

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYAKALİKSAREN BAZLI AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİ VE
ABSORPSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Güngör CANBULAT**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Organik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İzzet ŞENER

EYLÜL 2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429012 nolu öğrencisi GÜNGÖR CANBULAT tarafından hazırlanan “**Tiyakaliksaren Bazlı Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Absorpsiyon Spektrumlarının İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

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




Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ (PAÜ)



Jüri Üyesi : Doç. Dr. Naki ÇOLAK (Hitit Üniversitesi)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/11/2013. tarih ve ..34/16.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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

İmza: 

Öğrenci Adı Soyadı: Gungör CANBULAT

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmamın sevk ve idaresinde değerli tecrübelerini cömertçe paylaşan, yol açıcı yaklaşımlarıyla motivasyonumu diri tutan, yoğun meslek mesaimin ve yaşımın tüm handikaplarını engin hoşgörüsünde eriten mahir ve kıymetli hocam Doç. Dr. İzzet ŞENER'e en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmamın gerçekleşmesinde samimi katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ'e, ders programımı itina ile ayarlayan öğretmeni olduğum okulumun değerli idarecilerine ve her daim desteğini sürdüren eşim Havva CANBULAT'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2011 FBE069) desteği ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na verdiği altyapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Eylül 2013

Güngör CANBULAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Özeti	2
1.3 Kaliksarenler	4
1.4 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	7
1.5 Tiyakaliksarenler	8
1.6 Tiyakaliksaren Sentezi	9
1.6.1 <i>p-tert</i> -Bütilyakaliks[4]arenin Tek Basamaklı Sentezi	9
1.6.2 <i>p-tert</i> -Bütilyakaliks[4]arenin Kükürt Köprülü Analoglarının Sentezi....	10
1.6.3 <i>p-tert</i> -Bütilyfenol'ün Kükürt Köprülü Asiklik Dimerinden Bütilyakaliks[n]arenlerin Sentezi.....	10
1.6.4 Tiyakaliks[4]aren Sentezi	11
1.7 Tiyakaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri	12
1.7.1 Erime Sıcaklığı.....	12
1.7.2 Çözünürlük.....	12
1.8 Konformasyonlar.....	12
1.8.1 <i>p-tert</i> -Bütilyakaliks[4]arenin ve Tiyakaliks[4]arenin Konformasyonları	12
1.8.2 <i>p-tert</i> -Bütilyakaliks[6]arenin Konformasyonları	13
1.8.3 Tetraalkillenmiş <i>p-tert</i> -Bütilyakaliks[4]arenin Konformasyonları.....	13
1.9 Tiyakaliks[4]arenlerin Fonksiyonlandırılması	13
1.9.1 Tiyakaliksarenlerin Fenolik-O'den Fonksiyonlandırılması.....	13
1.9.1.1 Tiyakaliks[4]arenlerin Eter Türevleri	14
1.9.1.2 Tiyakaliksarenlerin Ester Türevleri	17
1.9.2 Tiyakaliksarenlerin <i>p</i> - Köşesinden Fonksiyonlandırılması	18
1.9.2.1 <i>p</i> -Alkil Tiyakaliksarenlerin Dealkillenmesi	18
1.9.2.2 <i>p</i> -Klormetilleme Yolu	19
1.9.2.3 Elektrofilik Yerdeğiştirme	20
1.10 Tiyakaliks[4]arenlerin Kullanım Alanları	21
1.10.1 Molekül / İyon Taşıyıcı Tiyakaliksarenler	21
1.10.2 Katalizör Özelliğine Sahip Tiyakaliksarenler	23
1.10.3 Elektrot Yapımında Kullanılan Tiyakaliksarenler	23

