

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDA ÇÖZÜNEN BAZI AZOKALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE TEKSTİL LİFLERİNİN BOYANMASINDA
UYGULANABİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muzaffer Murat İLHAN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Organik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ

TEMMUZ 2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 671220006 nolu öğrencisi Muzaffer Murat İLHAN tarafından hazırlanan "SUDA ÇÖZÜNEN BAZI AZOKALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE TEKSTİL LİFLERİNİN BOYANMASINDA UYGULANABİLİRLİĞİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ
(PAÜ, FEF, Kimya)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İzzet ŞENER
(Jüri Başkanı) (PAÜ, FEF, Kimya)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Muhammet AKAYDIN
(PAÜ, DMYO, Tekstil)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02/03/2011 tarih ve 22/15..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmaların 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 : Muzaffer Murat İLHAN

ÖNSÖZ

Bu çalışmada daha çok, literatürde yer almayan yeni organik bileşiklerin sentezi üzerinde durulmuştur. Bu amaçla, literatürde bilinen yöntemler kullanılarak farklı türevlerde bileşikler elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Daha sonra elde edilen bu bileşiklerin tekstilde boyama özellikleri incelenmiştir.

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardım ve himayelerini esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ 'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Analiz sonuçlarının yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Dr. Özlem Özen KARAKUŞ 'a, laboratuvar çalışmalarındaki katkılarından dolayı doktora öğrencisi Serkan ELÇİN 'e, boyama ve test aşamalarındaki yardımlarından dolayı Deniz Tekstil çalışanlarına teşekkür ederim. Bu sıkıntılı süreçte hiçbir zaman desteğini esirgemeyen sevgili eşim Funda İLHAN 'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2010FBE011) desteği ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı 'na ve Deniz Tekstil San. Ve Tic. A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Derya BALTALI 'ya verdiği desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Temmuz 2011

Muzaffer Murat İLHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

Ö Z E T	ix
A B S T R A C T	X
1. GİRİŞ	1
1.1 Kaliksarenlerin Tarihiçesi	1
1.2 Kaliksarenlerin Sentezi	2
1.3 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	3
1.4 Kaliksarenlerin Özellikleri	5
1.5 Tezin Amacı	5
2. KALİKSARENLERİN FONKSİYONLANDIRILMASI	7
2.1 Kaliksarenlerin Fenolik- <i>O</i> Üzerinden Fonksiyonlandırılması	7
2.2 Kaliksarenlerin <i>p</i> - Köşesinden Fonksiyonlandırılması	8
2.2.1 <i>p</i> -Alkil kaliksarenlerin dealkillenmesi	9
2.2.2 <i>p</i> -Claisen çevrilmesi	9
2.2.3 <i>p</i> -Kinsonmetit yolu	10
2.2.4 <i>p</i> -Klormetilleme yolu	10
2.2.5 Elektrofilik yerdeğiştirme	11
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	12
3.1 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları	12
3.1.1 Enzim taklitçi kaliksarenler	12
3.1.2 Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler	12
3.1.3 Katalizör özelliğine sahip suda çözünen kaliksarenler	14
3.1.4 Elektrot yapımında kullanılan kaliksarenler	15
3.1.5 Kromatografik faz olarak kullanılan kaliksarenler	16
3.2 Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları	17
3.3 Azokaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması	20
3.4 Tekstil Boyacılığı	23
3.4.1 Tekstil boyacılığı genel bilgileri	23
3.4.2 Selüloz liflerinin boyanması	24
3.4.3 Yün liflerinin boyanması	33
3.4.4 Sentetik liflerin boyanması	37
4. DENEYSEL BÖLÜM	42
4.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar	42
4.1.1 Materyal ve Cihazlar	42
4.1.2 Enstrümental Teknikler	42
4.1.3 Kullanılan Kimyasallar	43
4.1.4 Kullanılan Haslık Test Yöntemleri	43
4.2 Sentez Çalışmaları	43
4.2.1 <i>p</i> - <i>tert</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi	44
4.2.2 Kaliks[4]aren Sentezi	45
4.2.3 5,11,17,23-tetra(3,5-dikarboksifenil)azokaliks[4]aren (1)	45
4.2.4 5,11,17,23-tetra(4-sülfonilfenil)azokaliks[4]aren (2)	47
4.2.5 5,11,17,23-tetra(4-sülfonilamidfenil)azokaliks[4]aren (3)	46
4.2.6 5,11,17,23-tetra(4-karboksifenil)azokaliks[4]aren (4)	47

5. SONUÇ VE TARTIŞMA	49
5.1 Sentezler ve Yapı Aydınlatma.....	51
5.2 UV Çalışmaları.....	53
5.3.1 Boyamalar	59
5.3.2 Haslık Testleri	59
5.4 Öneriler.....	61
KAYNAKLAR	62
EKLER.....	69
ÖZGEÇMİŞ	71

KISALTMALAR

UV-vis	: Ultraviolet–visible Spectroscopy
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
¹H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMF	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofüran
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
HT	: High Temperature
Ark.	: Arkadaşları
T	: Ticari Boya (Isolan Gelb SGL)

TABLO LİSTESİ

Tablolar

5.1:	Sentezlenen Monomerlerin Özellikleri	54
5.2:	Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon değerleri (nm) ...	60
5.3:	1 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Naylon Boyama Haslık Değerleri..	62
5.4:	1 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Yün Boyama Haslık Değerleri	62
5.5:	2 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Naylon Boyama Haslık Değerleri..	63
5.6:	2 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Yün Boyama Haslık Değerleri	63

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1 :	<i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	1
1.2 :	Metasiklofan ve kaliks moleküler modelin kupaya benzeyen görünümü	3
1.3 :	Kaliksaren gösterimi	4
1.4 :	Kaliksaren isimlendirilmesi	4
2.1 :	Kaliks <i>p</i> -konumunun ve fenolik- <i>O</i> bölgesinin şematik gösterimi	6
2.2 :	Kaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması	7
2.3 :	<i>p-tert</i> -bütül gruplarının giderilmesi (Dealkilasyonu)	8
2.4 :	<i>p</i> -Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	9
2.5 :	<i>p</i> -Kininmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	9
2.6 :	<i>p</i> -Klormetilleme Reaksiyonu	10
2.7 :	Kaliksarenlerin elektrofilik sübtütüsyon reaksiyonları	11
3.1 :	Kaliksaren enzim taklitçileri	12
3.2 :	Kaliksarenlerin kompleks oluşturması	12
3.3 :	<i>p-tert</i> -Bütikaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks	13
3.4 :	Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler	13
3.5 :	Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler	14
3.6 :	<i>p-tert</i> -Bütilyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi	14
3.7 :	Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren	15
3.8 :	Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren	15
3.9 :	<i>p-tert</i> -Butikaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)	16
3.10:	Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler	17
3.11:	Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri	20
3.12:	Kaliks[4]arenlerin Metal kompleksleri	20
3.13:	Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan azokaliks[4]arenler	21
3.14:	Azokalik[4]aren-Hg ²⁺ kompleksi	21
3.15:	Azokaliks[4]aren monokinon bileşiği ve UV Spektrumu	22
3.16:	Kaliks[4]dibenzotiyocrown eter <i>p</i> -nitrofenilazo türevi	22
3.17:	Substantif boyarmaddenin tuzlu ve tuzsuz boyama eğrileri	26

3.18:	Substantif boyarmadde ile boyama grafiği	26
3.19:	Substantif boyarmaddelerin NaCl ile reaksiyonu	27
3.20:	Klortriazin tipi reaktif boyarmaddenin yapısı	28
3.21:	Çektirme yöntemine göre çalışmada bir reaktif boyama grafiği	28
3.22:	Yün lifinin yapısı	34
3.23:	Asit boyarmaddeleri ile yapılan bir boyama grafiği	35
3.24:	Metal kompleks boyarmaddelerin yapısı	36
3.25:	Kromlama ile sonradan kromlama yöntemine göre boyama	37
3.26:	Bir dispersiyon boyarmaddesi (Cellitonoranj GR).....	39
3.27:	Dispersiyon boyarmaddesi ile HT koşullarında poliester boyama grafiği	39
3.28:	Poliamid liflerinin asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği	40
3.29:	Poliakrilonitril (akrilik) liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanması	41
4.1 :	Sentez Şeması	45
4.2 :	Kaliks[4]aren	46
4.3 :	5,11,17,23-tetra(3,5-dikarboksifenil)azokaliks[4]aren (1)	47
4.4 :	5,11,17,23-tetra(4-sülfonilfenil)azokaliks[4]aren (2).....	48
4.5 :	5,11,17,25-tetra(4-sülfanilamidfenil)azokaliks[4]aren (3)	48
4.6 :	5,11,17,23-tetra(4-karboksifenil)azokaliks[4]aren (4)	49
5.1 :	Sentezlenen Bileşikler	50
5.2 :	<i>p-tert</i> -Bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]aren Sentezi	52
5.3 :	5,11,17,23-tetra(3,5-dikarboksifenil)azokaliks[4]aren Sentezi.....	52
5.4 :	Sentezlenen Boyaların Resimleri	53
5.5 :	Çözelti Resimleri	54
5.6 :	Bileşik 1 ve 2`nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	55
5.7 :	Bileşik 3 ve 4`ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	55
5.8 :	Bileşik T`nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	55
5.9 :	Bileşik 1 ve 2`nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları	56
5.10:	Bileşik 3 ve 4`ün asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları	56
5.11:	Bileşik T`nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları	56
5.12:	Bileşik 2`nin tautomerik yapıları	58
5.13:	Asit Boyama Grafiği	59
5.14:	Asit Boyamaya Ait Yıkama Grafiği	59

Ö Z E T

SUDA ÇÖZÜNEN BAZI AZOKALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE TEKSTİL LİFLERİNİN BOYANMASINDA UYGULANABİLİRLİĞİ

Bu çalışmada, suda çözünen azokaliks[4]aren türevi boyarmaddelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bu boyarmaddeler pamuk, yün, asetat, poliester ve poliamid elyafların boyanmasında boyarmadde olarak kullanılabilir yapıdadır.

Sentezlenen azokaliks[4]aren bileşiklerinde bulunan kromofor gruplar ışığı absorplama yeteneğine sahip ve renkli bileşiklerdir. Literatürde varolan benzer yapıları diğer bileşiklerden temel farkı sudaki çözünürlükleri ve tekstil materyalindeki haslık özellikleridir.

Çalışmada, yeni suda çözünen azokaliks[4]aren türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, FT-IR, ve ¹H-NMR) ve element analizleriyle aydınlatılmıştır.

Bu boyarmaddelerin pamuk, yün, asetat, poliester ve poliamid elyaflarını boyama kabiliyeti incelenmiştir. Boyarmaddelerden bazılarının naylon ve yün elyaflarını düzgün bir şekilde boyadığı görülmüştür. Naylon ve yünü boyayabilen bu boyarmaddeler yine bu elyafların boyanmasında kullanılan ticari bir boya (Isolan Gelb SGL) ile karşılaştırmalı bir şekilde boyanmış ve haslık değerleri kıyaslamalı olarak incelenmiştir.

Ayrıca, elde edilen suda çözünen azokaliks[4]aren boyarmaddelerin asidik-bazik ortamlarda ve değişik çözücülerde absorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, Azokaliks[4]aren, Karakterizasyon, Boyama, Haslık testleri.

SUMMARY

WATER SOLUBLE SOME AZOCALIX[4]ARENE DERIVATIVES SYNTHESIS AND DYEING APPLICABILITY IN THE TEXTILE FIBERS

This study aimed to the synthesis of water-soluble azocalix[4]arene derivative are dyes. Synthesized the dyes have structure which can be used as a dyestuff for cotton, wool, acetate, polyester and polyamide fibers.

Synthesized azocalix[4]arene compounds capable of absorbing light in the chromophore groups and color compounds. Existing literature, the basic difference of other similar compounds structure is in water resolutions and their fastness properties in textile material.

In the study, a new water soluble azocalix[4]arene derivatives were synthesized. Structures of compounds obtained by spectroscopic methods (UV-vis, FT-IR, and ¹H-NMR) and elemental analysis is elucidated.

These dyes cotton, wool, acetate, polyester and polyamide fibers studied dyeing ability. Some dyes were dyed nylon and wool fibers properly. Nylon and wool dyeing of these dyes examined with the commercial dye (Isolan Gelb SGL) and in a comparative analysis of the comparative values of the dyed and color-fastness.

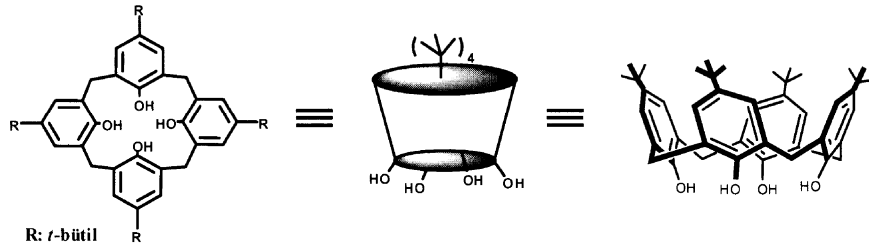
In addition, the resulting water soluble azocalix[4]arene dyes were investigated acidic-basic media on the absorption properties and in varying solvents.

Key Words: Calixarene, Azocalix[4]arene, Characterization, Dyeing, Fastness tests.

1. GİRİŞ

Büyük yapılı organik bileşikler, 1907 yılında Leo Hendrick Baekeland'ın “**bakalit**” i sentezlemesinden itibaren 70'li yıllara kadar çok fazla çalışılmıştır. Tüm bu çalışmalar sonucunda 1978 yılında “Supramoleküler Kimya” terimi ortaya çıkmıştır. Yaygın olarak kullanılan bileşik gruplarında crown eterler ve siklodekstrinler, sırasıyla birinci ve ikinci kuşak supramoleküller olarak tanımlanırlar.

Benzer özelliklerden dolayı üçüncü kuşak supramoleküller olarak tanımlanan kaliksarenler, formaldehit ile *p*-süstitüe fenoller arasında bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonuyla meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre *orto* köşesinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış halkalı esnek yapıdaki makrosiklik moleküllerdir (Deligöz, 1994).



Şekil 1.1 : *p*-*tert*-Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Temel ve uygulamalı bilimlerde uygulama alanı bulabilen bu sınıf bileşikler, kupa şeklinde tasvir edilen moleküler yapılardır (Solomons, 2002).

1.1 Kaliksarenlerin Tarihçesi

Kaliksarenler ilk olarak 1989 yılında “Monographs in Supramolecular Chemistry” kitabında yayınlanmıştır. O yıldan bu zamana kadar kaliksarenlere ilgi artmış ve bu sahada çok hızlı bir gelişme sağlanmıştır. Kaliksarenler üzerine ilk kitap 1989 yılında Gutsche tarafından yayınlanmasına rağmen kökeni fenolik reçinelerin

oluşturulmasına yani oldukça eskilere dayanmaktadır. 1872 yılında Alman organik kimyacı olan Adolph von Baeyer sulu formaldehit ile fenolü ısıtarak oldukça sert reçinemsi ve kristal olmayan bir ürün elde etmiştir. Fakat o günlerdeki enstrümantal tekniklerinin kısıtlı olması sebebiyle yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Dolayısıyla bu ürün ticari ve teknik olarak kullanılamamıştır. 1905 - 1909 yılları arasında Leo Hendrick Baekeland fenol-formaldehitten ticari öneme sahip bakalit olarak bilinen plastiği elde etmeyi başarmıştır.

20. yüzyıldaki bu başarı endüstriyel ve akademik araştırmacıların fenol formaldehit kimyasına ilgisini daha da arttırmıştır. Zincke ve Ziegler isimli bilim adamları bakalit prosesi üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırarak *para*-süstitüe fenoller ile formaldehitin vermiş olduğu kondenzasyon reaksiyonunu aydınlatmak için *p-tert*-bütil fenolü, sulu formaldehit ve sodyum hidroksit ile önce 50 - 55 °C da, daha sonra 110 - 120 °C da iki saat etkileştirdikten sonra süspansiyon oluşturan bu maddeyi bezir yağı içerisinde 200 °C ye kadar birkaç saat ısıtıldığında erime noktası yaklaşık olarak 340 °C olan bir madde elde ettiler. *p*-Kresol, *p-tert*-amil fenol gibi farklı fenoller kullanıldığında ise, aynı işlemleri takip etmek suretiyle çok sert, yüksek erime noktasına sahip ürünler elde ettiler.

Zincke elde edilen bu ürünlerin *p*-alkilfenolün sadece iki *orto* pozisyonu ile formaldehitin reaksiyonu sonucunda oluşan lineer bir polimerin halkalaşmasıyla elde edilen siklik tetramer yapıda saf bir bileşik olduğunu iddia etti.

David Gutsche bu ürünün gerçekte bir tetramer olmayıp, tetramer, heksamer, oktamer ve bir miktar da lineer oligomer karışımı olduğunu ispatladı. Daha sonra Gutsche ve arkadaşları *p-tert*-bütilfenol ile formaldehitin kondensasyonu sonucunda siklik tetramer, heksamer ve oktamer ayrı ayrı saf olarak yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır. Gutsche, çalışmalarını siklik oligomerik bileşikler üzerinde yoğunlaştırdı ve bu tür siklik tetramerleri, biyoorganik reaksiyonlar için sentetik enzim taklitçileri olarak kullanmayı tasarladı (Gutsche, 1989).

1.2 Kaliksarenlerin Sentezi

Kaliksaren bileşikleri iki farklı yöntem ile sentezlenebilmektedirler. Birincisi çok basamaklı yöntem olup Hayes ve Hunter tarafından bulunup, Kammerer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Diğeri ise *p*-süstitüe fenol, formaldehit ve baz

katalizörlüğünde daha basit ve “*tek basamak*”ta (one pot) gerçekleştirilebilmektedir. İkinci yöntem ile siklik tetrameri ilk olarak Zinke ve arkadaşları elde etmişlerdir. Daha sonra, sırasıyla Cornforth, Buriks, Fauke ve Munch, Patrick, Egan ve Gutsche tarafından sentezlenerek *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (Gutsche, 1990a), *p-tert*-bütilkaliks [6]aren (Gutsche, 1990b), *p-tert*-bütilkaliks[8]aren ’ler elde edilmiştir (Gutsche, 1990c).

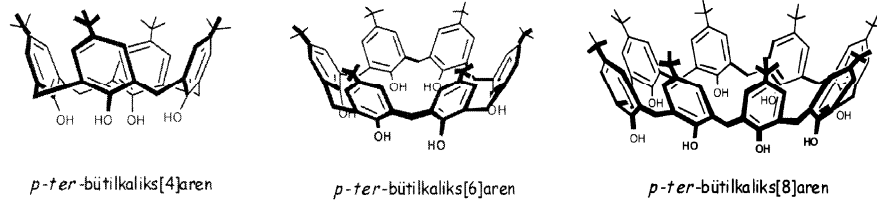
1.3 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler metasiklofan sınıfındadır ve ismini şekli vazoya benzediğinden, Yunanca taç, vazo anlamına gelen “Chalice” dan almıştır. Kaliksarenlerde ‘calix’ kelimesi ‘vazo, taç’ anlamına gelirken ‘arene’ kelimesi ise aromatik halkaların varlığını göstermektedir. (Şekil 1.2). Kaliks(calix) ve aren(arene) arasında köşeli parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını belirtmektedir.



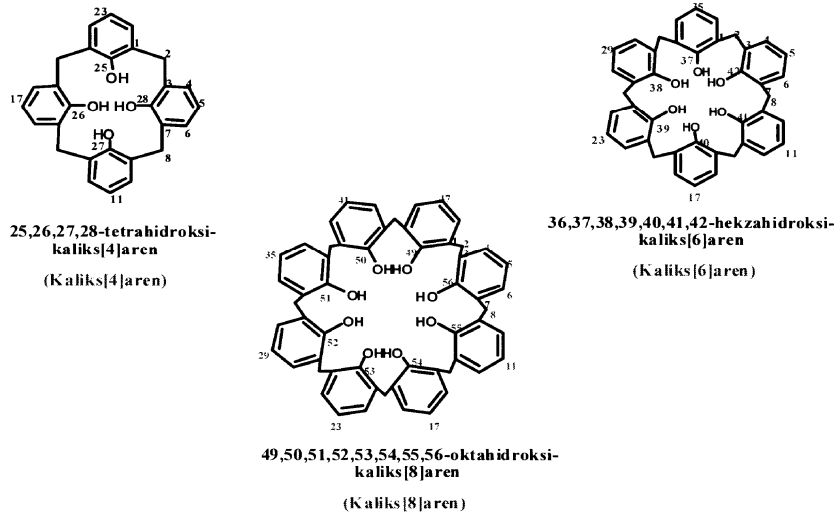
Şekil 1.2 : Metasiklofan ve kaliks moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü

Bu kelimenin kullanımı özellikle tetramer yapı ile anlaşıldı. Bu yapı, tas veya ağız geniş bir bardağa benzer bir konformasyon gösterebilmektedir. (Şekil 1.2) Kaliksarenlerin tetramerik kaliks den daha büyük hacimli ve daha esnek oktametik kaliks kadar üç bilinen üyesi daha vardır. Bunlardan en yaygın olanları tetramer, heksamer ve oktamer üyeleridir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 : Kaliksaren gösterimi

Kaliksarenler değişik araştırmacılar tarafından farklı isimlendirilmişlerdir. Bu tip bileşikler IUPAC sistemine göre adlandırılması çok zor olduğundan Gutsche bu bileşikleri daha pratik bir yoldan isimlendirmiştir. Onun için bu türden bileşiklerin isimlendirilmesinde son yıllarda, ya aromatik halka üzerindeki sübstitüentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi kullanılır, yada fenolün sübstitue kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır. Aromatik halkaya herhangi bir sübstitüent bağlı olduğu durumlarda bu grupların isimleri kaliksaren kelimesinden önce yazılır. Böylece *p*-alkil fenolden oluşan dört üyeli siklik tetramer yapıdaki bileşik; 5,11,17,23-tetra-*tert*-alkil-25,26,27,28-tetra hidroksi kaliks veya kısaca *p*-alkil kaliks olarak adlandırılmaktadır. Kaliksarenleri isimlendirirken daha çok basit ismi olan “Kaliks” olduğu gibi kullanılır ve bütün sübstitüentlerin yerleri Şekil 1 .4’de gösterildiği gibi numaralarla belirtilir.



Şekil 1.4 : Kaliksaren isimlendirilmesi

1.4 Kaliksarenlerin Özellikleri

Kaliksarenlerin erime noktaları molekül büyüklükleri ile doğru orantılı olarak artar. Erime noktaları *p-tert*-bütilkaliks[4]aren 'in 342-344°C, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren 'in 380-381°C, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren 'in 411-412°C dir. Bazı kaliksarenler kloroform, piridin gibi çözücülerde yeterli miktarda çözünebilmelerine rağmen, kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. Ester, sülfonat, amino gibi suda çözünürlüğü arttırıcı fonksiyonel grupların kaliksaren yapısına katılması ile suda çözünürlükleri arttırılabilir.

