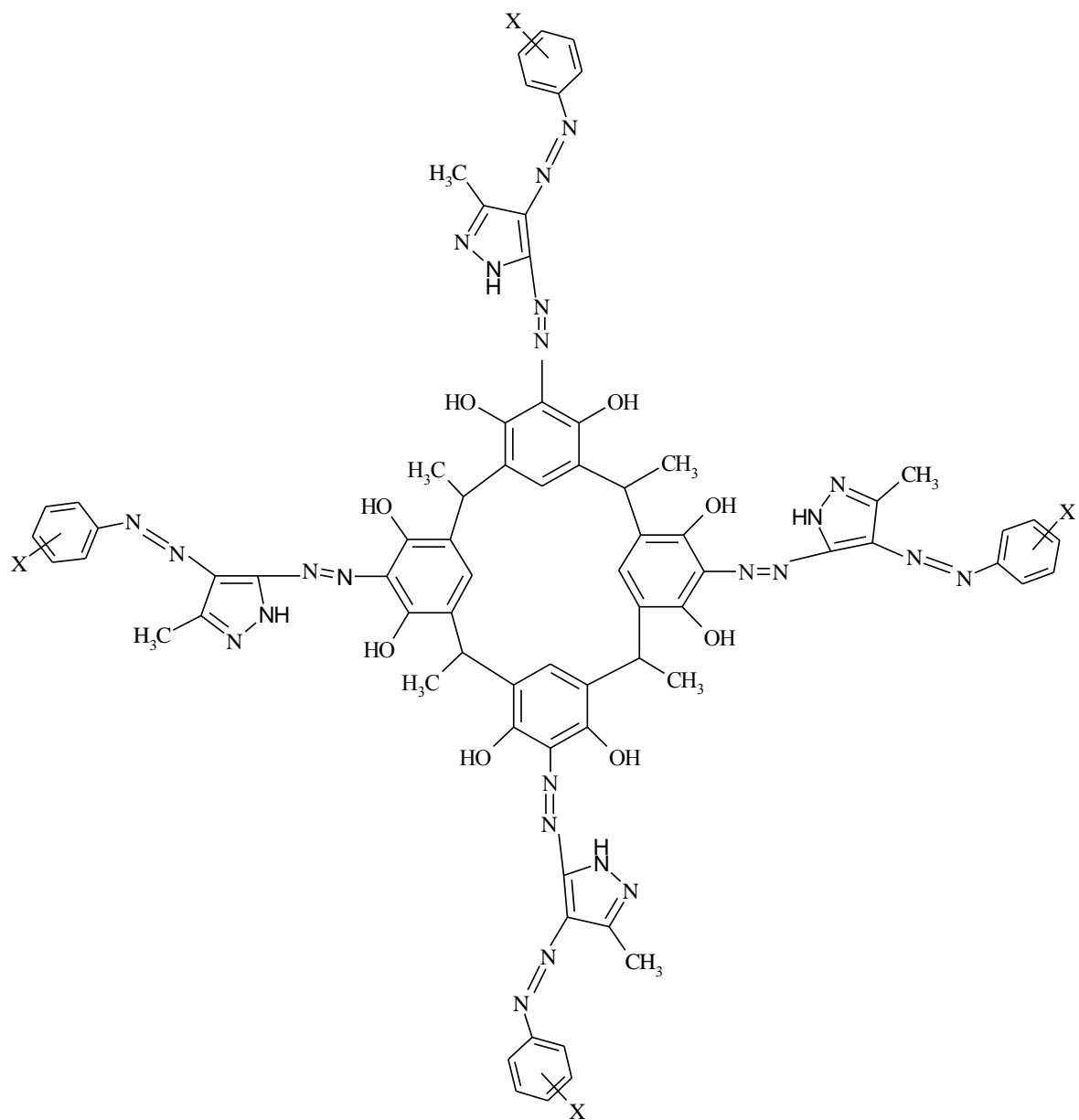
Supramoleküler kimya son yıllarda bir çok araştırmacının ilgisini üzerine çeken önemli bir konudur. Bu bileşiklerden özellikle kalikserenler ve rezorsinarenler en büyük payı almaktadır.

Kaliksaren ve rezorsinaren türevi azo boyarmaddeler literatürde karşımıza çıkmakla beraber bu çalışmada özellikle poliazo resorsinaren türevlerinin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla karbosiklik bir seri aminden yola çıkılmış ve bir seri reaksiyonla amin olarak kullanmayı düşündüğümüz (2a-m) bileşikleri sentezlenmiştir.

Kenetlenme bileşeni olarak kullanılması düşünülen üç farklı resorsinaren sentezlenmiştir. Öncelikle resorsinol ve asetaldehitin kondensasyonu ile 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren sentezlenmiştir. İkinci olarak aldehit olarak bezaldehit kullanılarak 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-kaliks[4]rezorsinaren ve heptaldehit kullanılarak 2,8,10,14,20-tetrahekzil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren bileşikleri sentezlenmiştir.



Bu üç rezorsinarenden 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren, sentezlenen (2a-m) bileşiklerinden oluşturulana diazonyum tuzları ile etkileştirilerek on üç azo rezorsinaren türevi bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Çalışmanın son kısmında ise bileşiklerin görünür bölge absorpsiyon maksimumları üzerine çözücü, asit, baz etkileri incelenmiştir.



X: H, -NO₂, -OCH₃, -CH₃

4.1 Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Çalışmanın ilk aşamasında amin olarak kullanılması planlanan (2a-m) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklere ait yapı aydınlatma işlemlerinde elde edilen veriler ve erime noktalarının literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle bir sonraki aşamaya geçilmiştir.

Kenetlenme bileşeni olarak kullanılması planlanan asetrezorsinarenlerin IR spektrumlarına bakıldığında 3423 cm^{-1} de gözlenen (OH) grubuna ait titreşim gözlenmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, kullanılan asetaldehitten gelen 1.45 ppm de dublete yarılmış bir (CH_3) piki ve 4.45 ppm de multipler bir (CH) piki göze çarpmaktadır. Yine 6.02 ve 6.80 ppm de singlet olarak aromatik protonlar ve 8.90 ppm de singlet (OH) pikleri gözlenmekte olup literatür bilgileri ilede uyum içindedir. ^{13}C -spektrumuda gözlenen altı farklı karbon piki bunu desteklemektedir.

Aldehit olarak benzaldehit kullanılması ile elde edilen rezorsinarenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında bir önceki spektrumda gözlenen (CH_3) pikine ait sinyalin kaybolması ve aromatik bölgede çıkan piklerin çoğalması bu bileşiğin oluşunu desteklemektedir. Yine IR spektrumunda hidroksil piki ve ^{13}C spektrumundaki dokuz farklı pik bu durumu desteklemektedir.

n-heptaldehit kullanılarak sentezlenen rezorsinarenin ise yine heptaldehitten gelen heptaldehitin uç kısmındaki (CH_3) ve $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ gruplarına ait multipler pikler ve (CH_2) grubuna ait triplet pik göze çarpmaktadır. Aldehitin (CH) protonunda triplet olarak gözlenmektedir. Yine hidroksil piki ve aromatik bölgedeki pikler bu maddenin oluşumunu desteklemektedir.

Kenetlenme bileşeni olarak kullanılması düşünülen rezorsinaren türevlerinden asetaldehit ve rezorsinolden elde edilen 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren bileşiği ile amin olarak kullanılması planlanan (2a-m) bileşiklerinin reaksiyonlarından rezorsinaren bazlı boyarmaddeler sentezlenmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır. Sentezlenen bu boyarmaddelere ait IR ve $^1\text{H-NMR}$ değerleri tablo 4.31 de verilmiştir.

Bu değerlere bakıldığında spektrumların (-OH) piklerine ait sinyaller $7.90-8.50$ aralığında gözlenmiştir. Pirazol halkasındaki (-NH) piki de aromatik bölgede çıkmıştır. Sadece (4b) bileşiğinden tautomerik bir (-NH) piki 9.44 ppm de

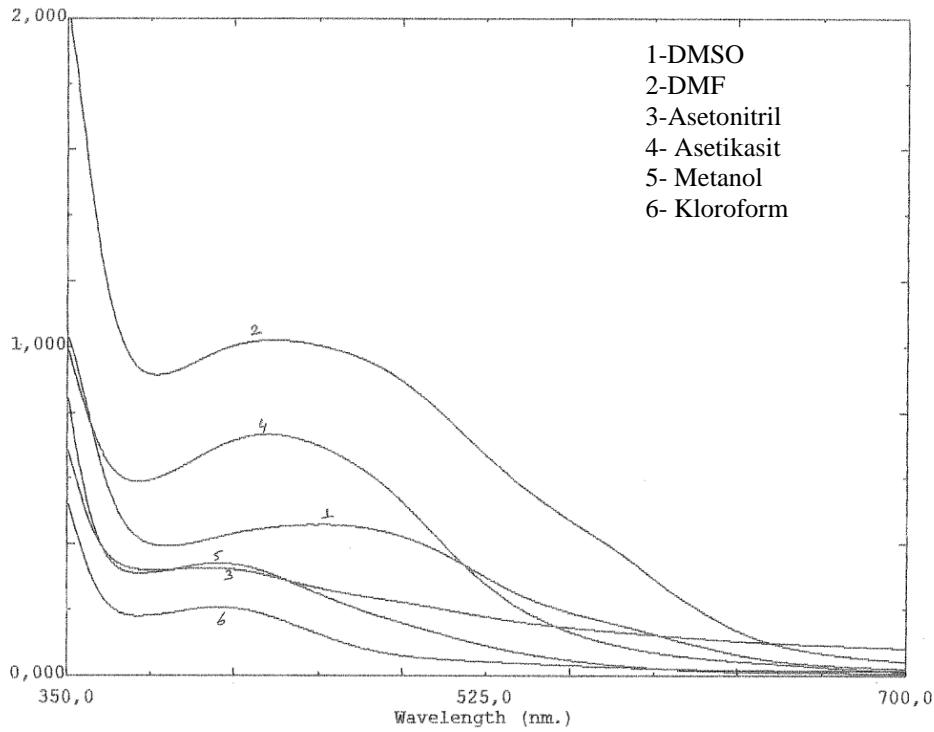
gözenmiştir. Alifatik protonlara ait veriler yapının oluşumunu desteklemektedir. Sentezlenen bileşiklerin tautomerik yapı gösterdikleri bu olası azo-hidrazon tautomer yapıları Şekil 4.21’de gösterilmiştir. ¹H-NMR değerlerine bakıldığında yapıların (4e) hariç azo formunda olduklarını (4e) nin ise DMSO çözücüsü içinde hidrazo tautomer yapısında olabileceğini düşündürmektedir. IR spektrumlarındaki tüm maddelerde var olan (-OH) titreşimlerinde bunu desteklemektedir.

Sentezlenen bileşiklerin tautomer yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için, sentezlenen maddelerin DMSO, DMF, Asetonitril, Metanol, Asetikasit ve Kloroformdaki çözücülerde absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlara ait absorpsiyon değerleri Tablo 4.1’de topluca verilmiştir.

4.2 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda, bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmektedir. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

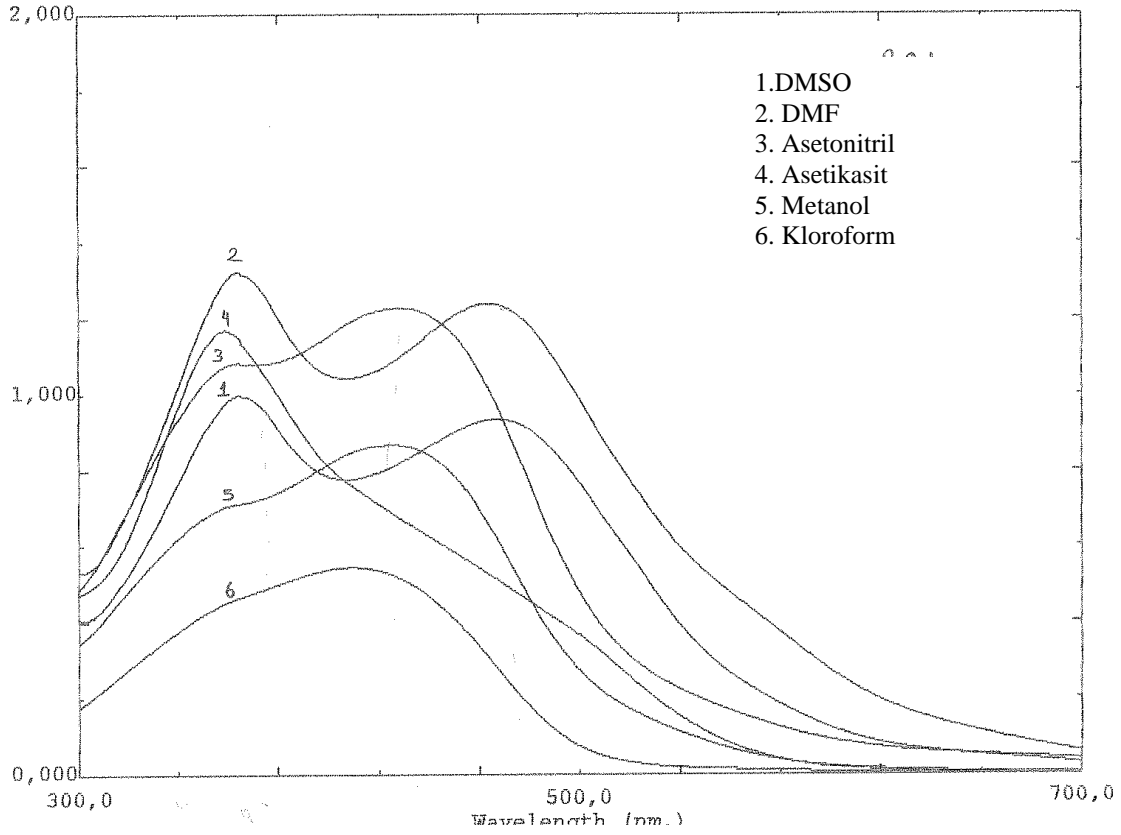
Bileşik 4a'nın DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1 de görülmektedir.



Şekil 4.1 Bileşik 4a'nın farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4a'nın asetik asit, kloroform, asetonitril, metanol, DMSO ve DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. DMF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda uzun dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir.

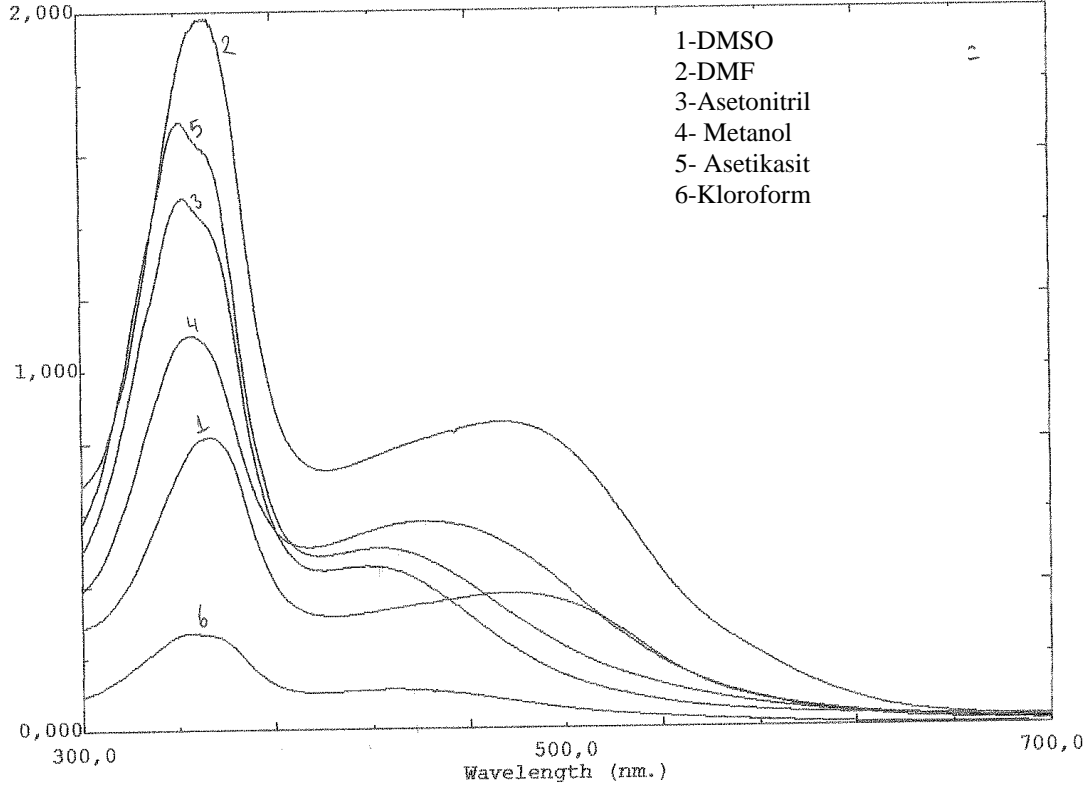
Bileşik 4b'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2 Bileşik 4b'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4b'nin kloroform, asetik asit, asetonitril ve metanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. DMF ve DMSO içerisinde alınan spektrumda ise iki maksimum gözlenmektedir. Kloroform, metanol ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlemlenmektedir. Kloroform, asetonitril ve metanol içerisinde alınan spektrumlarad kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. DMSO ve DMF içindeki ise değerleri λ_{mak} değerlerine bakıldığında uzun dalga boyunda ikinci bir maksimum gözlenmektedir.

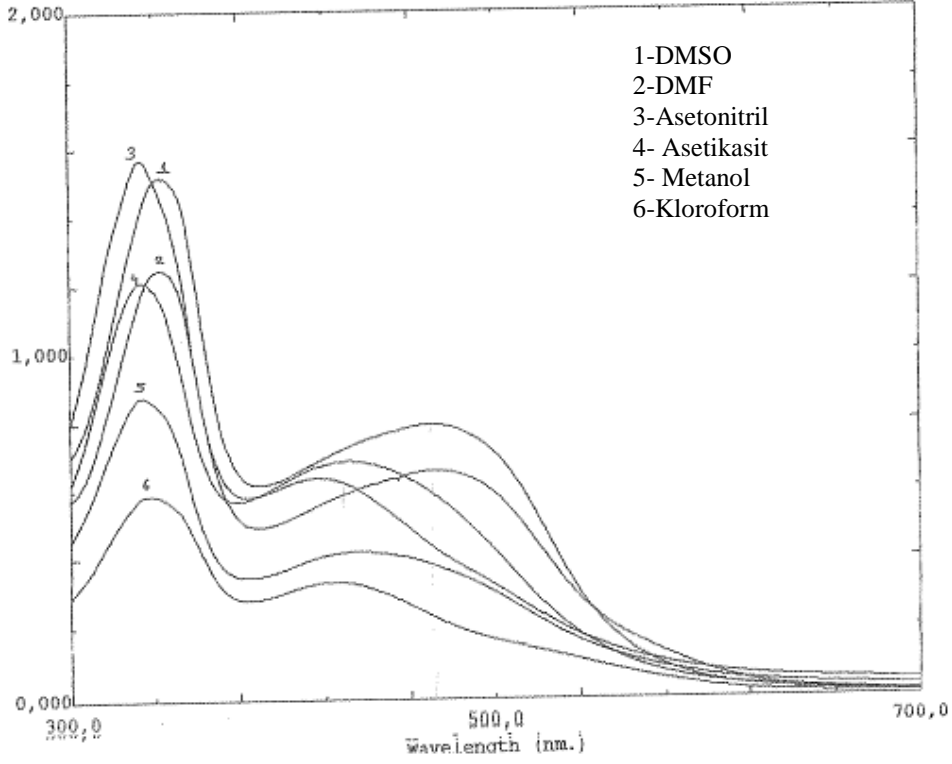
Bileşik 4c'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil'de görülmektedir.



Şekil 4.3 Bileşik 4c'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4c'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlemlenmektedir. Çözücüler içerisindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Tüm çözücüler içerisinde alınan spektrumlarda uzun dalga boyunda omuzlanmalar gözlenmektedir. Bu durum 4c'nin bu çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

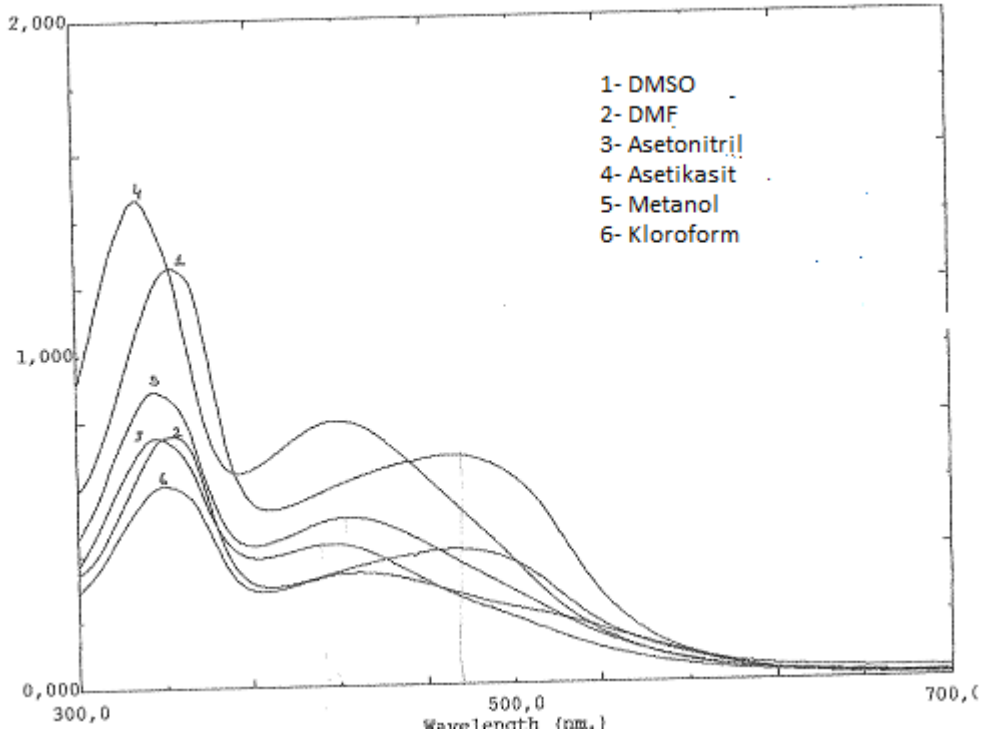
Bileşik 4d'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4 Bileşik 4d'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4d'nin Kloroform, metanol, asetik asit, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetik asit ve asetonitril içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

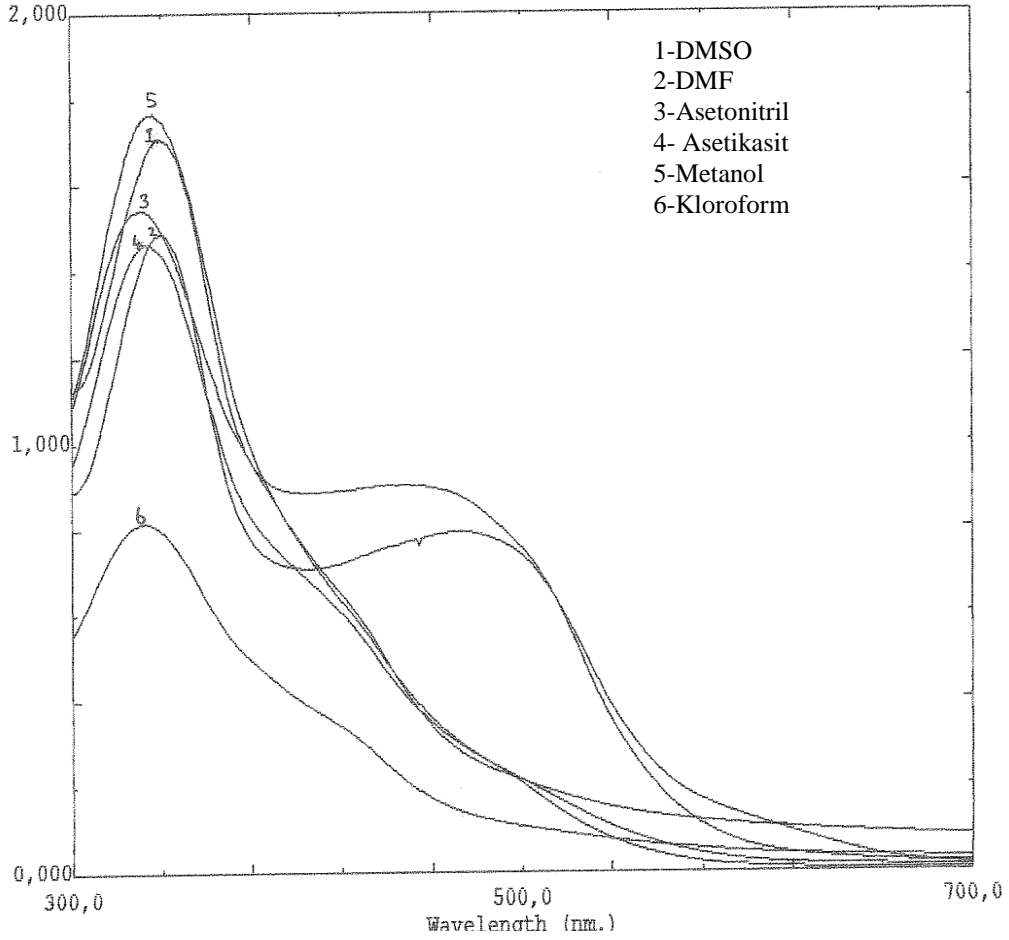
Bileşik 4e'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5 Bileşik 4e'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4e'nin Kloroform, metanol, asetik asit, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, metanol ve asetonitril içerisindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya, asetik asit içinde λ_{mak} değerlerinin ise hipsokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

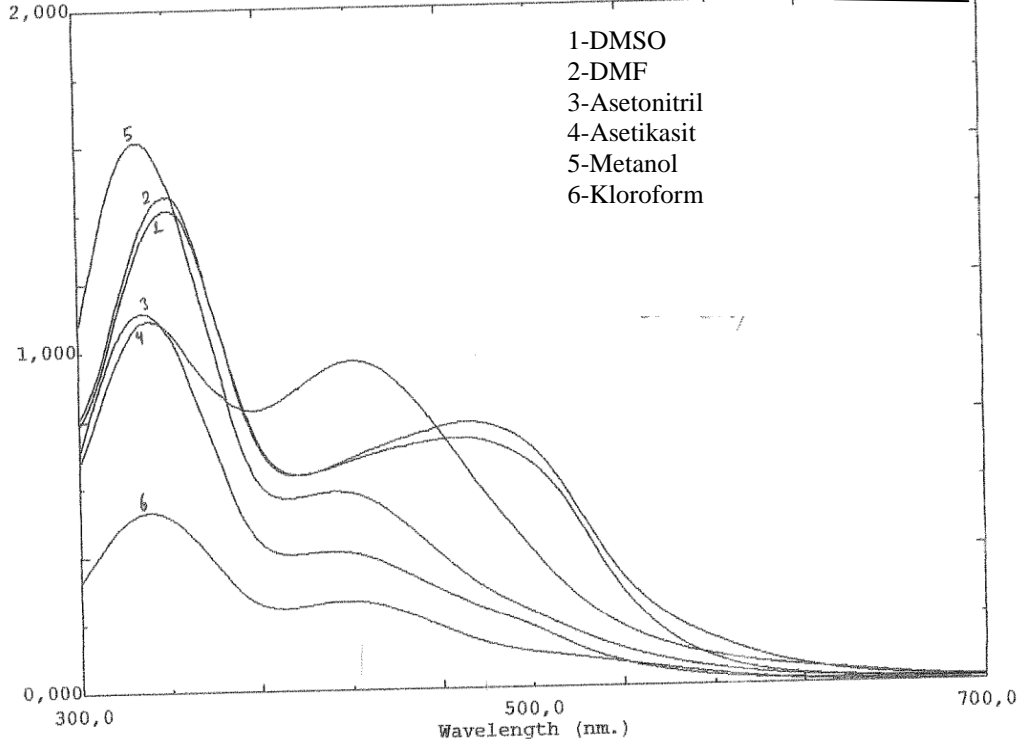
Bileşik 4f 'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil'de görülmektedir.