1.10.4 Sıvı Membran Olarak Kullanılan Tiyakaliksarenler	24
1.10.5 Sensör Olarak Kullanılan Tiyakaliksarenler	25
1.10.6 Tiyakaliks[4]aren Bazlı Yeni Dentrik Çekirdeklerin Yapımı	26
1.10.7 Tiyakaliks[4]aren Bazlı Polimerlerin Sentezi	27
1.11 Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları	28
1.12 Azotiyakaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması	34
2. DENEYSEL BÖLÜM	39
2.1 Kullanılan Materyal,Cihazlar ve Kimyasallar	39
2.1.1 Materyal ve Cihazlar	39
2.1.2 Enstrümental Teknikleri	39
2.1.3 Kullanılan Kimyasallar	39
2.2 Sentez Çalışmaları	39
2.2.1. <i>p-tert</i> -Bütiltiyakaliks[4]arenin Sentezi (1)	41
2.2.2. Tiyakaliks[4]aren Sentezi (2)	41
2.2.3. 25,27- <i>bis</i> -(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi(3)	42
2.2.4. 25,27- <i>bis</i> -(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi(4)	43
2.2.5. 25,27- <i>bis</i> -[4-(2'-hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi- tiyakaliks[4]aren Sentezi (4a)	44
2.2.6. 25,27- <i>bis</i> -[4-(2', 4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4b)	45
2.2.7. 25,27- <i>bis</i> -[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4c)	46
2.2.8. 25,27- <i>bis</i> -[4-(4'-hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4d)	46
2.2.9. 25,27- <i>bis</i> -[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-8'-il-azo)benziloksi]- 26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4e)	47
2.2.10. 25,27- <i>bis</i> -[4-(3'-metil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]- 26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4f)	48
2.2.11. 25,27- <i>bis</i> -[4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]- 26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4g)	48
2.2.12. 25,27- <i>bis</i> -[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]- 26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4h)	49
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
3.1 Sentezler Yapı Aydınlatma	50
3.1.1. <i>p-tert</i> -Bütiltiyakaliks[4]aren (1) Bileşiğinin Yapısı	50
3.1.2. Tiyakaliks[4]aren (2) Bileşiğinin Yapısı	50
3.1.3. 25,27- <i>bis</i> -(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (3) Bileşiğinin Yapısı	51
3.1.4. 25,27- <i>bis</i> -(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4) Bileşiğinin Yapısı	51

3.1.5. 25,27- <i>bis</i> -[4-(2'-hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4a) Bileşğinin Yapısı	52
3.1.6. 25,27- <i>bis</i> -[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28 dihidroksitiyakaliks[4]aren (4b) Bileşğinin Yapısı.....	52
3.1.7. 25,27- <i>bis</i> -[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4c) Bileşğinin Yapısı	52
3.1.8. 25,27- <i>bis</i> -[4-(4'-hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4d) Bileşğinin Yapısı	52
3.1.9. 25,27- <i>bis</i> -[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-8'-il-azo)benziloksi]-26,28 dihidroksitiyakaliks[4]aren (4e) Bileşğinin Yapısı	53
3.1.10. 25,27- <i>bis</i> -[4-(3'-metil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4f) Bileşğinin Yapısı	53
3.1.11. 25,27- <i>bis</i> -[4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4g) Bileşğinin Yapısı.....	53
3.1.12. 25,27- <i>bis</i> -[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4h) Bileşğinin Yapısı.....	53
3.2 UV Çalışmaları.....	57
3.2.1 Çözücü Etkisi	57
3.2.2 Asit-Baz Etkisi	67
KAYNAKLAR	76
EKLER.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	99

KISALTMALAR

UV-vis	: Ultraviole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
TIPDSCI	: Tetraizopropildisiloksan klorür
TPP	: Trifenilfosfin
DEAD	: Dietilazodikarboksilat
NBS	: N-brom süksinimit
TC₄A	: Tiyakaliks[4]aren
TC₆A	: Tiyakaliks[6]aren

TABLO LİSTESİ

Tablolar

1.1 : p- <i>tert</i> -Bütilyakaliks[n]arenlerin sentez şartları ve ürün verimleri.....	11
1.2 : TC ₆ A ve TC ₄ A ile çözücü komplekslerinde konak (H)-konuk (G) oranları ve çözücü içerikleri.....	22
1.3 : En iyi reaksiyon şartları altındaki ürün verimi	35
3.1 : Bileşiklerin FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumlarına ait değerler	55
3.2 : Azo boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki absorpsiyon değerleri.....	65
3.3 : Azo boyarmaddelerin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon değerleri	73
3.4 : Bileşik 4a'nın farklı pH değerlerindeki renkleri.	75