Kaliksarenlerin spektroskopik özellikleri incelendiğinde 280 nm civarında absorban olduğu gözlenir. IR spektrumlarında parmak izi bölgesinde verdikleri pikler aynıdır. Fenolik-*O* gruplarına ait pikler ise 3150-3300 cm⁻¹ de görülür ancak; molekülde meydana gelen molekül içi hidrojen bağlarından dolayı pikler yayvandır. X-ray kristalografisi, kaliksaren yapısının kesin ispatını sağlar. Bunun ilk örneği 1979 'da İtalya Parma Üniversitesi'ndeki Andretti ve arkadaşları tarafından yayınlanan kaliks[4]aren'in tek kristal verileri ile ortaya çıkmıştır (Andretti, 1979).

Ayrıca; floresans spektroskopisi de kaliksarenlerin kompleksleşme ve kaliksaren komplekslerinin mikro-çevrelerini anlamada kullanışlı bir araç olmuştur. Yukarıda da vurgulandığı gibi kaliksarenlerin yapılarının tespitinde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemde ¹H-NMR 'dır. ¹H-NMR değerlerine bakıldığında; fenolik-*O* grubuna ait 10 ppm 'de bulunması gereken pikin molekül içi hidrojen bağlarının, perdelememe etkisi sebebi ile aşağı alana kaydığı ve singlet bir pik verdiği gözlenir. Metilen köprülerinin pikleri konformasyona göre değişmekle birlikte 3.0 - 4.5 ppm aralığındadır. *Tert*-bütil grupları yüksek sıcaklıklarda singlet pik verirken düşük sıcaklıklarda 2 tane dublet pik verirler. Bu durum kaliksarenlerin sıcaklık değişmesi ile konformasyonlarının değiştiğini gösterir (Gutsche 1989).

1.5 Tezin Amacı

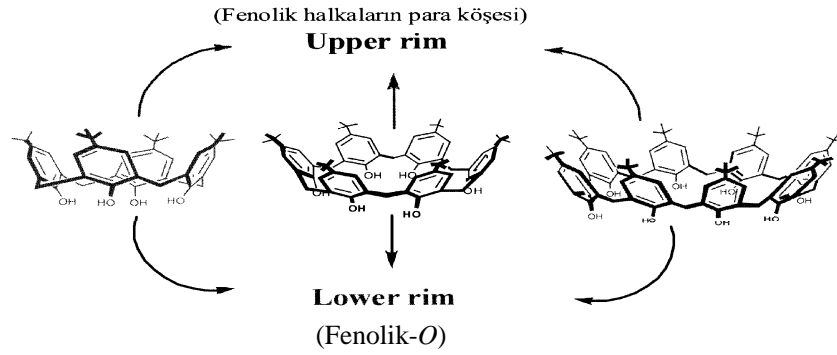
Bu çalışmada, yeni suda çözünen azo boyarmaddelerin sentezi amaçlanmaktadır. Sentezlenen bu boyarmaddeler pamuk, yün, asetat, poliester ve poliamid elyafların boyanmasında boyarmadde olarak kullanılabilir yapıdadır. Ayrıca, sentezlenen maddelerin mikrobiyolojik ve farmakolojik özellikler gösterebileceği, kompleks yapılarının oluşumunda ligand olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Bu tez kapsamı dahilinde, sentezlenecek olan suda çözünen azokaliks[4]aren türevi boyalar literatürdeki benzer amaçla sentezlenen bileşiklerden farklıdır. Sentezlenecek oligomerlerde bulunan kromofor gruplar ışığı absorplama yeteneğine sahip ve renkli bileşiklerdir. Literatürde varolan benzer yapıları diğer oligomerlerden temel farkı sudaki çözünürlükleri ve tekstil materyalindeki haslık özellikleri olacak ve bunun sonucu olarak da boya endüstrisine yeni tür boyalar kazandırılmış olacaktır.

Bu tezde amaç tekstilde kullanılabilir boyalar elde etmek ve tekstil liflerine uygulanarak haslık özelliklerini incelemek olarak verilmiştir. Bu çalışmalardan çıkabilecek uygun pozitif sonuçlar diğer çalışma ve uygulamaları motive edecektir ve yeni projeler yapmaya zemin hazırlayacaktır. Ayrıca elde edilen sonuçlar farklı disiplinlerle ortak çalışma ortamı oluşturacaktır.

2. KALIKSARENLERİN FONKSİYONLANDIRILMASI

Kaliksarenler, fenolik-*O* (*lower rim*) veya aril halkalarının *para* köşelerine (*upper rim*) fonksiyonel grupların bağlanması ile kimyasal farklılaşma sağlanabilir (Şekil 2.1). Fenolik hidroksil gruplarının değişmesi eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanması ile yapılmaktadır (Yılmaz, 1998; Ting, 1990; Cameron, 1997). Fenolik-*O* 'den fonksiyonlandırma, değişik reaktif ve şartların seçilmesiyle başarılabilmektedir.

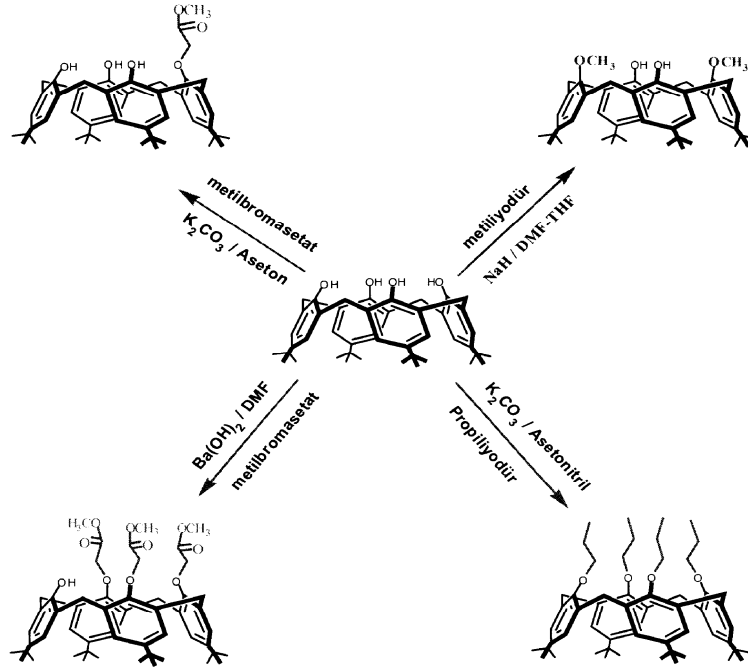


Şekil 2.1 : Kaliks *p*-konumunun ve fenolik-*O* bölgesinin şematik gösterimi

2.1 Kaliksarenlerin Fenolik-*O* Üzerinden Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenlerin fenolik-*O* grupları *mono-*, *di-*, *tri-* ve *tetra-* eter, ester, keton ve oksim türevlerine dönüştürülebilir. Oluşturulan kaliks[4]aren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir (Park, 1996). Reaksiyon sırasında kullanılan baz, çözücü, ortam konsantrasyonu ve sıcaklığı konformasyonu değiştirmektedir (Groenen, 1991). *Koni* konformasyonunda ürün elde etmek için oda sıcaklığında DMF ya da DMF/THF içerisinde NaH 'ün aşırısı kullanılmalıdır. *1,3- karşılıklı* ürün elde etmek için 80 °C 'de DMF içerisinde Cs₂CO₃ kullanılmak gerekmektedir. *1,2- karşılıklı* ve *kısmi koni* konformasyonları tek başına reaksiyon ortamında elde etmek

ise oldukça zordur. Ancak, reaksiyon karışımından kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edilebilirler.



Şekil 2.2 : Kaliks[4]arenlerin seçimli fonksiyonlandırılması

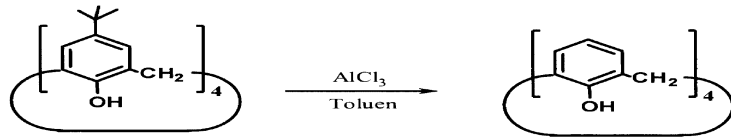
2.2 Kaliksarenlerin *p*- Köşesinden Fonksiyonlandırılması

Farklı alkil grupları kaliks[4]arenin sadece alt kenarından (fenolik-*O* grubu) değil, üst kenarından (*p*-köşesinden) de bağlanabilir (Gutsche, 1991). Seçimli türevlendirme de bir çok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Örneğin, *mono* alkilleme, *1,3*-dialkilleme, *1,2*-dialkilleme ve trialkilleme gibi Seçimli alkilleme ve açılme ürünlerinin en önemli özelliği, alkali ve toprak alkali katyonlarını boşlukların içine bağlamasıdır. Bu sayede alkali ve toprak alkali katyonlar için seçimlilik sağlanabilmektedir (Collins, 1991). Ayrıca hareketli konformasyonları olan kaliks[4]arenler, bu grupların takılmasıyla kolaylıkla hareketsiz yapılara dönüştürülebilir.

2.2.1 *p*-Alkil kaliksarenlerin dealkillenmesi

tert-Bütil gruplarının giderilmesi, kaliksaren kimyası için daha iyi imkanların doğması demektir. Reaksiyon şartları çok iyi seçilirse *p-tert*-bütilfenol, *p-tert*-pentilfenol ve *p*-(1,1,3,3-tetrametil)bütilfenol gibi belli başlı *p*-süstitüe fenollerden süstitüentleri dealkilleme ile kolayca gidermek mümkün olmaktadır (Gutsche, 1989).

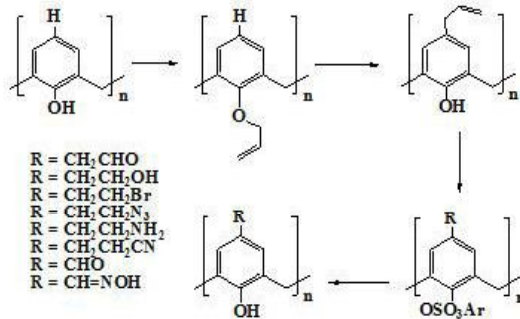
Alkil fenol numuneleri üzerine bu türden geçiş çalışmalarını, Gutsche ve çalışma grubu ayrıntılı bir şekilde yapmışlardır. Toluenin çözücü olduğu bir ortamda $AlCl_3$ 'ün kuvvetli etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*tert*-bütil) çoğunun giderilebildiği bilinmektedir. Kaliksarenlerden *p-tert*-bütilkaliks[4]aren %65-70 verimle kaliks[4]arene, *p-tert*-bütilkaliks[6]aren %89 verimle kaliks[6]arene, *p-tert*-bütilkaliks[8]aren %93 verimle kaliks[8]arene dönüştürülmüştür (Gutsche, 1986b).



Şekil 2.3 : *p-tert*-bütil gruplarının giderilmesi (Dealkilasyonu)

2.2.2 *p*-Claisen çevrilmesi

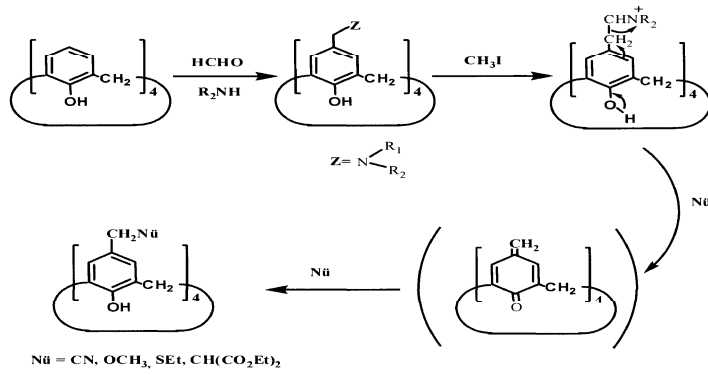
Kaliksarenlerin türevlendirme yollarından biriside *p*-Claisen çevrilmesidir. Bu yöntemle kaliks allil eterlerini, fenolik oksijenden *p*-köşelerine fonksiyonel grupların transferinin gerçekleştiği bir yöntemdir (Gutsche, 1985).



Şekil 2.4 : *p*-Claisen çevrilmesi yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

2.2.3 *p*-Kinsonmetit yolu

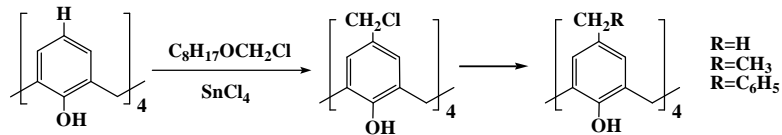
Fonksiyonlu kaliksarenleri sentezlemek için kullanılan alternatif yöntemlerden birisi de fenolatların *p*-köşesinden nükleofilik reaksiyon verme özelliğinden yararlanılan *p*-kinsonmetit yoludur. Kaliks[n]aren, THF-asetik asit çözücüsü içerisinde çözülmüş dialkil amin ve formaldehit ile reaksiyona sokulursa, *p*-alkil amino kaliks[n]aren bileşikleri elde edilir. Bu bileşiğin metil iyodür ile reaksiyonundan kuaterner amonyum tuzu meydana gelir. Bunun da çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan fonksiyonlu kaliksarenler sentezlenebilir (Gutsche, 1989; Gutsche, 1986b).



Şekil 2.5 : *p*-Kinsonmetit yolu ile kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

2.2.4 *p*-Klormetilleme yolu

Fonksiyonlu kaliksarenlerin sentezlenme yollarından birisi de *p*-klormetillemedir. Kaliks[4]arenin oktilklormetil eter ve SnCl_4 ile reaksiyonundan %80 verimle *p*-klormetilkaliks[4]aren elde edilir. Bu bileşiğin MeLi ile reaksiyonundan %35 verimle *p*-metilkaliks[4]aren, BF_3 katalizöründe benzen ile reaksiyonundan %40 verimle *p*-benzilkaliks[4]aren sentezlenebilir (Gutsche, 1989; Gutsche, 1985; Deligöz, 1995).

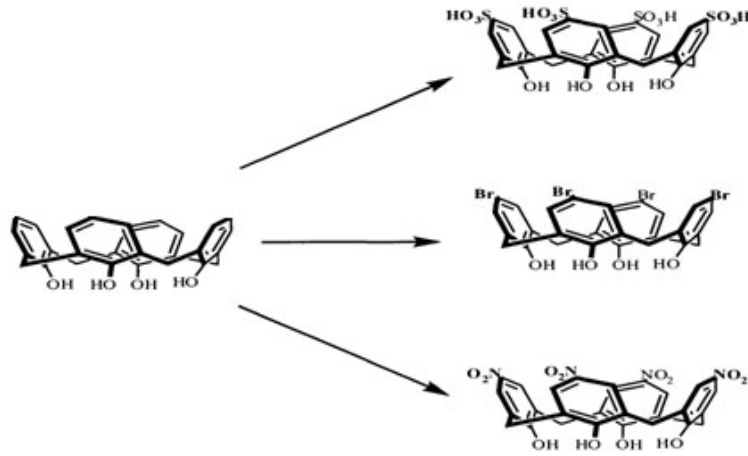


Şekil 2.6 : *p*-Klormetilleme Reaksiyonu

2.2.5 Elektrofilik yerdeğiştirme

p-Köşesinden fonksiyonlandırılması için en fazla kullanılan yöntem olan “*aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları*” ilk çalışmalarda başarısız oldu. Fakat iki araştırma grubu bunu sonradan başardılar (Gutsche, 1989).

Shinkai ve çalışma grubu, 1984 yılında kaliks[6]arenin 100 °C ’de sülfürik asit ile reaksiyonunun %75 verimle suda çözünen *p*-sülfonato kaliks[6]areni ve daha sonra da bu yöntemle *p*-sülfonato kaliks[8]areni elde ettiler (Shinkai, 1984).



Şekil 2.7 : Kaliksarenlerin elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

Shinkai ve grubu diğeri bir çalışmasında kaliks[n]arenleri sülfoladıktan sonra -5 °C ’de 10 saat nitrik asitle etkileştirerek normal verimle *p*-nitrokaliks[6]aren elde etmişlerdir. Yüksek verimde *p*-nitrokaliks[n]aren elde etmek için benzen, nitrik asit ve asetik asit karışımından oluşan doğrudan nitrolama yöntemi kullanılmaktadır (Verboum, 1992; Beer, 1993).

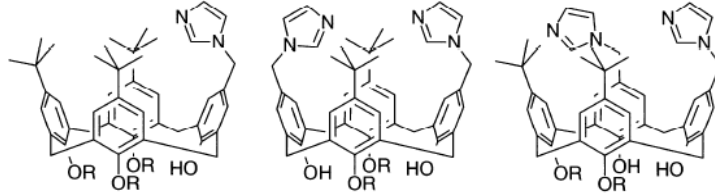
Son yıllarda diazonyum tuzları ile elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları üzerine çalışmalar artmaktadır. Deligöz ve çalışma grubu çok sayıda diazonyum bileşiği sentezlemiş, fiziksel ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu bileşik sınıfını bazı bilim adamları sentezleyip yayınlamasına rağmen “*azokaliks[n]aren*” olarak adlandırılmasını teklif etmişlerdir (Deligöz, 2006). Benzer bileşiklerin diğerişik türevlerini de Chawla ve grubu sentezlemekte ve metal iyonları ile etkisini araştırmaktadırlar (Chawla, 2009).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

3.1.1 Enzim taklitçi kaliksarenler

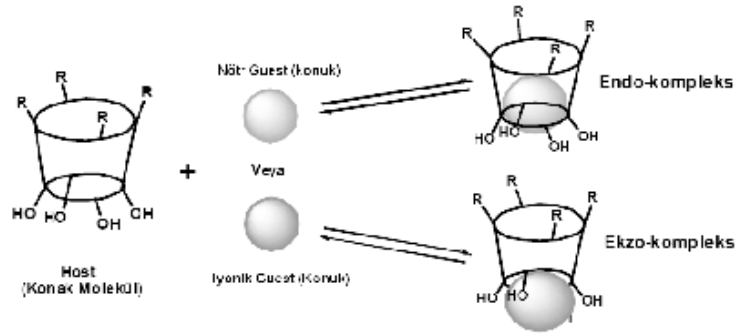
Kaliksarenleri uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması, potansiyel enzim taklitçi veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970 'ler de bilim insanlarının görüşlerine sunulmuştur (Gutsche, 1983). Enzim taklitçi yapısı temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Breslow, 1995). Dospil ve çalışma grubu yaptıkları bir çalışmada, imidazol sübstitüe kaliks[4]arenleri kullanarak, *p*-nitro fenolatlardan *p*-nitrofenolü uzaklaştırmak için yaptığı araştırmada açıl transferaz aktivitesiyle asit-baz katalizör olarak kolaylıkla etkimiştir (Dospil, 2001).



Şekil 3.1 : Kaliksaren enzim taklitçileri

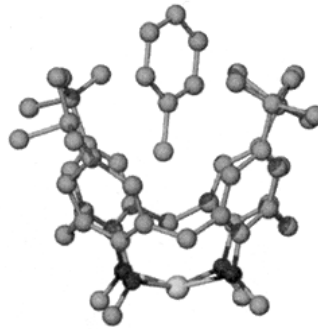
3.1.2 Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler

Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 3.2 'de gösterdiği gibi *endo*- ve *ekzo*- kompleks şeklindedir.



Şekil 3.2 : Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

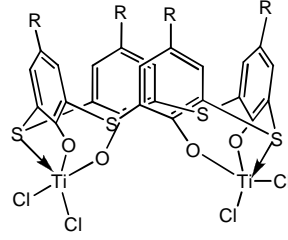
Bunlardan *p-tert*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile; *p-tert*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile; *p-tert*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-tert*-Bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257 °C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakmaktadır (Gutsche, 1983; Gutsche, 1985). *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ışını kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-tert*-bütilkaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğunu gözlemlenmiştir (Şekil 3.3) (Andreotti, 1979).



Şekil 3.3 : *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks

Kaliksarenlerin metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik-*O* üzerinde eter, ester, keton, oksim, dioksim, tiyoamit, karboksilat ve fosfonat grupları taşıyan kaliksaren türevlerinin alkali, toprak alkali, geçiş metalleri, ve bazı anyonları termodinamik olarak kararlı kompleks oluşturduğu bilinmektedir

Proto ve grubu, *p-tert*-bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum komplekslerini, metilamonyumoktan ile aktive ettikten sonra etilenin polimerleştirilmesinde katalizör olarak kullanmışlar ve katalitik aktivite göstermesinde liganttaki kükürtün büyük bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır (Proto, 2009).

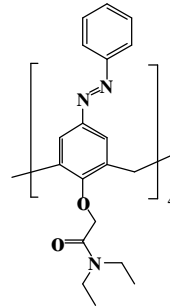


Şekil 3.6 : *p-tert*-Bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi

3.1.4 Elektrot yapımında kullanılan kaliksarenler

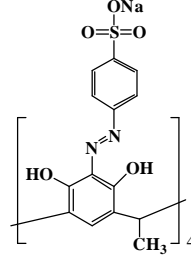
İyon seçici elektrotlar alanındaki gelişmeler hızla ilerledikçe, iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Özellikle toksik metal iyonlarının belirlenmesinde iyon seçici elektrotların geliştirilmesi önemli bir hal almaktadır. Kaliksarenlerin de bu alanda kullanımını giderek artmaktadır. Örneğin, azokaliksaren grubu içeren PVC membranların Cl⁻ iyonuna karşı seçimli elektrot özelliği bulunduğu literatürde belirlenmiştir (Yılmaz, 2009).

Benounis ve grubu, kromojenik grup içeren kaliksarenleri, Ni, Cd ve Cu duyarlı sensör bileşikler olarak kullanmışlar ve duyarlılıklarını; Cu²⁺ iyonu için 1 µM, Co²⁺ için 10⁻³ µM ve Cd²⁺ için 10⁻⁴ µM olarak bulmuşlardır. Ayrıca sensörlerin 8 ay boyunca duyarlılıklarını koruduklarını gözlemlemişlerdir (Benounis, 2006).



Şekil 3.7 : Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren

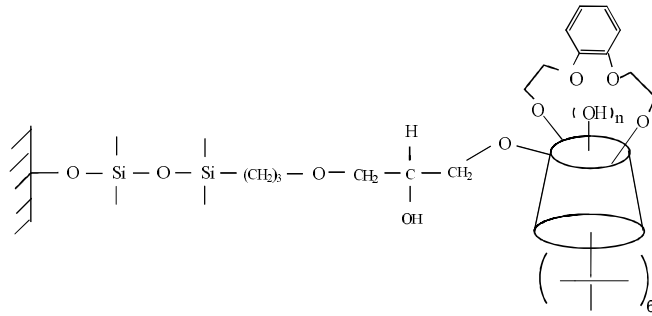
Jin ve grubu da potansiyometrik yöntemle, kaliks[4]rezorsinaren ile modifiye edilmiş cam elektrot kullanarak antiseptik (arıtılmış) su örneklerinde hidrojen peroksitin varlığını tespit etmişlerdir (Jin, 2009).