Şekil 4.6 Bileşik 4f'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4f 'nin metanol, asetik asit, kloroform, asetonitril, DMSO ve DMF içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril, metanol ve asetikasit içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

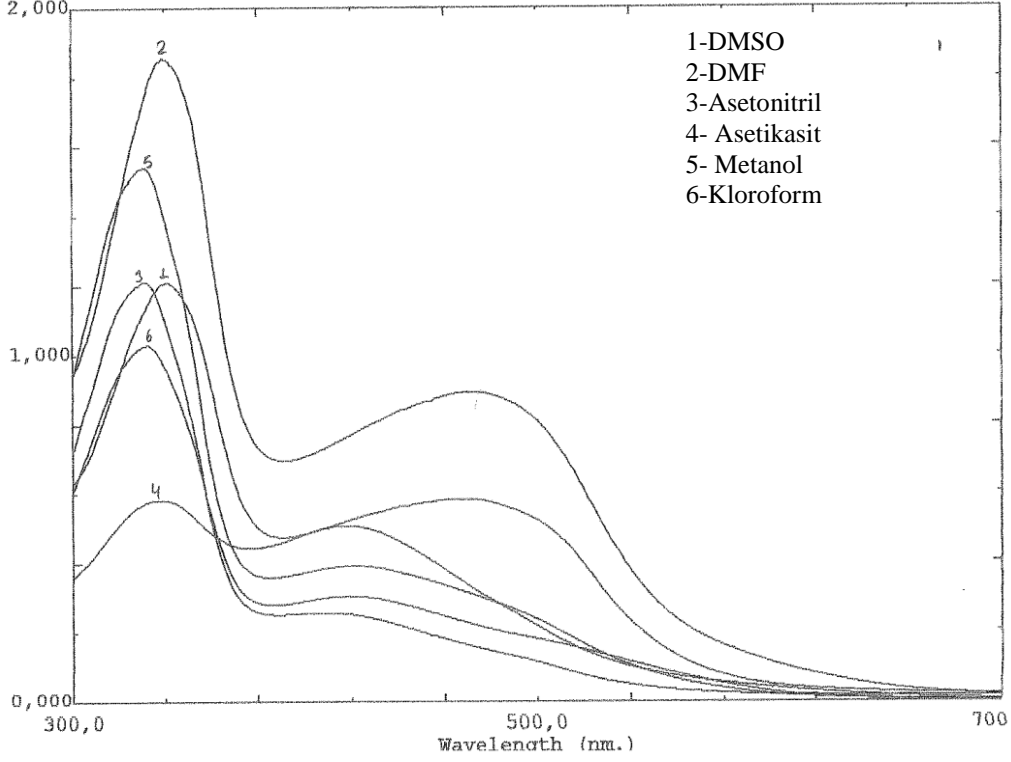
Bileşik 4g 'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7 Bileşik 4g'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4g' nin DMSO, kloroform, DMF, metanol ve asetik asit içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmekte iken asetonitrilde ise çift maksimum gözlenmektedir. Asetikasit, kloroform, asetonitril ve metanol içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Asetonitril hariç tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

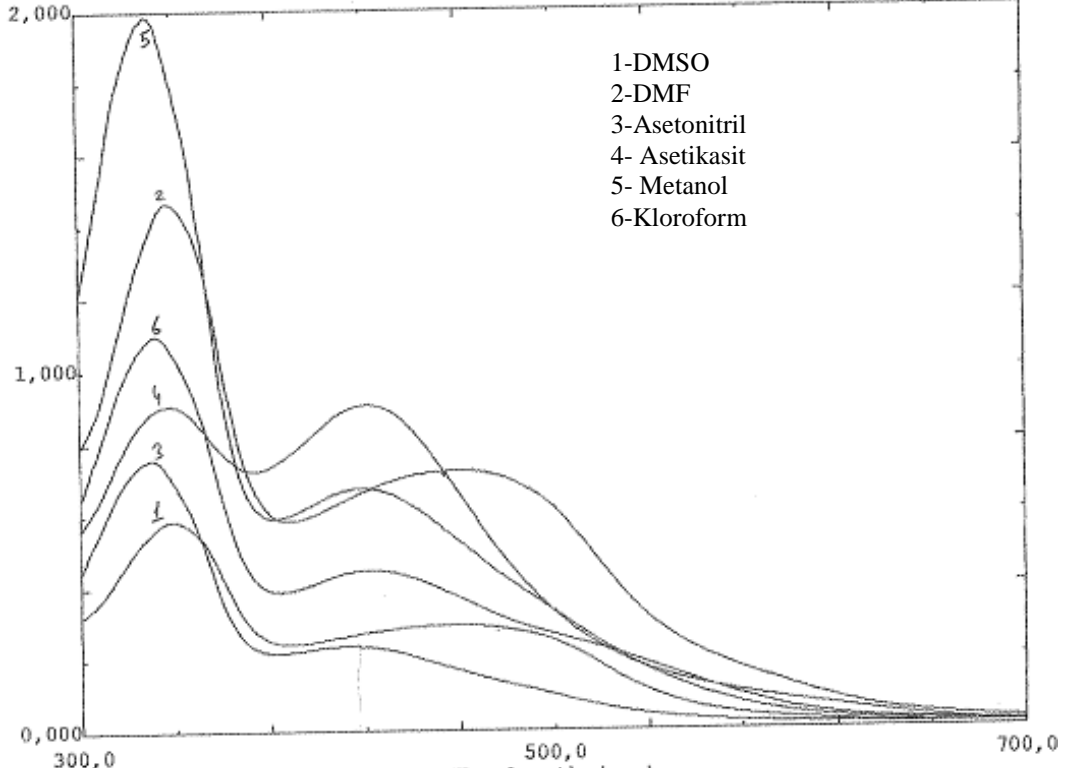
Bileşik 4h 'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8 Bileşik 4h'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4h'nin Kloroform, DMSO, asetonitril ve metanol içerisindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlemlenmektedir. DMF ve asetik asit içerisinde ise iki maksimum gözlemlenmektedir. Asetikasit, metanol ve kloroform içindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kaymaya uğramaktadır. Tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

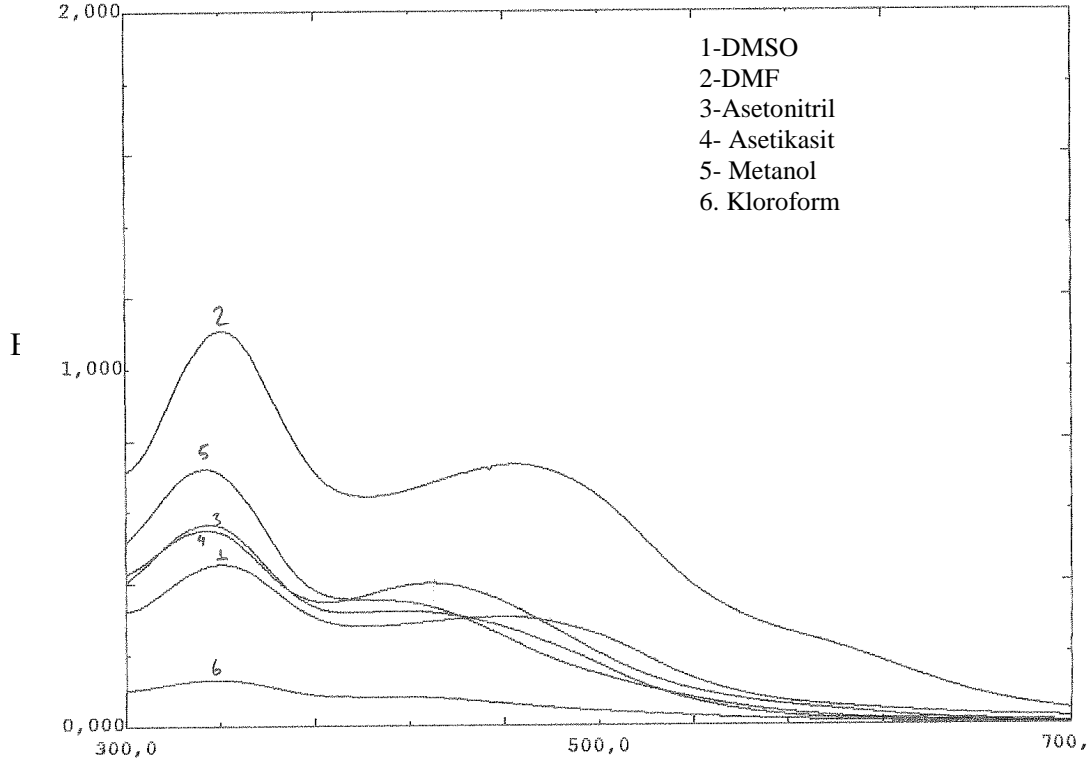
Bileşik 4i'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.9 Bileşik 4i'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4i'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içindeki spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir. Asetik asit içindeki spektrumda iki maksimum gözlenmektedir. Kloroform, asetonitril, asetik asit ve metanol içerisindeki λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumunun çok fazla değişmediği görülmektedir. DMSO ve DMF içinde ise λ_{mak} değerleri batokromik kayma görülmektedir. Tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumlarında uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

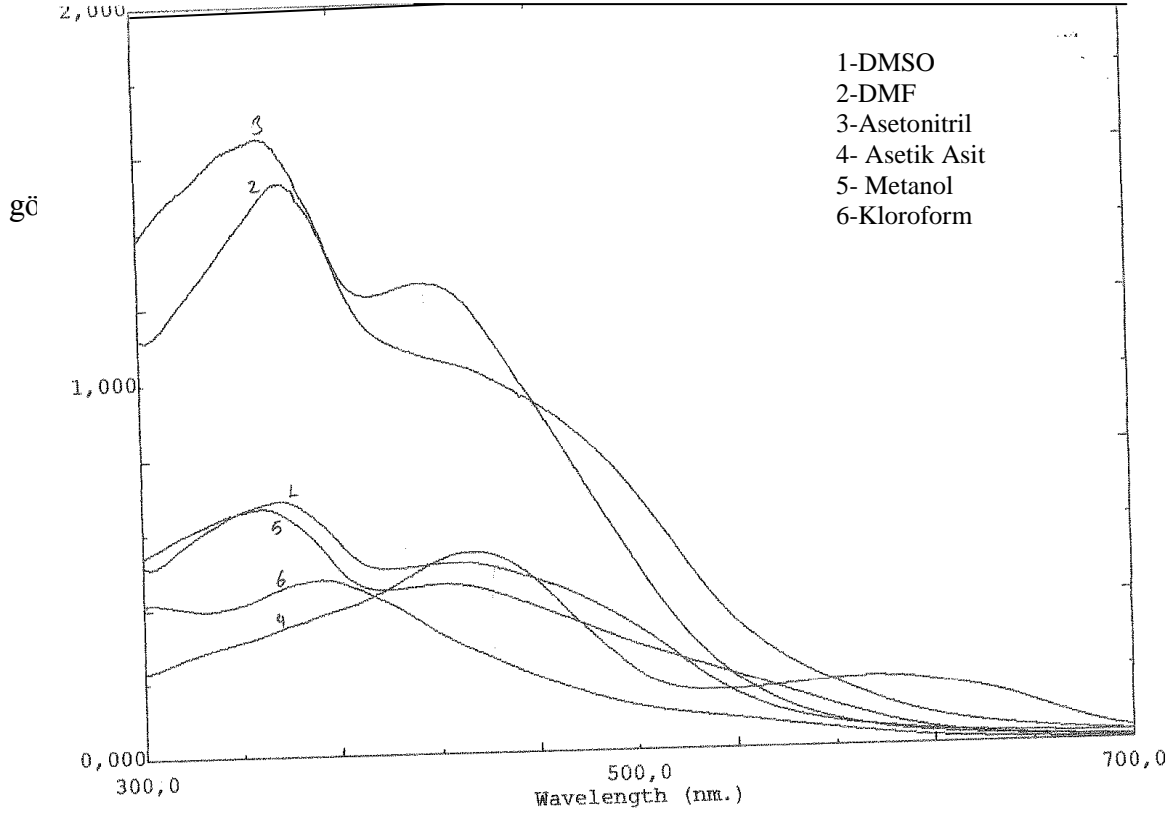
Bileşik 4j'nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.10'de görülmektedir.



Şekil 4.10 Bileşik 4j'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4j'nin DMSO, asetonitril ve metanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları tek maksimum olarak gözlenmektedir. Bu çözücülerde uzun dalga boyuna omuzlanmalar da görülmektedir. DMF ve asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında çift maksimum gözlenmektedir. DMSO ve DMF içinde λ_{mak} değerleri incelendiğinde λ_{mak} değerleri batokromik kayma gözlenmektedir.

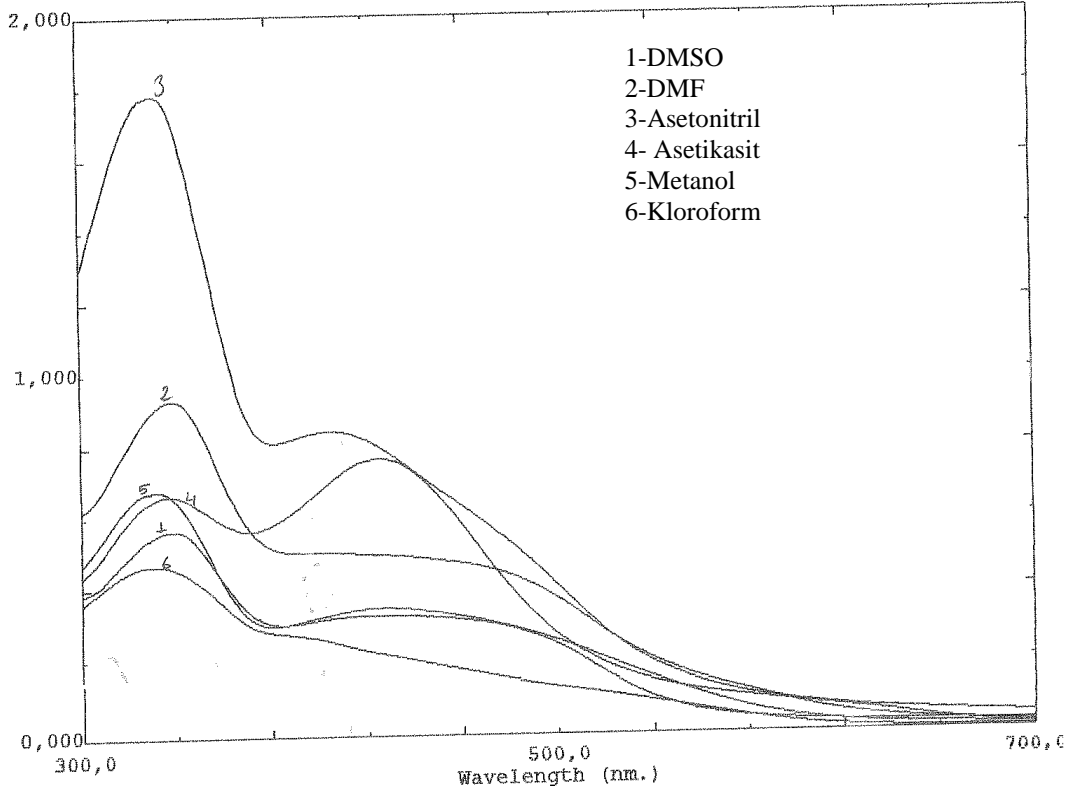
Bileşik 4k' nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11 Bileşik 4k'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4k' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları tek maksimum göstermektedir. Asetonitril, DMF, DMSO, metanol içerisinde alınan spektrumların kloroform içindeki λ_{mak} değerlerine göre hipsokromik kaydı, asetik asit içerisinde ise batokromik kaydı gözlenmektedir. Kloroform hariç tüm çözücülerde uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir.

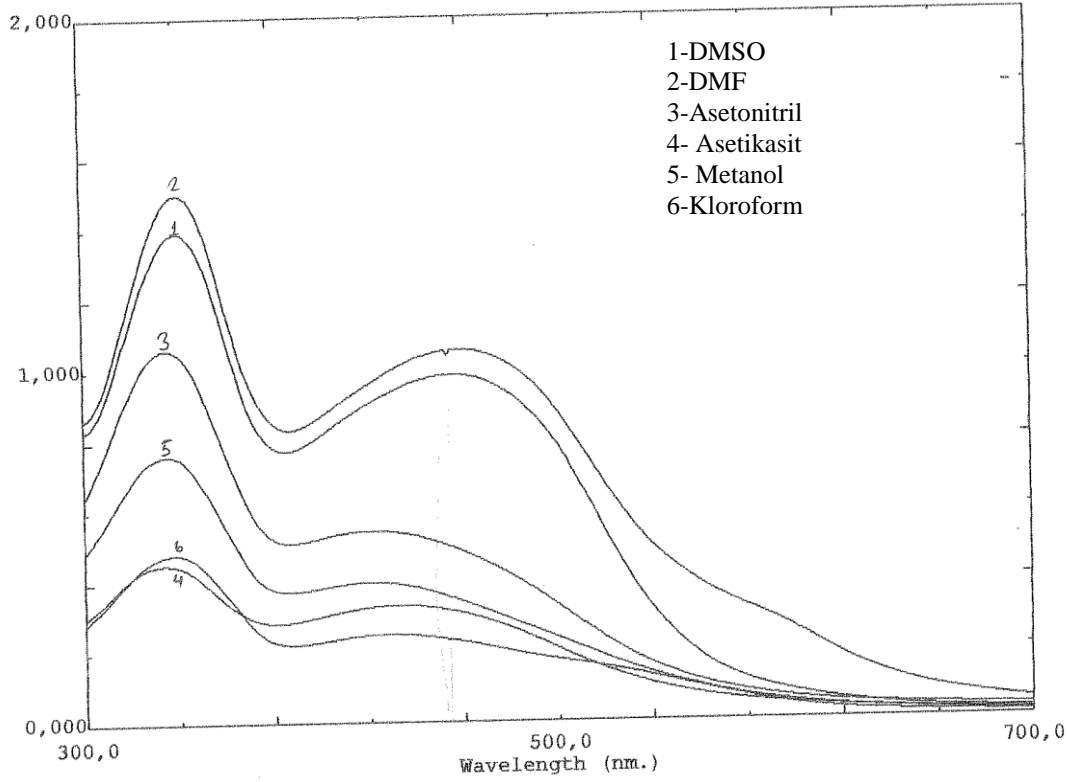
Bileşik 4I' nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4. 12'de görülmektedir.



Şekil 4.12 Bileşik 4I'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4I' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları tek maksimum içermekte olup, kloroform dışındaki çözücüler içerisinde uzun dalga boyunda omuzlanma görülmektedir. Asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları iki maksimum içermektedir.

Bileşik 4m' nin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.13'de görülmektedir.



Şekil 4.13 Bileşik 4m' nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4m'nin asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları simetrik olup tek maksimum gözlenmektedir ve uzun dalga boyunda omuzlanma gözlenmektedir. DMSO ve DMF içerisinde alınan spektrumlarda ise iki maksimuma raslanmaktadır. Kloroform, metanol, asetik asit ve asetonitril içerisinde alınan spektrumlarda λ_{mak} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği, DMSO ve DMF içinde λ_{mak} değerlerinin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Tablo: 4.1 Bileşiklerin 4(a-m) farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

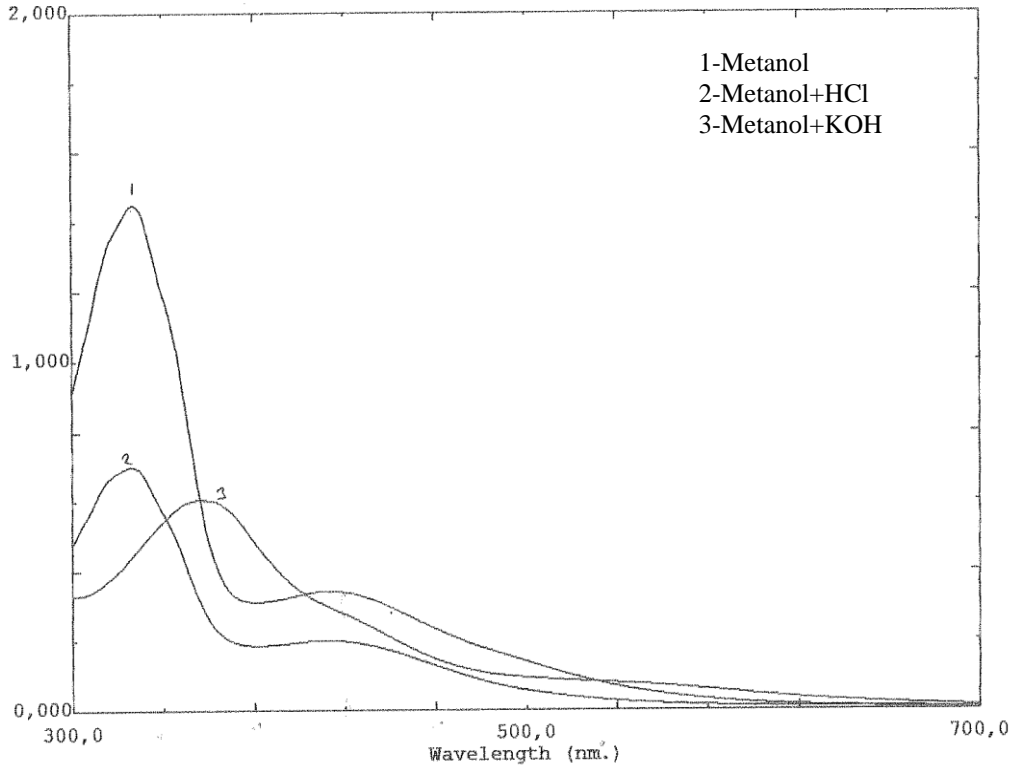
Madde No	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
4a	338,420o	342,434o	328,90o	327,420o	335,430	328,418o
4b	365,470	364,455	355o,426	352o,425	359,490o	342o,410
4c	353,480o	351,468o	343,422o	342,425o	346,452o	345,430o
4d	343,472o	340,470o	334,422o	335,425o	334,418o	338,398o
4e	344,470o	343,470o	336,415o	336,425o	328,418o	341,470o
4f	338,460o	337,465o	331,422o	337,420o	333,420o	333,421o
4g	341,475o	341,475o	329,421	328,419o	331,420o	331,421o
4h	341,7460	340,475	331,419o	331,422	339,418o	333,420o
4i	339,475o	338,470o	331,419o	330,418o	339,420	332,422o
4j	342,475o	341,470o	336,455o	334,430o	334,455o	339,421o
4k	357,460o	359,460	350,420o	350,425o	433,582o	373
4l	339,440o	340,480o	330,418o	332,435o	337o,425	331,390o
4m	341,457	341,456	337,430o	336,425o	334,423o	339,420o

4(a-m) bileşiklerinin farklı çözücülerdeki seyreltik çözeltilerinin (10^{-6} - 10^{-8} M) 300-700 nm aralığında ölçülen görünür bölge absorpsiyon değerleri görülmektedir. Bu değerlere göre sentezlenen tüm bileşiklerin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum yanında genelde uzun dalga boyunda bir omuzlanma, yada ikinci maksimum gözlenmektedir.