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1 : Kaliks[4]arenin yapısı.....	3
1.2 : Siklik tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri	6
1.3 : Kaliks[n]arenler	7
1.4 : Kaliks[4]aren, kaliks[6]arenlerin yapıları ve numaralandırılması.....	8
1.5 : Tiyakaliks[4]arenin yapısı.	9
1.6 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin tek basamaklı sentezi.....	9
1.7 : p-tert-Bütiltiyakaliks[n]arenlerin yapısı	10
1.8 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]aren'in 3 kükürt köprülü tetramerinden sentezi ...	10
1.9 : p-tert-Bütilfenolün dimerinden p-tert-bütiltiyakaliks[n]aren sentezi.....	11
1.10 : Tiyakaliks[4]aren Sentezi.	11
1.11 : Tiyakaliks[4]arenin ve türevlerinin bilinen konformasyonları.....	12
1.12 : p-tert-Bütiltiyakaliks[6]aren-CH ₂ Cl ₂ 'nin moleküler yapısı	13
1.13 : Tiyakaliks[4]arenlerin fenolik oksijen kısmından tetra alkillenmesi	14
1.14 : Tiyakaliks[4]arenlerin eter türevleri	14
1.15 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin ardışık iki fenolik oksijenden alkilasyonu.....	15
1.16 : Tetra alkillenmiş tiyakaliks[4]arenlerin 1-3 karşılıklı konformeri	15
1.17 : Mitsunobu reaksiyonuyla 1,3-dieter türevlerinin sentezi	16
1.18 : Bis[(2-piridilmetil)oksi]tetratiyakaliks[4]arenin regioselektif sentezi	16
1.19 : Piridin gruplarının Ag ⁺ iyonuna doğru dönüşü.	17
1.20 : p-tert-Bütiltiyakaliks[8]arenin oktametileter sentezi.....	17
1.21 : Tiyakaliksaren bazlı yeni tektonlar.....	18
1.22 : p-tert-Bütil gruplarının eliminasyonu.....	18
1.23 : p-Klor alkilleme yöntemi.....	19
1.24 : Tiyakaliks[4]arenlerin m-klormetillenmesi.	19
1.25 : Kükürt köprüleri yükseltgenmesini takip eden p-nitrolama reaksiyonu	20
1.26 : Tiyakaliks[4]arenin tetra-p-bromlanması.	21
1.27 : Tiyakaliks[4]aren türevinin p-formilasyonu.....	21
1.28 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ ve MeOH ile yaptığı kompleksler	22
1.29 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi.....	23
1.30 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin piridin türevi.....	24
1.31 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin 4 amit grubu içeren türevi	24
1.32 : p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin 3 amit grubu içeren türevi	25