Şekil 3.8 : Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]rezorsinaren

3.1.5 Kromatografik faz olarak kullanılan kaliksarenler

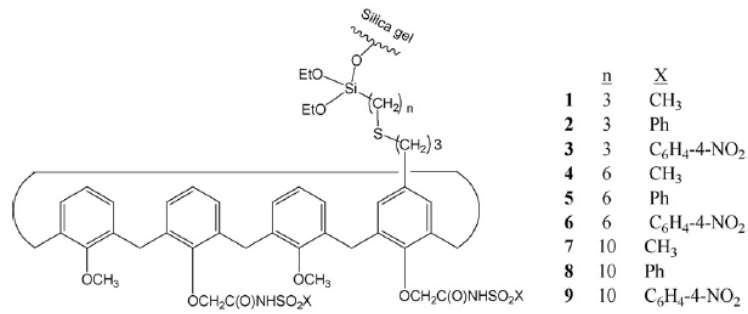
Li tarafından *p-tert*-kaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS) bağlı silikajel sabit fazı, HPLC için kenetlenme reaktifi olarak 3-glisidoksi propiltrimetori silan ile hazırlanarak yapısı Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT), elementel analiz ve termal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Böylece kaliksarenler gaz kromatoğrafisinde ve HPLC 'de birçok bileşik özellikle aromatik bileşikler için seçimli bir ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Li, 2004). Glennon, silikajel bağlı tetraester kaliks[4]areni hazırlayarak bu bileşiği HPLC 'de metal iyonlarını ve amino asit esterlerini ayırmada kullanmıştır. Lee ve arkadaşları ise silikajel bağlı kaliks[6]aren-*p*-sülfonat ile bazı süstitüe aromatik izomerlerin ayrılması üzerine çalışmalar yapmışlardır (Lee, 1997).



Şekil 3.9 : *p-tert*-Butilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)

Sokolieb ve ark. silikajel-kaliks[6]aren hekzapropil eterini polisiklik aromatik hidrokarbonları ve fullerenleri ayırmada kullanmışlardır. Sonuç olarak bütün çalışmalar kaliksaren bağlı fazların HPLC uygulamalarında yüksek verimle kullanılabilirliğini göstermektedir (Sokolieb, 2000).

Bartsch ve grubu tarafından silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler sentezlenerek iyon-değişim kromatografisinde sabit faz olarak kullanılmış ve ağır metal iyonlarından Pb^{2+} iyonunu seçimli olarak tuttuğunu gözlemlemişlerdir (Wang 2009).



Şekil 3.10 : Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler

3.2 Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları

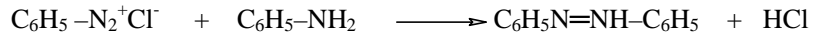
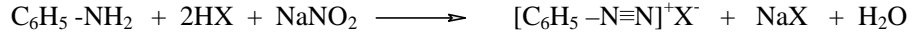
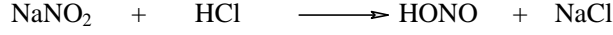
Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da *azo boyarmaddesi* denir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Azo boyarmaddeler başta tekstil sanayi olmak üzere, lak boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğer sanayi dallarında yaygın olarak kullanılır. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yarısı azo boyalarıdır (Başer, 1990).

Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz. Aromatik aminlerin $NaNO_2$ ve HCl ile reaksiyona girmesi ile diazonyum tuzu elde edilir. Diazonyum tuzları genelde suda çözünürler.

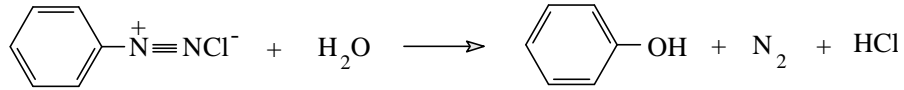


X: Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^-

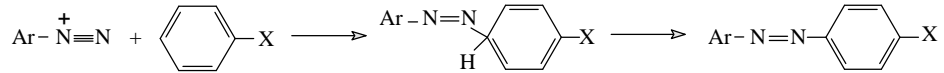
Diazolama sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO₂ katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye NaNO₂ damla damla katılır, çünkü reaksiyon ekzotermiktir.



Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık 0-5 °C arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N₂ gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür. Diazolama reaksiyonlarında pH, sıcaklık ve diazolanın çözeltinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır.



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



Diazyonyum iyonları oldukça zayıf elektrofillik reaktifler olduklarından ancak X:-OH, -NH₂, -NHR vb. gibi elektron donor gruplar taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere **kenetlenme bileşeni** denir (Başer, 1990).

Reaksiyon kenetlenme bileşeninin *p*- köşesinden meydana gelir. Çünkü sübstituentler (X) *o*- ve *p*- yönlendirici gruplardır. Elektron donor olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile *para* köşesinden daha yüksek verimli bileşikler verirler.

Çözünürlük: Azo boyalarının yapılarında oksijen ya da amino grupları bulunduğundan asidik veya bazik özelliğe sahiptirler. Sülfü grubu içeren azo boyalar Na tuzları şeklinde (çözünen boyalar) ve çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar.

Yapılarında sülfö (-SO₃), karboksil (-COOH) grupları gibi asidik ve amin (-NH₂, -NH_xR_y) gibi bazik karakterli grup varsa, bu tür azo boyaların tuzları suda çözünür.

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. Moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

Bileşiğin renkli olmasını sağlayan yapısal faktörleri üç grup altında incelemek mümkündür:

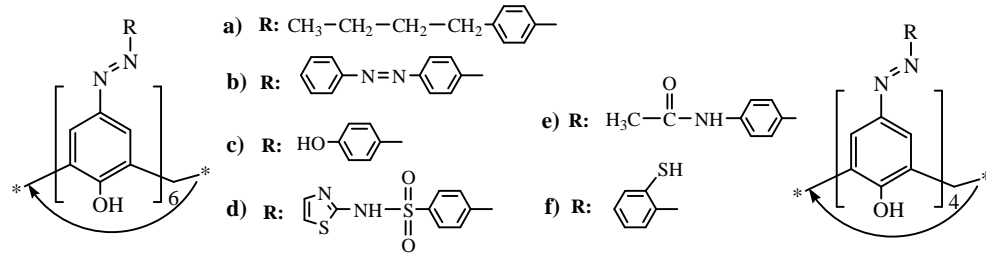
- **Molekülde π elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması:** Molekülde σ-elektronlarının yanında π- elektronu bulunduran bileşikler (doymamış bileşikler) π → π* geçişlerini sağlamak amacıyla seçimli absorpsiyon yaptıklarından renkli görünürler. Molekül yapılarında sınırlı sayıda çift bağ bulunduran bileşikler yakın UV bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından renkli değildirler. Bir bileşikte çok sayıda π-elektronu bulunursa absorpsiyon daha büyük dalga boyuna kayar. Bu şekilde görünür alanda seçimli absorpsiyon meydana gelebilir ve cisim renkli görünür.

- **Konjuge çift bağlar:** Bu gruplar delokalize π-elektron sistemi meydana getirirler ve π-elektronlarının sayısının artması ile delokalizasyon artar. Böylece elektronu π-bağ orbitalinden π* anti-bağ orbitaline çıkarmak için gerekli enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorpsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu yeşil-siyah bölgesine kaymasına neden olur.

- **Kromoforlar ve Oksokromlar:** Boyarmaddelerin renkli olmalarında en önemli faktörlerden birisi de molekül yapılarında kromofor ve oksokrom grupların varlığıdır. -N=N-, -C=O-, -NO₂ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan grupların kromofor, -OH, -NH₂, -COOH gibi gruplarda oksokrom grup olarak davranır. Oksokrom gruplar π- elektron sisteminin delokalizasyonunu güçlendirir. Molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaydırılmasıyla renklilik kazandırır. Bu gruplar aynı zamanda istenilen renklerin oluşmasını da sağlar.

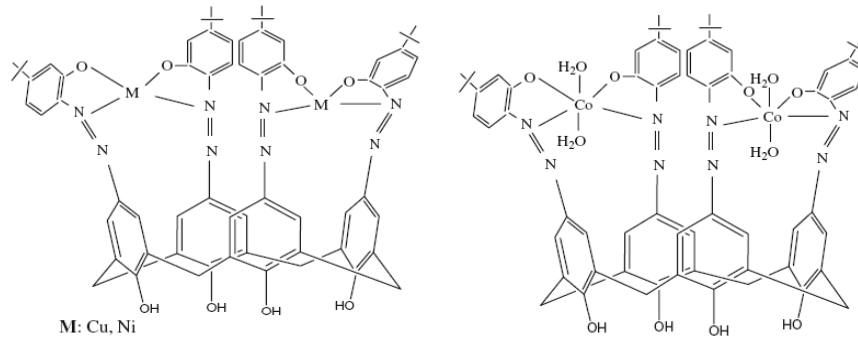
3.3 Azokaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması

Deligöz ve çalışma grubu yaptıkları değişik çalışmalarda, kaliks[4]aren ve kaliks[6]arenin karbosiklik ve heterosiklik aminlerle azo türevleri sentezleyerek karakterize etmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin komplekslerini, ekstraksiyon özelliklerini, absorpsiyonlarını ve termal davranışlarını araştırmıştır (Karcı 2003, 2004; Şener 2004a, 2004b).



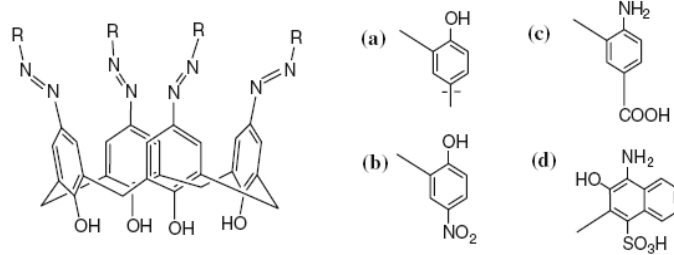
Şekil 3.11 : Azokaliks[4 ve 6]aren türevleri

Metallerle Kompleksi: Azokaliks[n]arenlerin, içerdikleri -N=N- kromofor grubu sayesinde metallerle olan etkileşimleri artmaktadır. Sentezlenen azokaliks[4]arenler geçiş metallerinin tuzları ile etkileştirilerek ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), metal kompleksleri sentezlenmiştir. Kaliksarenlerin metaller ile kompleksleri *mono-* ya da *di-* çekirdekli olabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.12 : Kaliks[4]arenlerin Metal kompleksleri

Ekstraksiyon Özellikleri: Kaliksarenler, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve Van der Waals etkileşimleri sayesinde metaller ile arasında konakçı-konuk tipi kompleksler oluşmaktadır. Şekil 3.13 'deki ligandların geçiş metalleri ile yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} katyonlarını daha yüksek verimle taşıdığı gözlenmiştir (Deligöz, 1995).



Şekil 3.13 : Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan azokaliks[4]arenler

Termal Davranışları: Kaliks[n]aren ailesinin, metal komplekslerinin ve azo türevlerinin termal davranışları araştırılmıştır. Azot ve oksijen atmosferinde alınan termogramlarda, yapıda bağlı olan grupların bileşiğin kararlılığına etkisinin çok büyük olduğu gözlenmiştir (Deligöz, 2005).

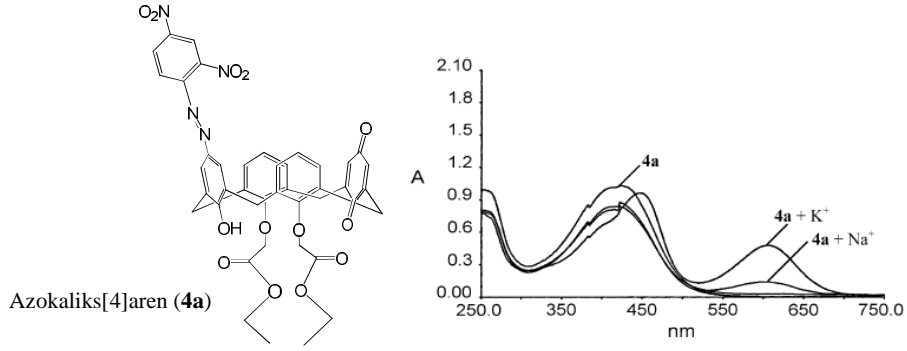
Sensör Özellikleri: Chung ve grubu *p*-allil-tri-*p*-metoksifenilazokaliks[4]areni sentezleyerek, bu bileşiğin Hg^{2+} iyonu ile kompleksini incelemişler ve sonuç olarak önemli bir renk değişimi gözlemlemişlerdir. Bu yüzden *p*-allil ve *p*-metoksifenilazo gruplarının Hg^{2+} katyonunu tanımada önemli bileşenler olduğunu vurgulamışlardır (Ho, 2007).



Şekil 3.14 : Azokaliks[4]aren- Hg^{2+} kompleksi

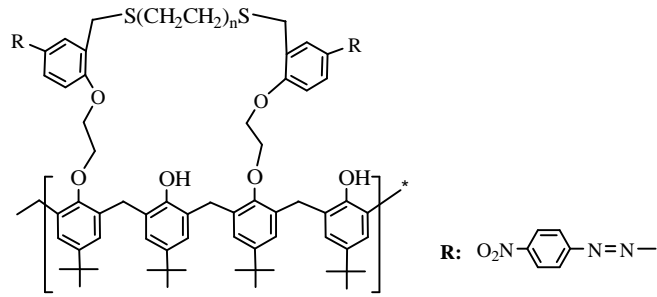
Chawla ve grubu beş farklı azokaliks[4]aren monokinon sentezleyerek alkali metaller ile (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+) etkileşimlerini UV-vis spektroskopik ve siklik

voltametik teknikleri ile incelemiştir. Sonuç olarak azokaliks[4]aren bileşiklerinden bir tanesinin K^+ iyonu ile etkileşiminin diğer alkali metallere göre çok fazla olduğunu UV-vis spektrumundaki batokromik kayma ile belirlemiştir (Chawla, 2009).



Şekil 3.15 : Azokaliks[4]aren monokinon bileşiği ve UV Spektrumu

Ashram çalışmasında kaliks[4]dibenzotiyocrown eterin *p*-nitrofenilazo türevini sentezleyerek metal ekstraksiyon özelliklerini kondüktometrik yöntem ile incelemiştir. Sonuç olarak da, geçiş metallere Cu^{2+} ve Hg^{2+} katyonlarını daha yüksek verimle tuttuğunu gözlemiştir (Ashram, 2007).



Şekil 3.16 : Kaliks[4]dibenzotiyocrown eter *p*-nitrofenilazo türevi

Bütün bu çalışmalar gösteriyor ki, gelecekteki çalışmalar kaliks[n]arenlerin bir alt sınıfı olan azokaliks[n]arenlerin fonksiyonlandırılması üzerine olacaktır. Özellikle metal iyonları ile yapılan konakçı-konuk etkileşimi, bu sınıf bileşiklerin sensör ve elektrot olarak kullanımı kolaylaştıracaktır. Metallerle olan etkileşimleri çok sayıda bilim insanının dikkatini çekmektedir.

3.4 Tekstil Boyacılığı

3.4.1 Tekstil boyacılığı genel bilgileri

Selülozik lifleri tekstil ürünlerinin boyanma işlemleri her açıdan geniş kapsamlı ve çok çeşitli işlemlerden oluşmaktadır. Öncelikle bir boyama işlemi etkileyen faktörlerin sayısı çok fazladır. Örneğin bunlar; boyanacak lifin cinsi, boyarmaddenin cinsi, yardımcı kimyasal maddelerin kullanımı, boyama yöntemi, boyama sıcaklığı ve süresi gibi.

Tekstil liflerinin çok fazla çeşidi olduğunu biliyoruz. Ancak bunları öncelikle üç ana gruba ayırıp o şekilde değerlendirmek boyamayı anlatmakta işimizi nispeten kolaylaştırmaktadır.

Selüloz liflerini boyayan boyarmaddeler ;

- Substantif (direk) boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler
- Küp boyarmaddeler
- İndigozol boyarmaddeler
- İnkişaf (Naftol) boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler
- Oksidasyon boyarmaddeler

Protein liflerini boyayan boyarmaddeler ;

- Asit boyarmaddeler
- Reaktif (özel) boyarmaddeler
- Kromlama boyarmaddeler
- Küp boyarmaddeler
- Metal kompleks boyarmaddeler

Sentetik lifleri boyayan boyarmaddeler ;

- Poliamid lifler için: Dispersiyon boyarmaddeleri ve protein liflerini boyayan boyarmaddeler kullanılmaktadır.
- Poliester lifleri için: Öncelikle dispersiyon boyarmaddeleri.
- Poliakritnitril lifleri için: Bazik boyarmaddeler ağırlıklı olarak kullanılan asıl boyarmaddelerdir.

Pigment boyarmadde lif farkı gözetmeyen gerektiğinde ve istendiğinde tüm lifler için kullanılabilen bir boyarmadde dir. Buna göre boyamacılıkta esas olan lifin ve boyarmaddenin cinsidir. Bunun yanında kullanılan çok çeşitli ve çok amaçlı yardımcı maddeler, işlem süresi ve sıcaklığı sonucu etkileyen faktörlerdir.

Ayrıca tekstilde kullanılan boyarmaddeleri suda çözünme durumlarına göre gruplara ayırmak da mümkündür. Örneğin, reaktif, substantif, asit, bazik, küplokoester, krom kompleks boyarmaddeleri suda çözülen boyarmaddelerdir. Küp, kükürt, pigment boyarmaddeleri suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Naftol ve oksidasyon boyarmaddeleri ise kısmen suda çözülen cinsten boyarmaddelerdir.

Boyamacılıkta renkle ilgili bazı kavramlar ve anlamları ;

- **Renk** : Farklı görünümle r demektir (sarı, mavi, kırmızı gibi).
- **Ton** : Aynı rengin açık ve koyu şekilleri anlaşılmaktadır.
- **Nüans** : Ana rengin başka bir renge olan eğilimini, kaymasını ifade etmektedir. Örneğin sarıya maviye kaymış olan bir rengi ifade etmesi gibi boyarmaddelerin sonunda kullanılan harfler ise o boyarmaddelerin özellikleri hakkında bazı bilgileri vermektedir. Örneğin: B=mavi nüans ağırlıklı, R=kırmızı nüans ağırlıklı bir boyarmaddeyi, LL=Işık haslığının iyi olmasını, CI=Klor haslığı iyi, L=depolama dayanıklılığının iyi olduğu anlamına gelmektedir. (Çoban, 1999)

3.4.2 Selüloz liflerinin boyanması

Pamuk, viskon, keten gibi başlıca selüloz liflerinin açık elyaf olarak boyanmaları çok ender yapılan işlemlerdir. Çünkü bu lifler ıslak durumda çok katı ve flotte geçişini engelleyen bir yapı oluşturmaktadırlar. Bazı durumlarda ham bez boyaması yapılabilir. Örneğin askeri parkalık, branda, tentelik kumaşlarda olduğu gibi. Ama çoğunlukla ön terbiye işlemi görmüş ve yüzey haline getirilmiş malların boyanması

söz konusudur. Canlı renkler elde etmek için ağartma yapmak gerekmektedir. Merserizasyon veya kostikleme (gerdirmesiz bazik işlem) işlemi yapılırsa kumaşın boyarmadde alma yeteneği artmaktadır.

a) Substantif (direk) boyarmaddelerle yapılan boyama işlemi

Substantif boyarmaddeler suda çözülen cinsten ve çoğunlukla azo grubu boyarmaddelerdir. Herhangi bir madde ve özel işlem gerektirmeden suda çözülürler ve liflere karşı substantiflikleri (afiniteleri) yani bağlanma istekleri vardır. Kolayca ve aracısız olarak liflere bağlandıkları için bunların bir adı da direk boyarmadde dir.

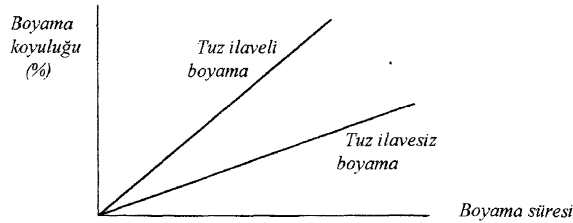
Substantiflik söz konusu olduğu için çektirme yöntemine göre boyama yapılır. Yani haspel, jet, overflow, airflow ve universal boyama aparatları ile çalışılarak boyamalar yapılmaktadır. Boyama sırasında bu boyarmaddeler ilk önce flotte içinde liflere yanaşmakta (adsorbsiyon) daha sonra difüzyonla liflerin kolay nüfuz bölgelerine (amorf) girmektedir. Boyama işleminde etkili olan başlıca bağlar ;

- H-bağları
- Van der Waals (kohezyon) kuvvetleri
- Dipol çekim kuvvetleridir.

Nispeten bol flotte içinde bulunan ve adsorbsiyonla yüzeye yanaşan boyarmaddeler daha sonra liflerin içerisine, kolay nüfuz bölgelerine (amorf bölgelere) girmekte ve yukarıda adı geçen bağlarda liflere bağlanmaktadır.

Kumaşın lifleri üzerindeki Bm % 80-65	→	Flottede kalan Bm miktarı % 20 - 35
	←	

Genelde substantif boyarmaddelerin uygulanması ve boyamasında çözeltideki boyarmaddelerin daha fazla oranda kumaş ve lifler tarafına geçmesi için flotteye tuz ilavesi yapılmaktadır.



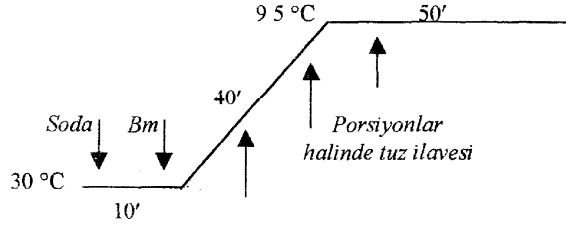
Şekil 3.17 : Substantif boyarmaddenin tuzlu ve tuzsuz boyama eğrileri

Boyama sırasında flotteye tuz ilave edilerek aşağıda görüldüğü gibi boyarmadde alınma dengesi boyanmakta olan lif tarafına kaydırılmaktadır.



Boyarmaddenin flottedeki şekli Boyama sırasında life bağlanan şekli

Flotteye tuz (NaCl veya Na₂SO₄) ilavesi, boyarmaddenin life bağlanan şeklini flotte içinde arttırmaktadır. Dolayısıyla daha fazla miktarda boyarmadde çözültiden lif tarafına geçmek istemektedir. Bunun dışında flotte sıcaklığını arttırmak başlangıçta daha fazla boyarmaddenin lifleri tarafından alınmasına neden olmaktadır. Flotte oranı arttıkça boyama sırasında flottede kalan boyarmadde miktarı da artmaktadır.