Bu sonuçlar sentezlenen tüm bileşiklerin bütün çözücülerde tek bir tautomerik yapıda bulunmadığını, bileşiklerin birden fazla tautomerik yapıda bulunabileceğini düşündürmektedir. Tautomer dengelerini daha iyi anlaşılabilmesi için bileşiklerin metanol çözeltisi içinde alınan spektrumlarına ek olarak, metanol içinde hazırlanan çözeltilere HCl ve KOH ilave edilerek absorpsiyon spektrumları üzerine asit ve baz etkileri incelenmiştir.

4.3 Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumlarının Asit ve Baz İlavesi İle Değişiminin İncelenmesi

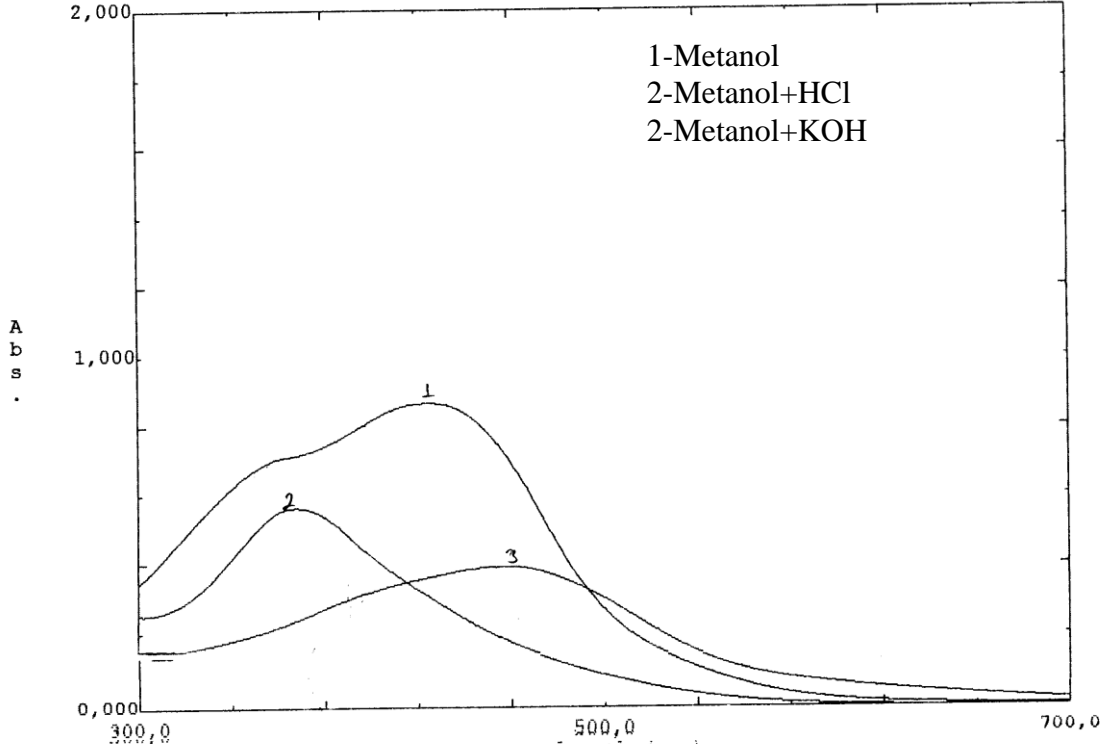
Çözücü etkisi incelendiğinde dengenin çözücünün asitliğine bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Sentezlenen bütün bileşiklerin asetik asit içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde daha nötr olan çözücülere göre hipsokromik kaymaya neden olduğu gözlenmektedir. DMSO ve DMF gibi çözücüler içindeki spektrumlar ise kloroform, metanol ve asetonitril gibi nötr çözücülere göre batokromik kaymaya neden olmaktadır. Çözücülerin bu tür etki göstermesi azo-hidrazon tautomerik dengesini düşündürmektedir. Dengenin daha iyi anlaşılabilmesi için bu kısımda, elde edilen bileşiklerin metanol çözeltisi ve metanol içinde hazırlanan HCl ve KOH ilave edilerek alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Bileşik 4a' nın metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Bileşik 4a'nın asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4a' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl asit çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre çok az hipsokromik kaymaya, KOH ilave edildiği zaman ise batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

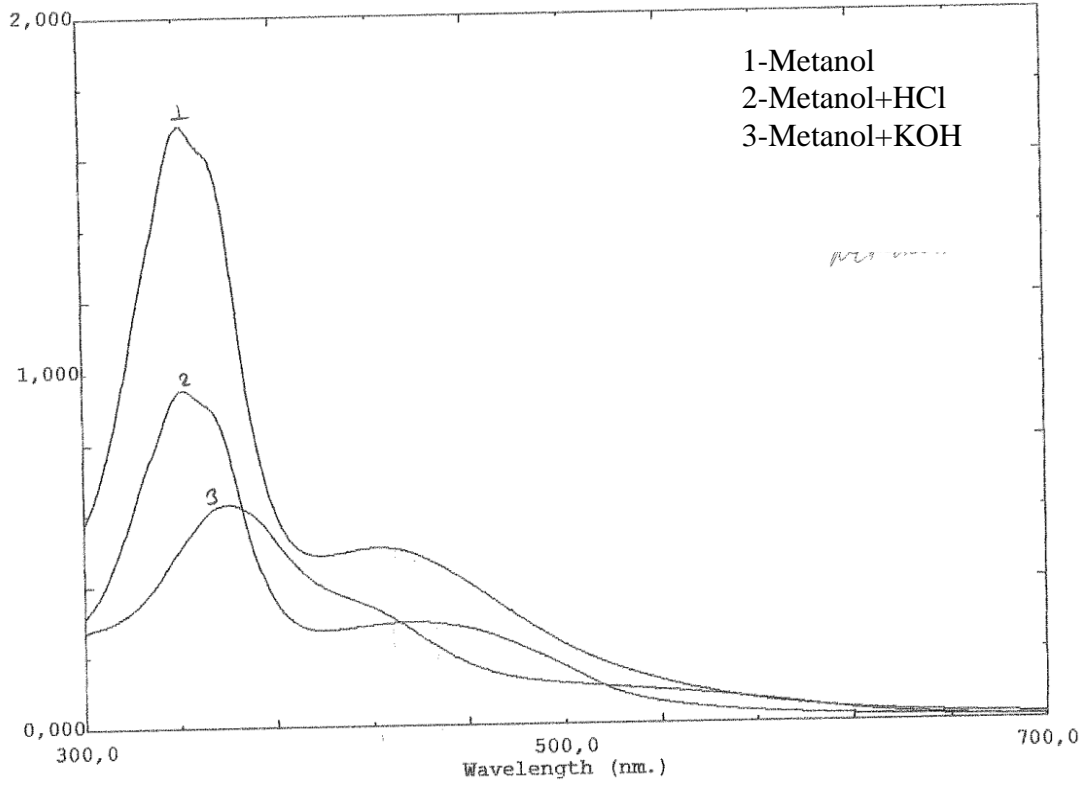
Bileşik 4b'nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15 Bileşik 4b'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4b' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanollü ortama göre absorpsiyon maksimumunun hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Ayrıca metanollü ortamda kısa dalga boyunda var olan omuzlanma asidik ortamda pike dönüşürken omuzlanmaların kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum asidik ve bazik ortamda tautomer dengesinin kaybolduğu tek bir tautomerin kararlı olduğunu göstermektedir.

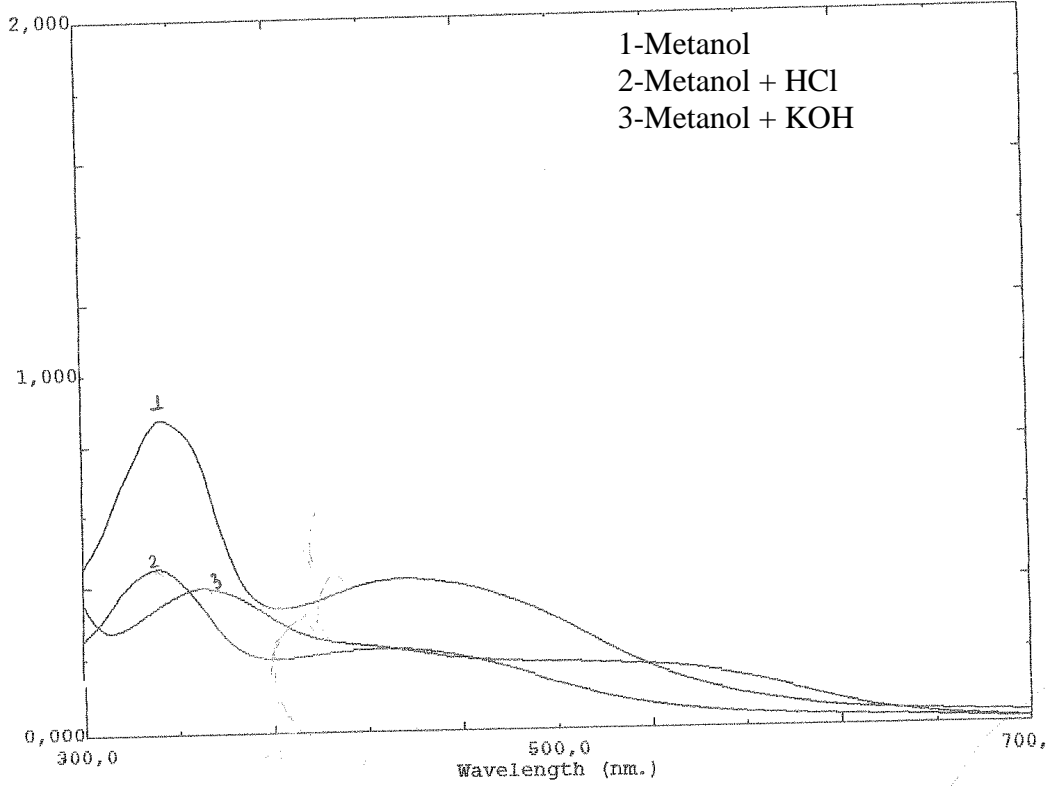
Bileşik 4c' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Bileşik 4c'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4c' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiği zaman çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. KOH ilave edildiği zaman ise absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

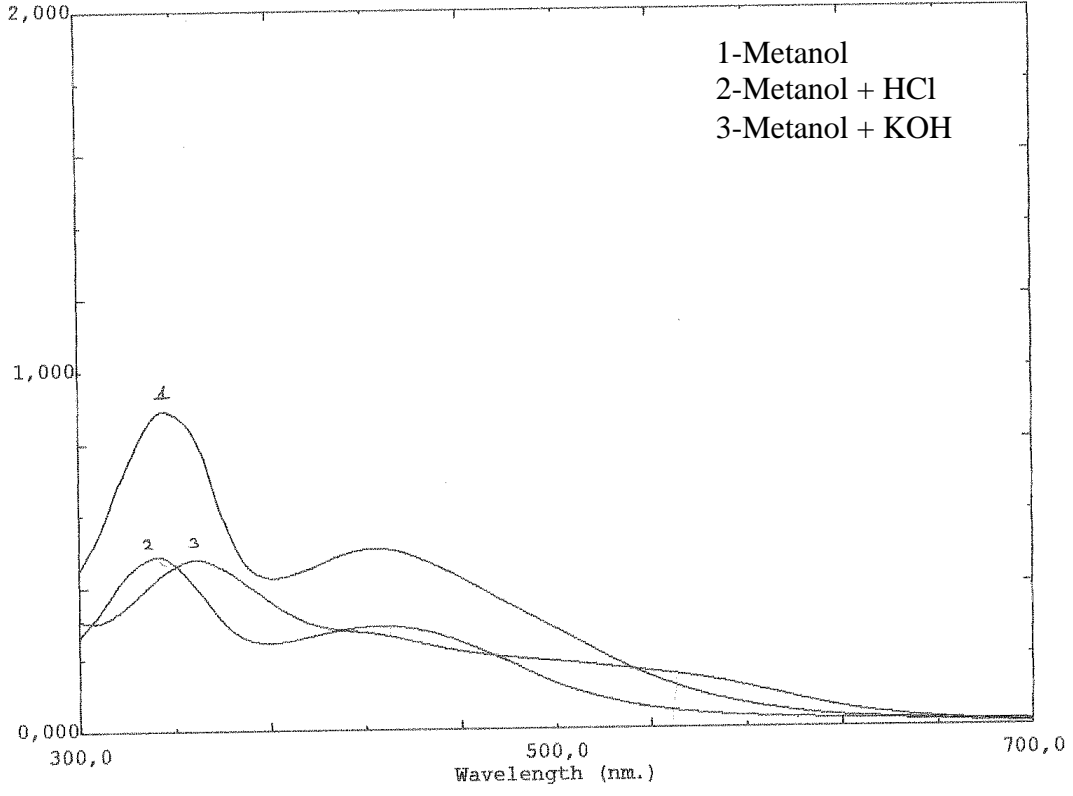
Bileşik 4d' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Bileşik 4d'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4d' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

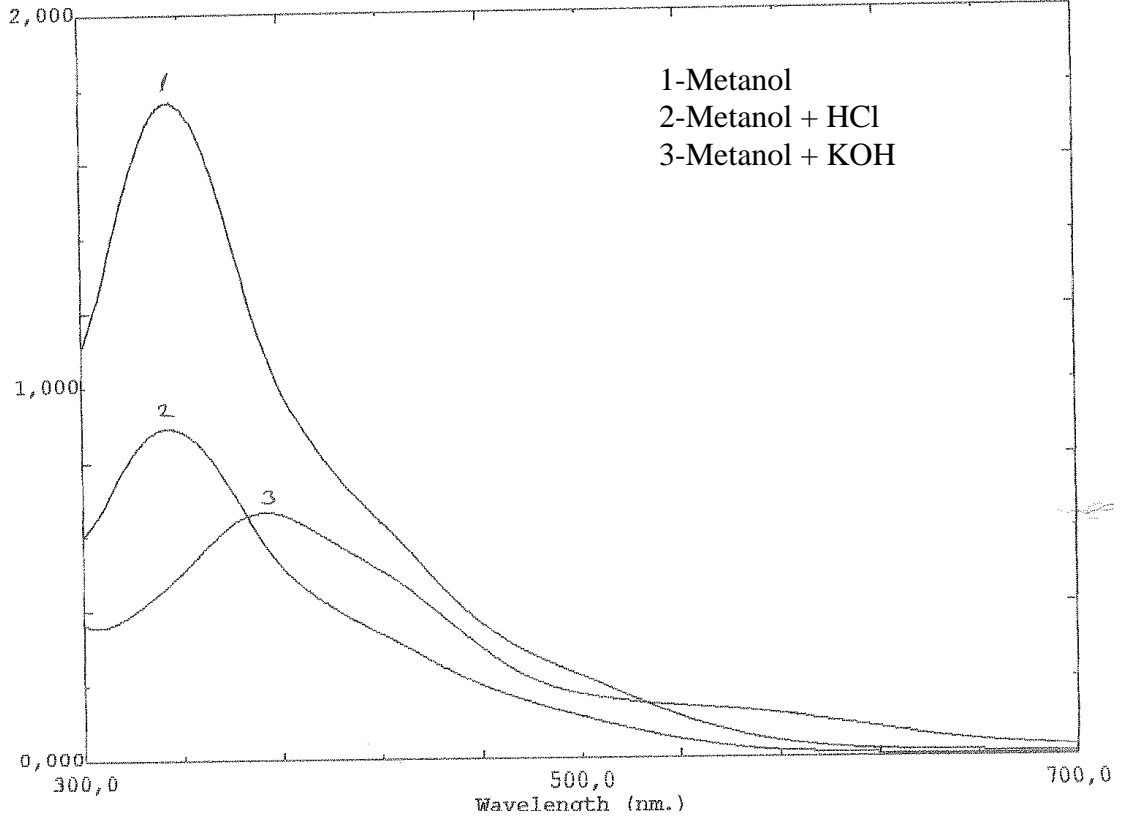
Bileşik 4e' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.18'da verilmiştir.



Şekil 4.18 Bileşik 4e'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4e' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaydı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

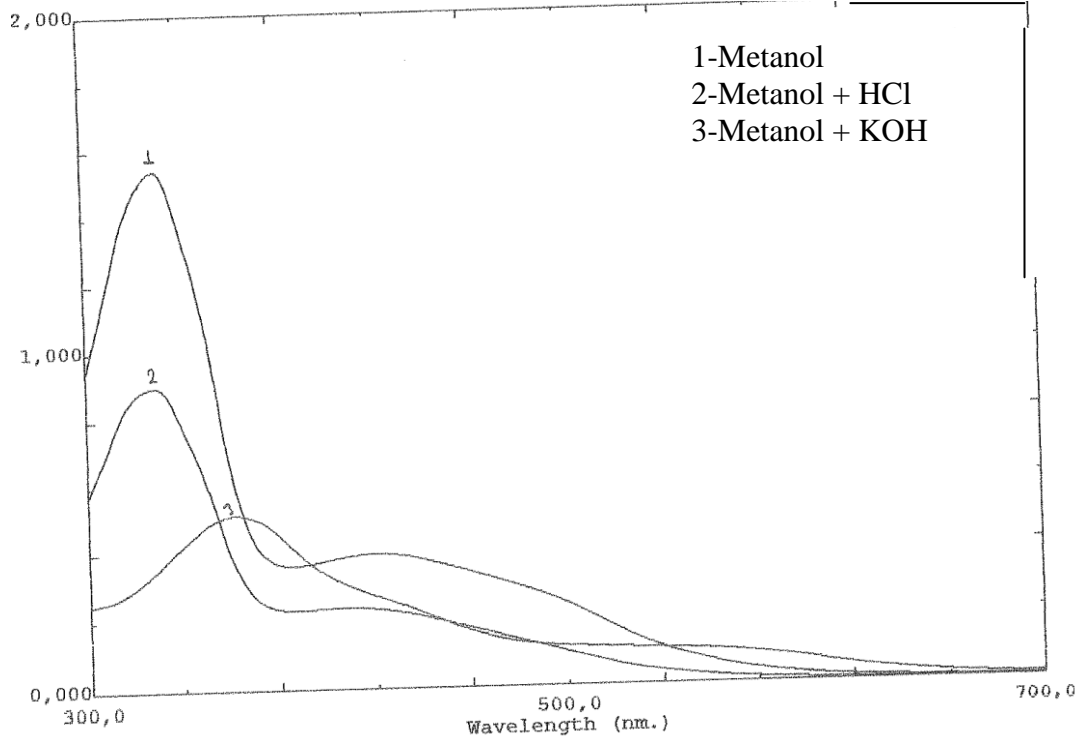
Bileşik 4f' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 Bileşik 4f'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4f' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiği zaman ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

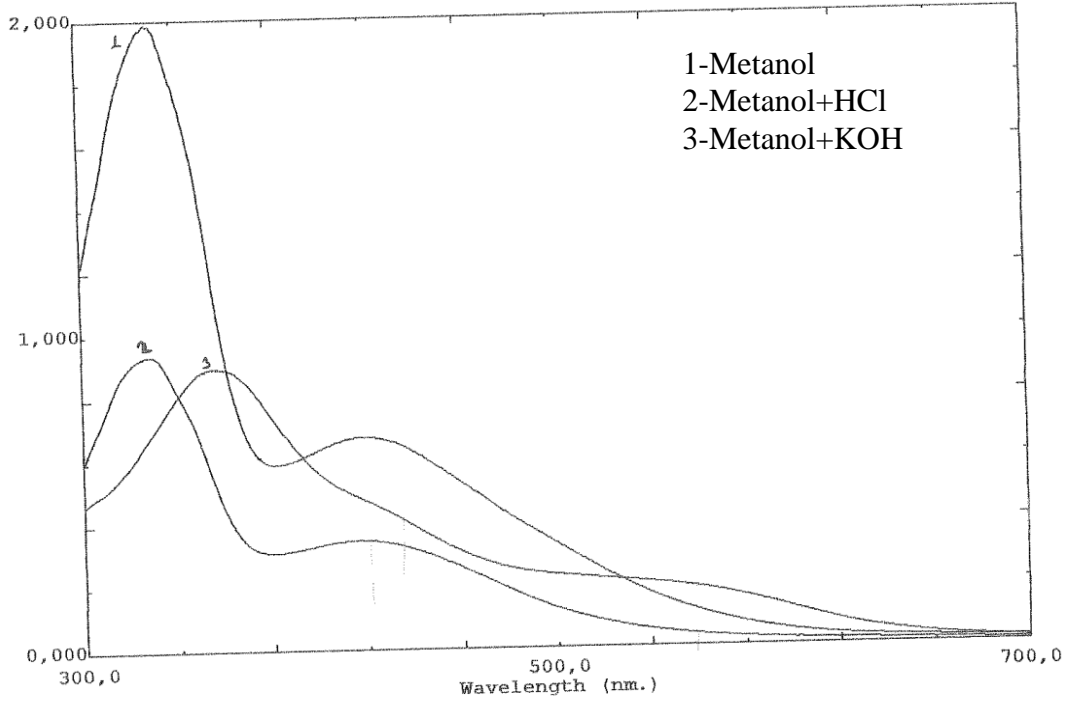
Bileşik 4g' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 Bileşik 4g'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4g' nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

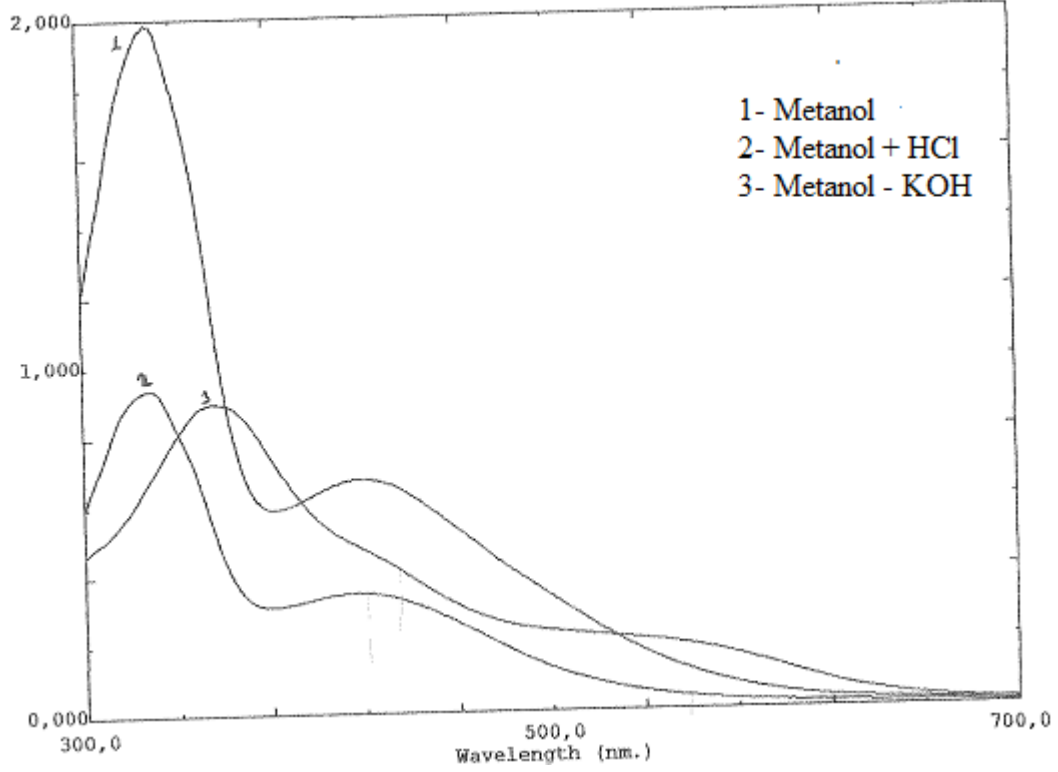
Bileşik 4h' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21 Bileşik 4h'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4h' nin metanol içerisindeki çözeltiye HCl çözeltisi ilave edildiğinde metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı ve her iki durum da uzun dalga boyuna omuzlanma görülmüştür.