1.33 : Tiyakaliks[4]aren tetra asetatın üreido ve tiyoüreido türevleri.....	25
1.34 : p- <i>tert</i> -Bütilyakaliks[4]arenin iki naftil grubu taşıyan türevi	26
1.35 : p- <i>tert</i> -Bütilyakaliks[4]arenin amidometilpiridin türevi.....	26
1.36 : p- <i>tert</i> -Bütilyakaliks[4]aren bazlı yeni dentritik çekirdekler.....	27
1.37 : İki farklı polimerik tiyakaliks[4]aren sentezi.	28
1.38 : Tiyakaliks[4]arenin p-tetraamino türevinin eldesinde diazolama yöntemi.	34
1.39 : Tiyakaliks[4]arenin diazonyum tuzlarının oluşturulması.....	35
1.40 : Kaliks[4]aren ve Tiyakaliks[4]arenin azo sübtitüe türevleri.....	36
1.41 : Tiyakaliks[4]arenin iminoazofenol türevi	37
2.1 : Sentez Şeması	40
2.2 : p- <i>tert</i> -Bütilyakaliks[4]aren Bileşğinin Sentezi.....	41
2.3 : Tiyakaliks[4]aren Bileşğinin Sentezi.....	42
2.4 : 25,27- <i>bis</i> -(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Bileşğinin Sentezi.....	43
2.5 : 25,27- <i>bis</i> -(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Bileşğinin Sentezi.....	44
2.6 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(2' hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4a) Bileşğinin Sentezi	45
2.7 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4b) Bileşğinin Sentezi.....	45
2.8 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4c) Bileşğinin Sentezi	46
2.9 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(4'- hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4d) Bileşğinin Sentezi.....	47
2.10 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4e) Sentezi.....	47
2.11 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(3'-metil-2'-pirazolin-5'-on-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4f) Bileşğinin Sentezi.....	48
2.12 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4g) Bileşğinin Sentezi.....	49
2.13 : 25,27- <i>bis</i> -[4-(3'-metil-1'-fenil-pirazolon-3'-il-azo)benziloksi]-26,28- dihidroksitiyakaliks[4]aren (4h) Bileşğinin Sentezi.....	49
3.1 : 4a bileşğinin muhtemel tautomerik yapıları	54
3.2 : Bileşik 4a'nın değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	57
3.3 : Bileşik 4b'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu	58
3.4 : Bileşik 4c'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	59
3.5 : Bileşik 4d'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu	60
3.6 : Bileşik 4e'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	61
3.7 : Bileşik 4f'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	62
3.8 : Bileşik 4g'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu	63

3.9 : Bileşik 4h'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.	64
3.10 : Bileşik 4a'nın değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	67
3.11 : Bileşik 4b'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.	68
3.12 : Bileşik 4c'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	69
3.13 : Bileşik 4d'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.	70
3.14 : Bileşik 4e'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.....	70
3.15 : Bileşik 4f'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.	71
3.16 : Bileşik 4g'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.	72
3.17 : Bileşik 4h'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.	72
3.18 : 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f, 4g, 4h azo boyalarının renkleri (soldan sağa)	74

ÖZET

Bu çalışmada, öncelikle fenolik oksijen kısmından fonksiyonlaştırılmış yeni bir tiyakaliks[4]aren sentezlendi. Sentezlenen tiyakaliks[4]arene bir diazolama reaksiyonuyla heterosiklik gruplar takılarak bir seri azo boyarmadde sentezlendi. Sentezlenen azo boyarmaddelerin yapıları UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR spektroskopi yöntemleri ile aydınlatıldı.

Azo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumlarına çözücü ve asit-baz etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Azo Boyarmadde, Azo Tiyakaliksaren

ABSTRACT

In this study, firstly a novel thiacalix[4]aren functionalised from the phenolic oxygen side was synthesized. Then a series of dyes were synthesized by linking the heterocyclic groups to the novel thiacalix[4]aren through a diazo reaction. The azo dyes were characterized by UV-vis, FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopic techniques.

Effect of solvent and effect of acid-base upon the absorption spectra of the azo dyes were investigated.

Key Words: Azo Dyes, Azo Thiacalixarene

1. GİRİŞ

Azo boyarmaddeler, organik bileşiklerin oldukça önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu azo bileşikler ve azo benzen türevleri endüstrinin değişik alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarından en çok bilineni ve son yıllarda en çok konuşulan ve tartışılanı boyama özelliğinden ötürü boya endüstrisi ve tekstil endüstrisidir. Özellikle tekstil endüstrisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan mevcut ticari boyaların yaklaşık olarak % 50'sini azo boyarmaddeler oluşturmaktadır. Özellikle son yıllarda dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması, poliester elyaf boyamada kullanılan yeni azo boyaların sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda boyarmadde elde edilmiştir.