Şekil 3.18 : Substantif boyarmadde ile boyama grafiği

Substantif boyarmaddeler ile yapılan boyamalarda, başlangıçta düzgün bir uygulama işlemi yapmak için boyarmaddenin lifler tarafından alınmasını frenlemek amacı ile soda (Na₂CO₃) kullanılmaktadır. Flotteye soda ve tuz ilaveleri şu şekilde olabilmektedir;

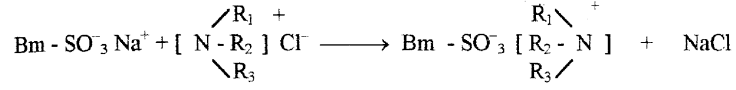
Açık ton boyamalarda

% 0,5 - 1 Soda
% 2 - 3 Na₂SO₄

Koyu ton boyamalarda

% 0,5 - 2 Soda
% 10-20 Na₂SO₄

Substantif boyarmaddeler genelde; ucuz, kolay boyama yapılabilen ama yaş haslıkları düşük olan boyarmaddelerdir. Yaş haslıklarının düşük olması boyamada kolayca ve zayıf bağlarla liflere bağlanan bu boyarmaddelerin daha sonra kullanılmaları sırasındaki yaş işlemlerde de kolaylıkla kumaştan, liflerden kopup ayrılmaları ile ortaya çıkmaktadır. Bu boyarmaddelerin yaş haslıklarının iyileştirilmesi amacı ile boyama sonunda katyon aktif maddelerle işleme sokularak molekül büyümesi sağlamak mümkündür.

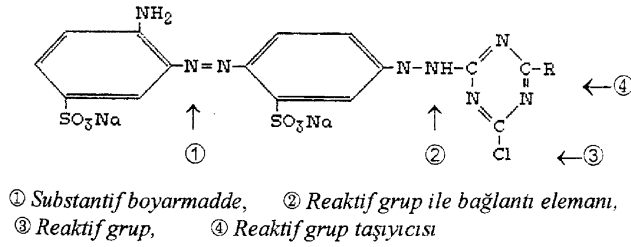


Şekil 3.19 : Substantif boyarmaddelerin NaCl ile reaksiyonu

Böylece bulunduğu yerde büyümüş, zincir uzunluğu artmış olan bu boyarmaddeler daha sonraki yaş işlemlerde çok kolaylıkla bulunduğu yeri terk edemediği için boyamanın yaş haslıkları da artmış olmaktadır.

b) Reaktif boyarmaddelerle boyama

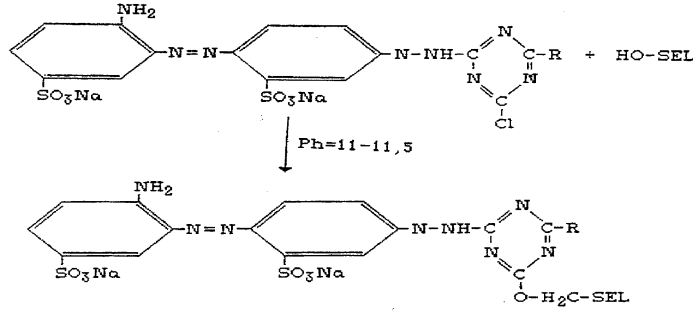
Reaktif boyarmaddeler selüloz liflerine reaktif grupları üzerinden kovalent bağla sağlam bir şekilde bağlandıkları için yaş haslıkları yüksek olan boyamalar elde edilmektedir. Bugün için gerek boyama gerekse baskıcılıkta en çok kullanılan boyarmadde grubudur. Reaktif boyarmaddede reaktif grubu oluşturan bölümün yapısına göre başlıca iki çeşidi bulunmaktadır. Bunlar klortriazin ve vinilsulfon tipi boyarmaddelerdir. Klortriazin tipi reaktif boyarmaddenin yapısı aşağıdaki formülde görüldüğü gibidir.



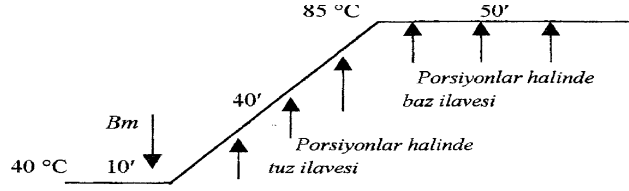
Şekil 3.20 : Klortriazin tipi reaktif boyarmaddenin yapısı

Reaktif boyarmaddelerle yapılan boyama işlemi nispeten kısa sürede bitmesine karşın boyamaların son yıkama işlemleri çok uzun sürmektedir. Bu yıkamanın etkili bir şekilde yapılması yaş haslıklar açısından son derece önemli ve gereklidir. Çünkü reaktif boyarmaddelerin en sakıncalı taraflarından biri, su ile reaksiyona girmeleridir. Su ile reaksiyona giren boyarmadde, boyama sırasında aynen substantif boyarmadde gibi zayıf bağlarla liflere bağlanmaktadır. Bu durum boyamanın yaş haslıklarını düşürmektedir. O nedenle boyama sonundaki yıkamalar: Soğuk durulama, sıcak durulama, iki kez kaynar sabunlama, sıcak ve soğuk durulamalar gibi uzun işlemleri gerektirmektedir. Bu şekildeki bir yıkama işlemi ise oldukça masraflı, zaman alıcı ve atık su bakımından fazla yük getiricidir.

Reaktif boyarmaddelerin selüloz lifleri ile bazik ortamda kovalent bağ yapması aşağıdaki formülde görüldüğü gibidir.



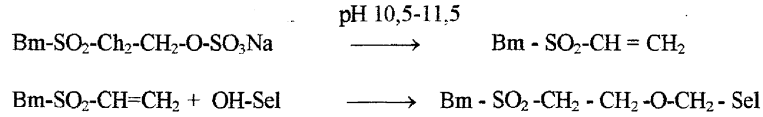
Reaktif boyarmaddeler ile çektirme yöntemine göre yapılan bir boyama grafiği aşağıdaki gibi olabilmektedir.



Şekil 3.21 : Çektirme yöntemine göre çalışmada bir reaktif boyama grafiği

Diğer bir reaktif boyarmadde(Bm) cinsi vinilsulfon tipidir. Vinilsulfon tipi boyarmaddenin yapısı şu şekildedir; Bm-SO₂CH₂O-SO₃Na.

Bu tür bir boyarmadde yine bazik ortamda reaktif vinil grubu oluşturarak selülozun OH grubu ile kovalent bağ yapmaktadır.



Reaktif boyarmaddelerin selüloz lifleri ile OH grubu üzerinden kovalent bağ yapmaları bazik ortamda gerçekleşmektedir. Bazik ortamı sağlamak için kullanılan kimyasal maddeler ise; Sodyum hidroksit (NaOH), Sodyumkarbonat (Na₂CO₃), Trisodyumfosfat (Na₃PO₄), Sodyumbikarbonat (NaHCO₃) gibi maddelerdir. Çektirme yöntemine göre boyarmaddenin kumaşa düzgün aplikasyonu yapıp, tuz ilavesi ile çözeltideki boyarmadde lifler tarafına; kaydırıldıktan sonra baz ilavesi yine Şekil 3.21 de görüldüğü gibi porsiyonlar halinde veya en iyisi dozajlama yolu ile yapılarak boyarmaddenin düzgün bir şekilde liflere fikse olması, bağlanması sağlanmaktadır.

Reaktif boyarmaddelerin avantajlarını şu şekilde özetlemek mümkündür;

- Liflere kovalent bağlandıkları için yaş haslıkları yüksektir.
- Bunlarla çalışılması yani boyama yapmak kolaydır.
- Her türlü rengi ve kombinasyonu bulunmaktadır.
- Canlı ve parlak renklere boyamalar elde edilmektedir.

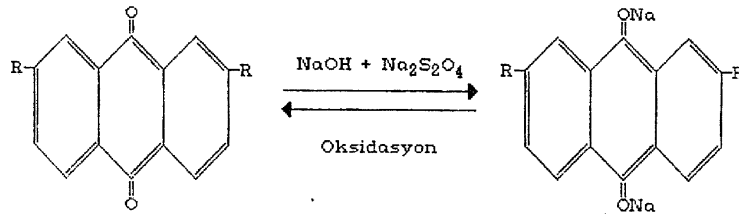
Sakıncalarına gelince;

Boyarmaddenin bir kısmı (duruma göre bazen yarısı) su ile reaksiyona girerek bozulmaktadır. Bozulan bu boyarmaddeler liflere, kumaşa zayıf kuvvetlerle bağlandıkları için bunların zahmetli ve masraflı son yıkamalarla uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenlerden dolayı yıkamada enerji, su, atık su ve maliyeti oldukça yüksektir. Atık suya giden boyarmadde, çevre ve arıtma sorunları fazladır.

c) Küp boyarmaddeleri ile boyama

Küp boyarmaddelerinin diğer bir adı da indantren boyalarıdır. Indantren adı eskiden tekstilde haslıklar açısından bir marka etiketi olarak kullanılmıştır. O nedenle bu boyarmaddelerin seçilmiş olanlarının fabrikasyon ve kullanım haslıkları yüksektir.

Genelde parlak olmayan, pastel renkler elde edilmektedir ve her çeşit rengi bulunmamaktadır. Indantren boyarmaddeler suda çözünmeyen cinstendir. Bu boyarmaddeler suda çözünmeyen cinsten oldukları için düzgün boyama işlemleri de kolay değildir. O nedenle ilk önce bu boyarmaddelerin bazik ortamda indirgenerek küpleme işlemi yapılmakta, boyama işlemi bu şekli ile yapılmaktadır. Küpleme işlemi yeterince iyi olmadığı ve içe işleyen boyamalar yapılamadığı sürece haslıkların tatmin edici düzeyde olması zorlaşmaktadır.



Antrakinon esaslı küp BM
suda çözünmez, afinitesi yoktur

Önce küp asidi sonra küploko şekline
dönüşür, suda çözünür, afinitesi vardır

Küp boyarmaddesini indirgemek (küplemek) için baz olarak sodyumhidroksit (NaOH) indirgen madde olarak da sodyumtiyosülfat, diğer adı ile hidrosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) kullanılmaktadır. Küplenmiş olan boyarmadde suda çözünen ve liflere afinitesi olan bir hale getirilmiştir. Bu şekilde indirgenmiş ve life afiniteli hale gelmiş boyarmadde çözeltisi ile boyama yapıldıktan sonra oksidasyon işlemi ile boyarmadde kumaş üzerinde tekrar başlangıçtaki suda çözünmeyen şekline dönüştürülerek boyama işlemi bitirilmektedir. Kumaş üzerinde suda çözülmez yapıda bir boyarmadde olduğu için yaş haslıkları da doğal olarak çok yüksektir.

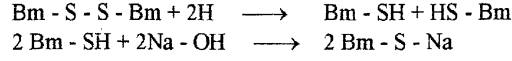
Küp boyarmaddelerinin soğuk (IK), ılık (IW) ve sıcakta (IN) boyama yapan cinsleri bulunmaktadır. Bu boyama koşullarına ve çalışılan flotte oranlarına göre kullanılan kostik (NaOH) ve hidrosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) miktarı da değişmektedir. Dikkat edilmesi gereken husus boyama sırasında oksidasyonun olmamasıdır. Bu boyarmaddeler ile düzgün boyama yapmak biraz zordur ve bunun için özen göstermek gerekmektedir. Boyama işlemi bittikten sonra yalnızca yıkama ile veya yıkama işleminde H_2O_2 kullanılarak etkili bir oksitleme işlemi yapılır. Oksidasyon işleminden sonra yine sabun, soda ile 30 dakika kadar bir kaynar yıkama işlemi yapılması gerekmektedir. Örneğin:

2 g/l Anyon aktif yıkama maddesi

1 g/l Soda ile 30 dakika kaynar yıkama ile işlem bitirilebilir.

d) Kükürt boyarmaddeleri ile yapılan boyamalar

Kükürt boyarmaddeleri de küp boyarmaddeleri gibi suda çözülmeyen yapıdadır. Önce indirgenerek liflere afiniteli hale getirilmektedir. İndirgen madde olarak eskiden sodyumsülfür (Na_2S) kullanılmakta idi. Bu maddenin piyasadaki adı ise “zırnık” tır. Pis kokulu olması, kükürt içermesi nedeniyle çalışma koşulları ve çevre açısından sevimsizdir. Ancak son zamanlarda zırnık kullanılmadan çalışılabilen ve sülfat içermeyen yeni tip kükürt boyarmaddeleri (Diresul EV, Hydrosol) geliştirilmiştir. Bunlar ekolojik tip boyarmaddelerdir. Klasik kükürt boyarmaddeleri ile çalışmada katalogda verilen miktarda Na_2S , boyarmadde ile birlikte kaynatılarak çözülüp 10 dakika kadar bekletilmektedir. Ancak biraz önce de belirtildiği gibi zırnık yerine artık, genelde indirgen madde olarak glikoz ve hidrosülfat kombinasyonu tercih edilmektedir.



İndirgenen boyarmadde çözeltisi ile boyama yapıldıktan sonra oksidatif yıkama ile kumaş üzerindeki boyarmadde yine suda çözülmez şekle getirilmektedir. Pamuklu bir kumaş için 1/10 flotte oranında, 95 °C de çektirme yöntemi ile boyama için bir reçete örneği aşağıda verilmektedir.

% 18 Immedial siyah C-BR sıvı

8 ml/l Na OH (38° Be)

9 ml/l Soda

10 g/l Glikoz (katı)

3,3 g/l Hidrosülfit

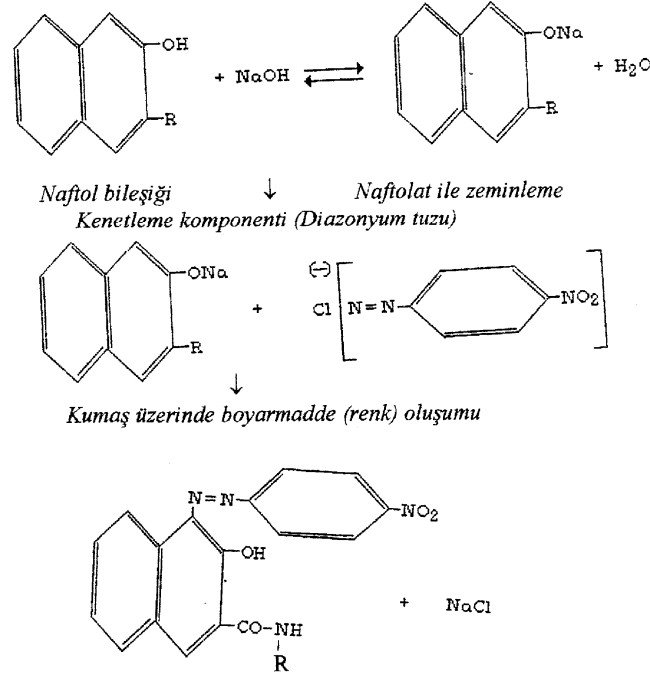
1 g/l Leonil KS (ıslatıcı)

2 g/l Tuz

Kükürt boyarmaddeleri ile boyamada 50 °C de başlayıp 95 °C ye çıktıktan sonra 1 saat işlem yapılarak boyama bitirilmektedir. Kükürt boyarmaddelerinin genelde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Ucuz boyarmaddelerdir ancak klor haslıkları düşük, renkler donuktur. Her türlü renk çeşidi bulunmamaktadır. Genelde siyah, haki, lacivert, kahverengi renkleri bulunmaktadır. Çalışma sırasında indirgen maddenin yetersiz olması durumunda kumaşa mekanik tutunan boyarmadde metalik bir görünüm verebilmektedir. Dispergir madde ilavesi ile bu sakınca giderilebilmektedir.

e) İnkışaf (Naftol) boyarmaddeleri ile boyama

İnkışaf boyarmaddeleri yapısı ve boyama şekli ile diğerlerinden ayrı bir boyarmadde cinsidir. Boyarmaddenin rengi esas olarak lif üzerinde oluşturulduğu için haslıkları yüksektir. Ancak naftol bileşiklerinin kanserojen etkileri ile ilgili yayınlar ve bu boyarmaddelerle çalışmadaki zorluklar nedeniyle pek fazla bir önemleri kalmamıştır. Boyarmaddenin asıl yapısını **Naftol As** bileşiği oluşturmaktadır. Naftol bileşiği naftolata dönüştürülerek birinci banyoda zeminleme yapıldıktan sonra, ikinci banyoda diazonyum tuzu ile işleme sokularak kumaş üzerinde asıl boyarmadde oluşturulmaktadır.



Birinci banyo işlemi için naftol çözme ve naftolat oluşturma uğraştırıcı bir iştir.

Naftol çözme ve zeminleme:

1 kg Naftol, 1,5 kg NaOH (38°B) 1,6 L soğuk su ile çözülür. 1 L % 33 'lük formaldehit ilave edilip 30°C de 30 dakika zeminleme yapılır. Naftolatın cinsine göre boyamada 10-50 g kadar tuz kullanılabilir. İkinci banyoya gelmeden önce, fazla naftolat çözeltisi kumaştan iyice uzaklaştırılır.

İkinci banyoda kenetleme reaksiyonu için gerekli olan diazonyum tuzu hidroklorik asitte çözülür. NaNO₂ ilave edilir. Diazolama işlemi 5-10°C yi geçmeyecek şekilde soğukta yapılır. Bu çözelti ile kumaş 15 dakika kadar işleme sokulduktan sonra art yıkama ve kaynar sabunlama yapılır. Asıl renk kumaş üzerinde oluşturulduğu için inkişaf boyarmaddelerin yaş haslıkları ve ışık haslığı yüksektir. **Bayrak kırmızısı** özellikle ışık haslığı yüksek olan canlı bir renktir.

e) İndigozol boyarmaddeleri ile boyama

İndigozoller bir çeşit özel küp boyarmaddeleridir. Bu boyarmaddelerle tek veya iki banyolu yöntemle çalışmak mümkündür. 1. banyoda; Kumaş + Bm + NaNO₂ ve istenirse tuz ilave edilerek 60°C de 30 dakika veya 1 saat işlem yapılır. Sonra 20°C ye soğutulur. 2. banyoda; 40-70 °C da 10 dakika H₂SO₄ ile işlem yapılır. Tek

banyoda çalışmada ise boyarmadde kumaş üzerine düzgün bir şekilde alındıktan sonra H₂SO₄ ilave edilir ve soda ile nötrleştirilip durulanır.

f) Pigment boyarmaddeleri ile yapılan boyama

Lif afinitesi olmayan ve suda çözünmeyen bir boyarmadde cinsidir. Kumaşa binder (bağlayıcı) denilen bir yardımcı madde vasıtası ile tutunduğu için boyamada lif cinsi gözetmez. Yani istenilmesi ve uygun olması durumunda her türlü liflerden yapılmış tekstil ürünü bu boyarmaddelerle boyanabilir. Afinitesi olmadığı için emdirme yöntemine göre çalışılmaktadır. Bununla ilgili bir boyama reçetesi şu şekilde olabilir.

Reçete örneği;

1 - 1,5 g/l Pigment boyarmaddesi

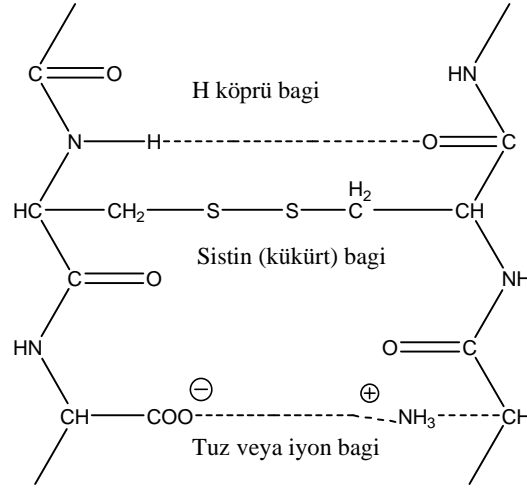
60 - 70 g/l Binder

x g/l Katalizatör (asidik tuz)

Bu çözelti ile fularda emdirilen kumaş önce kurutulur. Sonra 140-160 °C de 3-5 dakika kondenzasyon işlemi ile boyarmaddenin liflere fiksajı tamamlanır. Diğer yandan pigment boyarmaddelerinin liflere afiniteleri olmadığı için kurutma sırasında boyarmadde migrasyona uğrayarak kumaş yüzeyinde, liflerin yüzeyinde toplanmaktadır. Yüzeyde toplanan boyarmaddeler nedeniyle boyamanın sürtme haslıklarında düşme olabilmektedir. (Çoban, 1999)

3.4.3 Yün liflerinin boyanması

Selüloz liflerinde boyarmaddelerin liflere bağlanması öncelikle absorpsiyon yolu ile olurken protein liflerinde elektrostatik çekim kuvvetleri önemli rol oynamaktadır. Yün lifinin yapısında etkili olan belli başlı üç önemli bağ bulunmaktadır.

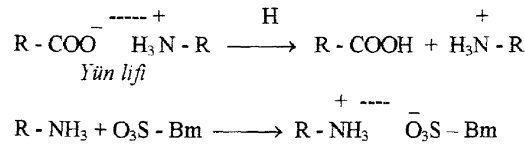


Şekil 3.22 : Yün lifinin yapısı

Yünün boyanmasında iyon bağlarının önemi büyüktür. Genelde yün boyamacılığı asidik ortamda yapılmaktadır. Asidik ortamda yün pozitif (+) yüklü olduğu için eksi (-) yüklü boyarmadde, artı (+) yüklü lifler tarafından elektrostatik çekim kuvvetleri ile çekilerek liflere bağlanmaktadır.

a) Asit boyarmaddeleri ile yapılan boyamalar

Asit boyarmaddeleri, substantif (direk) boyarmaddeler ile yapı olarak benzer boyarmaddelerdir. O nedenle düzgün boyama işlemi yapmak kolaydır. Boyama banyosuna asit verildiğinde yünün yapısı aşağıda görüldüğü gibi pozitif yükle yüklenir.



Asidik ortamda oluşan pozitif yüklü yün liflerine, eksi yüklü asit boyarmaddeleri yukarıda görüldüğü şekilde elektrostatik çekim kuvvetleri ile kolayca bağlanmaktadır. Başlangıçta flotteye konulan tuz (Na₂SO₄) selüloz liflerindeki uygulamanın tersine boyarmaddenin liflere hızlı ve düzgünsüz bir şekilde bağlanmasını önlemek içindir. Yani hızlı bağlanmayı frenlemek içindir. Asit boyarmaddelerinin kuvvetli asidik ortamda (pH = 1,8 - 3), orta asidik ortamda (pH 3,5 - 5,5) ve zayıf asidik ortamda (pH 5,5 - 6,5) boyayan cinsleri bulunmaktadır.