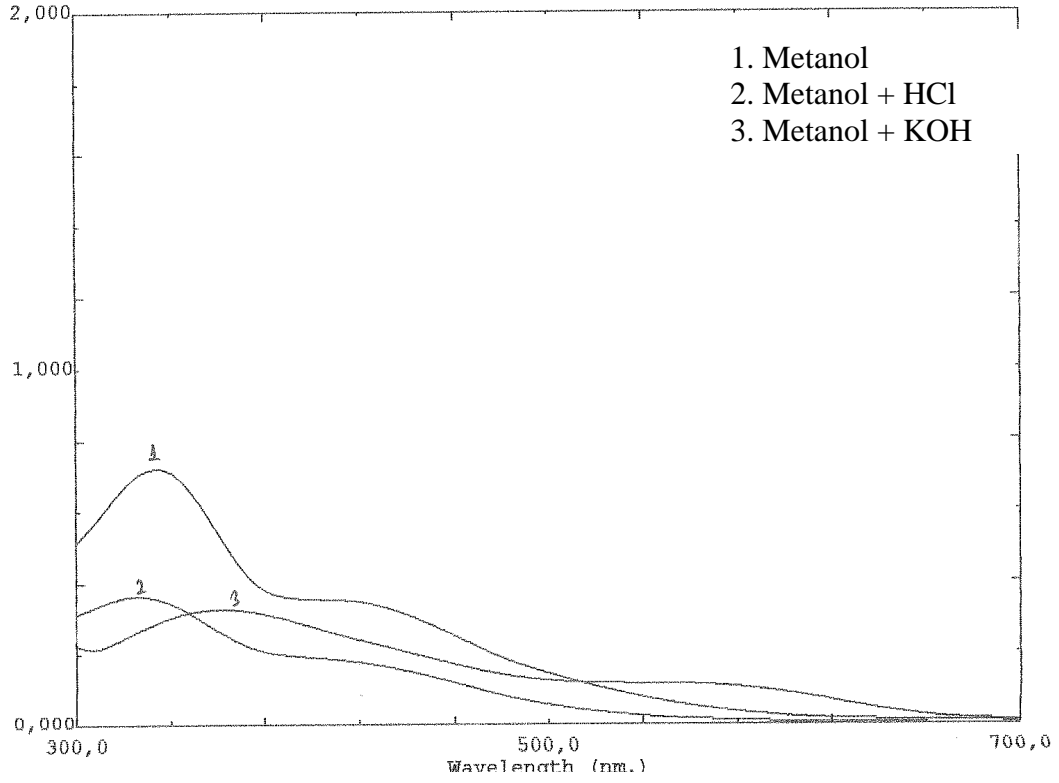
Bileşik 4i'nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil : 4.22 Bileşik 4i'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4i'nin metanol içerisindeki çözeltiye HCl çözeltisi ilave edildiğinde metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre çok az bir hipsokromik kaymaya uğradığı, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı ve HCl eklendiğinde uzun dalga boyuna omuzlanma görülmüştür.

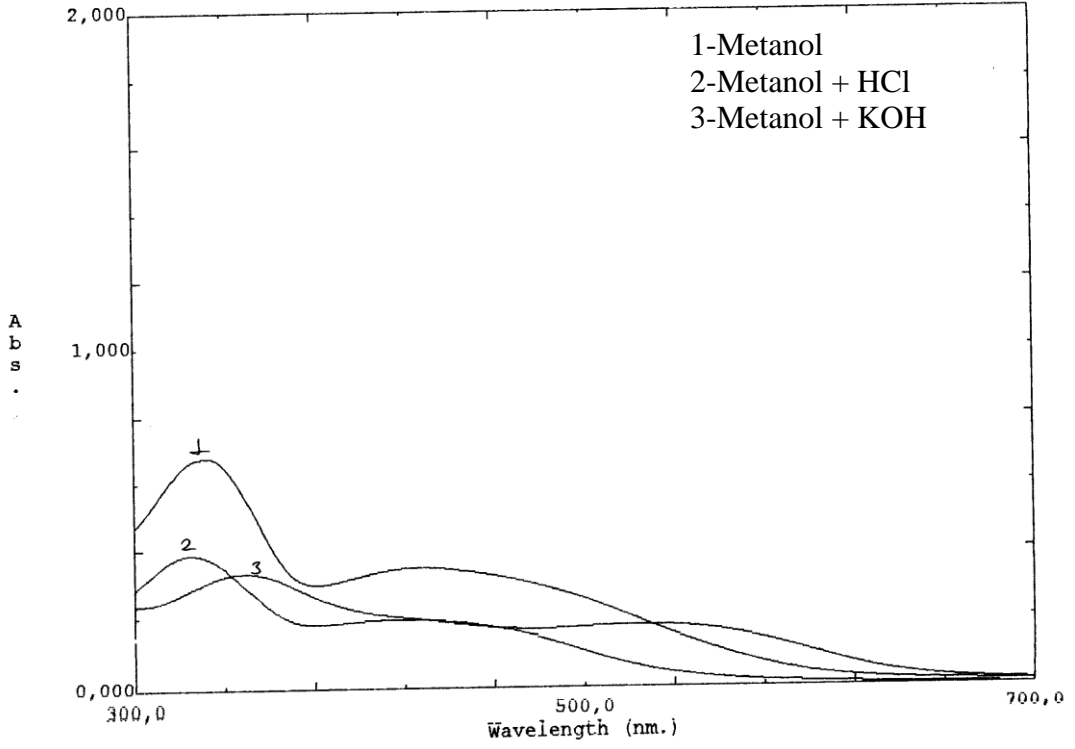
Bileşik 4j' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23 Bileşik 4j'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4j' nin metanol içerisindeki çözeltiye HCl çözeltisi ilave edildiğinde metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

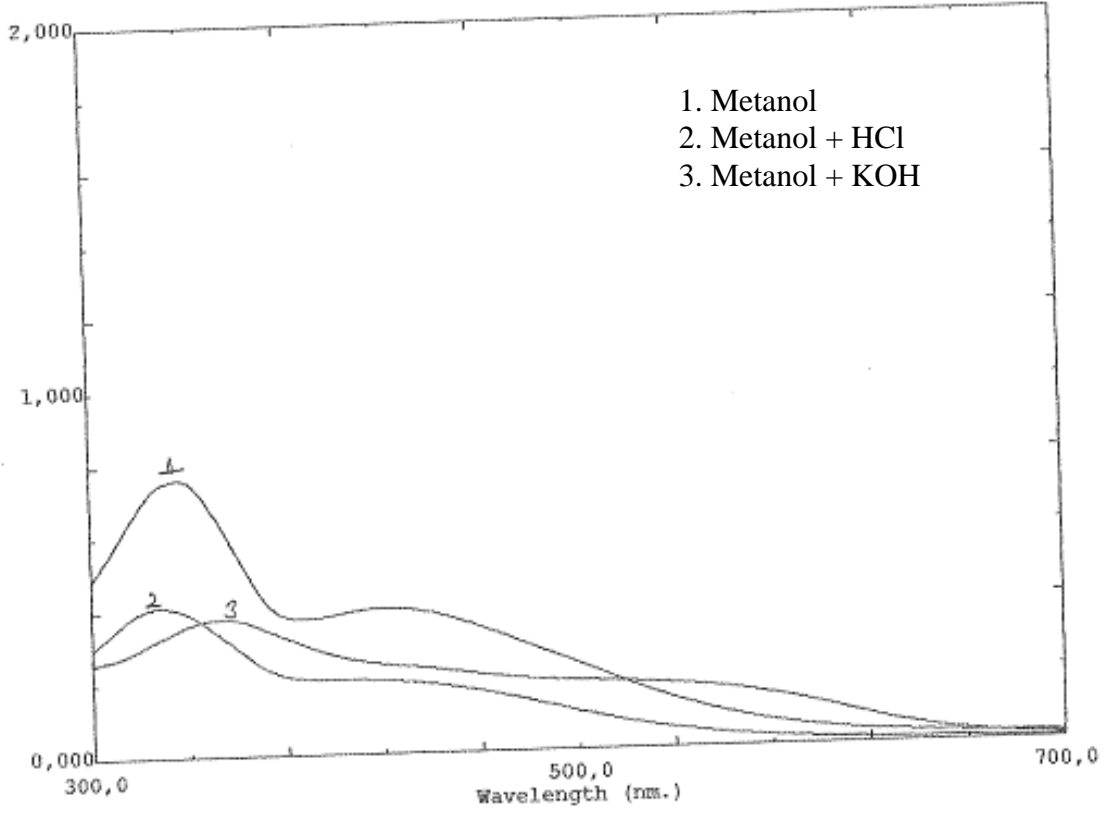
Bileşik 4k' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH ilave edildiğinde alınan spektrumlar şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24 Bileşik 4k'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4k'nın metanol içerisindeki çözeltiye HCl çözeltisi ve KOH ilave edildiğinde metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya, KOH ilave edildiğinde ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Bileşik 4m' nin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH çözeltisi içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları şekil 4.25'de gösterilmiştir.



Şekil 4.25 Bileşik 4m'nin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Bileşik 4m' nin metanol içerisindeki çözeltiye HCl çözeltisi ilave edildiğinde metanol ortamındaki absorpsiyon bandının hipsokromik kaymaya, KOH ilave edildiğinde batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Tablo:4.2 Bileşiklerin 4 (a-m) asidik ve bazik çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

Bileşik	Metanol	Met.+ HCl	Met.+KOH
4-a	327,420o	325,415o	355,425o
4-b	425, 352o	360	457
4-c	342,425o	343,450o	361,421o
4-d	335,425o	331,450o	359,550o
4-e	336,425o	333,430o	349,430o,
4-f	337,420o	335,419o	374,425o
4-g	328,419o	326,420o	363,425o,
4-h	331,422o	330,418o,	361,430o
4-i	330,418o	325,422o	356,455o,
4-j	334,430o	325,420o	361,580o
4-k	350,425o	328,375o,	359,575o
4-l	332,435o	325,445o	350,450o
4-m	336,425o	329,422o	354,545o

Sentezlenen boyarmaddelerin maksimum absorpsiyon değerlerinin çözücüye asit ve baz ilavesi ile değişimleri tablo 4.2 de görülmektedir.

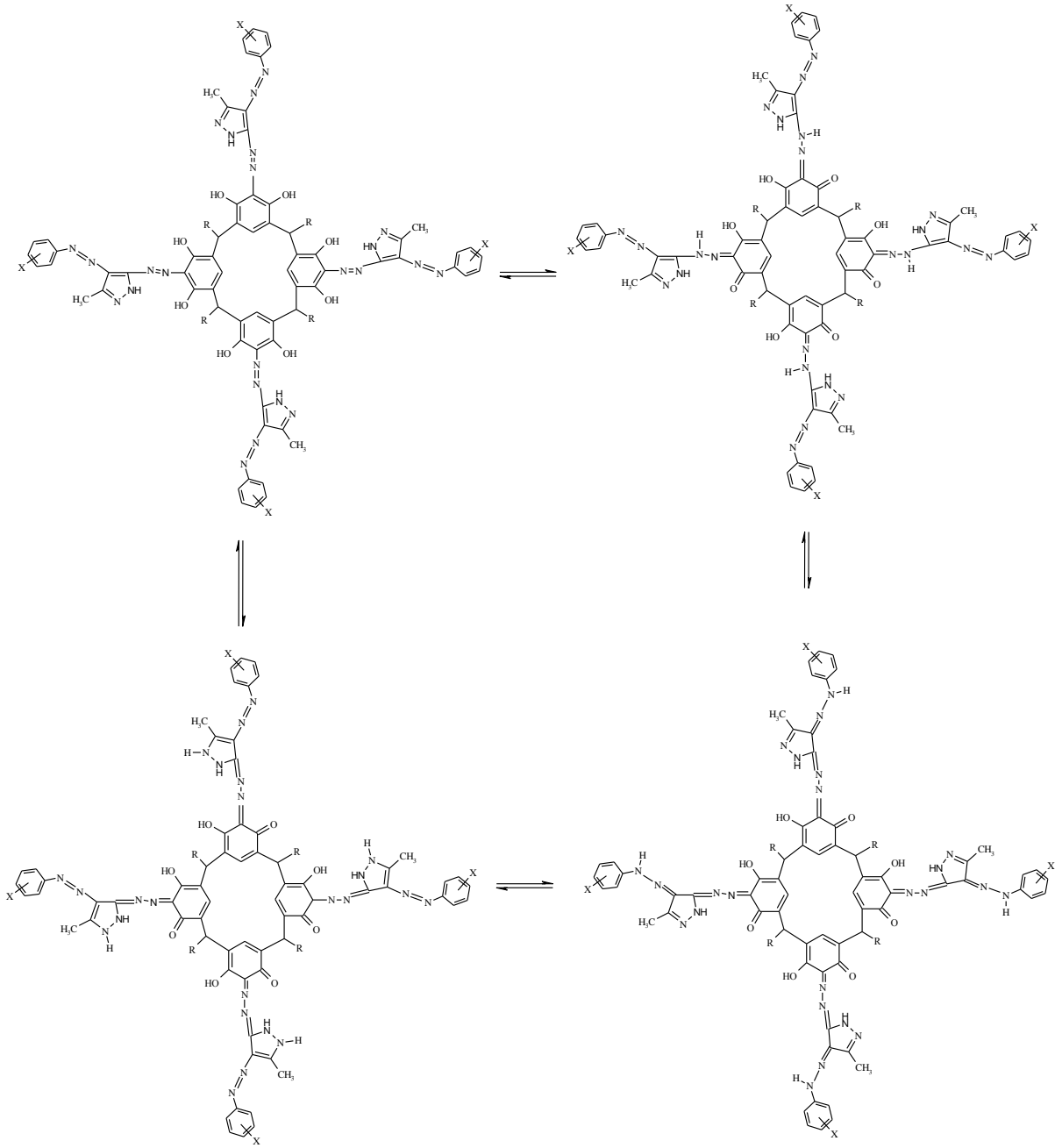
Bileşiklerin metanol ortamındaki absorpsiyon spektrumlarının alındığı çözeltiliye KOH ve HCl eklenerek asit ve baz etkileri incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin metanol, metanol + HCl ve metanol + KOH içerisinde alınan spektrumlar incelendiğinde, genel olarak bileşiklerin KOH eklenmesine karşı daha duyarlı oldukları gözlenmiştir. 4(a-m) bileşiklerinin metanol + KOH içerisinde alınan absorpsiyon maksimumlarının, metanol içerisinde alınan absorpsiyon maksimumlarına göre batokromik kaydığı ve genel olarak DMF ve DMSO içerisinde alınan maksimumlara benzediği görülmektedir. Metanol + HCl içerisinde alınan spektrumlara bakıldığında genel anlamda absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği yada metanoldeki değerlere göre çok az bir hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Metanol ortamındaki spektrumlara bakıldığında 4b bileşiği hariç tüm bileşiklerde uzun dalga boyunda bir omuzlanma olduğu gözlenmektedir. 4b bileşiğinde ise kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. 4b bileşiğinin metanol + HCl içerisinde alınan spektrum incelendiğinde kısa dalga boyundaki omuzun pike dönüştüğü ve ana pikik ise kaybolduğu, tek maksimumun ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bu durum bize 4b bileşiğinin metanol içerisinde tautomerik dengelerinin var olduğunu ve asidik ortamda omuzlanmanın kaybolması tek bir tautomerik yapının baskın olduğunu ve bu tautomerik dengenin anyonik formda olabileceğini düşündürmektedir. Diğer bileşiklerde asidik ortamda fazla bir değişiklik olmamıştır.

Metanol + KOH eklendiğinde alınan bazik ortamdaki spektrumlara bakıldığında yine 4b bileşiğinin spektrumunda metanol ortamında kısa dalga boyunda var olan omuzlanmanın kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durumda tek tautomerik dengelerinden sadece biri baskın olmakta ve bu denge nıhtemelen anyonik formun lehinedir.

Diğer bütün bileşiklerde tautomerik dengeler karışım halinde mevcuttur.



Şekil : 4.25 Sentezlenen azo boyarmaddelerin tautomerik yapıları

KAYNAKLAR

- Abdel-Latif, F.M., Barsy, M.A., Elbadry, E.A. and Hassan, M.**, 1999. New routes for novel pyrazolo[3,4-b][1,6]-naphthyridine, pyrazolo [3,4-b] pyridine and pyrazolo [3,4:2,3] pyrido [6,1-a] benzimidazole derivatives *J. Chem. Research - S*, 12, 696-697.
- A.K. Hassan., C. Goy., A.V. Nabok.**, 2008. Interaction of volatile organic vapours with azo calix[4]-resorcinarene and poly(9-vinylcarbazole) thin films using SPR measurements, *Thin Solid Films*, 516, 9006–9011.
- A.K. Hassan., A.K. Ray., A.V. Nabok., F. Davis.**, 2001. Spun films of novel calix[4]resorcinarene derivatives for benzene vapour sensing, *Sensors and Actuators B*, 77, 638-641.
- Antonov, L. and Stoyanov, S.**, 1995. Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol, *Dyes and Pigments*, 28, 1, 31-39.
- Asfari, Z. Böhmer., V. Harrowfield, J. Vicens., J.; Saadioui, M. Eds.**, 2001. The synthesis of double-calixarenes, *Tetrahedron Letters*, 30, 11, 1931-1934.
- Asiya, R. M., Viktoriya V. S., Ella KH. K., Nelly A. M., Vladimir E. K. and Ludmilla V. E.**, 2002. A Watersoluble Sulfonatomethylated Calix[4]resorcinarene as Artificial Receptor of Metal Complexes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 42, 77–81.
- Barnes, C.L. Eric, B.**, 2007. Self-Assembly of C-Methyl Calix[4]resorcinarene with 5,5'-Bipyrimidine, *Chem. Crystallogr.*, 37, 783–786.
- Barrett, A.G.M., Braddock, C., Henschke, J.P. and Walker, E.R.**, 1999. Ytterbium(III) triflate-catalysed preparation of calix[4]resorcinarenes: Lewis assisted Brønsted acidity, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 873–878.
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y.**, 1990. Boyarmadde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın*, 482/2, İstanbul.
- Bekaroglu, Ö.**, 1972. Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Kutulmuş Matbaası, İstanbul.
- Beyeh, N.K., Rissanen, K.**, 2009. Tetranitroresorcin[4]arene: synthesis and structure of a new stereoisomer, *Tetrahedron Letters* 50, 7369-7373.

- Brett, A. Roberts., Gareth, W. V. C., Colin, L. R. and Janet, L. S.,** 2001. Solvent-free synthesis of calix[4]resorcinarenes, *Green Chemistry*, 3, 280-284.
- Burilov, A.R., Knyazeva, I.R., Yu, M. S., Pudovik. M.A., Habicher, W.D., Baier, I. and Konovalova, A.I.,** 2004. Synthesis of calix[4]resorcinarenes, containing phosphoryl fragments at the lower rim of the molecule, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 53, 11, 2655-2656.
- Burilov, A.R., Yu, M. V., Knyazeva, I.R., Pudovik, M.A., Habicher, W.D. and Konovalova, A.I.,** 2004. A new approach to the synthesis of calix[4]resorcinarenes with phosphorylmethyl substituents at the lower rim of the molecule, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 53, 11, 2655-2656.
- Burke, W.J., Craven, W.E., Rosenthal, A., Ruetman, S.H., Stephens, C.W., Weatherbee, C.,** 1956. Linear Phenol-Formaldehyde Polymers - Condensation of Para-Chlorophenol with formaldehyde, *Journal of Polymer Science*, 20, 94, 75-88.
- Cihan, K., Ağar, E., Şaşmaz, S.,** 2008. The microwave-assisted synthesis and characterization of novel polymeric phthalocyanines containing resorcinarene, *Dyes and Pigments*, 77, 3, 487-492.
- Cram, D.J., Hornby, R.B., Truesdale, E. A., Reich, H.R., Delton, M.H., Jane M.,** 1974. Rigid cyclophanes that illustrate stereochemical principles, *Tetrahedron*, 30, 13, 1757-1768.
- Cram, D.J., Karbach, S., Kim, H.-E., Knobler, C.B., Maverick, E.F., Ericson, J.L., Helgeson, R.C. J.,** 2000. Hemicarcerands containing tosylamide bridges, *Tetrahedron Letters*, 41, 49, 9465-9470.
- Cram, D.J., Keipert, S.J., Knobler, C.B.,** 1987. Synthesis and binding properties of a macrocycle composed of two phenanthrolines and two sulfonamide units, *Tetrahedron*, 43, 21, 4861-4874.
- Curtis, A.D.M.,** 2004. Novel Calix[4]resorcinarene Glycosides, *Tetrahedron Letters*, 38, 24, 4295-4296.
- Daixin, L., Toshie, S., Gen-Ichi, K., Tada-Aki, Y., Yoshiaki, N.,** 2002. Two stereoisomers of C-unalkylated calix[4]resorcinarene and the conformation change, *Polymer Bulletin*, 48, 423-429 .
- Dueno, E.E.,** 2004. Design Synthesis and Applications of Polyhydroxy Functionalized Cavitands, Thesis, University of South Florida, Florida.
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T.,** 1993, Denel Organik Kimya Kitabı, *Gazi Kitabevi*, 2008 Baskı, Ankara.

- Erdtman, H., Hogberg, S.**, 1968. Cyclooligomeric Phenol-Aldehyde Condensation Products I, *Tetrahedron Letters*, 14, 1679.
- Ertan, N.; Eyduran, F.**, 1995. The synthesis of some hetarylazopyridon dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 27, 4, 313-320.
- Fairfull-Smith (ne'e Elson), K., Perrine, M. J. R., Haycockb, J.W. and Nicholas, H. W.**, 2007. Monofunctionalised resorcinarenes, *Tetrahedron Letters*, 48, 1317–1319.
- Gavrilova, E.L., Naumova. A.A., Burilov, A.R., Pudovik, M.A., Krasil'nikova, E.A. and Konovalov. A.I.**, 2007. Synthesis of calix[4]resorcinarenes with phosphorylaryl substituents at the lower rim of the molecule, *Russian Chemical Bulletin*, 56, 11, 2348-2350.
- Georgiev, I., Bosch, E. And Barnes, C.L.**, 2004. Synthesis and structure of unusual complex formed between 1,2-bis(3'-pyridil)ethyne and C-methyl calix[4]resorcinarene, *Journal of Chemical Crystallography*, 34, 12, 859-864.
- Gutsche, C., Alam, I., Iqbal, M., Mangiafico, T., Nam, K.C., Rogers, J., See, K.A.**, 1989. Topics in Calixarene Chemistry, *Journal of Inclusion phenomena*, 7, 1, 61-72.
- Gutsche, C., Dhawan, B.; No, K., Muthukrishnan, R. J.**, 1981. Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 13, 3782-3792.
- Gutsche, C., Muthukrishnan, R.**, 1978. Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols, *J. Org. Chem.*, 43, 25, 4905-4906.
- Gündüz, T.**, 1994. Koordinasyon Kimyası Ders Kitabı, Bilge Yayıncılık Tercüme ve Dağıtım, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara.
- Han, J, Z., Rui, Y. C.**, 2009. Synthesis, Crystal Structures and Electrochemical Properties of o-Chloropropyl and o-Cyanopropyl Resorcinarenes, *Chinese Journal of Chemistry*, 27, 573-578.
- Haselbach, E.**, 1970. Elektronenstruktur und physilisch-chemische eigenschaften vonazo-verbindungen, teil XV über die struktur der protonierten azobrücke in azobenzolderivaten, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1526-1543.
- Hiraki, K.**, 1972. Mordant Blue 31 as a New Fluoremetric Reagent for Aluminium, Gallium, and Scandium , *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 45, 789-793.