Son yıllarda heterosiklik diazo ve kenetlenme bileşenlerinin kullanıldığı azo boyarmaddelerin sentezi üzerine oldukça yoğun çalışmalar sürmektedir. Son yıllarda literatürde heterosiklik bileşenlerinin kullanılmasıyla elde edilen boyarmaddelerin özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada öncelikle literatüre uygun olarak *p-tert*-bütiltiyakaliks[4]aren sentezlenecek (1), sentezlenen bu bileşiğin susuz $AlCl_3$ katalizörlüğünde toluen içinde dealkilasyon işlemi sonucu tersiyer bütil grupları giderilerek tiyakaliks[4]aren (2) sentezlenecektir. Daha sonra elde edilen bileşik *p*-nitro benzilbromürle etkileştirilerek *25,27-bis*-(4-nitrobenziloksi)-*26,28*-dihidroksitiyakaliks[4]aren (3) elde edilecektir. Sentezlenen bu bileşik üzerindeki nitro grupları indirgenerek

25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4) bileşiği sentezlenecektir. Amin olarak kullanmayı düşündüğümüz bu bileşik diazolanarak bir seri kenetlenme bileşikleri ile reaksiyona sokulup yeni disazotiyakaliks[4]aren türevleri sentezlenmiş olacaktır.

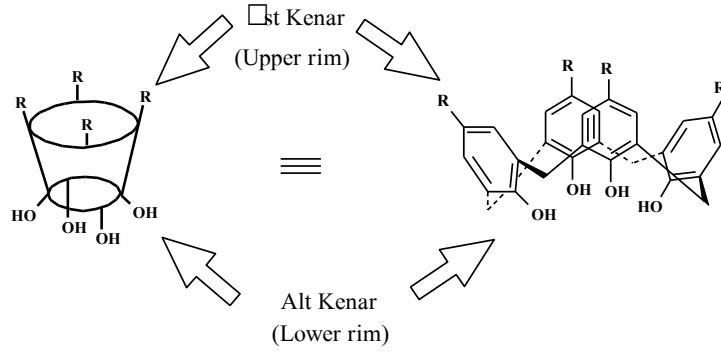
Elde edilen disazo tiyakaliks[4]arenlerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılacaktır. Bu azo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü, asit ve baz etkileri araştırılacaktır.

1.2 Literatür Özeti

Makrosiklik bileşiklerin günümüzde kullanım alanları genişledikçe bu sınıf bileşiklerin önemi bir kez daha artmaktadır. Makrosiklik bileşiklere bir örnek olan kaliksarenler de bir çok alanda karşımıza çıkmaktadır.

Kaliks[n]arenler, *p-tert*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu, fenolik hidroksil gruplarına göre orto köşelerinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak oluşan makrosiklik moleküller olarak tanımlanır (Gutsche, 1978, Deligöz, 1994).

Bu makrosiklik bileşikler taç eterler ve tabii glukoz polimeri olan siklodekstrinler gibi halkalı bir yapıya sahiptirler. Bu yapıların alt kenar (-OH grubu) ve üst kenar (*p*-köşesi) olarak tanımlanan iki aktif fonksiyonel köşeleri vardır. Alt kenar üzerinden eterik ve esterik gruplar bağlanabilirken, üst kenar üzerinden aromatik bileşiklerle elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu verirler. Böylece çok farklı konfigürasyonlu, çok sayıda kaliksaren türevi sentezlenebilir. Bu özellikleri itibariyle bir çok araştırmacının dikkatini üzerine toplamış ve son yıllarda kaliksarenler ile ilgili yüzlerce makale yayınlanmıştır.



Şekil 1.1 : Kaliks[4]arenin yapısı.

Kaliksaren bileşikleri iki farklı yöntem ile sentezlenebilmektedir. Birincisi çok basamaklı yöntem olup Hayes ve Hunter tarafından bulunup, Kammarer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Diğeri ise *p*-süstitüe fenol, formaldehit ve baz katalizörlüğünde daha basit ve tek basamakta gerçekleşebilmektedir. İkinci yöntem ile siklik tetrameri ilk olarak Zinke ve arkadaşları elde etmişlerdir. Daha sonra, sırasıyla Cornforts, Buriks, Fauke ve Munch, Patrich, Egan ve Gutche tarafından sentezlenerek *p-tert*-bütilkaliks[4]aren (Gutsche, 1990a), *p-tert*-bütilkaliks[6]aren (Gutsche, 1990b) ve *p-tert*-bütilkaliks[8]aren elde edilmiştir (Gutsche, 1990c).