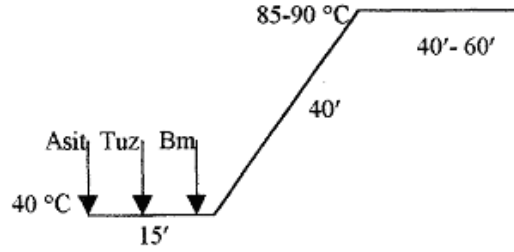
Asit boyarmaddeleri ile zayıf asidik ortamda düzgün boyamak zordur ama bunların da yaş haslıkları yüksektir. O nedenle sonradan dinklenecek kumaşlar bu boyarmaddelerle boyanırlar. Genelde asit boyarmaddeleri liflere zayıf bağlarla tutundukları için daha sonraki yıkama anında kumaştan kolayca koparlar. Dolayısıyla yaş haslıkları düşüktür. Işık haslıkları ise genelde yüksektir.

% x Asit boyarmaddesi

% 10-20 Na₂SO₄

% 1-2 Formikasit veya Sülfürikasit

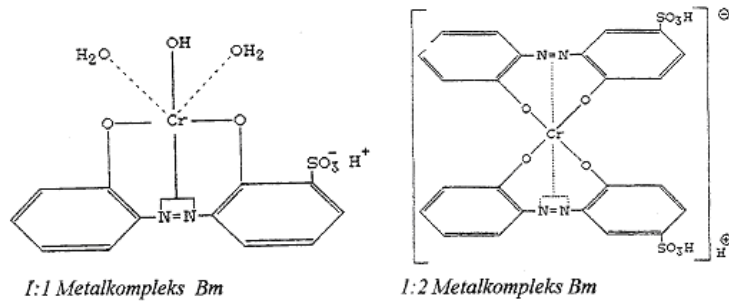
% 1-2 Islatıcı



Şekil 3.23 : Asit boyarmaddeleri ile yapılan bir boyama grafiği

b) 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ile boyama

Bu boyarmaddeler genelde üretimleri sırasında metal iyonları ile kompleks oluşturmuş durumdadır. Liflere hem elektrostatik çekim kuvvetleri hem de metal iyonları üzerinden bağlanabildikleri için genelde yaş haslıkları yüksek boyamalar elde edilmektedir.



Şekil 3.24 : Metal kompleks boyarmaddelerin yapısı

Ancak bunlarla düzgün boyama yapmanın zorlukları vardır. 1:1 metal kompleks boyarmaddelerde bir boyarmadde molekülü bir metal atomu ile kompleks yapmıştır. 1:1 metal kompleks boyarmaddeleri ile boyama yapmak nispeten daha kolaydır. Haslıkları iyidir. Ancak çok kuvvetli asidik ortamda boyama yapıldığı için yün biraz sertleşmektedir. O nedenle boyama sırasında egaliz maddeleri kullanılmaktadır.

1:2 metal kompleks boyarmaddelerinde bir metal iyonu iki tane boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturmuş durumdadır. Suda çözünürlüğü az olduğu için bunlarla düzgün boyama yapmak daha zordur. Ancak yaş haslıkları son derecede iyidir. Bu boyarmaddelerle boyamada 70-85 °C arası kritik boyama sıcaklığı olduğu için ısıtma yavaş yapılmaktadır. Bu boyarmaddelerde suda çözünürlüğü sağlayan gruplar, metilsulfon (-SO₂-CH₃) veya sulfonamid (-SO₂NH₂) gruplarıdır. Bunlarla bir çalışma reçetesi şu şekilde olabilir:

% x Boyarmadde

% 1-2 CH₃COOH (%60 lık)

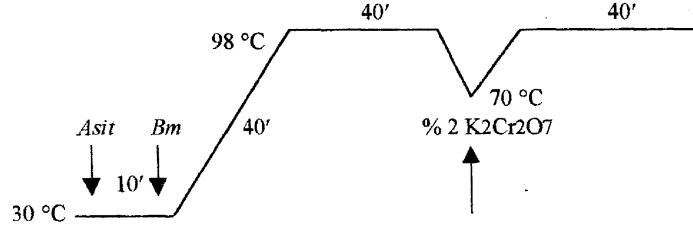
% 34 Asidik amonyum tuzu

% 1-1,5 Özel noniyonik egaliz maddesi içeren çözelti ile 20 °C de başlayıp 40 dakikada 98°C ye çıkarılır. Bu sıcaklıkta 60 dakika işlem yaparak boyama yapılır.

c) Kromlama boyarmaddeleri ile boyama

Bu boyarmaddeler, kromla kompleks yapabilen özel seçilmiş asit boyarmaddeleridir. Yün lifleri önceden kromlanır, sonra boyama yapılır veya önce boyama yapılır, sonra kromlama yapılır. Hatta kromlama ve boyama işlemi aynı anda yapılır. En çok uygulanan şekli ise önce boyamanın yapılması, boyamanın sonuna doğru kromlama işleminin yapılmasıdır.

Bu şekilde bir boyama sonunda kumaş üzerindeki boyarmadde kromla kompleks yaparak liflere daha sağlam bağlanabildiği için boyamanın yaş haslıkları oldukça artmaktadır. Ancak çevre dostu tekstil (ekotekstil) üretiminin gündemde olması ve ağır metal iyonlarının gerek kumaş üzerinde gerekse atık suda sınırlanmış olması bu boyama şeklinin önemini iyice azaltmıştır.



Şekil 3.25: Kromlama boyarmaddeleri ile sonradan kromlama yöntemine göre boyama

Aynı durum aslında metalkompleks boyarmaddeleri için de söz konusudur. Ancak bunların metal iyonları, üretimleri sırasında reaksiyona sokuldukları ve boyarmaddelerle sağlam bir kompleks oluşturdukları yani serbest halde olmadıkları için şimdilik bunlara bir dereceye kadar daha hoşgörü ile bakılmaktadır.

d) Reaktif boyarmaddelerle yapılan boyamalar

Bilindiği gibi reaktif boyarmaddelerin liflerle kovalent bağ yapmaları bazik ortamda gerçekleşmektedir. Ancak yün veya genelde protein liflerinin bazlara karşı olan hassaslıkları, bazik ortamda zarar görmeleri söz konusudur. O nedenle bazı seçilmiş özel reaktif boyarmaddelerle yün liflerini hafif asidik ortamda boyanmak mümkündür.

Orta ton bir boyama için reçete örneği:

% x Boyarmadde

% 2-8 CH_3COOH

% 10 Na_2SO_4

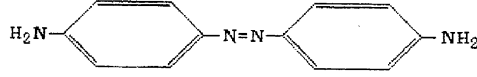
%2 Noniyonik yardımcı madde ile pH = 4,5-5' lerde boyama yapılmaktadır. (Çoban, 1999)

3.4.4 Sentetik liflerin boyanması

a) Poliester (PES) ve asetat liflerinin boyanması

Poliester ve asetat liflerinin boyanmasında daha çok dispersiyon boyarmaddeleri kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler genelde küçük molekül yapısına sahiptirler. Sıkı bir paketlenme yapısına sahip olan bu liflerin, özellikle poliester liflerinin içine girmeleri ancak bu şekilde mümkündür. Bu boyarmaddeler suda çözülmez ancak çok ince dispers şekilde dağılmaktadırlar. Dispersiyon boyarmaddesinin liflerin içine

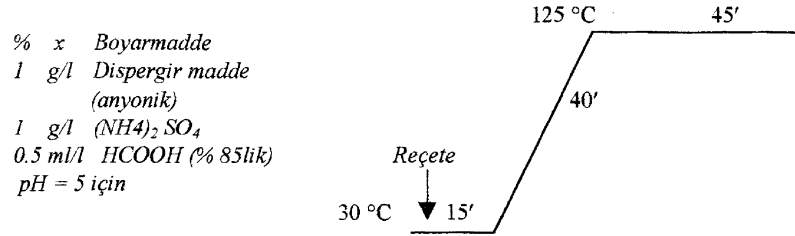
girmesi zordur. Ancak girdikten sonra tekrar çıkmaları da zor olduğu için genelde yaş haslıkları oldukça yüksektir.



Şekil 3.26 : Bir dispersiyon boyarmaddesi (Cellitonoranj GR)

Poliester liflerinin dispersiyon boyarmaddeleri ile boyanmasında başlıca iki yöntem vardır:

Birincisi; normal kaynama sıcaklığında Carrier (taşıyıcı) denilen lifleri şişirip, gevşeten klororganik bileşikleri kullanarak çalışmaktır. Bu koşullarda 100°C ve altındaki sıcaklıkta boyama yapmak mümkündür. Ancak yine çevre dostu tekstil üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda bu tür klorlu bileşiklerin (carrier) kullanılması yasaklanmış durumdadır.



% x Boyarmadde
1 g/l Dispergir madde
(anyonik)
1 g/l (NH₄)₂ SO₄
0.5 ml/l HCOOH (% 85lik)
pH = 5 için

Şekil 3.27 : Dispersiyon boyarmaddesi ile HT koşullarında poliester boyama grafiği

İkincisi; çevre ve insan sağlığı bakımından tercih edilen boyama şekli yüksek sıcaklıklarda basınçlı (HT) boyama yöntemidir. Bu koşullarda bir boyama reçetesi ve boyama eğrisi Şekil 3.27' de verilmektedir. Carrierle 100°C civarında yapılan bir poliester boyama normalde 4-5 saat gibi uzun bir süre alırken, HT boyamada 125°C ye çıktıktan sonra 30-45 dakika gibi kısa bir sürede boyama bitmektedir.

HT boyamanın avantajları;

- Daha iyi içe işleyen bir boyama etkisi.
- Carrier artıklarının uzaklaştırılma işlemi yoktur.
- Daha iyi bir kullanım ve fabrikasyon haslıkları.
- Daha iyi boyama verimi.
- Çevre dostu bir çalışma şekli olmasıdır.

HT koşullarındaki çalışmada, bir yerde boyarmadde yüksek sıcaklık etkisi ile zoraki olarak liflerin içine girebilmektedir. Dispersiyon boyarmaddeleri ile boyama yapıldıktan sonra haslıkların yüksek olması için yine mutlaka bir indirgen (redüktif) yıkama yapılması zorunludur. Örneğin:

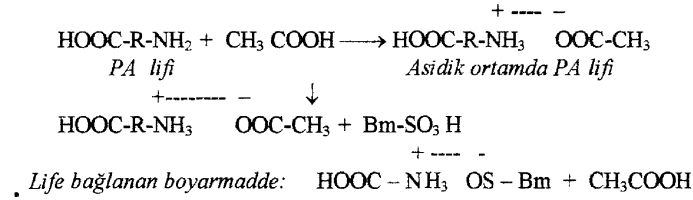
3 g/l NaOH (%98 lik)

1-2 g/l Na₂S₂O₄

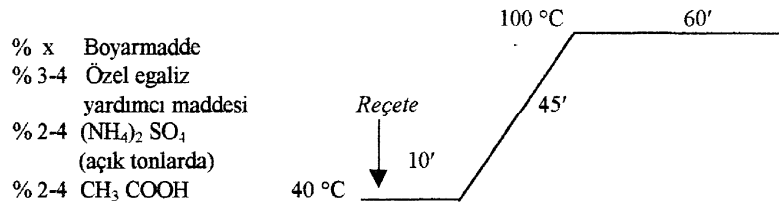
0,3 g/l Anyonik yıkama maddesi ile 85°C de 30 dakika yıkama yapılmalıdır. Böylece liflere zayıf tutunan veya yüzeyde kalmış boyarmaddeler kumaş üzerinden yıkanarak uzaklaştırılır ve boyamanın yaş haslıkları geliştirilmiş olur.

b) Poliamid (PA) liflerinin boyanması

Poliamid lifleri hafif yün karakteri gösterdikleri için genelde yünü boyayan boyarmaddeler ve yine sentetik lifleri boyayan dispersiyon boyarmaddeleri ile boyanmaktadır. Örneğin asit boyarmaddeleri ile yapılan boyama aynen yünde olduğu gibi yapılmaktadır. Ancak ne var ki bu lifin yapısındaki amino (-NH₂) gruplarının az olması nedeniyle daha az boyarmaddenin life bağlanması söz konusudur. Poliamid lifine bağlanan boyarmadde miktarı % 1-5 civarında iken yüne bağlanabilen miktar %30 civarında olmaktadır.



Asit boyarmaddeleri ile poliamid liflerini boyama grafiği ve bir reçete örneği aşağıda verilmektedir.

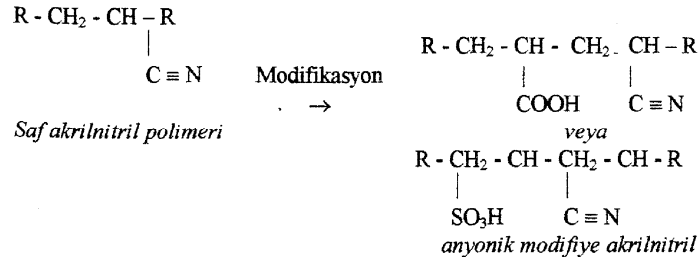


Şekil 3.28 : Poliamid liflerinin asit boyarmaddeleri ile boyama grafiği

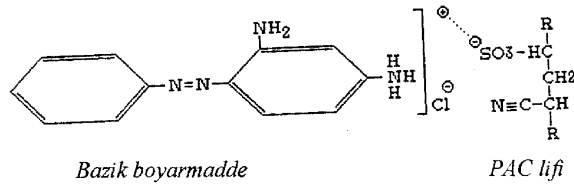
Yine poliamid liflerini metalkompleks ve dispersiyon boyarmaddeleri ile boyama oldukça fazlaca kullanılan boyama şekilleridir.

c) Poliakrilonitril (PAC) liflerinin boyanması

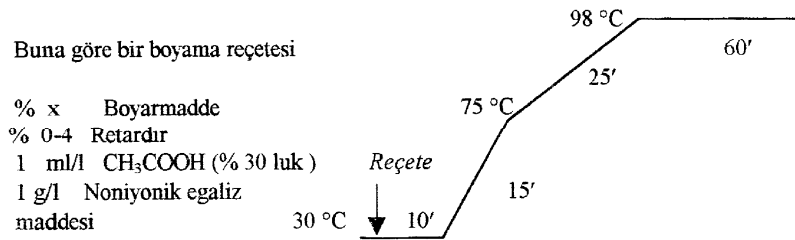
Saf akrilnitril polimeri boyanması çok zor olan bir yapıya sahiptir.



Saf akrilnitril polimeri şeklinde boyanması zor olan bu yapı modifiye edilerek buna karboksil (-COOH) veya sulfonasidi (-SO₃H) gruplarının eklenmesi halinde bazik boyarmaddelerle çok daha kolay ve has bir şekilde boyanabilmektedir.



Boyarmadde önce liflere adsorbe olmakta, daha sonra çözülerek liflere kimyasal bağla bağlanmaktadır. Bu liflerin bazik boyarmaddelerle boyanmasında 75-80°C civarında kritik bir boyama sıcaklığı bulunmaktadır. Bu sıcaklık devresinde boyarmadde lifler tarafından çok hızlı bir şekilde alınmaktadır.



Şekil 3.29 : Poliakrilonitril (akrilik) liflerinin bazik boyarmaddelerle boyanması

Düzenli boyama yapabilmek için kritik boyama sıcaklığı civarında flottenin sıcaklık artış hızını yavaş bir şekilde yapmak ve ayrıca boyarmaddenin liflere hızlı bağlanmasını engelleyen (retarder) yardımcı maddeleri kullanılır. Kullanılan retarder

miktarları boyama koyuluğuna göre değişmektedir. Boyama koyuluğu arttıķa kullanılan retarder miktarı azalmaktadır.

Boyama koyuluğu (%)	Retarder miktarı (%)
1 - 2	3 - 4
2 - 4	2,5 - 1,5
4 - 6	1,5 - 0,5

şekil 3.29 da verilen grafik ve reçete ile boyama yapılır. 80-100°C arasında sıcaklık artışı yavaş yapılır. Boyama bitiminde yine flote 70°C ye yavaş bir şekilde soğutulur. Bazık boyarmaddeler ile boyanan akrilik liflerde hem çok canlı ve parlak renkler hem de oldukça haslıkları iyi olan bir boyama söz konusudur. Yine poliakrilnitril lifleri sentetik lif grubundan oldukları için dispersiyon boyarmaddeleri ile de boyanmaları söz konusudur. Örneğin bu liflerde açık ton boyanmalar dispersiyon boyarmaddesi ile yapılmaktadır. (oban, 1999)

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar

4.1.1 Materyal ve Cihazlar

Sentez çalışmalarımızda kullandığımız alet ve cihazlar; Kar makinası (Scotsman AF80), Rotavapor (Butsch R-210), Erime noktası cihazı (Schorp), Ettiv (MMM Medcenter Ecocell 111), Terazi (Precisa BJ100M), Mantolu ısıtıcı (EM0500/CE), Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard) ve Sirkülör Su Banyosu (Daihan WCR-P8).

Haslık testlerinde kullandığımız alet ve cihazlar; Sürtme cihazı (J.Heal), Gyrowash yıkama makinesi (J.Heal), Perspirometre cihazı (J.Heal), Hassas terazi (Precisa XB 320M), Renk kirlenmesi için gri skala (J.Heal), Renk değişimi için gri skala (DEK), Multifiber (DW-ISO 105 F10'a uygun).

Test için kullandığımız kumaşlar; %100 Naylon piko örgü kumaş, %100 Yün bez dokuma kumaş (SDC Wool Abradant Fabric-BS EN ISO 12947-1:1999-Certificate Of Conformity No:0690-Stock Code:2016)

4.1.2 Enstrümental Teknikler

Sentez çalışmaları için PAÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı imkanlarından, haslık testleri için Deniz Tekstil Laboratuar imkanlarından faydalanıldı. Sentezlenen bileşiklerin UV-vis ölçümleri ve IR analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan Shimadzu UV-1601 UV-visible ve Mattson 1000 FT-IR spektrofotometreleri kullanılarak yapıldı. NMR spektrumları Selçuk Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Bruker 400MHz spektrometresi ile TMS standart kullanılarak alındı.

4.1.3 Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan kimyasallar yüksek saflıkta Merck, Aldrich ve Sigma markalarından alınmasına rağmen, deneylerin daha iyi sonuç vermesi için asetonitril çözücüsü silikajel ve CaH₂ ile destillenerek kullanıldı. Tekrar nem kapmasını engellemek içinde moleküler elek ilave edilerek saklandı. Analitik İTK' lar silikajel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Referans maddesi olarak kullanılan **Isolan Gelb SGL (T)** maddesi Dytar firmasından temin edilmiştir.

4.1.4 Kullanılan Haslık Test Yöntemleri

TS 396 EN ISO 105-E01/Nisan 2006, Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm E01: **Suya karşı renk haslığı tayini**, Ankara

TS 398 EN ISO 105-E04/Nisan 2006, Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm E04: **Terlemeye karşı renk haslığı tayini**, Ankara

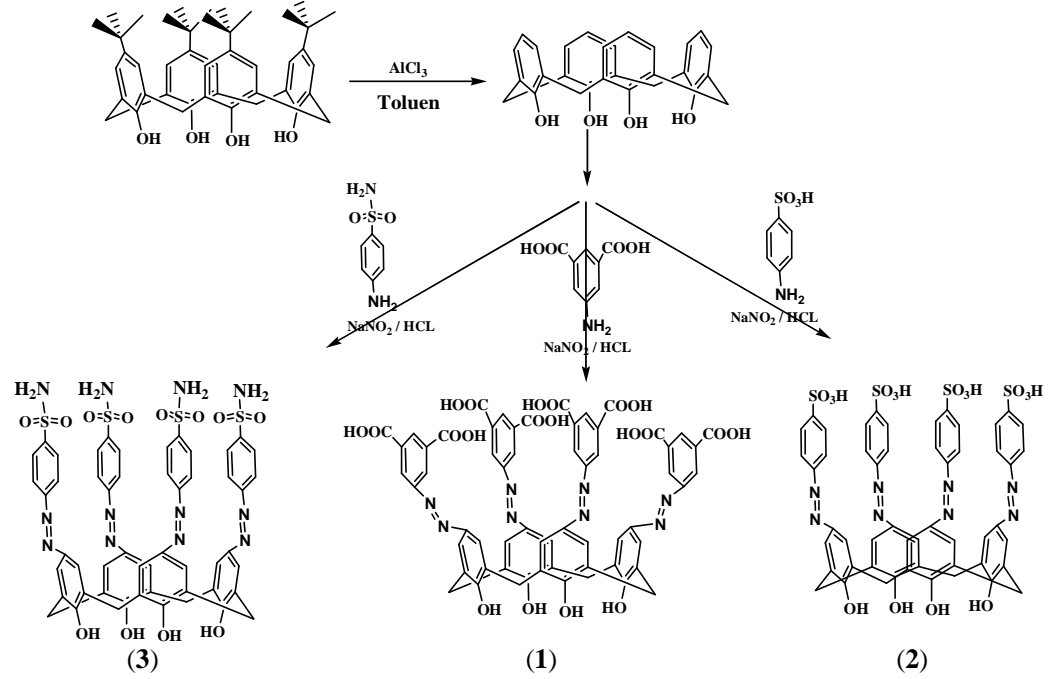
TS 717 EN ISO 105-X12/Nisan 2006, Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm X12: **Sürtmeye karşı renk haslığı tayini**, Ankara

TS 7584 EN ISO 105-C06/Kasım 1989, Boyalı ve/veya baskılı tekstil mamülleri için renk haslığı deney yöntemleri - **Ticari ve ev tipi yıkamalara karşı renk haslığı tayini**, Ankara

TS 837 EN ISO 105-E03/Nisan 2006, Tekstil - Renk haslığı deneyleri - Bölüm E03: **Klorlu suya (yüzme havuzu suyu) karşı renk haslığı tayini**, Ankara

4.2 Sentez Çalışmaları

Yüksek lisans tezimizde öncelikli olarak azokaliks[4]arenler ve bunların suda çözünebilir türevlerinin sentezi amaçlanmıştır. Akış şeması Şekil 4.1'de verilmiştir. Bileşiklerden bazıları literatürdeki yöntemlere göre hazırlanmış, diğerleri ise yeni yöntemler geliştirilerek sentezlenmiştir. Literatür yöntemiyle elde edilen her bir bileşik erime noktası ve IR analizleriyle, yeni sentezlenen bileşikler ise IR ve ¹H-NMR analizleriyle yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.1 : Sentez Şeması

4.2.1 *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin Sentezi (Gutsche, 1990a)

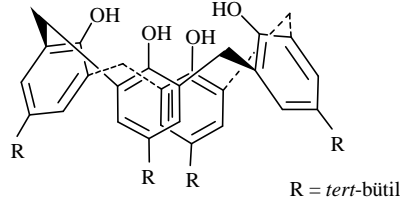
3 L 'lik üç boyunlu bir balona 100 g (0,67 mol) *p-tert*-bütülfenol, 62 mL (0,83 mol) %37 'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edilir. 110-120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılır. Reaksiyon karışımı önce berrak haldeyken sonra vizkozlaşır. Daha sonra soğutulur ve 800–1000 mL ılık difenil eter ilave edilir. 2-3 saat N₂ gazı atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 1,5 L etil asetat ilave edilir ve 30 dk karıştırılır, sonra süzülür. Süzülen madde sırasıyla etil asetat, asetik asit, su ve aseton ile yıkanır. Beyaz toz halinde elde edilen *p-tert*-bütilkaliks[4]aren toluenden kristallendirilir. **Verim:** 66 g (%61); **en:** 340 °C (lit. 344-346 °C).