- Hisatoshi, K., Osamu, M., Kazuhiro, K., Kazuyuki, A. and Atsushi, O.**, 2003. Singly bridged double resorcin[4]arene bearing sixteen hydroxyl groups. Formation of capsular-type inclusion complexes in methanol, *Tetrahedron Letters*, 44, 7425–7427.
- Hogberg, A.G.S.**, 1980. Two stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products, *Journal of Organic Chemistry*, 45, 4498–4500.
- Ho, Y.W.**, 2005. Synthesis of some new azo pyrazolo[1,5-a] pyrimidine-thieno [2,3-b]pyridine derivatives and their application as disperse dyes, *Dyes and Pigments*, 64, 223-230.
- Hultsch, K.**, 1950. Zur Chemie Hartbarer Kunstharze, *Angewandte Chemie*, 62, 17, 416-416.
- Husaru, L., Schulze, R., Steiner, G., Wolff, T., Habicher, W.D. and Salzer, R.** 2005. Potential analytical applications of gated artificial ion channels, *Anal Bioanal Chem.*, 382, 1882–1888.
- Ivan, G., Eric B., and Charles, L. B.**, 2004. Synthesis and structure of an unusual complex formed between 1,2-bis(3-pyridyl)ethyne and C-methyl calix[4]resorcinarene, *Journal of Chemical Crystallography*, 34, 12, 859-864.
- Jain, V.K. and Kanaiya, P.H., and, Bhojak, N.** 2008. Synthesis, Spectral Characterization of Azo Dyes Derived from Calix[4]resorcinarene and their Application in Dyeing of Fibers, *Fibers and Polymers*, 9, 6, 720-726.
- Jain, V.K. and Kanaiya, P.H.**, 2008. Diazo reductive: a new approach to the synthesis of novel “upper rim” functionalized resorcin[4]arene Schiff-bases, *J Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 62, 111–115.
- Jain, V.K., Shibu, G. P., and Kanaiya, P.H.**, 2006, Octafunctionalized Calix[4]resorcinarene-N-phenyl-acetohydroxamic acid for the Separation, Preconcentration and Transport Studies of Cerium(IV), *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 7, 1316-1322.
- Jain, V.K., Shibu G. P., Pandya, R.A., Yaduvendra K. A.A. and Shrivastav, P.S.** 2007, Molecular octopus: octa functionalized calix[4]resorcinarene-hydroxamic acid [C₄RAHA] for selective extraction, separation and preconcentration of U(VI), *Talanta*, 65, 466–475.
- Jan, S., Hana D., Jan, S., Hana, P. and Jitka, M.**, 2004. A novel synthesis of parent resorcin[4]arene and its partial alkyl ethers, *Tetrahedron Letters*, 45, 2043–2046.
- Jayswal, K.P., Patel, J.R., Patel, V.B. and Patel, M.H.**, 2008. A New Approach Towards Synthesis of Some Novel “Upper Rim” Functionalized Calix[4]resorcinarene Schiff-bases, *Acta Chim. Slov.*, 55, 302–307.

- Jean-Marc. B, Helen Stoeckli-Evans**, 2005. Synthesis of New Resorcinarenes Under Alkaline Conditions, *Helvetica Chimica Acta*, 88, 2722 – 2730.
- Jun, H., Xiaokai, S. and Li, L., Chaoguo, Y.**, 2007. Synthesis, crystal structure and configuration of acetylated arylPyrogallol[4]arenes, *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem.*, 59, 257–263.
- Karakuş, M.**, 1996. Bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Kayupov, A.R., Kasymova. E.M., Burilov, A.R. and Pudovik, M.A.**, 2010. New Polyethers on the Calix[4]resorcinarene Platform, *Russian Journal of General Chemistry*, 80, 2, 361–363.
- Kelemen, J., Moss, S. and Glitsch, S.** 1984. Azo-hydrazone tautomerism in azo dyes.IV. Colour and tautomeric structure of adsorbed 1-phenylazo-2-naphthylamine and 1-phenylazo-2-naphthol dyes, *Dyes and Pigments*, 5, 83.
- Kılınçarslan, R.**, 1999. Yeni Bazı Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Kocaokutgen, H.**, 1989. Bazı Azoboyarmaddelerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kondyurin, A., Rautenberg, C., Steiner, G., Habicher, W.D. and Salzer, R.**, 2001. Vibrational Spectra of calix[4]resorcinarene isomers, *Journal of Molecular Structure*, 563-564, 503-511.
- Konishi, H., Iwasaki, Y., Okano, T., Kiji, J.**, 1989. Cyclocondensation of 2-Methylresorcinol with formaldehyde – A Synthesis of Conformationally Mobile Metacyclophanes, *Chemistry Letters*, 10, 1815-1816.
- Konishi, H., Morikawa, O., Kobayashi, K., Abe, K. and Ohkubo, A.**, 2003. Singly bridged double resorcin[4]arene bearing sixteen hydroxyl groups. Formation of capsular-type inclusion complexes in methanol, *Tetrahedron Letters*, 44, 7425-7427.
- Kyba, E.P.; Hegelson, R.C.; Madan, K.; Gokel, G.W.; Tarnowski, T.L.; Moore, S.S., Cram, D.J.**, 1977. Host-guest complexation. 1. Concept and illustration, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2564.
- Laura, H., Margit, G., Thomas, W., Wolf, D. H., and Reiner, S.**, 2005. Photoresponsive upper-rim azobenzene substituted calix[4]resorcinarenes, *Tetrahedron Letters*, 46, 3377–3379.

- Lestina, C.J. and Regan,** 1969. The determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2-pyrazolin-5-on dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy an ¹⁵N-labeled compound, *J. Org. Chem.*, 34, 6, 1685-1686.
- Lutzen, A., Hass, O., Bruhn, T.,** 2002. Synthesis and recognition behaviour of allosteric hemicarcerands, *Tetrahedron Letters*, 43, 10, 1807-1811.
- Lyčka, A. and Murstroph, H.,** 1989. ¹⁵N- and ¹³C-NMR study azo-hydrazone tautomerism of 3-methyl-1-phenylpyrazole-4,5-dione 4-phenylhydrazone in DMSO and pyridine, *J. Prakt. Chemie*, 33, 1, 11-14.
- Malakoti-Negad, J.,** 2001. Reactions For The Functionalization of the Lower Rim of Calix[4]resorcinarenes and Synthesis of Π^6 -[1,3-Bis-(2'4'6'-Trimethoxybenzyl)Benzene]Tricarbonylchromium, A Thesis, University of Windsor, Ontario, Canada.
- Mariusz, U. and Waldemar, I.,** 2006. Synthesis of alkoxyethyl derivatives of resorcinarene via the Mannich reaction catalysed with iminodiacetic acid, *Tetrahedron*, 62, 1508–1511.
- McIldowie, M.J., Mocerino, M., Ogden, M.I. and Skelton, B.W.,** 2007. Pyridine-functionalised C₄ symmetric resorcinarenes, *Tetrahedron* 63, 10817-10825.
- Madani, H., Safouane, M. H., Tassadit, M., Baya, B., Cherifa, R., Farid, C., and Maa[^]mar H.,** 2006. Microwave-assisted synthesis of calix[4]resorcinarenes, *Tetrahedron*, 62, 5652–5655.
- Maslennikova, V.I., Burikhina, A.V., Vasyanina, L.K. and Nifant'ev, E.E.,** 2010. Amination of Calix[4]resorcinarenes. First Synthesis of Calix[4]phenylenediamines, *Russian Journal of General Chemistry*, 80, 519-520.
- Niederl, J. B. ; Vogel, H. J. J.,** 1940. Aldehyde-Resorcinol Condensations, *J. Am. Chem. Soc.*, 62,9, 2512-2514.
- Nikolov, P., Fratev, P. and Stoyanov, S.,** 1981. Fluorescence and absorption spectra of phenylazopyrazolones dyes, *Z. Naturforsch*, 36A, 191-196.
- Paul, D. W., Gillian M. H. and N. P. M.,** 1999. A Novel Method for Functionalising Resorcinarenes, *Tetrahedron Letters*, 40, 6507-6510.
- Pedersen, C.J.,** 1967. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 26, 7017-7036.
- Peterson, K.E., Smith, R.C. and Mohan, R.S.,** 2003. Bismuth compounds in organic synthesis: Synthesis of resorcinarenes using bismuth triflate, *Tetrahedron Letters*, 44, 7723–7725.

- Podyachev, S.N., Syakaevi, V.V., Sudukova, S.N., Shagidullin, R.R., Osyanina, D.V., Avvakumova, L.V., Buzykin, B.I., Latypov, S.K., Bauer, I., Habicher, W.D. and Konalov, A.I.,** 2007. Synthesis of New Calix[4]arenes Functionalized by Acetylhydrazide Groups, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 58, 55–61,
- Pirondini, L., Bonifazi, D., Menozzi, E., Wegelius, E., Rissanen, K., Massera, C., Dalcanale, E.,** 2001. Synthesis and coordination chemistry of lower rim cavitand ligands, *European Journal of Organic Chemistry*, 12, 2311-2320.
- Roberts, A. B., Cave, G.W.V., Raston, C.L. and Scott, J.L.,** 2001, Solvent-free synthesis of calix[4]resorcinarenes, *Green Chemistry*, 3, 280-284.
- Ogoshi, T., Kitajima, K., Umeda, K., Hiramitsu, S., Kanai, S., Fujinami, S., Yamagishi, T. And Nakamoto, Y.,** 2009, Lewis acid-catalyzed synthesis of dodecamethoxycalix[4]arene from 1,3,5-trimethoxybenzene and its conformational behavior and host-guest property, *Tetrahedron*, 65, 10644-10649.
- Sabnis, R.W. and Rangnekar, D.W.,** 1990. Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbomethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 4739.
- Sakhaii, P., Neda, I., Freytag, M., Thonnessen, H., Jones, P. G. and Schmutzler, R. Zeit,** 2000. *Anorgan Allgem. Chem.*, 626, 1246.
- Schneider, U., Schneider, H.J.,** 1994. Synthesis and Properties of Macrocyclic from Resorcinol, Corresponding Derivatives and Host-Guest Complexes, *Chem. Ber.* , 27, 12, 2455-2469.
- Syz, M. and Zollinger, H.,** 1965. Die Hammett'sche substituentanten für mund pständige phenylazogruppen, *Helv. Chim. Acta*, 48, 383.
- Önal, A.,** 2000. Doğal Boyarmaddeler (Ekstraksiyon – Boyama) Ders Notları, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, No:7, Araştırma Serisi No: 01, 1-4.
- Özkan, R.,** 1992, Boyarmadde Ders Notları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Thoden van, V., E. U., Engbersen, J. F. J. and Reinhoudt, D. N. J.,** 1994. Self-Assembled Monolayers of Receptor Adsorbates on Gold: Preparation and Characterization, *Am. Chem. Soc.*, 116, 8, 3597-3598.
- Timmerman, P., Werboom, W. And Reinhoudt, David N.,** 1996. Resorcinarenes, *Tetrahedron*, 52, 8, 2663-2704.
- Tomoki O., Keisuke, K., Kenji U., Sachi H., Suguru K., Shuhei F., Tada-aki Y. and Yoshiaki N.,** 2009. Lewis acid-catalyzed synthesis of dodecamethoxycalix[4]arene from 1,3,5 trimethoxybenzene and its

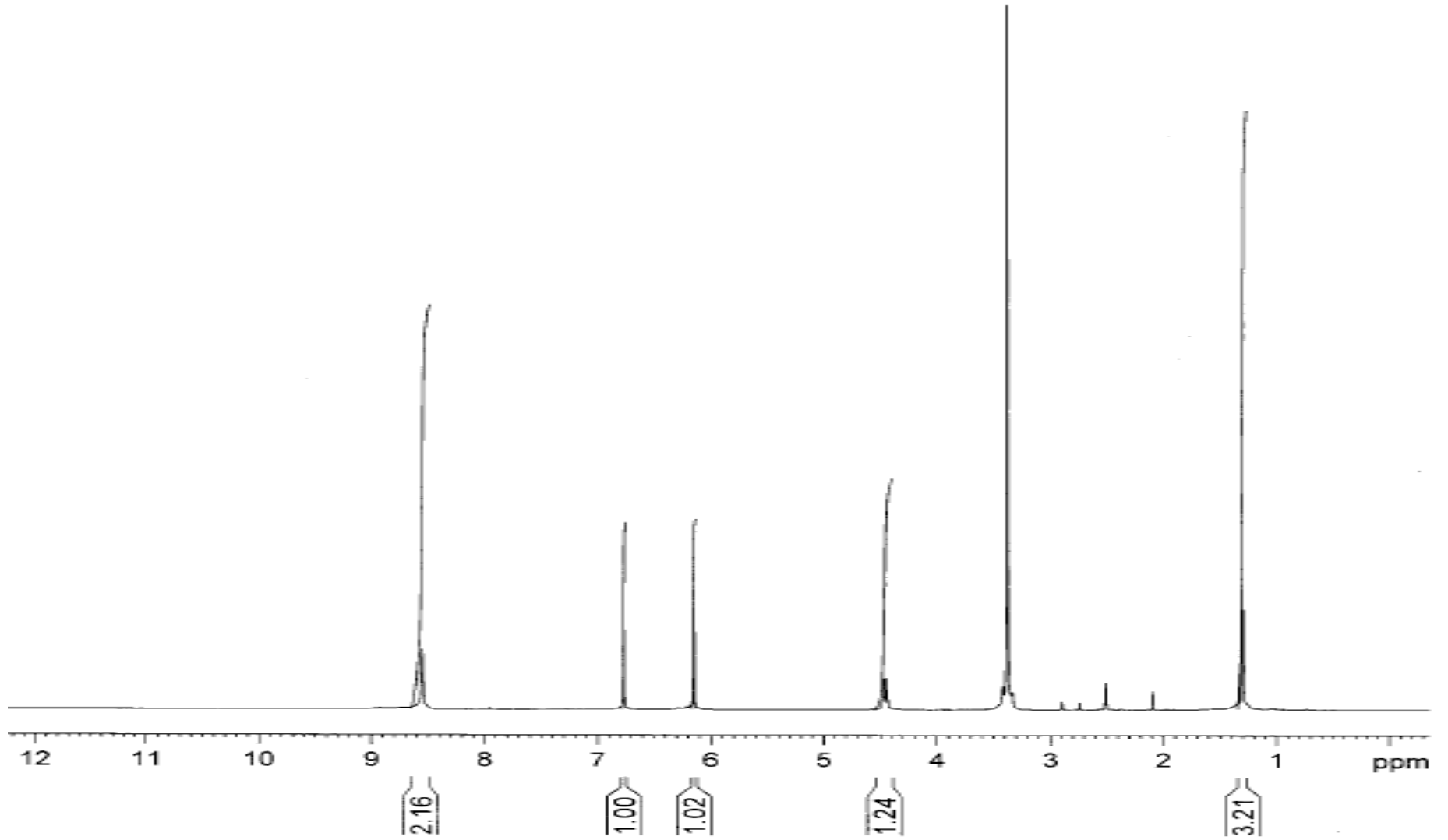
- conformational behavior and host-guest property, *Tetrahedron*, 65, 10644-10649.
- Tunstad, L. M., Tucker, J. A., Dalcanale, E., Weiser, J., Bryant, J. A., Sherman, J.C. and Helgeson, R.C. J.**, 1989. Host Guest Complexation .48. Octol Building-Blocks for Cavitands and Carcerands, *Journal of Organic Chemistry*, 54, 6, 1305-1312.
- Vagapova, L. I., Burilov, A.R., Syakaev, V.V. and Pudovik, M.A.** 2010. Reaction of Oxazine Derivatives of Calix[4]resorcinarenes with Resorcinol and 2-Methylresorcinol, *Russian Journal of General Chemistry*, 80, 1, 146-148.
- Vicens, J., Bohmer, V.**, 1991. Calixarenes, a versatile class of macrocyclic compounds, Topics in inclusion science, *Kluwer Academic*, 5-37.
- Weinelt, F. and Schneider, H.J.**, 1991. Host-guest chemistry. 27, Mechanisms of macrocycle genesis. The condensation of resorcinol with aldehydes, *Journal of Organic Chemistry*, 56, 5527-5535.
- Woodgate, P.D., Horner, G.M. and Maynard, N.P.**, 1999. A Novel Method for Functionalising Resorcinarenes, *Tetrahedron Letters* 40, 6507-6510.
- Yan, C.G., Ge.Y.**, 2004. Synthesis of Calix[4]resorcinarene Amide Derivatives, *Chinese Chemical Letters.*, 15, 9, 1019-1021.
- Yasuda, H. and Midorikawa, H.**, 1966. The structure of 2-pyrazolin-5-one dyes, *J. Org.Chem.*, 31, 1722-1725.
- Yu, A. Z., Kharlamov, S.V., Kazakova, E.K., Latypov, S.K., Konovalov, A.I.**, 2007. Water-soluble tetra(methylviologen)calix[4]resorcinarene: host-guest properties toward aromatic compounds, *Mendeleev Commun.*, 17, 145-147.
- Zenhäusern, A. and Zollinger, H.**, 1962. Assoziation bei azoverbindungen II : Einfluss der assoziation auf das tautomere gleichgewicht von 4-dimethylamino-azobenzolderivaten, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1890.
- Zinke, A., Ziegler, E., Hontschik, I.**, 1944. Zur Kenntnis des Hartungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen XIII. Mitteilung, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 78, 5-6, 317-324.
- Zollinger, H.**, 1991. *Colour Chemistry*, 2nd E., VCH, Werheim, New York.
- Zuzanna Poleska-Muchlado, Elzbieta Luboch and Jan F. Biernat**, 2008. Novel Calix[4]resorcinarenes with Side Azobenzo-15-crown-5 Residues, *Synthetic Communications*, 38, 302-3067.

EKLER

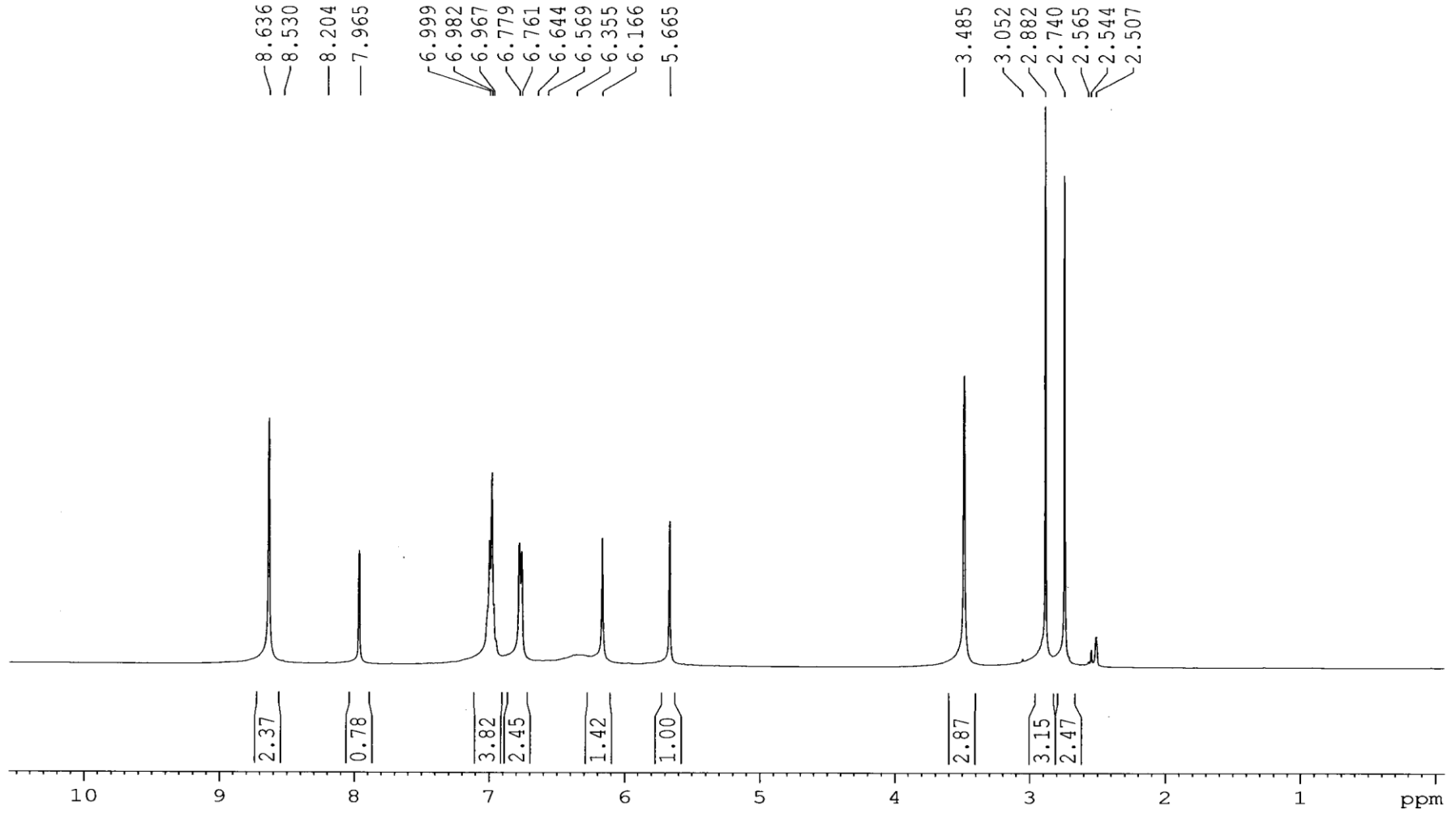
- EK A.1:** 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren'in ¹H-NMR spektrumu.
- EK A.2:** 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren'in ¹H-NMR spektrumu
- EK A.3:** 2,8,10,14,20-tetrahekzil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren'in ¹H-NMR spektrumu
- EK A.4:** 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren'in ¹³C-NMR spektrumu
- EK A.5:** 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi kaliks[4]rezorsinaren'in ¹³C-NMR spektrumu.
- EK A.6:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-fenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4a**) bileşiminin FT-IR spektrumu
- EK A.7:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''nitrofenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4b**) FT-IR spektrumu.
- EK A.8:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4c**) bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

- EK A.9:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4c**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.10:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4d**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.11:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4e**) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu
- EK A.12:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4e**) bileşğinin FT- IR spektrumu
- EK A.13:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4f**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.14:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12, 16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4g**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.15:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4h**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.16:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4i**) bileşğinin FT-IR spektrumu

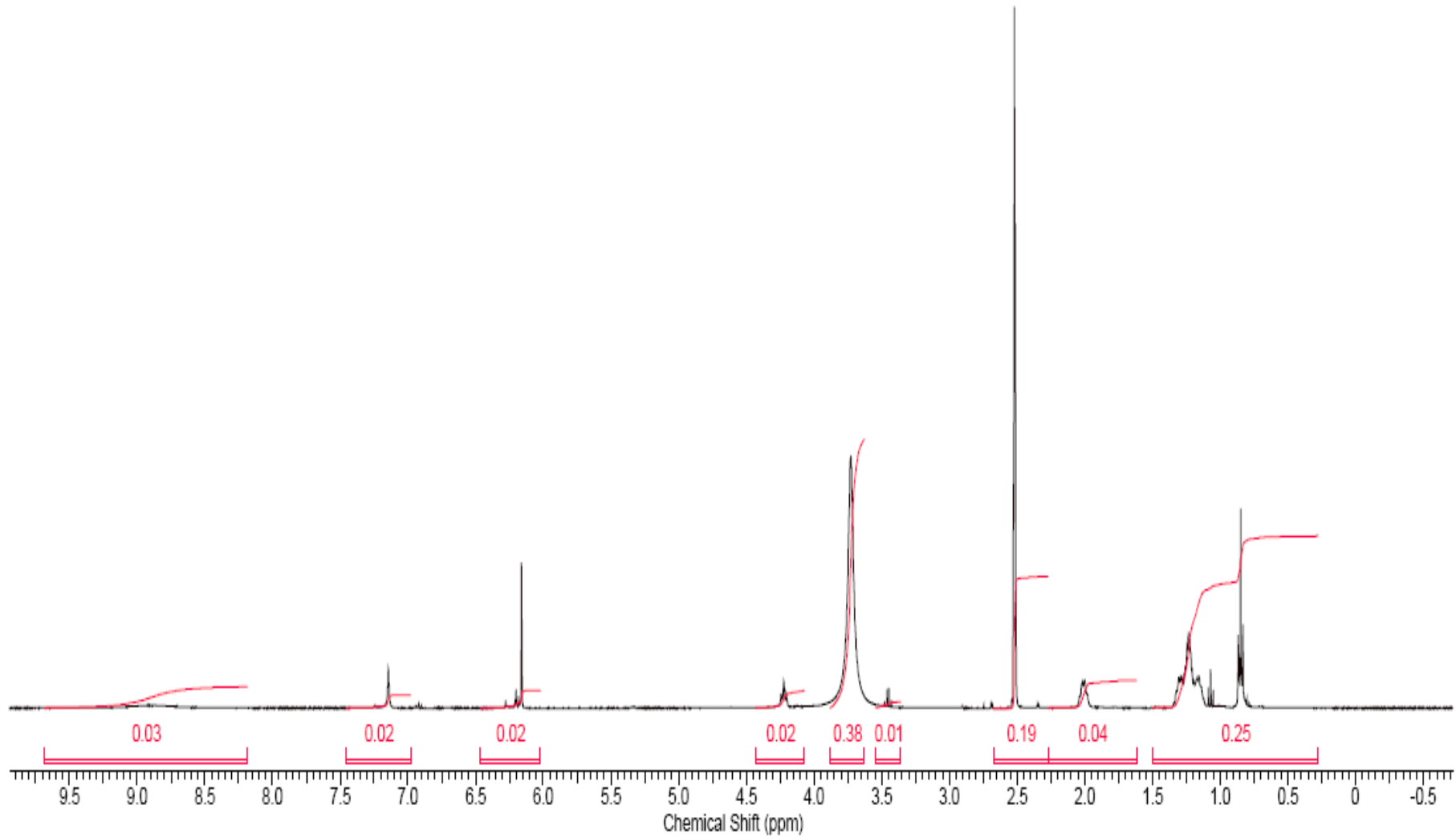
- EK A.17:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4j**) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu
- EK A.18:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4j**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.19:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4k**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.20:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4l**) bileşğinin FT-IR spektrumu
- EK A.21:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4m**) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu
- EK A.22:** 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4m**) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil:A.1 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren'in ¹H-NMR spektrumu