Bu makrosiklik bileşikler halkalı yapıya sahip olduklarından organik molekülleri (toluen, aseton, vb.) ve metal katyonlarını taşıma (kompleks yapma) özelliğine sahiptir. Bu özellikleri üzerine literatürde kararlı kompleksler, konak-konuk (host-guest), çözücü (solvent) ekstraksiyonu ve seçimli (selektif) ekstraksiyon olarak oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Kaliksarenlerdeki metilen köprülerinin yerine kükürt köprülerinin geçmesiyle oluşan bileşikler ise tiyokaliksarenler olarak bilinir.

Tiyokaliksaren bileşikleri iki farklı yöntemle sentezlenebilir. Birincisi tek basamaklı yöntem olup bazik ortamda *p-tert*-bütilfenol ile elementel kükürtün reaksiyonundan *p-tert*-bütiltiyikaliks[4]aren elde edilir (Kumagai, 1997). Aynı yöntemle yan ürün olarak *p-tert*-bütiltiyikaliks[5]aren ve *p-tert*-bütiltiyikaliks[6]aren çok az miktarlarda elde edilebilmektedir (İki, 2000). Diğeri yöntem iki basamaklıdır. *p-tert*-Bütilfenol ile

tiyonil klorürün kloroform içinde tepkimesi sonucu kükürt köprülü asiklik bir dimer sentezlenir. Sentezlenen dimerin bazik ortamda elementel kükürt ile tepkimesi sonucu *p-tert*-bütiltiyakaliks[n]arenler sentezlenir (Kon, 2002).

Bu bileşiklere ilginin artmasının en büyük nedeni, bileşiğin fenolik -O- bölgesi (lower rim) ve fenolik birimlerin *p*-konum (upper rim)'larından kolaylıkla fonksiyonlandırılarak keton, ester, amit, karboksilli asit ve daha birçok türevleri elde edilebilmektedir. Ayrıca *p*-köşesinde konjuge halde azo (-N=N-) kromofor grubu içeren azotiyakaliks[n]arenler, 'tek basamak' yöntemiyle sentezlenebilmektedir (Lang, 2008).

Chakrabarti ve grubu tarafından yapılan kapsamlı bir çalışmada tiyakaliks[4]arenin arilazo ve hetarilazo türevleri sentezlenmiş ve elde ettikleri ürünlerin değişik katyonları bağlama özellikleri incelenmiştir (Chakrabarti, 2006).

Azo grubu içeren bileşikler anyon ve katyonlar için yapay reseptör eldesinde sık sık kullanılmaktadır. Çünkü kromojenik azo grupları metal katyonların veya anyonların varlığında şiddetli renk değişimi oluşturabilmektedir.

p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin iminoazofenol türevleri F^- , CH_3COO^- , $H_2PO_4^-$ anyonlarına ve Cu^{2+} katyonuna karşı kromojenik sensör olarak davranmaktadır (Kumar, 2009, 2010).

1.3 Kaliksarenler

Kaliksarenler fenol formaldehit reaksiyonundan elde edilmektedir. Fenol formaldehit kimyası ise çok eskilere dayanmaktadır. İlk olarak Alman kimyacı Adolp Von Baeyer sulu formaldehit ile fenolü ısıtarak oldukça sert, reçinemi ve kristallenmeyen bir madde elde etmiştir. Fakat o yıllardaki enstrümental analiz tekniklerinin kısıtlı olması sebebiyle 70 yıl kadar karakterize edilemedi. Daha sonra 1905-1909 yıllarında Leo Hendrick Baekelend fenol formaldehit reaksiyonu ile elde edilen elastik katı bir reçinenin yapımı için sentetik bir metodun patentini aldı. Bu