Element Analizi C₄₄H₅₆O₄ Hesaplanan: C: 81.66; H: 8.87.

Bulunan : C: 81.71; H: 9.08.

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹ : 3175 (OH).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.20 (s, 36H, Bu^t), 3.52 (d, *J* = 13.67 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.32 (d, *J* = 13.43 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 7.15 (s, 8H, ArH).



Şekil 4.1 : *p-tert*-Bütilkaliks[4]aren

4.2.2 Kaliks[4]aren Sentezi (Gutsche, 1986)

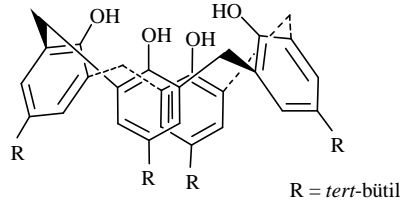
500 mL 'lik iki ağızlı bir balona 13,3 g (0,02 mol) *p-tert*-bütilkaliks[4]aren, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,0 g (0,11 mol) AlCl₃, 125 mL toluen içinde N₂ gazı atmosferi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 mL HCl ilave edilerek organik faz ayrılır. Toluenin bir kısmı destillenir. MeOH ilave edilerek çöktürülür. Çökelek süzülür ve kurutulur. Elde edilen 7,4 g ham ürün CH₃OH-CHCl₃ 'dan kristallendirilir. **Verim:** 6,77 g (%78); **en:** 312 °C (lit. 313–315 °C).

Element Analizi: C₂₈H₂₄O₄ Hesaplanan: C: 79.22; H: 5.70.

Bulunan : C: 79.60; H: 5.58.

IR ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3154 (OH).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.60 (d, 4H, ArCH₂Ar), 4.38 (d, 4H, ArCH₂Ar), 6.80 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH), 10.28 (s, 4H, ArOH).



Şekil 4.2 : Kaliks[4]aren

4.2.3 5,11,17,23-tetra(3,5-dikarboksifenil)azokaliks[4]aren (1) (Morita,1992)

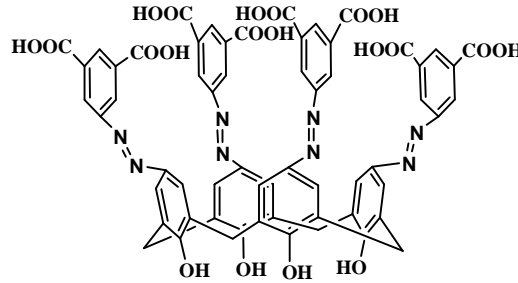
100 mL 'lik beher içine 0,87 g (4,83 mmol) 3,5-dikarboksi anilin, 1,95 mL (23,58 mmol) % 37' lik HCl konulup manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Üzerine 4-5 mL su ilave edilerek aminin çözünmesi sağlanır. Çözelti -5 °C kadar soğutulur. 0,65 g (9,43 mmol) NaNO₂ suda çözülerek damla damla soğuk karışıma ilave edilir ve iki saat

-5 °C 'de karıştırılır. Elde edilen diazonyum çözeltisi, DMF-MeOH (30:5) 'de çözülmüş 0,5 g (1,18 mmol) *kaliks[4]aren* ve 4,5 g CH₃COONa 'ın üzerine damla damla ilave edilir. Çözelti 0-5 °C 'de 20 saat karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına getirilerek 4 N HCl ile ortam asidik hale getirilir ve 60 °C 'de 1 saat karıştırılır. Daha sonra elde edilen ham ürünün çözücülerini evaporatörde 95 °C de buharlaştırılır. Elde edilen katı ham ürünün üzerine 200 mL metanol eklenerek çözünmesi sağlanır ve 500 mL' lik bir balona süzülür. Bu balon su banyosuna yerleştirilir ve kaynama noktası sıcaklığında yavaş yavaş 75 ml etil asetat eklenerek karıştırılır ve daha sonra balonun ağzı kapalı olarak ortam sıcaklığında bir gün kristallendirmeye bırakılır. Balona 30-75 mL etil asetat eklenerek kristallenmeye bırakılır. **Verim:** 1,08 g, (%77); **en:** 270 °C (boz.).

Element Analizi: C₆₀H₄₀N₈O₂₀ Hesaplanan: C: 60.41; H: 3.38; N: 9.39.
Bulunan : C: 60.68; H: 3.29; N: 9.28.

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹ : 3082 (COOH), 1701 (C=O), 1452 (N=N).

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3,18-4,02 (d AB, 8H, ArCH₂Ar), 6,64-7,93 (m, 12H, ArH-N=N), 8,48 (s, 8H, ArH-kaliks), 10,02 (s, 4H, Ar-OH).



Şekil 4.3 : 5,11,17,23-tetra(3,5-dikarboksifenil)azokaliks[4]aren (**1**)

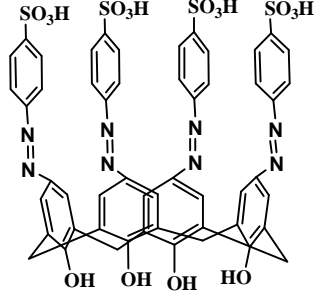
4.2.4 5,11,17,23-tetra(4-sülfonilfenil)azokaliks[4]aren (**2**) (Menon, 2010)

0,84 g (4,83 mmol) 4-aminobenzenesülfonik asit ve kaliks[4]aren bileşiği ile, **1** nolu bileşiğin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 1.22 g, (%89); **en:** 250 °C (boz.).

Element Analizi: C₅₂H₄₀N₈O₁₆S₄ Hesaplanan: C: 53.79; H: 3.47; N: 9.65; S:11.05.
Bulunan : C: 53.68; H: 3.59; N: 9.68; S:11.23.

IR (KBr) v_{\max} cm^{-1} : 3447 (SO_3H), 1192 ($\text{S}=\text{O}$), 1039 ($\text{S}-\text{O}$), 1457 ($\text{N}=\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.65 (d, 4H, ArCH_2Ar), 4.40 (d, 4H, ArCH_2Ar), 7.67-7.75 (m, 16H, $\text{ArH-N}=\text{N}$), 7.77 (s, 8H, ArH-kaliks), 10.05 (s, 4H, Ar-OH).



Şekil 4.4 : 5,11,17,23-tetra(4-sülfonilfenil)azokaliks[4]aren (2)

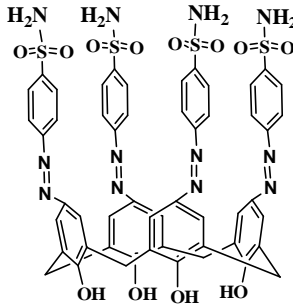
4.2.5 5,11,17,23-tetra(4-sülfonilamidfenil)azokaliks[4]aren (3)

0,82 g (4,83 mmol) sülfonil amid anilin ve kaliks[4]aren bileşiği ile, **1** nolu bileşiğin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **Verim:** 1.11 g, (%81); **en:** 290 °C (boz.).

Element Analizi: $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4$ Hesaplanan: C: 53.97; H: 3.83; N: 14.52; S: 11.08
Bulunan : C: 53.79; H: 3.98; N: 14.89; S: 11.02

IR (KBr) v_{\max} cm^{-1} : 3258 (NH_2), 1332 ($\text{S}-\text{NH}_2$), 1466 ($\text{N}=\text{N}$), 1165 ($\text{S}=\text{O}$).

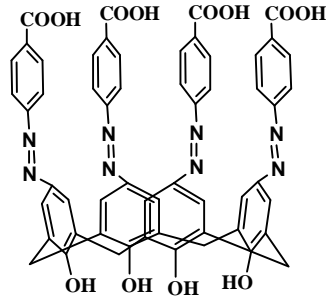
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.72 (s, 4H, ArCH_2Ar), 4.44 (s, 4H, ArCH_2Ar), 7.82 (s, 8H, ArH-kaliks), 7.86-7.92 (m, 16H, $\text{ArH-N}=\text{N}$), 10.03 (s, 4H, Ar-OH).



Şekil 4.5 : 5,11,17,25-tetra(4-sülfanilamidfenil)azokaliks[4]aren (3)

4.2.6 5,11,17,23-tetra(4-karboksifenil)azokaliks[4]aren (4) (Morita,1992)

0,82 g (4,83 mmol) 4-amino benzoik asit ve kaliks[4]aren bileşiği ile, **1** nolu bileşiğin sentezindeki yöntem kullanılarak elde edildi. **en:** 290 °C (boz.).



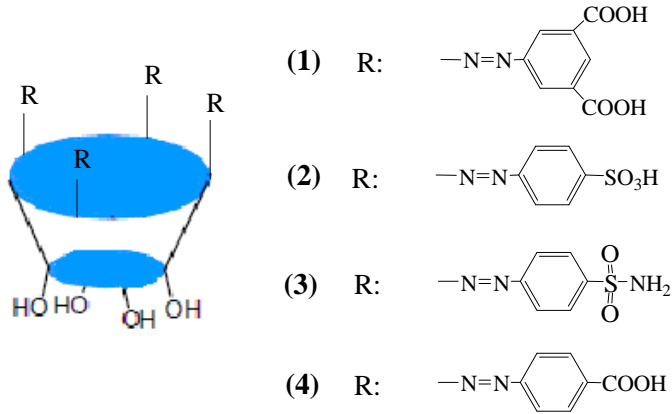
Şekil 4.6 : 5,11,17,23-tetra(4-karboksifenil)azokaliks[4]aren (**4**)

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tekstil sektörü her geçen gün yeniliklerle gelişmekte ve özellikle teknolojik ürünler başı çekmektedir. Tekstil materyalinin boyama yöntemlerinin yenilenmesinin yanısıra, boyalı pamuk ve diğer ürünlerde artmaktadır. Buna bağlı olarak da boyarmadde ve türevlerinin sayısı sürekli artmaktadır. Bu tez çalışmamızda da, suda çözünen yeni tür azokaliks[4]aren bileşiği türevlerinin sentezi ve tekstil materyaline uygulanabilirliği araştırıldı.

Aromatik sübstitüsyon reaksiyonları organik sentezde yüksek verimle elde edilebilen kolay reaksiyonlardır. Kaliksarenlerin diazonyum tuzları ile kenetlenme reaksiyonları da yüksek verimle sentezlenebilir. Son yıllarda bu reaksiyondan faydalanarak azokaliksarenlerin sentezi ve bu bileşiklerin değişik özellikleri incelenmektedir. Bu durumda azokaliksaren kimyası pek çok yeniliğe açıktır.

Bu çalışmada, öncelikle farklı suda çözünen fonksiyonel gruplu yeni azokaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Elde edilen bileşikler saf olarak kolaylıkla sentezlenebilmekte ve fonksiyonlandırma olanakları neredeyse sınırsızdır. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda bu bileşikler üzerine çalışmalar artmıştır.



Şekil 5.1 Sentezlenen Bileşikler

Suda çözünen azokaliks[4]aren türevlerinin sentezi ve yapılarının elde edilmesi olarak amaçlanan bu tez çalışması üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, kalik[4]aren ile primer aromatik amin kullanarak onların azo türevleri (**1**, **2**, **3** ve **4**) sentezlendi. Böylece üç farklı suda çözünen azokaliks[4]aren türevleri sentezlenmiş oldu. Literatüre göre elde edilen çıkış maddeleri ile yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR) ve element analizleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca daha önce, Menon ve Morita tarafından sentezlenen azokaliks[4]aren sülfonilfenil türevi de (**2**) ve karboksifenil türevi de (**4**) sentezlendi. Erime noktası ve IR spektrumu literatür ile uyum içerisindedir. Bu bileşiklerin yapıları Şekil 5.1’ de özetlenmiştir.

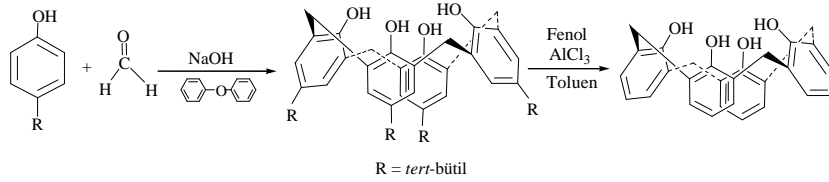
Çalışmanın ikinci bölümünde ise, azokaliks[4]aren bileşiklerinin farklı çözücülerdeki absorpsiyonları incelendi. Azo (-N=N-) yapıları, aromatik yapı ile konjüge olması ve diğer aromatik yapıdaki elektron çekici grupların varlığı renk değişimine yol açmaktadır. Genellikle azo kromofor grupları kırmızı ve kahve arasında renk veren yapılardır. Değişik polaritede çözücü ve asidik-bazik ortamdaki UV absorpsiyon spektrumları yorumlandı.

Üçüncü bölüm ise, temel bilimlerin uygulama sahası olarak sentezlenen yeni tür bileşiklerin, tekstil materyalleri üzerindeki boyama etkilerinin incelenmesidir. Öncelikle çeşitli (pamuk, yün, polyester, poliamid, asetat, akrilik) kumaş türleri bulundu. Tekstilde kullanılan bir boya olan Isolan Gelb SGL (**T**) ile literatürdeki azokaliksaren (**4**) ve yeni orijinal sentezlenen azokaliksaren (**1**, **2**, **3**) boya aynı metodla boyandı. Sonrada standart haslık testleri yapılarak, bilinen boya ile yeni boyalar karşılaştırıldı.

Sonuç olarak tez çalışmamız, literatüre üç yeni azokaliks[4]aren (**1**, **2**, **3**) bileşiklerini kazandırdı. Bu yapılar ile bilinen iki bileşiğin (**T** ve **4**) çözücü ve asit-baz absorpsiyon spektrumları alındı. Son olarak, boyaların tekstilde uygulanabilirliği test edildi.

5.1. Sentezler ve Yapı Aydınlatma

Farklı kaliks[4]aren türevlerini elde etmek için, ilk önce *p-tert*-bütil fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyonu reaksiyonuyla çıkış maddemiz olan *p-tert*-bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]aren literatüre göre sentezlendi (Gutsche, 1990, 1986). Saflaştırma işlemlerinden sonra *p-tert*-bütilkaliks[4]aren 'in erime noktası 344-348 °C, kaliks[4]aren 'in 314-315 °C olarak tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Ayrıca, *p-tert*-bütilkaliks[4]aren ve kaliks[4]aren 'in ¹H-NMR spektrumları Ekler bölümünde Şekil A.1 ve A.2 'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında 3,52-4,32 ppm' deki bir çift dublet kaliks[4]arenlerin köprü -CH₂- 'lerine ait piklerdir. Bu protonlar literatürde AB protonları olarak tanımlanmakta ve bu pikler kaliksarenlerin *koni* konformasyonunda olduğunu göstermektedir. 10,36 ppm 'deki singlet pik ise kaliks[4]arenin -OH protonlarına aittir. *p-tert*-Bütilkaliks[4]arenin 1,20 ppm 'deki tersiyer bütil protonlarına ait singlet pik kaliks[4]arende görülmemektedir. Bu da dealkilleme sırasında tersiyer bütil gruplarının giderildiğini göstermektedir (Şekil A.1- A.2).



Şekil 5.2 : *p-tert*-Bütil kaliks[4]aren ve kaliks[4]aren Sentezi

Morita 'nın yöntemi modifiye edilerek 15 yıldır yaptığımız diazolama reaksiyonu ile üç farklı yeni suda çözünebilen azokaliks[4]aren türevleri elde edildi. 3,5-dikarboksi anilin bileşiğinin NaNO₂/HCl ortamında kaliks[4]arene kenetlenmesiyle **1** nolu bileşik sentezlendi. 270 °C de bozulan ve %81 lik verimle elde edilen bu bileşiğin IR ve NMR spektrumlarında, 1452 cm⁻¹ de -N=N- grubuna ait titreşim pikleri, bileşiğin oluştuğunun göstergesidir. Renkleri ve UV absorpsiyonları da desteklemektedir.



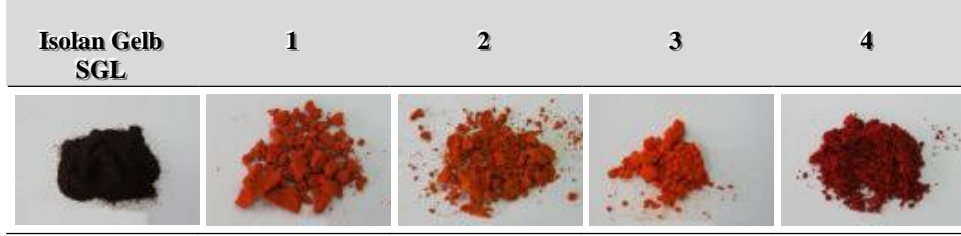
Şekil 5.3 : 5,11,17,23-tetra(3,5-dikarboksifenil)azokaliks[4]aren Sentezi

2 ve 3 nolu bileşikler içinde, 4-aminobenzensülfonik asit ve 4-sülfonil amid anilin bileşiklerinin diamonyum tuzlarının yukardaki yöntemle göre kaliks[4]arene kenetlenmesiyle sentezlendi. Yüksek verimle elde edilen her iki bileşik için sırasıyla 1457 ve 1452 cm^{-1} de -N=N- titreşim pikleri yapıyı desteklemektedir. Benzer şekilde renkli ve absorpsiyon yapması bileşiğin yapısını aydınlatmada destek olmaktadır.

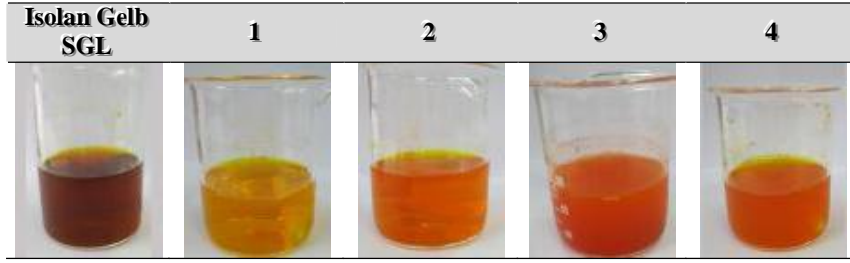
Ayrıca, bu üç orijinal bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra, literatürde Morita tarafından sentezlenen 4-amino benzoik asitten azokaliks[4]aren türevi de sentezlendi. Erime noktası ve IR spektrumları kontrol edildi. Son olarak da, azo boyarmaddesi olarak sıkça kullanılan Isolan Gelb SGL (T) maddesi satın alındı. (Beş bileşiğin fiziksel özellikleri Tablo 5.1 'de özetlenmiştir.) Bileşiklerin tamamı suda çözünmektedir. Böylece UV çalışması ve boyama işlemine geçildi.

Tablo 5.1: Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Boya	Formül	MA (g/mol)	Renk	% Verim	En (Boz) (°C)	Element Analizi			
						C	H	N	S
1	$\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{20}$	1192	Koyu sarı	77	270	60,41 (60,68)	3,38 (3,29)	9,39 (9,28)	-
2	$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4$	1160	Koyu sarı	89	250	53,79 (53,68)	3,47 (3,59)	9,65 (9,68)	11,05
3	$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4$	1156	Koyu sarı	81	290	53,97 (53,79)	3,83 (3,98)	14,52 (14,89)	11,08
4	$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	1028	Kırmızı	-	290	64,71 (63,98)	4,75 (4,88)	12,58	-
T	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3$	368	Koyu Kırmızı	-	250	-	-	-	-



Şekil 5.4 : Ticari Boya ve Sentezlenen Boyaların Resimleri



Şekil 5.5 : Çözelti Resimleri

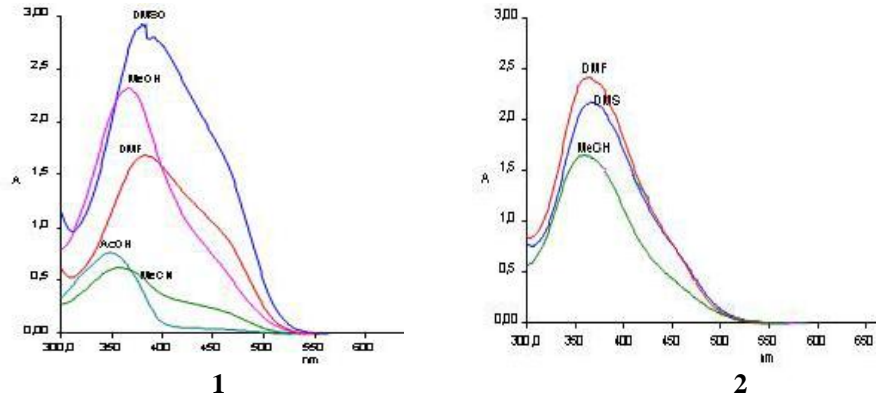
Kaliksaren bileşiklerinin literatürde bilinen ve belirtilen çoğu yapıları toz (powder) halindedir. Çok az bileşiğin kristal yapısı elde edilebilmiş ve x-ışını analizi yapılabilmektedir. Şekilde görülen yapılar parlak kristal şeklinde görünmelerine rağmen x-ışını analizi yapılmamıştır. Çalışmanın esas odaklanılan yönü sudaki çözünürlüğüdür. Çünkü tekstil materyaline sudaki çözeltisi ile işlem yapılmaktadır. Sulu çözeltileri düşük konsantrasyonda berrak olmasına rağmen, şekildedeki iki çözeltinin bulanık olması, bu iki yapının bu konsantrasyondan itibaren çözünürlüğünün azalmasıdır. Boyama işlemleri bu konsantrasyonlarda (%0.2) yapılırken, absorpsiyon işlemleri daha düşük konsantrasyonlarda (10^{-3} M) yapılmıştır.