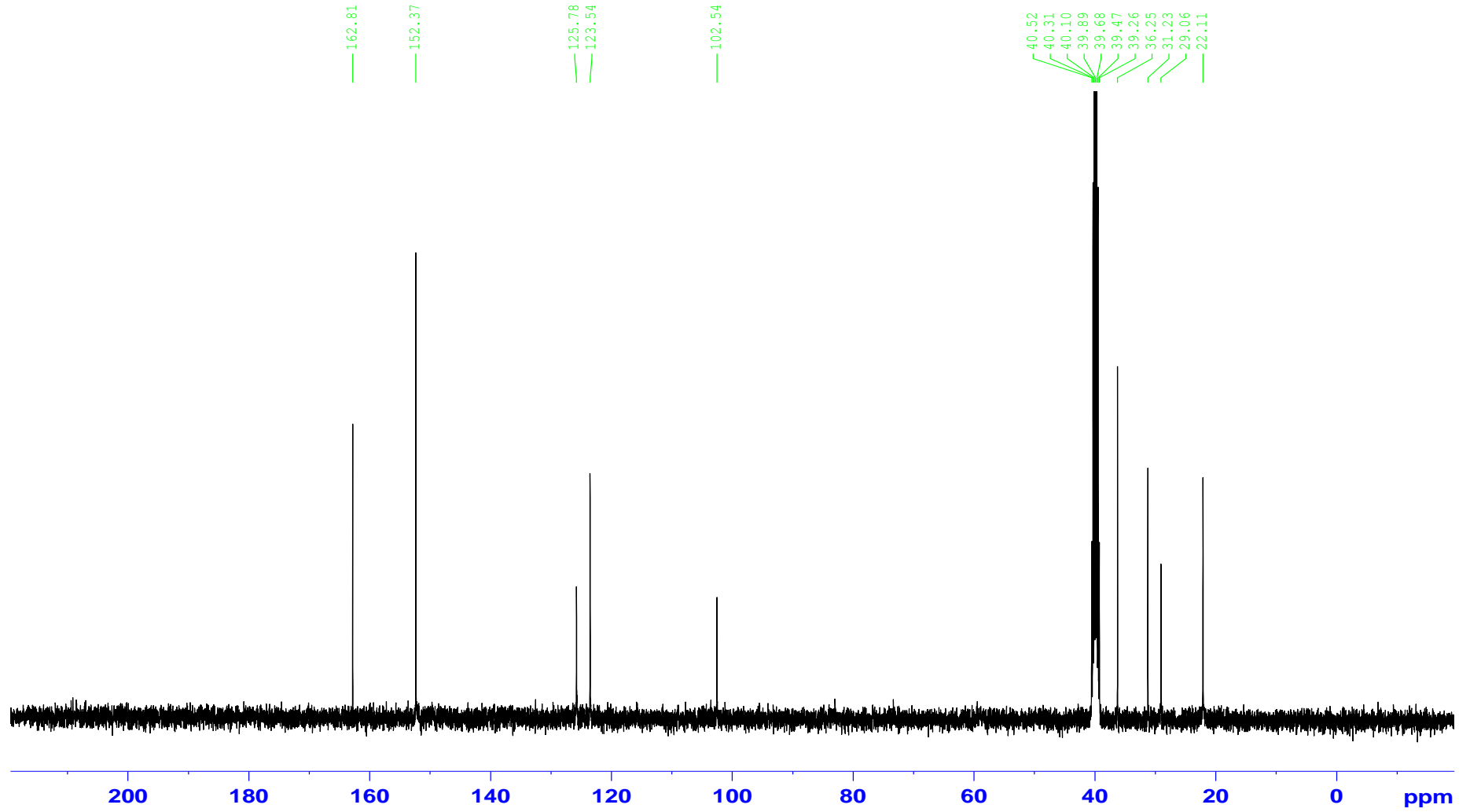


Şekil:A.2. 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren'in ¹H-NMR spektrumu



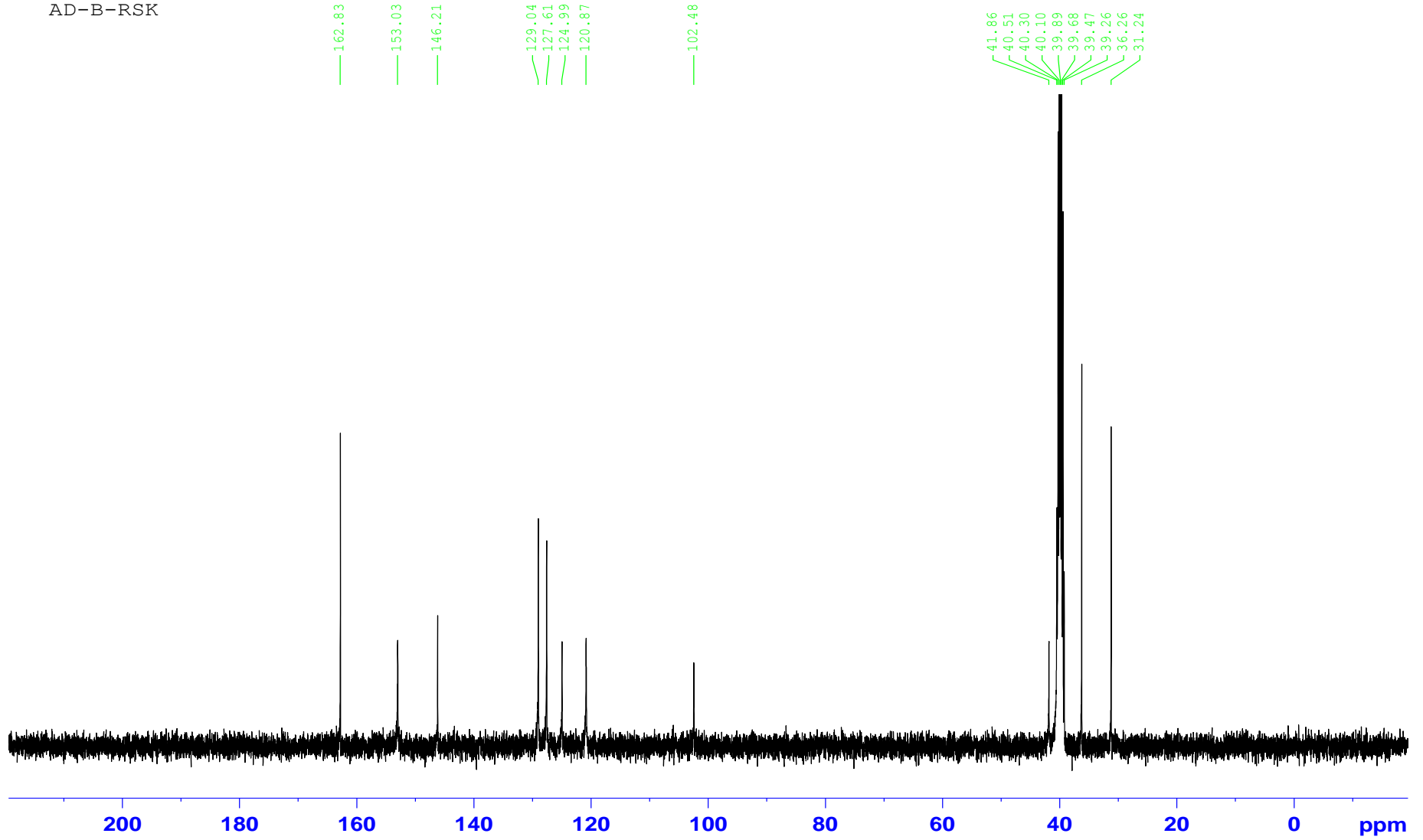
Şekil:A.3. 2,8,10,14,20-tetrahekszil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren'in ¹H-NMR spektrumu

AD-aset-R

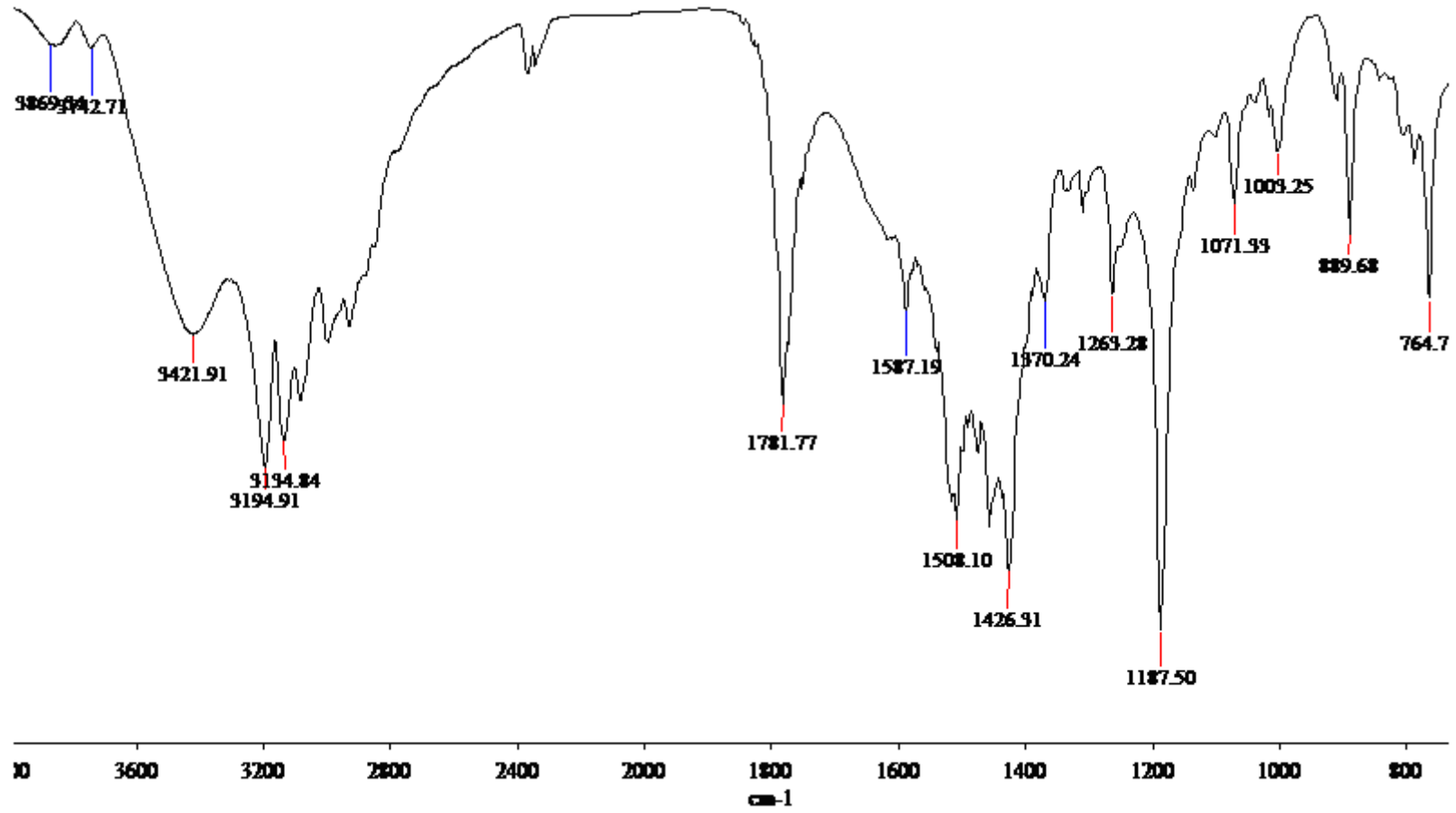


Şekil :A.4. 2,8,10,14,20-tetrametil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren'in ^{13}C -NMR spektrumu

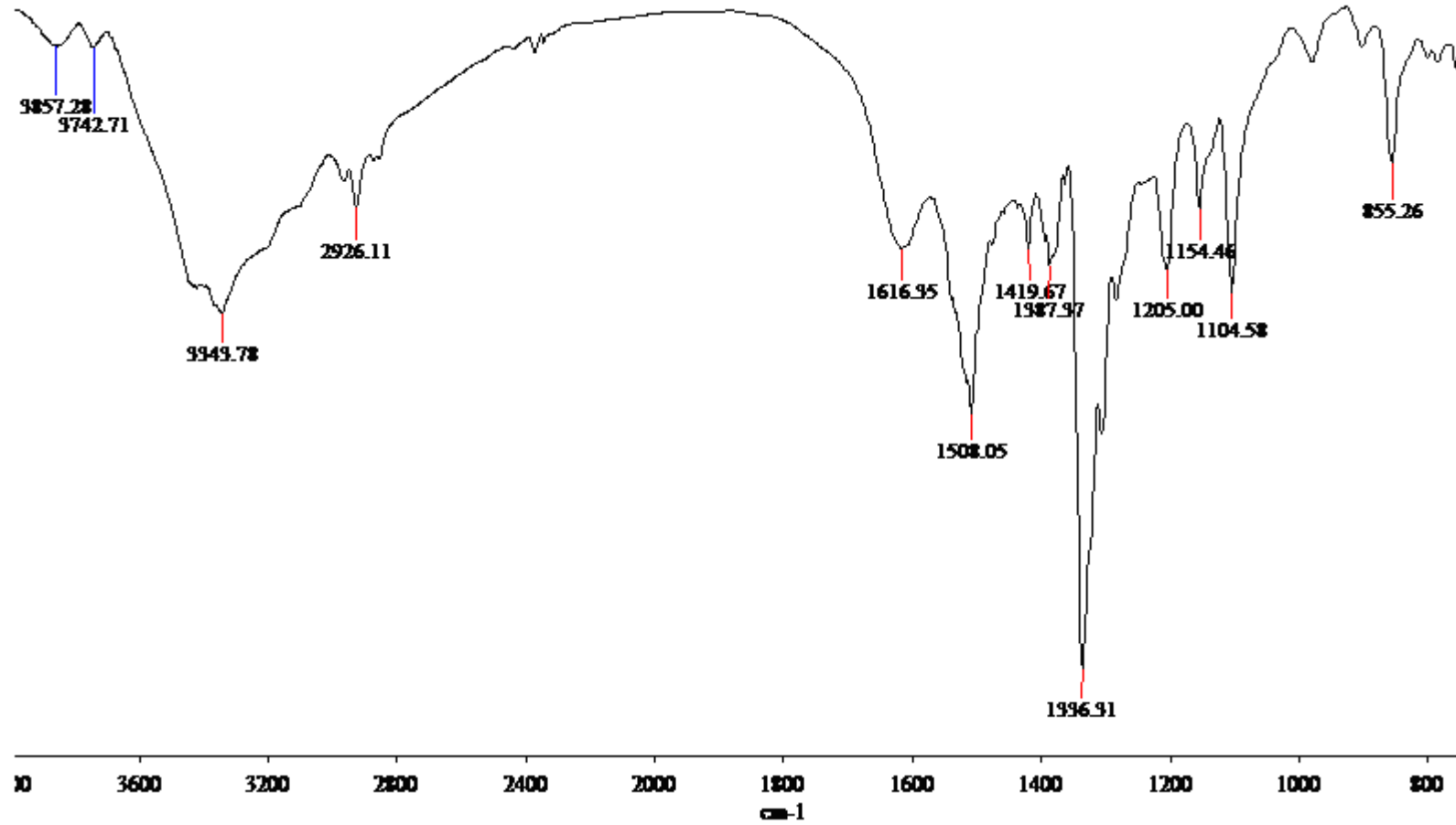
AD-B-RSK



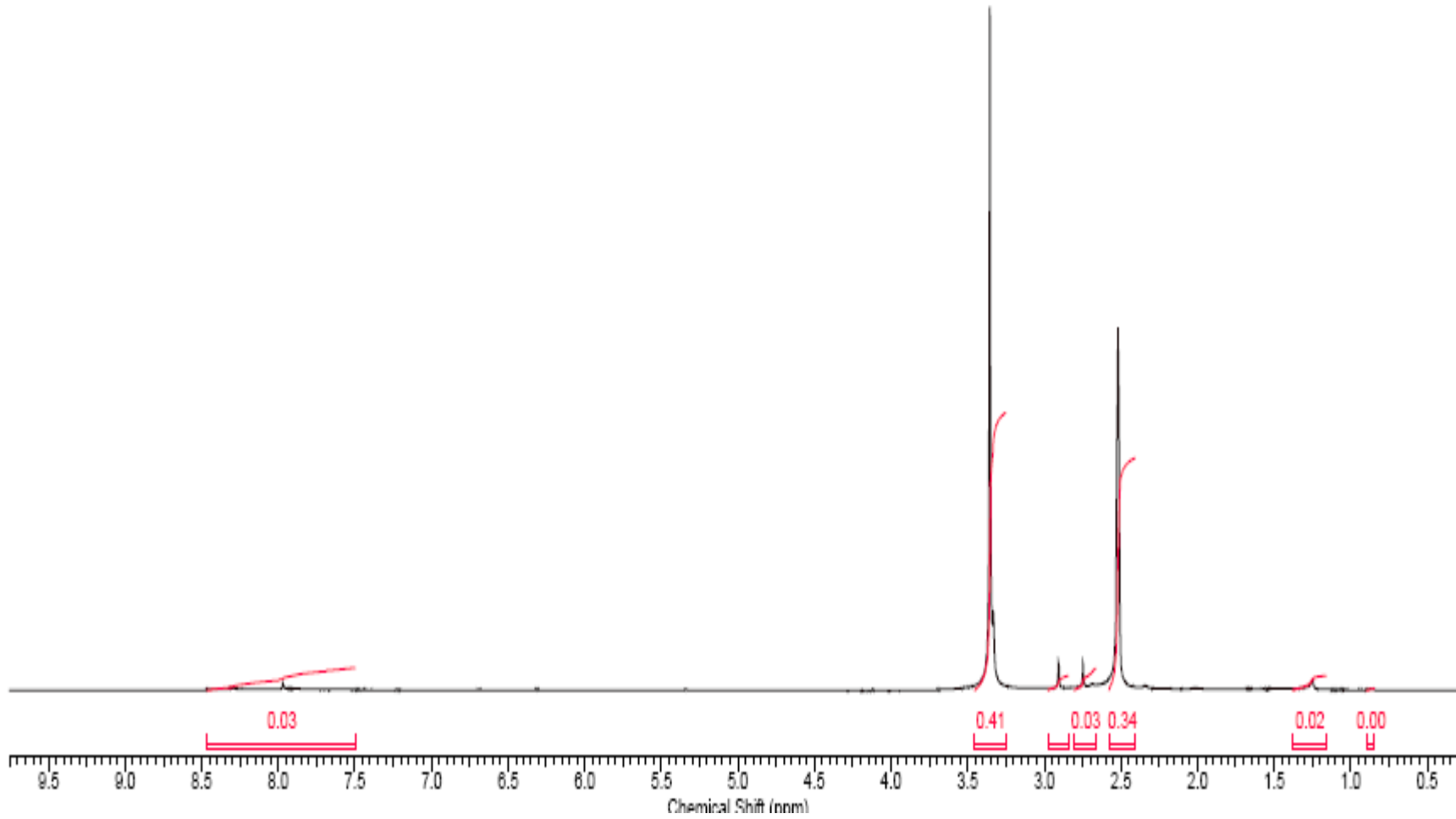
Şekil:A.5. 2,8,10,14,20-tetrafenil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren'in ^{13}C -NMR spektrumu



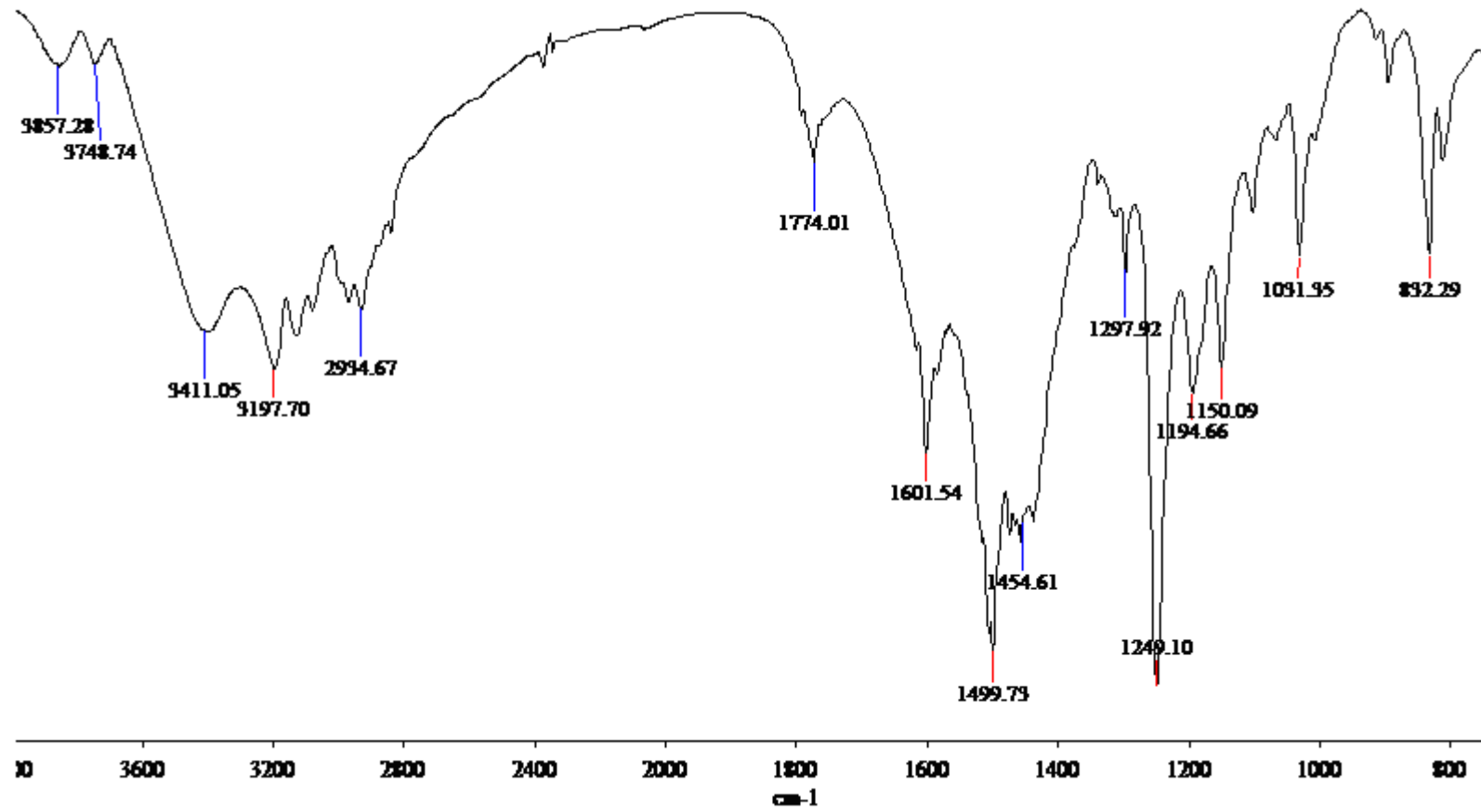
Şekil:A.6. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-fenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo]-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4a) bileşiğinin FT-IR spektrumu



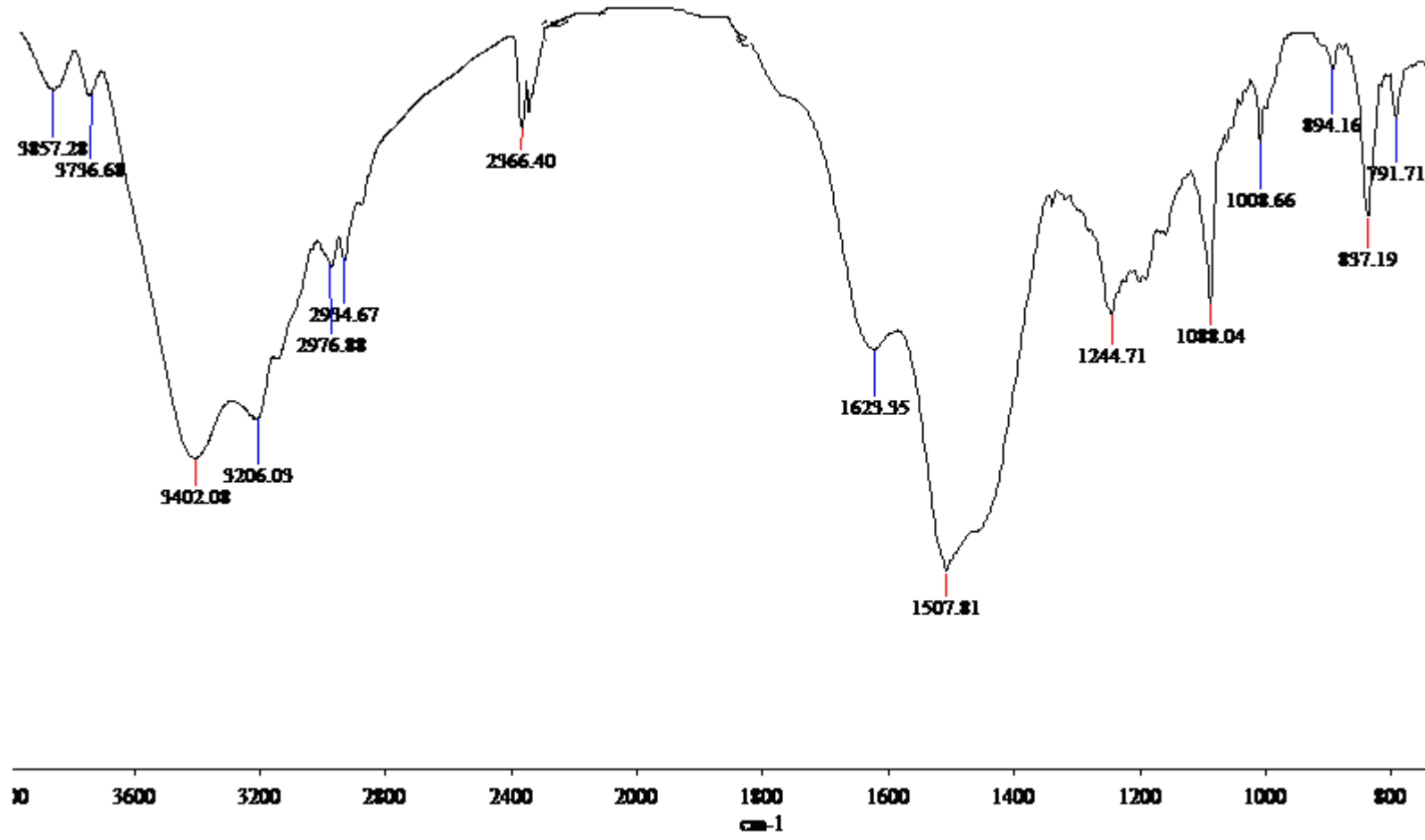
Şekil:A.7. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinarenaren (4b) FT-IR spektrumu



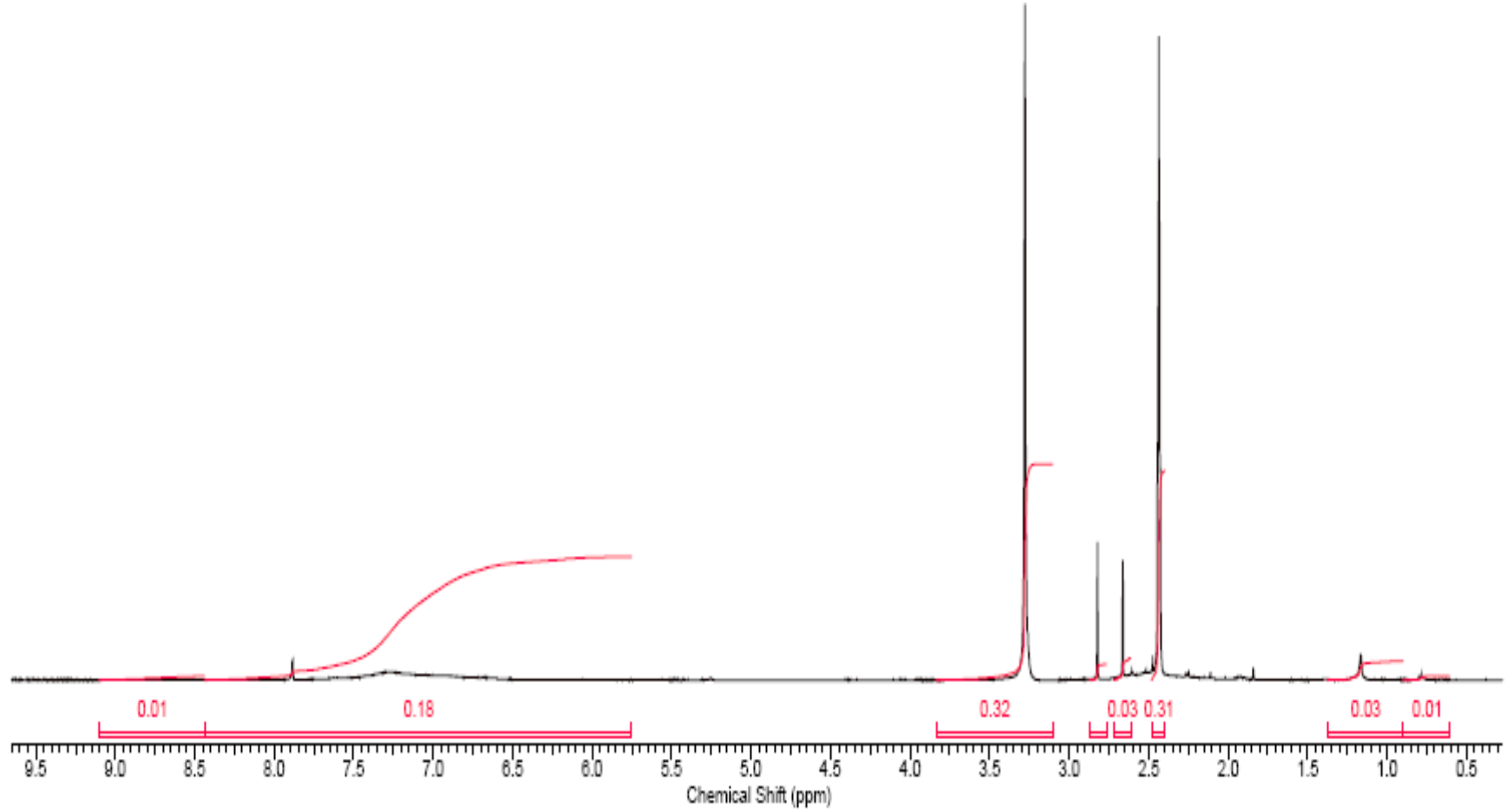
Şekil:A.8. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4c**) bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



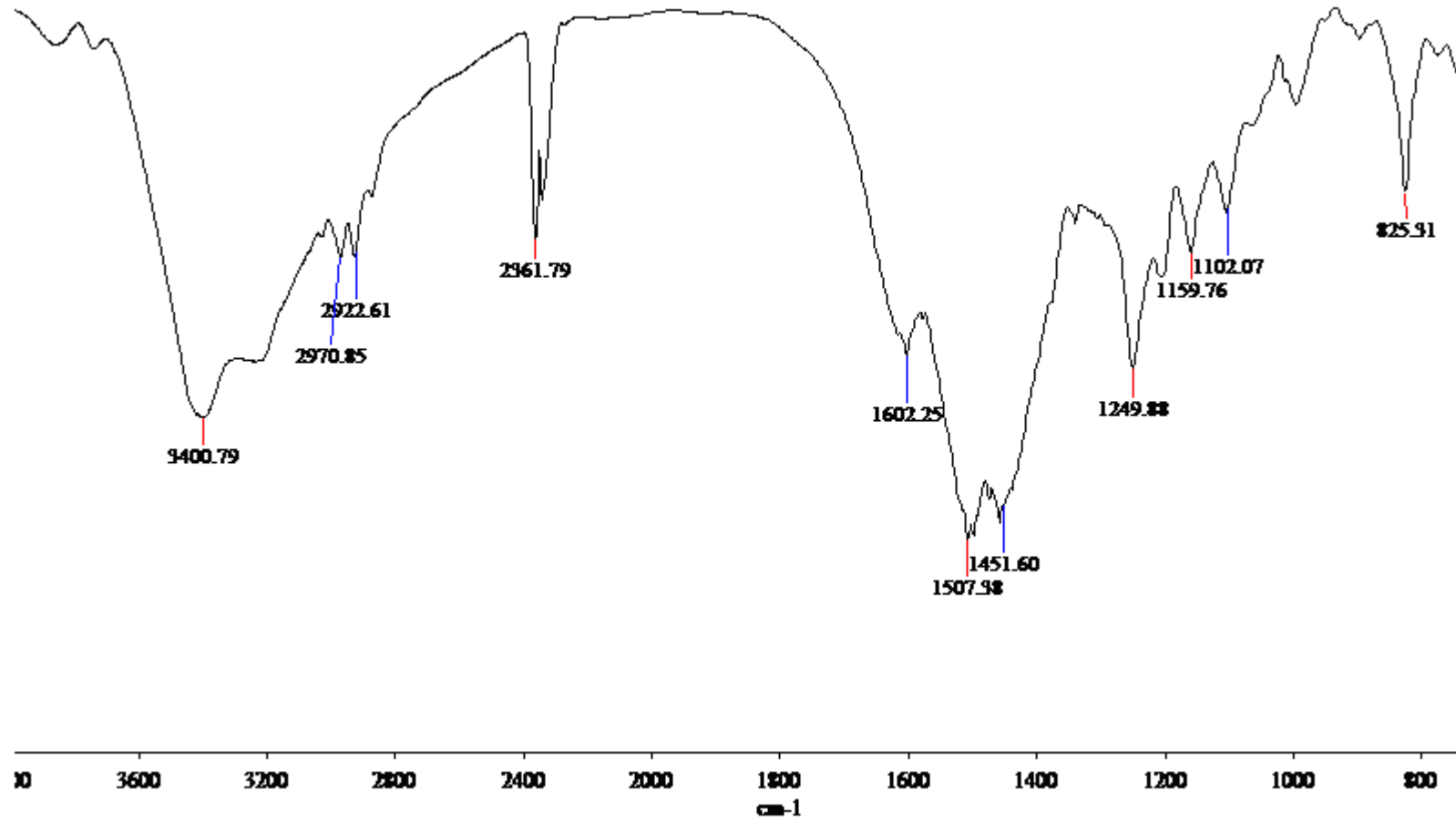
Şekil:A.9. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metoksifenilazo-1'H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4c) bileşğinin FT-IR spektrumu



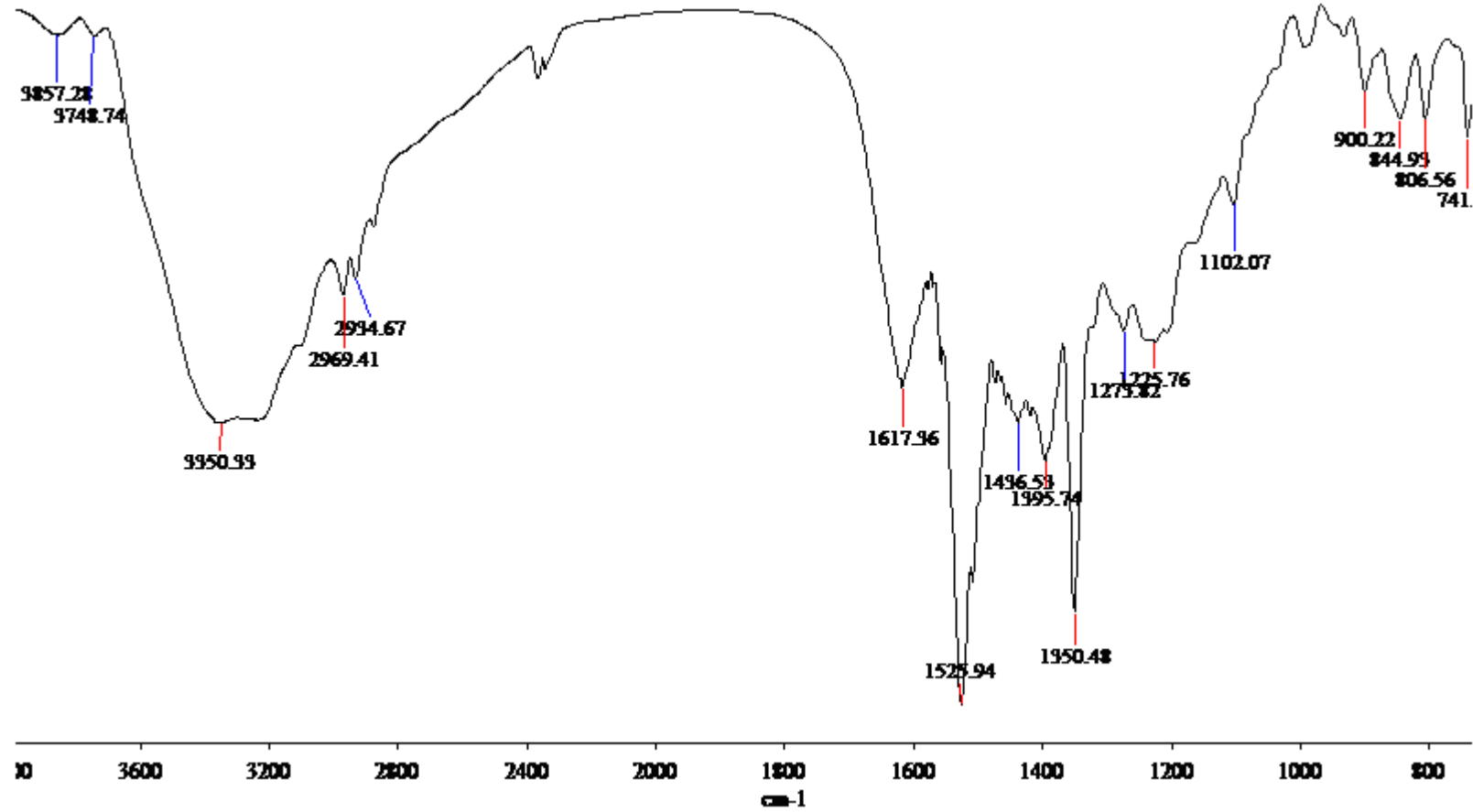
Şekil:A.10. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4d) bileşğinin FT-IR spektrumu



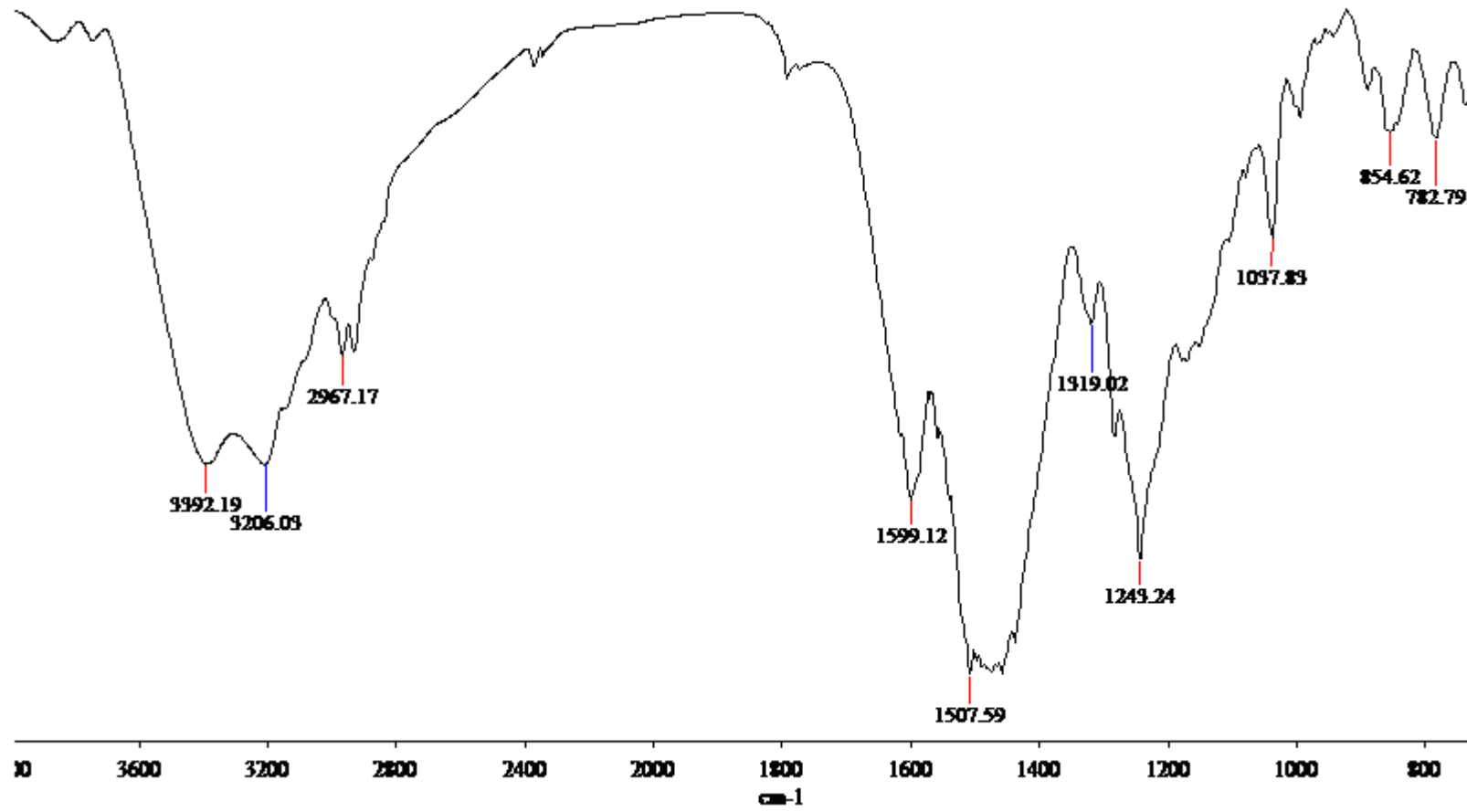
Şekil: A.11. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24oktahidroksikaliks[4] rezorsinaren (**4e**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



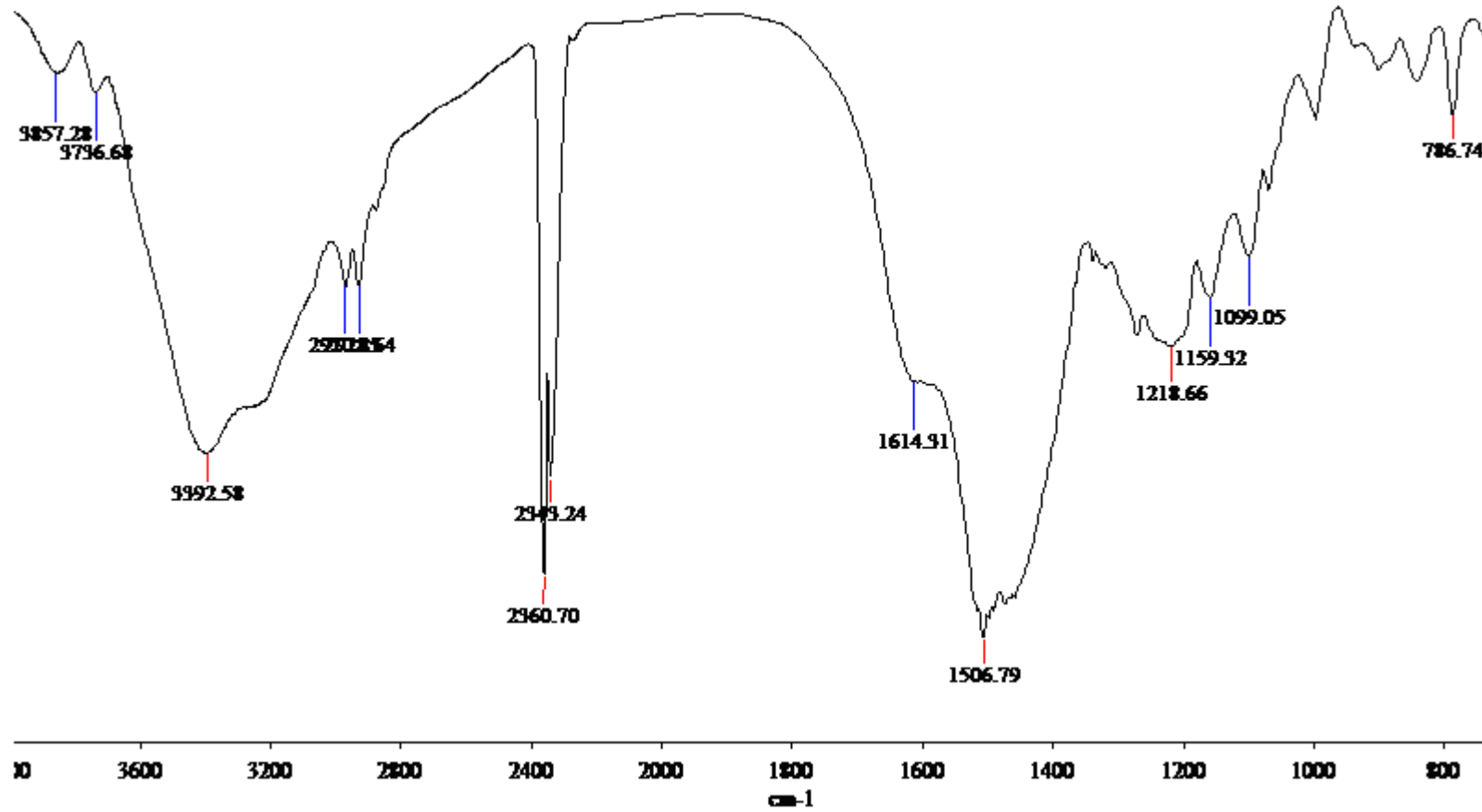
Şekil: A.12. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(4''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4e) bileşğinin FT-IR spektrumu



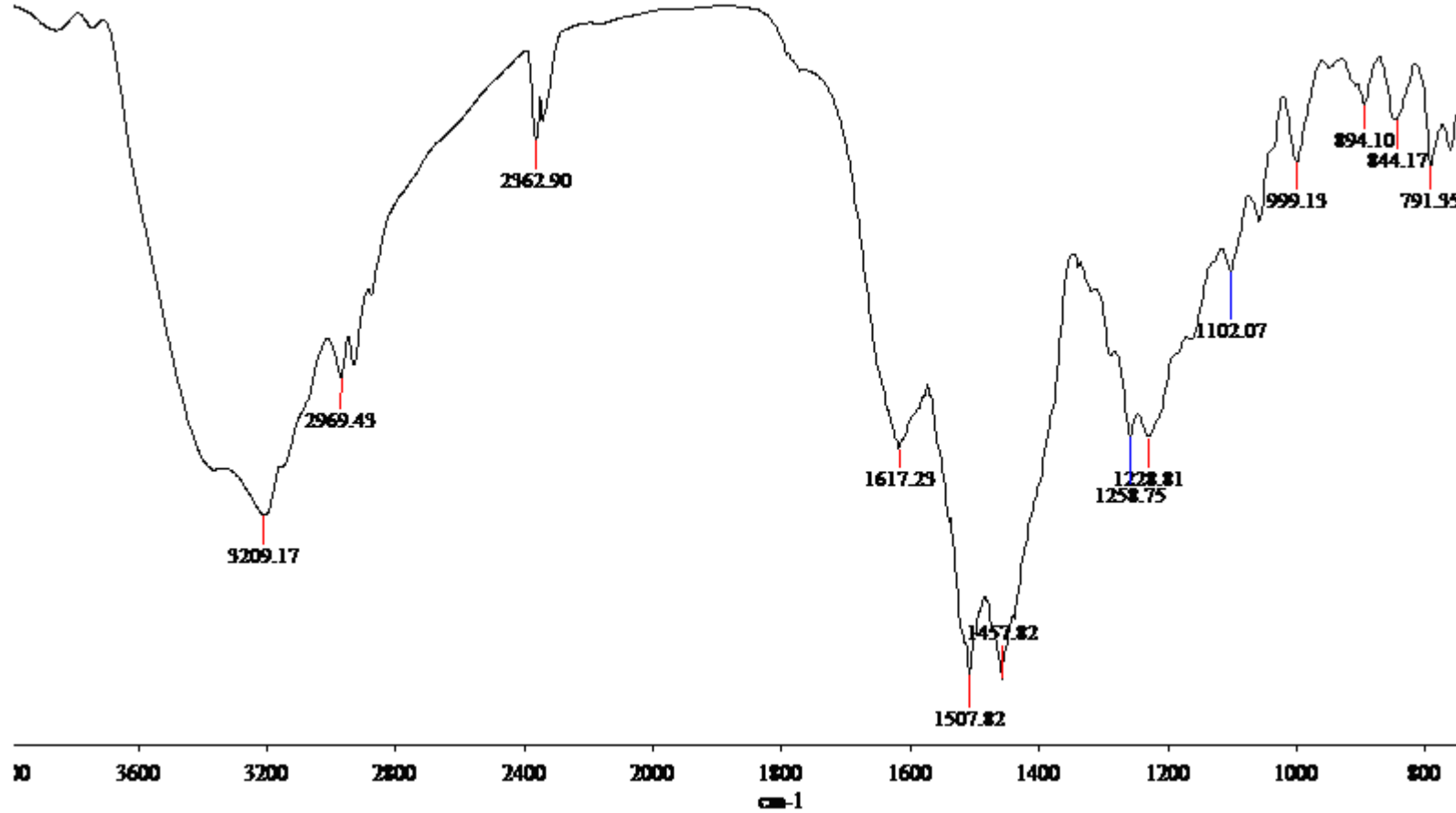
Şekil: A.13. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4f) bileşğinin FT-IR spektrumu