5.2 UV Çalışmaları

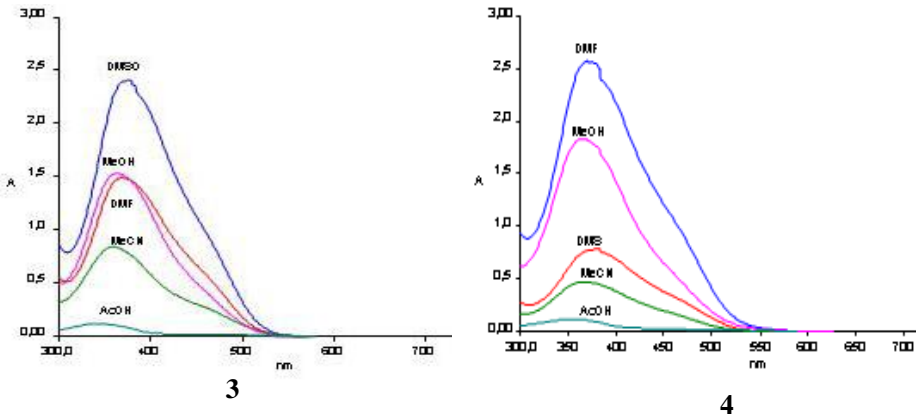
Çalışmamızın bu bölümünde, elde edilen suda çözünen azokaliks[4]arenlerin (1, 2, 3, 4, T) bazılarının renkleri üzerine sübstitüentlerin, farklı çözücülerin ve ortam pH'nın etkileri incelenmesi amaçlandı. Buna yönelik olarak da sübstitüentlerin etkisi ve çözücü içindeki davranışları araştırıldı.

a) Çözücü Etkisi:

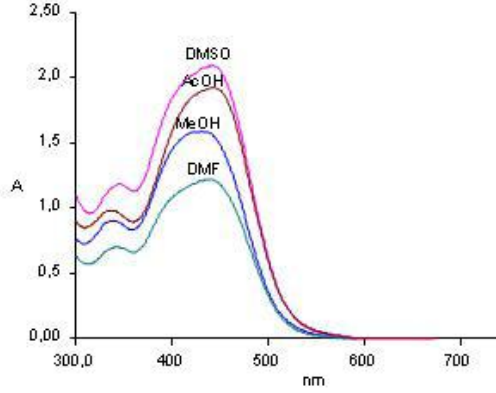
Sentezlenen bileşiklerin altı farklı çözücü (DMSO, DMF, MeCN, CHCl₃, MeOH ve AcOH) içerisinde absorpsiyon spektrumları alındı.



Şekil 5.6 : Bileşik 1 ve 2'nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.7 : Bileşik 3 ve 4'ün farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

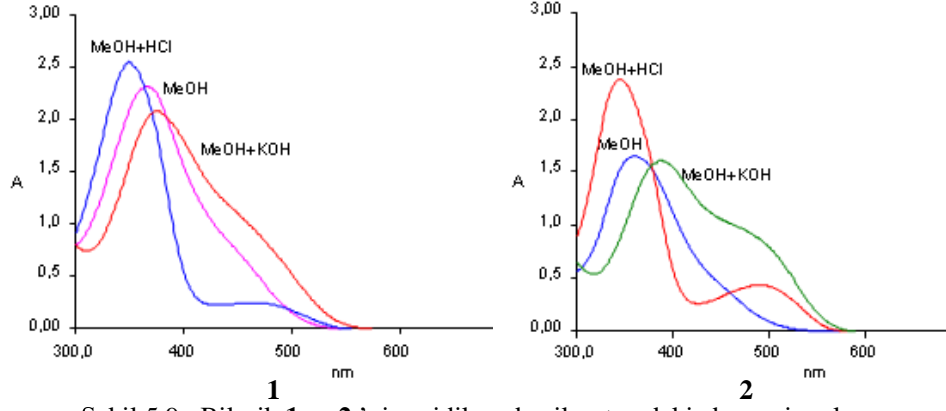


Şekil 5.8 : Bileşik **Isolan Gelb SGL** `nin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

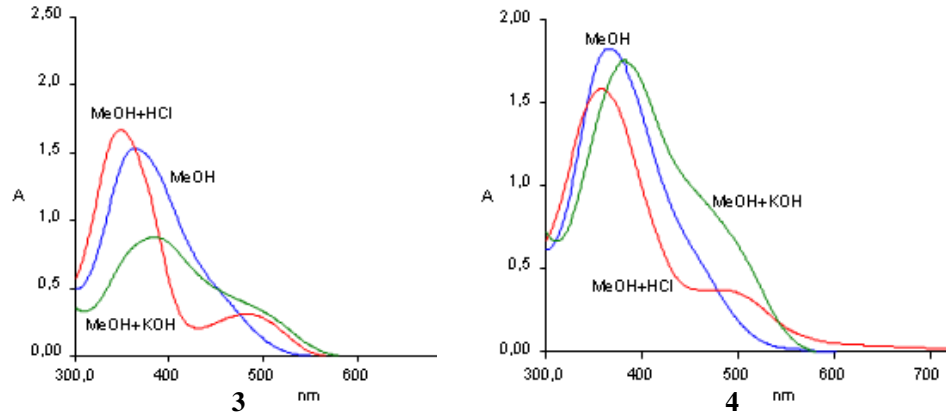
Şekil 5.6 , 5.7 ve 5.8 de **1, 2, 3, 4** ve **T** azo boyarmaddelerinin değişik çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları birbirine çok yakındır. Her beş absorpsiyon grafiğinde 350-400 nm aralığında bir absorpsiyon görülmekte, bu da azo grubundan kaynaklanan $n-\pi^*$ geçişleridir. Benzer absorpsiyon standart olarak seçilen **T** bileşiğinde 400-450 nm aralığında olması aynı geçişlerin küçük molekülde kırmızıya doğru kaydığını gösterir. Genel itibariyle bakıldığında bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının birbirine benzediği ve çözücü etkisinin çok fazla olmadığı gözlemlenmiştir.

b) Asit-Baz Etkisinin İncelenmesi

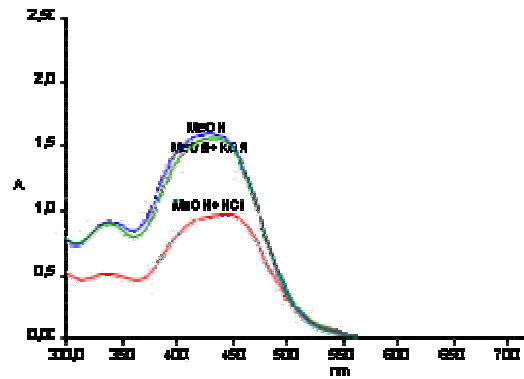
Çalışmamızın bu bölümünde bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon kaymalarını gözlemek için metanol içerisine HCl ve KOH ilave edilerek spektrumları alınmıştır. **1** ve **4** numaralı bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon kaymaları omuz şeklinde gözlemlenirken **2** numaralı bileşikteki 500 nm bölgesindeki pikler net olarak gözlemlenmektedir. Sülfonik asit grubunun iyonlaştığı, bunun da molekül içinde rezonansa girdiğini ifade edebiliriz.



Şekil 5.9 : Bileşik 1 ve 2 'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları



Şekil 5.10 : Bileşik 3 ve 4 'ün asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları

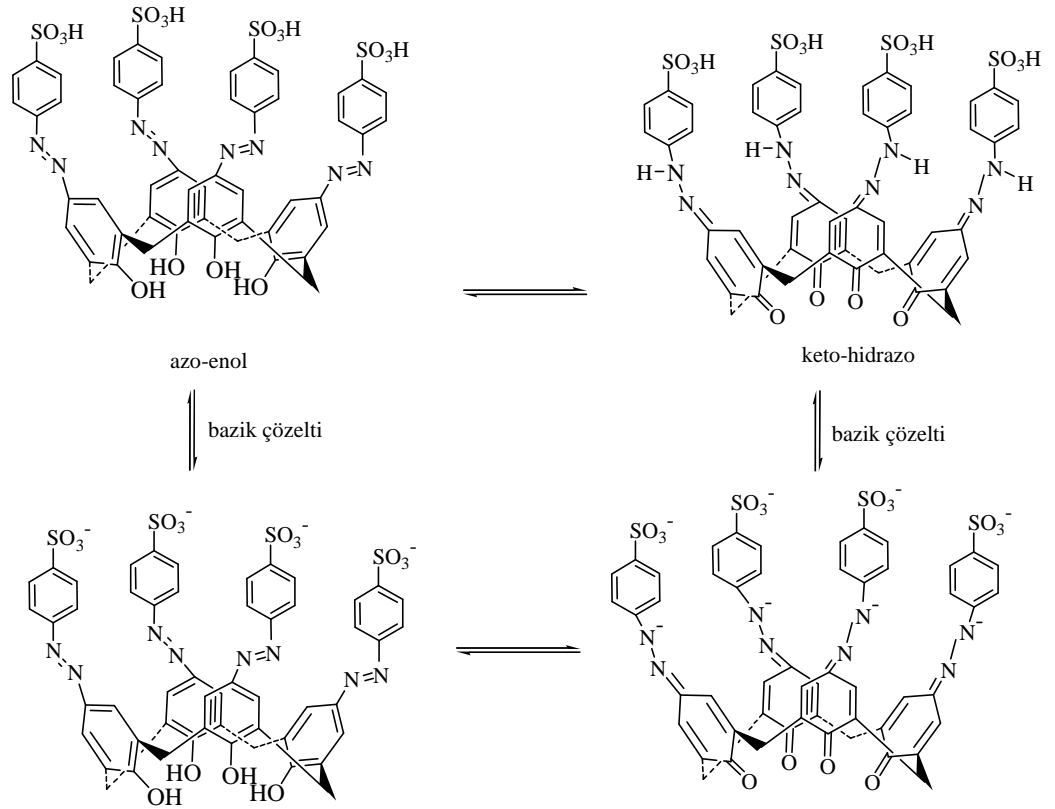


Şekil 5.11: Bileşik Isolan Gelb SGL 'nin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyonları

Tablo 5.2 : Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon değerleri (nm)

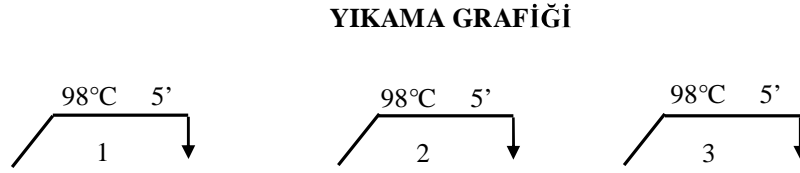
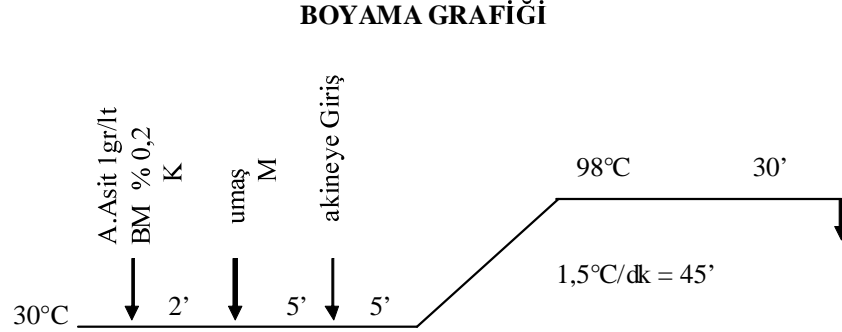
Bileşik No	DMSO	DMF	MeCN	MeOH	AcOH	MeOH + HCl	MeOH + KOH
1	379,80	382,84	356,32	365,10	348,78	348,34 465,39(o)	375,75 482,20(o)
2	364,87	363,99	-	359,80	-	346,97 489,99	386,90 490,10(o)
3	374,83	368,67	358,56	363,03	345,61	348,02 483,57	383,95 496,91(o)
4	382,75	369,77	366,49	365,39	356,10	356,15 496,34(o)	382,86 518,29(o)
T	442,01	438,49	382,91 423,34	430,11 340,17(z)	441,15 337,21(k)	444,16 337,30(z)	431,96 336,50(z)

o : omuz k : küçük z : zayıf



Şekil 5.12 : Bileşik 2 nin tautomerik yapıları

5.3.1 Boyamalar



Elde edilen boyalarla tezin amacına yönelik olarak boyama ve yıkama işlemleri yapılmıştır. Bununla ilgili grafikler 5.13 ve 5.14 de görülmektedir. Oda sıcaklığında başlayan asidik boyarmadde özelliğinden dolayı ortama önce asetik asit daha sonra %0.2 boyarmaddeniz ilave edildi. 2 dakikalık bir karıştırmadan sonra kumaş makinaya alındı. Oda sıcaklığında 5 dakika makinada işlem gördükten sonra 98 °C ye çıkılarak 30 dakika boyama işlemi yapılmıştır. Buna göre ;

Bileşik 1 in sudaki çözünürlüğü çok iyidir. 2, 3 ve 4 nolu boyaların soğuk sudaki çözünürlükleri iyi değildir. Ancak 50-60 °C sıcaklıkta ve manyetik karıştırıcıda 15 dk. karıştırmak suretiyle çözünme sağlanmıştır. Buna rağmen 3 nolu boyada daha sonra çökelme gözlemlenmiştir. 4 nolu boya naylonu düzgün olmayan şekilde boyamıştır. 4 nolu boya yünü ise daha düzgün boyamış, fakat renk tonu diğer boyalara göre oldukça açıktır. 3 nolu boya naylonu düzgün olmayan şekilde kirletmiştir. 3 nolu boya yünü boyamıştır, fakat boyama sonucu düzgün değildir ve renk tonu diğer boyalara göre daha açıktır.

5.3.2 Haslık Testleri

Tablo 5.3 : 1 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Naylon Boyama Haslık Değerleri

Uygulanan Haslıklar	Multifibre Kirletme ve Renk Değişim Değerleri													
	asetat		pamuk		naylon		pes		akrilik		yün		renk değişim	
	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1
40°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş Sürtme Haslığı														
Kuru Sürtme Haslığı														
20 ppm Klorlu Su Haslığı														

Tablo 5.4 : 1 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Yün Boyama Haslık Değerleri

Uygulanan Haslıklar	Multifibre Kirletme ve Renk Değişim Değerleri													
	asetat		pamuk		naylon		pes		akrilik		yün		renk değişim	
	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1	T	1
40°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş Sürtme Haslığı														
Kuru Sürtme Haslığı														
20 ppm Klorlu Su Haslığı														

1 nolu boyanın naylon boyamadaki klorlu su haslığı ticari boyaya göre 1 puan düşük çıkmıştır. Yün boyamada ise yaş sürtme haslığı ticari boyaya göre yarım puan düşük çıkmıştır. Diğer tüm haslıkları ticari boya ile aynıdır.

Tablo 5.5 : 2 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Naylon Boyama Haslık Değerleri

Uygulanan Haslıklar	Multifibre Kirletme ve Renk Değişim Değerleri													
	asetat		pamuk		naylon		pes		akrilik		yün		renk değişim	
	T	2	T	2	T	2	T	2	T	2	T	2	T	2
40°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş Sürtme Haslığı														
Kuru Sürtme Haslığı														
20 ppm Klorlu Su Haslığı														

Tablo 5.6 : 2 Nolu Boya ve Ticari Boya (T) nın Yün Boyama Haslık Değerleri

Uygulanan Haslıklar	Multifibre Kirletme ve Renk Değişim Değerleri													
	asetat		pamuk		Naylon		pes		akrilik		yün		renk değişim	
	T	2	T	2	T	2	T	2	T	2	T	2	T	2
40°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
60°C Yıkama Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Su Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Alkali Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Asidik Ter Haslığı	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Yaş Sürtme Haslığı														
Kuru Sürtme Haslığı														
20 ppm Klorlu Su Haslığı														

2 nolu boyanın naylon boyamadaki klorlu su haslığı ticari boyaya göre yarım puan düşük çıkmıştır. Yün boyamada ise yaş sürtme haslığı ticari boyaya göre yarım puan düşük çıkmıştır. Diğer tüm haslıkları ticari boya ile aynıdır.

5.4 Öneriler

- § Suda çözünen azokaliks[4]aren bileşikleri yüksek verimle sentezlenebilir.
- § Asidik ve bazik ortamdaki net kaymalar pH indikatörü olabileceğini gösterir.
- § İyonik yapılarından dolayı elektrokimyasal iletken olabilirler.
- § Tekstil materyallerini yüksek haslıkta boyayabilirler.
- § Mürekkep boyaları sahasında da kullanılabilme imkanları vardır.
- § Kromofor gruplarından dolayı farklı renkte boyarmaddeler üretilebilir.
- § Özellikle yün ve naylonu boyamaları iyon dipol etkileşiminin güçlü olduğunu gösterir.
- § Sudaki çözünürlüklerinin iyi olması dolayısıyla enzim mimikleri olarak kullanılabilirler.

Azokaliks[4]aren kimyası son on yıldır birçok bilim adamının dikkatini üzerine çekmektedir. Bu sınıf bileşikler büyük ölçeklerde kolaylıkla sentezlenebilmekte ve fonksiyonlandırma olanakları neredeyse sınırsızdır. Bunun ötesinde bizim sentezlediğimiz suda çözünebilir azokaliks[4]arenler boya ve boyarmadde kimyasında kullanılabilir ve bilime yeni bir kapı aralayacaktır. Böylece yakın gelecekte kaliks[n]aren ailesinin bu yeni üyeleri önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

- Andreotti, G.D., Ungaro, R. and Pochini, A.**, 1979: Crystal and Molecular Structure of Cyclo{quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]} toluene (1:1) Clathrate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005.
- Ashram, M.**, 2007: Synthesis and Extraction Properties of New Chromogenic Azocalix[4] dibenzothiacrown Ethers. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, Vol: **59**, pp. 315–321.
- Başer, İ. ve İnancı, Y.**, 1990: Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi-Teknik Eğitim Fakültesi 482/2, İstanbul.
- Beer, P.D., Dickson C.A.P., Fletcher N., Goulden A.J., Grieve A., Hodacova J. and Wear T.**, 1993: New Classes of Anion Receptor Containing Charged and Neutral Transition Metal Lewis Acidic Recognition Sites. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 828.
- Bell, S. E. J., Browne, J. K., McKee, et al.**, 1998: Cation complexation by chemically modified calixarenes. 11. Complexation and extraction of alkali cations by calix[5]- and -[6]arene ketones. Crystal and molecular structures of calix[5]arene ketones and Na⁺ and Rb⁺ complexes. *J. Org. Chem.*, Vol: 63, pp. 489-501.
- Benounis, M., Renault N.J., Halouani, H., Lamartine, R., Bonnamour, I.D.**, 2006: Detection of Heavy Metals by an Optical Fiber Sensor with a Sensitive Cladding Including a New Chromogenic Calix[4]arene Molecule. *Material Science and Engineering C*, Vol: **26**, pp.364-368.
- Bitter, I., Grun, A., Toth, G., Balazs, B. and Toke, L.**, 1997: Studies on Calix(aza)crowns, I. Synthesis, Alkylation Reactions and Comprehensive NMR Investigation of Capped Calix[4]arenes. *Tetrahedron*, Vol: **53**, pp. 9799–9812.
- Breslow, R.**, 1995: Biomimetic Chemistry and Artificial enzymes. *Acc. Chem. Res.*, Vol: **28**, pp.146-153.
- Cameron, B.R. and Loeb, S.J.**, 1997: Bis(amido)calix[4]arenes in the Pinched *Cone* Conformation as Tuneable Hydrogen-bonding Anion Receptors. *Chem. Comm.*, pp. 573.
- Chawla, H.M., Sahu, S.N.**, 2009: Synthesis of Novel Chromogenic Azocalix[4]arenemonoquinones and Their Binding with Alkali Metal Cations. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, Vol: **63**, pp. 141-149.
- Collins E.M., McKervey M.A, Madigan E., Moran M.B.**, 1991: Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(Distal) Derivatives and Related Compounds. X-Ray Crystal Structure of a Diphenol-Dinitrile, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*, pp. 3137-3142.
- Cornils, B. ve Hermann, W.A.**, 1998: Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, Vol: **4**, pp. 163-180.

- Çoban, S.**, 1999: *Genel Tekstil Terbiyesi ve Bitim İşlemleri*, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi Yayını, No:10, 1. Baskı, p.71-84, İzmir
- Deligöz, H.**, 1994: Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deligöz, H.; Yılmaz, M.**, 1994: Selective Extracation of Fe³⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetraesters. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, Vol: **32**, pp. 2961-2964.
- Deligöz, H., Yılmaz, M.**, 1995a: Liquid-liquid Extraction of Transition Metal Cations by Calixarene Based Cyclic Ligands. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol:**13**(1), pp. 19-26.
- Deligöz, H. ve Yılmaz, M.**, 1995b: Selective Complexation of Na⁺ by Polymeric Calix[4]arene Tetaesters. *J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry*, Vol: **33**(16), pp. 2851-2853.
- Deligöz, H. ve Ercan, N.**, 2002: The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups. *Tetrahedron*, Vol: **58**(14), pp. 2881-2884.
- Deligöz, H., Özen, Ö., Koyundereli, G. and Çetişli, H.**, 2005: A Study on the Thermal Behaviours of Parent Calix[4]arenes and Some Azocalix[4]arene Derivatives. *Thermochimica Acta*, Vol: **426**(1-2), pp. 33-38.
- Deligöz, H.**, (Review Article) 2006: Azocalixarenes: Synthesis, Characterization, Complexation, Extraction, Absorption Properties and Thermal Behaviours. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chemistry*, Vol: **55**, pp. 197-218.
- Deligöz, H., Özen, Ö.**, 2010: Selective Extraction of Fe³⁺ by Mono- and Di-Azocalix[4]arene Derivatives. *Analytical Letters*, Vol: **43**(5), pp. 768-775.
- Dospil, G. ve Schatz, J.**, 2001: Synthesis and Characterization of Imidazole-substituted Calix[4] arenes as Simple Enzyme-mimics with Acyltransferase Activity.. *Tetrahedron Letters*, Vol: **42**, pp. 7837-7840.
- Groenen, L.C., Ruël, B.H., Casnati, A., Timmerman,P., Verboom, W., Harkema, S., Pochini, A., Ungaro, R.,Reinhoudt, D.N.**, 1991: *syn*-1,2-Dialkylated Calix[4]arenes: General Intermediates in the NaH/DMF Tetraalkylation of Calix[4]arenes. *etrahedron Letters*, Vol: **32**, pp. 2675.
- Gutsche, C. D.**, 1983: Calixarenes. *Acc. Chem. Res.*, Vol: **16**, pp. 61-170.
- Gutsche, C. D.; Bauer, L. J.**, 1985: Calixarenes.14. The Conformational Properties of The Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol: **107**, pp. 6059-6063.
- Gutsche C.D. and Lin L.-G.**, 1986a: Calixarenes.12. The Synthesis of Functionalized Calixarenes, *Tetrahedron*, Vol: **42**, no:16, pp.1633-40.

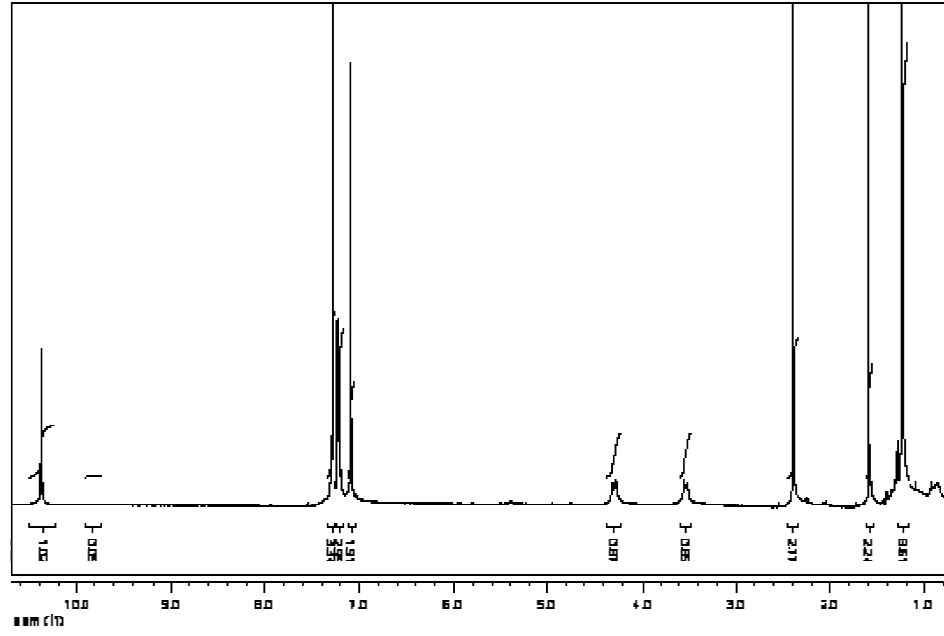
- Gutsche, C. D.; Iqbal, M.; Stewart, D.**, 1986b: Calixarenes.18. Synthesis Procedures for *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene. *J. Org. Chem.* Vol: **51**, pp. 742-745.
- Gutsche, C.D.**, 1989: Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M.**, 1990a: *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene, *Org. Synth.* Vol: **68**, pp. 234-237.
- Gutsche C.D., Dhawan, B., Leonis, M, Stewart, D.**, 1990b: *p*-*tert*-Butylcalix[6]arene, *Org. Synth.*, Vol: **68**, pp. 238-242.
- Gutsche, C.D., Munch, J.H.**, 1990c: *p*-*tert*-Butylcalix[8]arene, *Org. Synth.*, Vol: **68**, pp. 243-246.
- Gutsche, C.D., Reedy, P.A.**, 1991: Calixarenes.26. Selective Esterification and Selective Ester Cleavage of Calix[4]arenes, *J. Org. Chem.*, Vol: **56**, pp. 4783-4791.
- Ho, T., Lee, G-H., ve Chung, W-S.**, 2007: Synthesis of Upper-Rim Allyl- and *p*-Methoxyphenylazo calix[4]arenes and Their Efficiencies in Chromogenic Sensing of Hg²⁺ Ion, *J. Org. Chem.*, Vol: **72**, pp: 2434-2442.
- Jin, G., Du, S., Hu, X.**, 2009: The Potentiometric Determination of Peroxide Hydrogen and Glucose on the Glassy Electrode Modified by the Calix[4]arene, *Talanta*, pp. 858-863.
- Karçı, F., Şener, I. and Deligoz, H.**, 2003: Azocalixarenes. 1: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of substituted azocalix[4]arenes, *Dyes and Pigments* , Vol: **59**, pp. 53–61
- Karçı, F., Şener, I. and Deligoz, H.**, 2004: Azocalixarenes. 2: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of azocalix[6]arenes containing chromogenic groups. *Dyes and Pigments*, Vol: **62**, pp. 131–140
- Lee, Y.K., Ryu, Y.K., ve ark.**, 1997: Reversed-phase Liquid Chromatography of Some Positional Isomers on Calix[6]arene-*p*-sulfonate-bonded Silica, *Chromatographia*, Vol: **46**, pp. 507-510.
- Maksimov, A.L., Buchneva, T.S., Karakhanov, E.A.**, 2004: Supramolecular Calixarene-based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of Higher Alkenes. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol: **217**, pp. 59-67.
- Menon, S.K., Patel, R.V, ve Panchal, J.G.**, 2010: The Synthesis and Characterization of Calix[4]arene Based Azo Dyes. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* Vol: **67** p: 73–79
- Morita, Y., Agawa, T., Nomura, ve ark.**, 1992: Syntheses and NMR Behavior of Calix[4]quinone and Calix[4]hydroquinone, *Organic Chemistry* Vol: **57** pp: 3658
- Park, Y.J., Shin, J.M., Nom, K.C.**, 1996: Structure Identification of 1,2-Disubstituted Chiral Calix[4]arene. *Bull Korean Chem. Soc.*, Vol: **17**, pp. 643-647.

- Proto A., Giugliano F., Capacchione C.**, 2009: Ethylene Polymerization Promoted by Dinuclear Titanium *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene Complexes, *European Polymer Journals*, Vol: **45**, pp: 2138-2141.
- Shinkai, S., Mori, S., ve ark.**, 1984: New Water-Soluble Host Molecules Derived From Calix[6]arenes. *Tetrahedron Lett.*, Vol: **25**, pp. 5315-8.
- Solomons, T.W.G.**, 2002: (7. bas. çev. Okay, G.) Organik Kimya. Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye.
- Şener, I., Karıcı, F., Kılıç, E. and Deligoz, H.**, 2004a: Azocalixarenes. 3: synthesis and investigation of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from calix[4]arene. *Dyes and Pigments*, Vol: **62**, pp. 141–148
- Şener, I., Karıcı, F., Kılıç, E. and Deligoz, H.**, 2004b: Azocalixarenes. 4: synthesis, characterization and investigation of the absorption spectra of hetarylazo-substituted calix[6]arenes, Vol: **62**, pp. 149–157
- Ting Y., Verboom W., Groenen L.C., van Loon J-D., Reinhoudt D.N.**, 1990: Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Vol: **20**, pp. 1432-1433.
- Wang, J, ve ark.**, 2009: Sorption of heavy metal ions by silica gel-immobilized, proton-ionizable calix[4]arenes. *Talanta*, Vol: **78**, pp: 477–483.
- Yilmaz M., Deligöz, H.**, 1994: Selective Ionophores for Fe³⁺ Ion Derived From Calixarenes. *Macromolecular Reports A*, Vol: **31**(1-2), pp. 137-144.
- Yilmaz M. and Deligöz, H.**, 1998: Studies on Compounds of Uranium(VI) With Two *vic*-Dioxime Derivatives of Calix[4]arene. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, Vol: **28**(5), pp. 851-861.
- Yilmaz, A., Memon, S. and Yilmaz, M.**, 1999: Synthesis and Binding Properties of Calix[4]arene Telomers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol: **37**, pp. 4351-55.

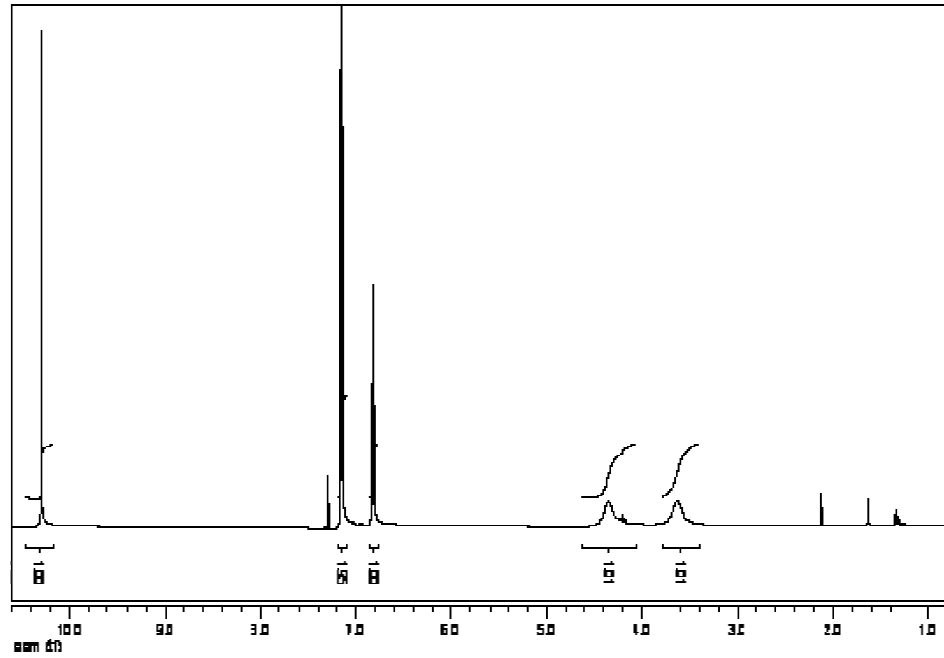
EKLER

Ek.A.1 Bileşiklerin IR ve ^1H NMR spektrumları

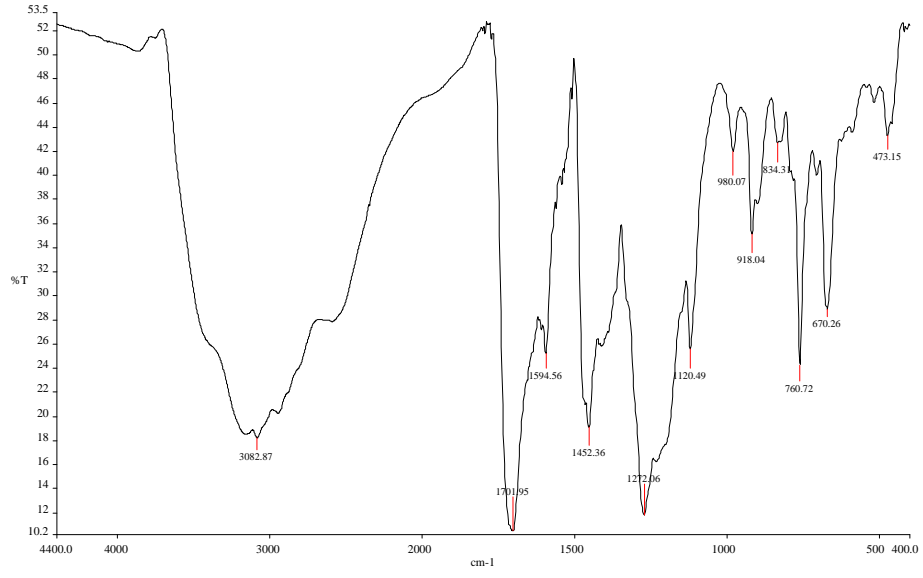
EK A.1



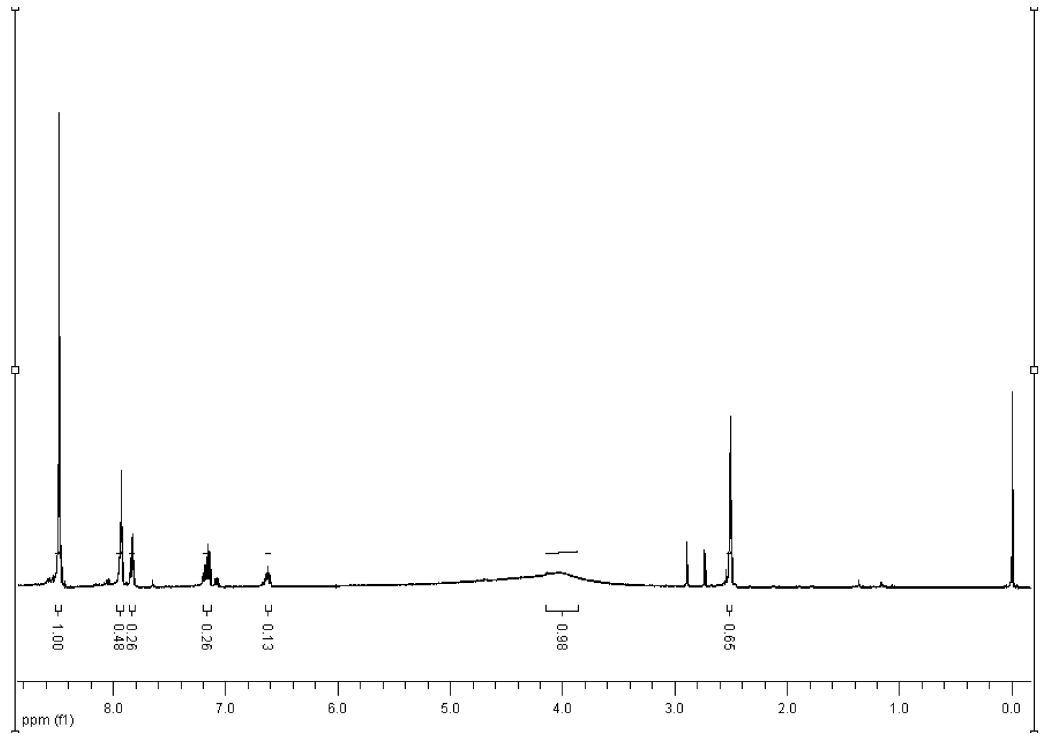
Şekil A.1 : *p-tert*-Bütüikaliks[4]arenin NMR spektrumu



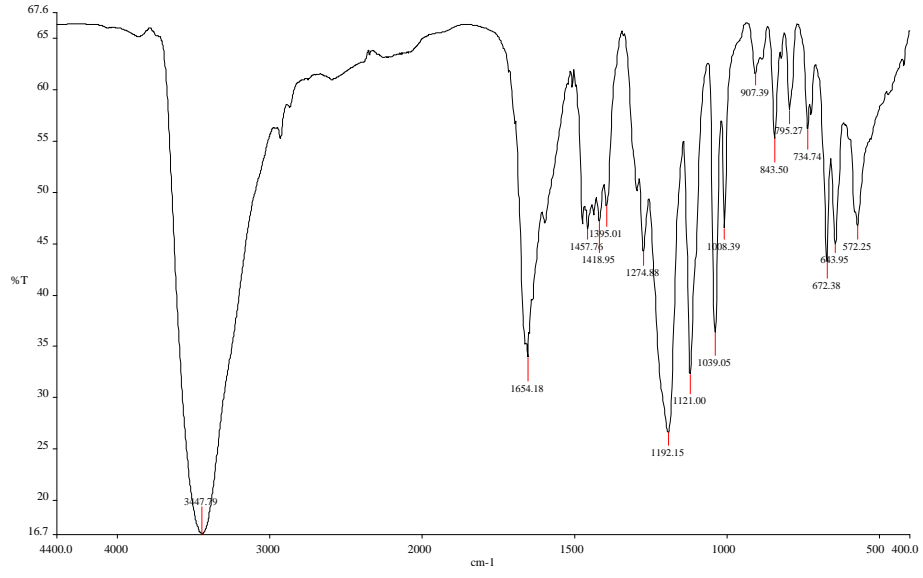
Şekil A.2 : Kaliks[4]arenin NMR spektrumu



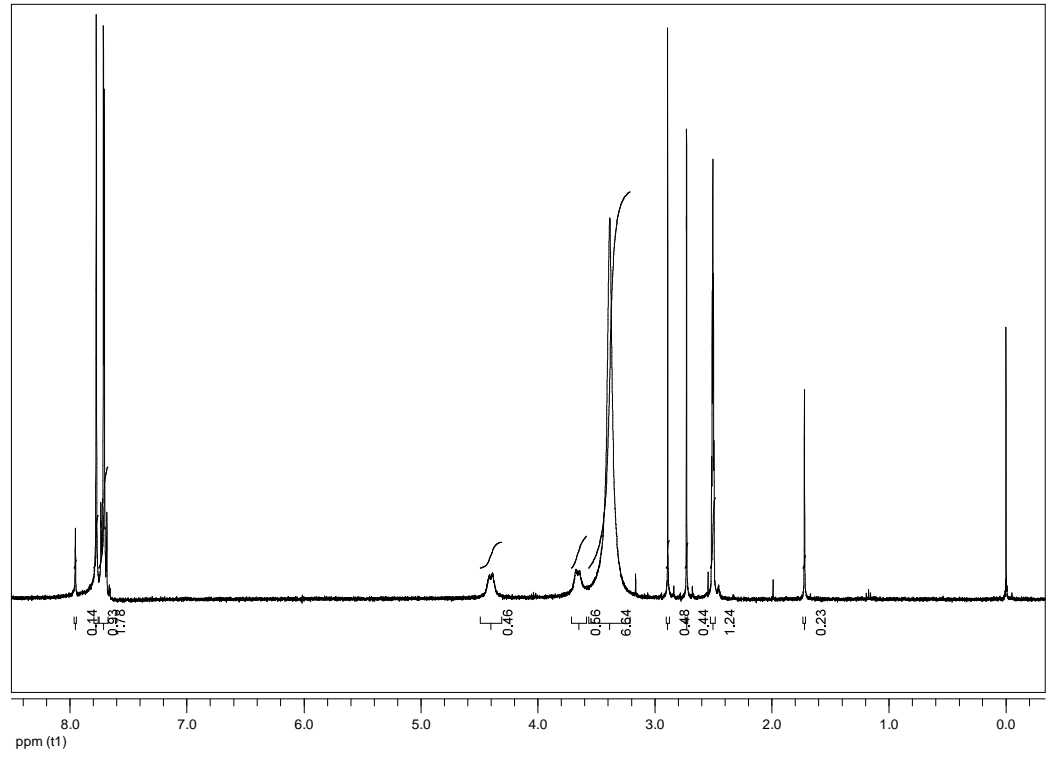
Şekil A.3 : 1 nolu bileşiğin IR spektrumu



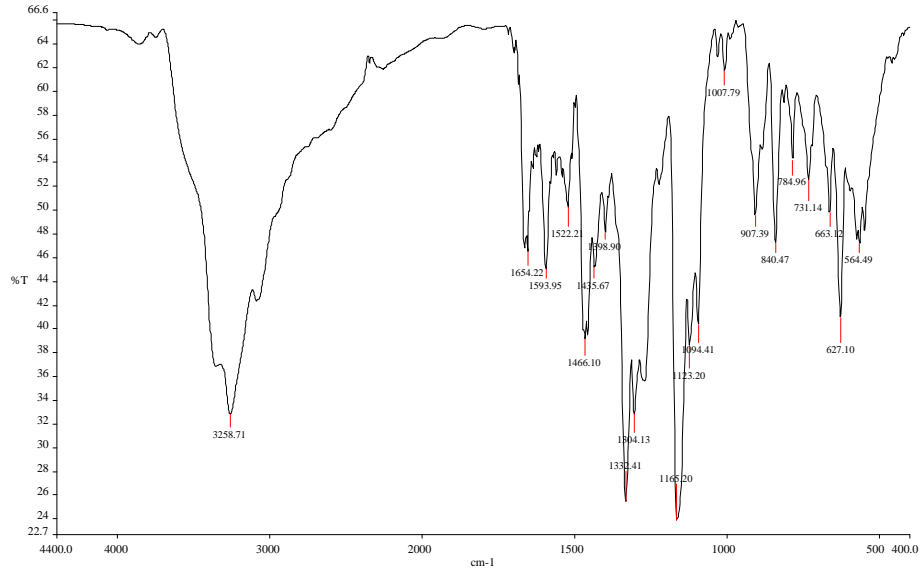
Şekil A.4 : 1 nolu bileşiğin NMR spektrumu



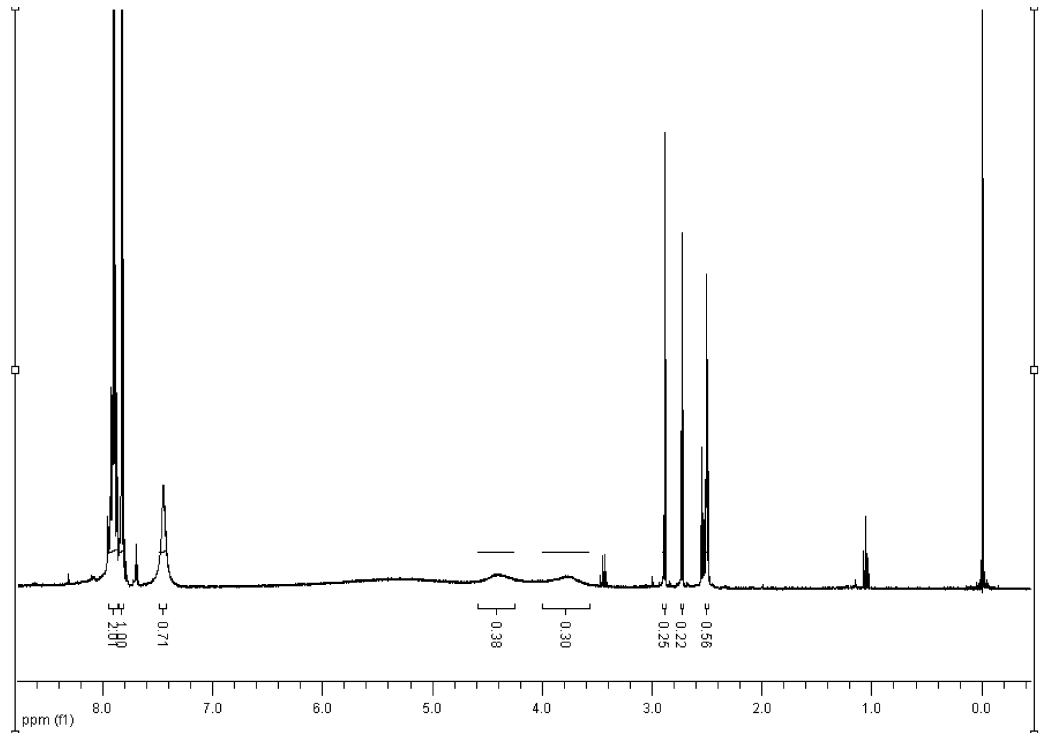
Şekil A.5 : 2 nolu bileşiğin IR spektrumu



Şekil A.5 : 2 nolu bileşiğin NMR spektrumu



Şekil A.7 : 3 nolu bileşğin IR spektrumu



Şekil A.8 : 3 nolu bileşğin NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Muzaffer Murat İLHAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Karaman , 19.03.1975

Adres: Ulus Cad. 3382 Sok. Özde Sitesi C Blok Kat : 2 Daire : 3 DENİZLİ

Telefon : 0.532.432 60 91

e-mail : m.muratilhan@gmail.com

Lisans Üniversite: Ege Üniversitesi Müh.Fak. Tekstil Müh.Böl.

Çalıştığı Kurum : Deniz Tekstil San. ve Tic. A.Ş. (Boyahane)

Görevi : Genel Müdür Yardımcısı

Katıldığı Seminer ve Kongreler :

§ *Dünya Tekstil ve Hazır Giyim Pazarı ve Türkiye'nin Konumu*, Kasım 27, 2006
Denizli

§ *Uluslar Arası Tekstil ve Konfeksiyon Zirvesi*, Haziran 2, 2007 Denizli

§ *Alman Tekstil Teknolojileri Sempozyumu*, Nisan 30, 2008 İstanbul

§ *Moda, Tekstil ve Hazır Giyim Konferansı ve Sergisi*, Temmuz 2, 2008 İstanbul

§ *Ar-ge Teşvikleri Semineri*, Ocak 4, 2010 Denizli