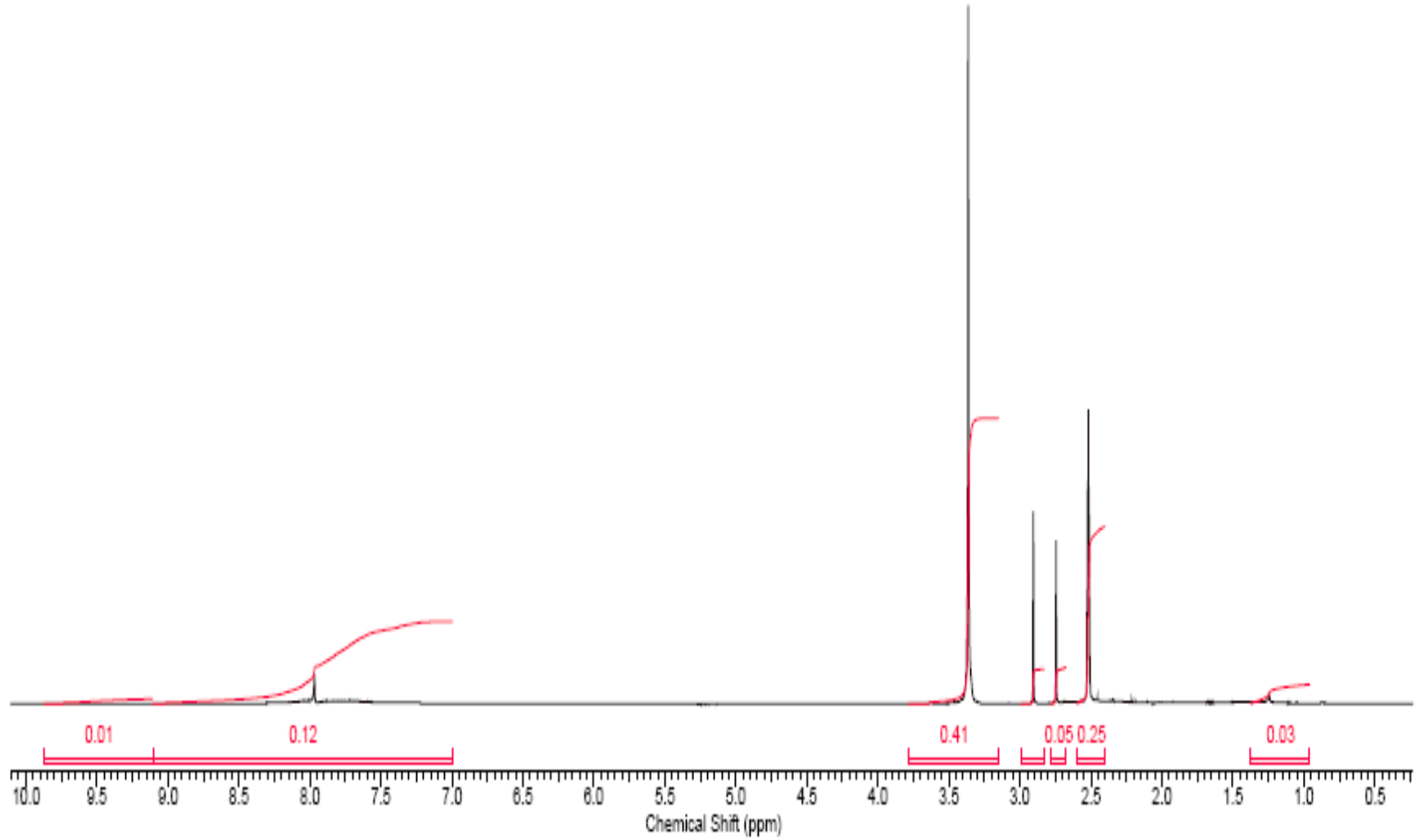
Şekil: A.14. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12, 16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4g) bileşiminin FT-IR spektrumu



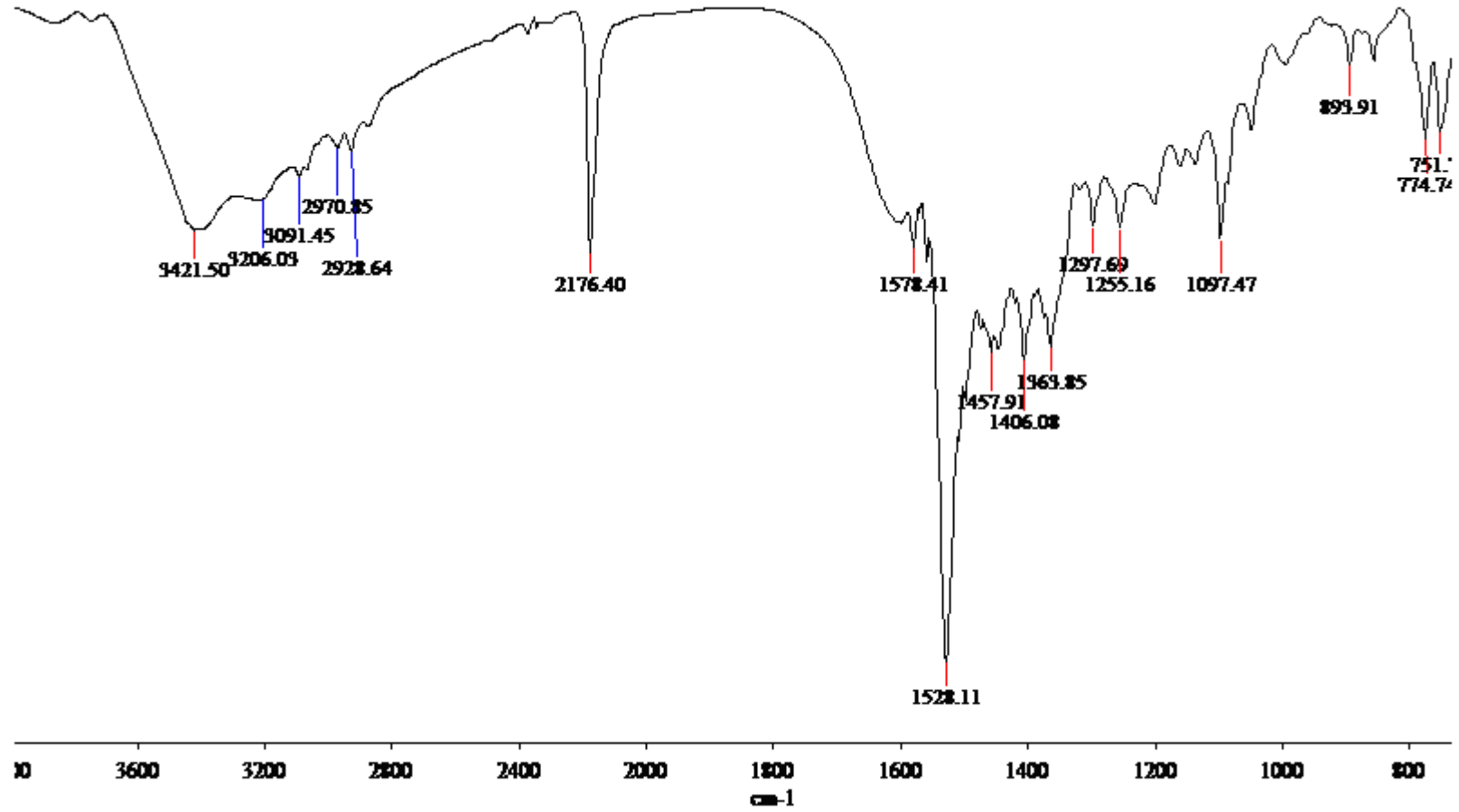
Şekil: A.15. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4h) bileşğinin FT-IR spektrumu



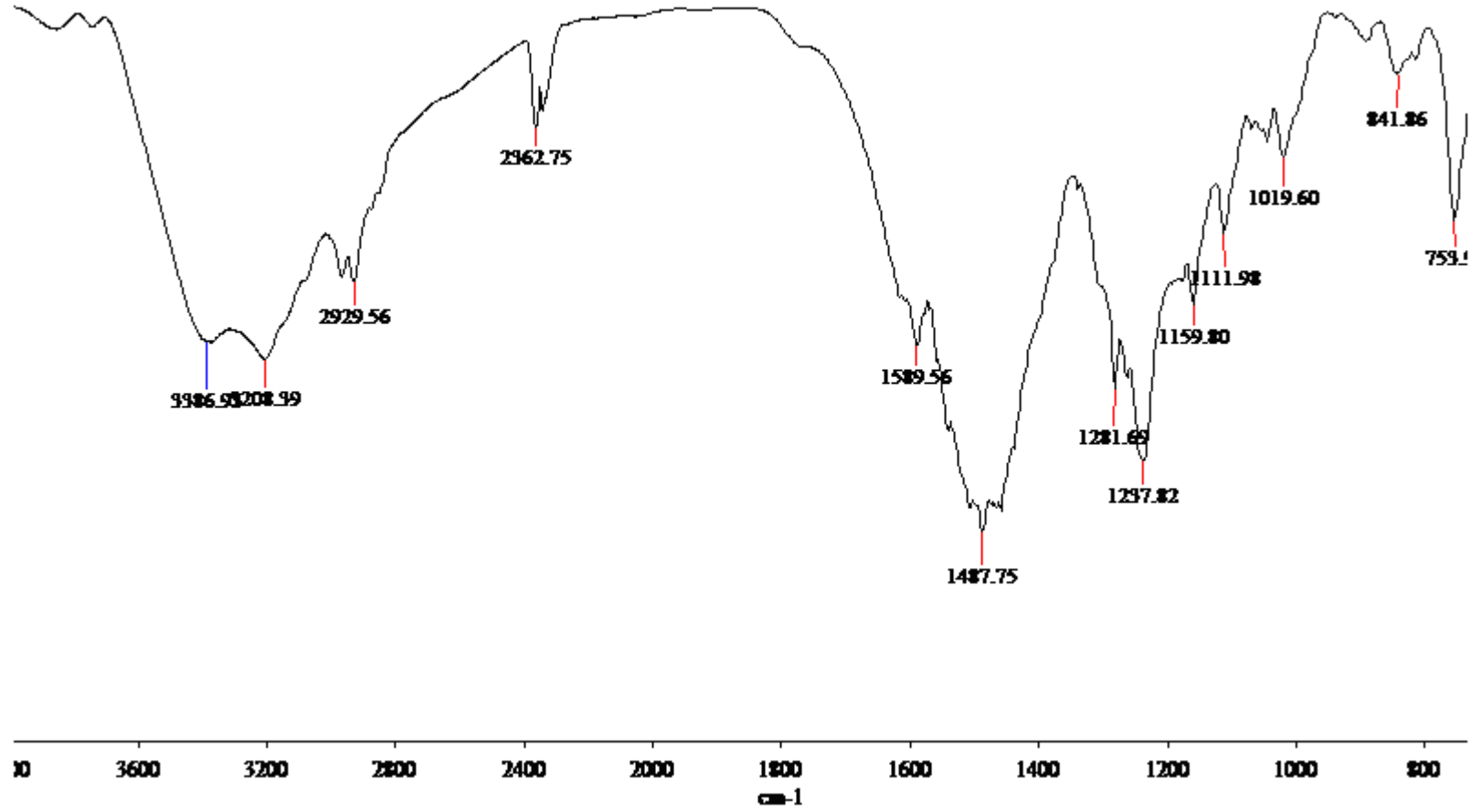
Şekil: A.16. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(3''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18, 22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4i) bileşğinin FT-IR spektrumu



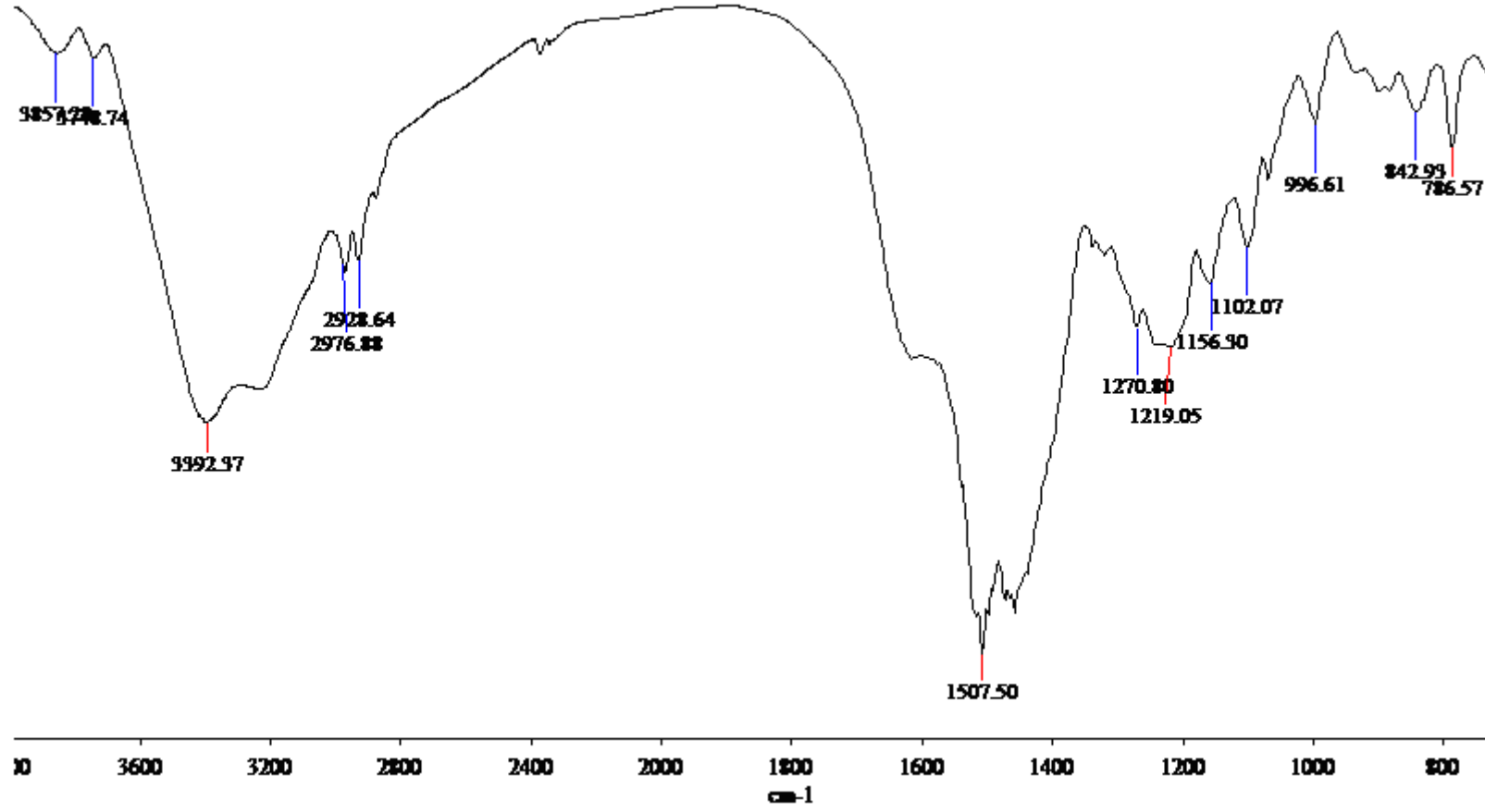
Şekil: A.17. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4j) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



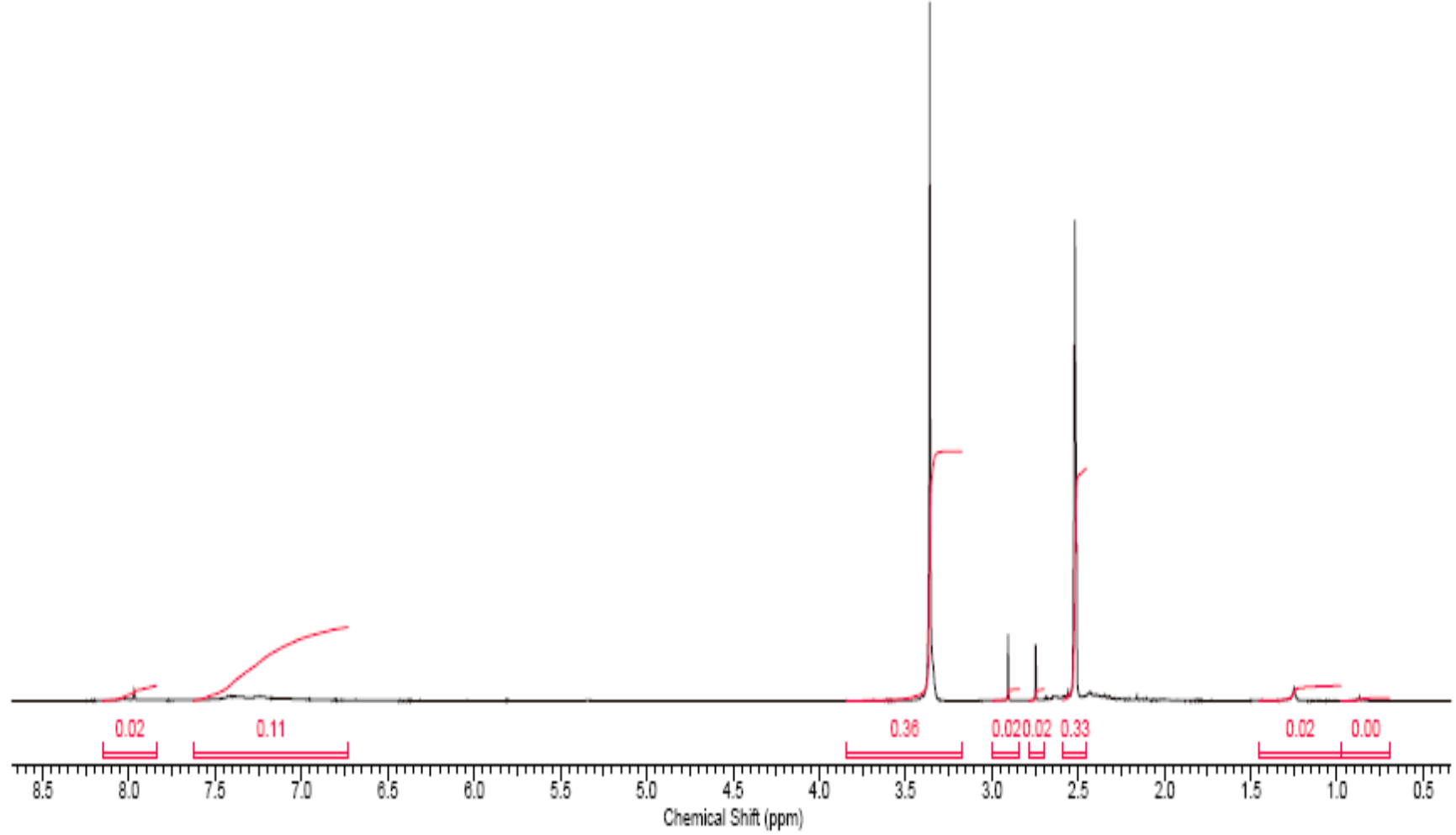
Şekil: A.18. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''nitrofenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4j) bileşiminin FT-IR spektrumu



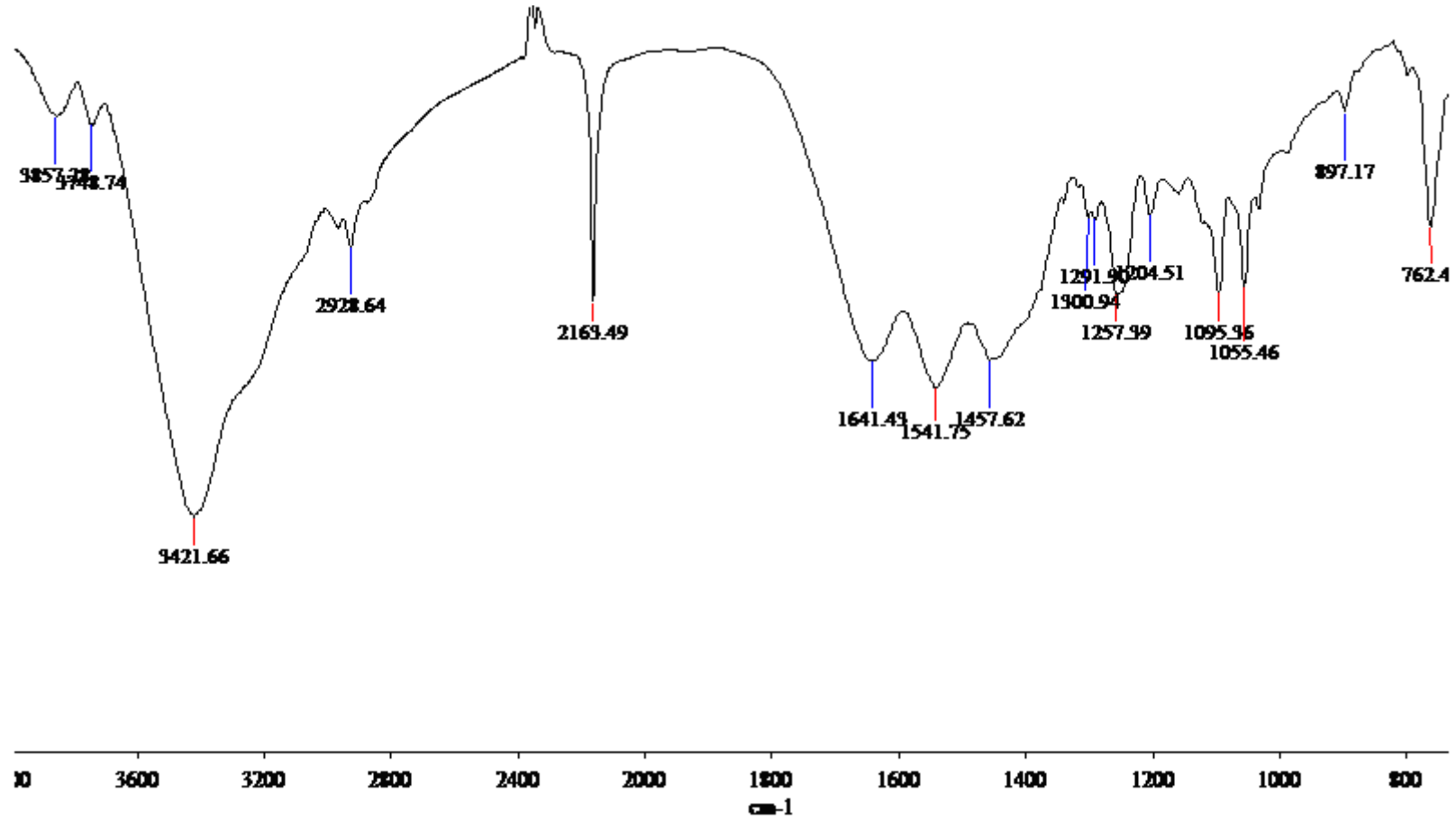
Şekil: A.19. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metoksifenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)- 4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4k) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil: A.20. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''klorfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4I) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil: A.21. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (**4m**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil: A22. 5,11,17,23-tetra-[3'-metil-4'-(2''metilfenilazo-1'-H-pirazol-5'-ilazo)-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksikaliks[4]rezorsinaren (4m) bileşğinin FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Koray ŞARKAYA

Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli – 28 / 09 / 1986

Adres : Çamlıevler mah. 3. Bölge 26. Ada FI- Blok Kat 1/7 Kalıcı Konutlar /
DÜZCE

Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi (DENİZLİ)

Mesleği : Araştırma Görevlisi

BİLDİRİLER

Sarkaya, K., Şener, İ., 2011, 'Rezorsinaren Bazlı Azo Boyarmadde Sentezi ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi'. XV. Ulusal Kimya Kongresi, 28 Haziran - 3 Temmuz, 2011 Erzurum.