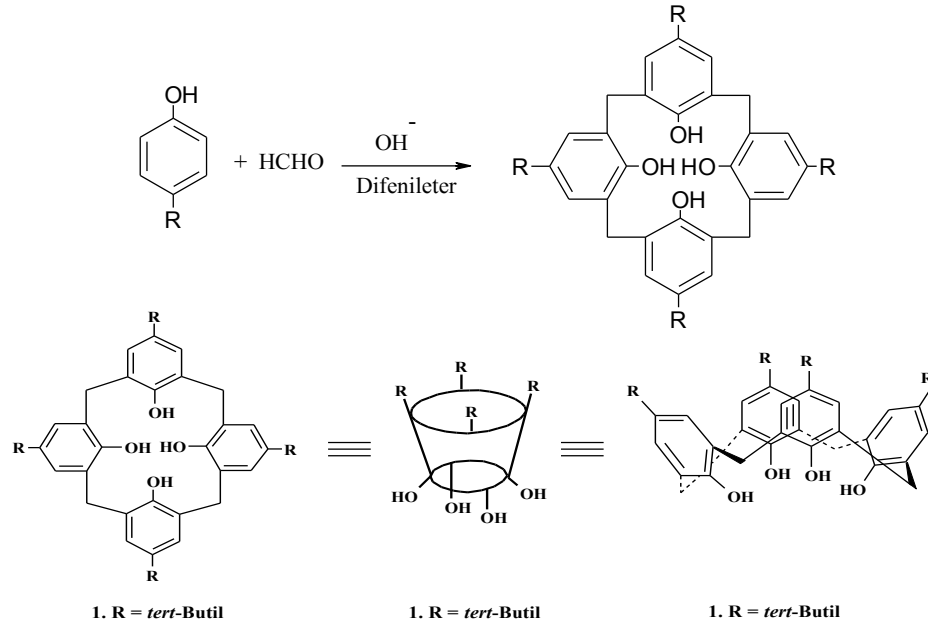
reçine ilk fenoplast olarak bilindi ve ticari olarak bakalit ismiyle başarılı bir şekilde pazarlandı. Bu ticari başarı bir çok araştırmacının fenol formaldehit kimyasına ilgisini artırdı.

Bu araştırmalardan en önemlisi Avusturya Graz Üniversitesindeki Alois Zinke ve grubu tarafından yürütüldü. Zinke “bakalit prosesi” üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırarak p-süstitüe fenollerle formaldehitin vermiş olduğu kondenzasyon reaksiyonunu aydınlatmak için, p-*tert*-bütilfenolü, sulu formaldehit ve sodyum hidroksit ile önce 50-55 °C de daha sonra 110-120 °C de 2 saat etkileştirdikten sonra süspansiyon halindeki bu maddeyi bezir yağı içerisinde 200 °C’ de birkaç saat ısıttıklarında erime noktası yaklaşık 340 °C civarında olan bir madde elde ettiler. p-kresol, p-*tert*-amilfenol gibi fenoller kullanıldığında ise, aynı işlemleri takip etmek suretiyle çok sert ve yüksek erime noktasına sahip ürünler elde ettiler. Zinke elde ettiği bu ürünlerin p-alkilfenol ile formaldehitin reaksiyonu sonucunda oluşan lineer tetramerin halkalaşmasıyla elde edilen siklik tetramer yapıda ve saf olduklarını savundu (Zinke, 1944). Fakat daha sonraki yıllarda Gutsche ve arkadaşları, elde edilen bu ürünün gerçekte bir tetramer olmadığını, tetramer, hekzamer, oktamer ve bir miktar da lineer oligomer karışımı olduğunu ileri sürdü (Gutsche, 1981, 1983).

1970’lerin sonunda Zinke’nin metoduna benzer bir proses, Webster Groves Missouri’deki petrolite şirketi tarafından patentlendi (Gutsche, 1989). Bu alandaki en önemli çalışmalar David Gutsche tarafından gerçekleştirildi. Profesör Gutsche çalışmalarını siklik oligomerik bileşikler üzerine yoğunlaştırdı ve bu türden siklik tetramerleri, biyoorganik reaksiyonlar için sentetik enzim mimikler olarak kullanmayı tasarladı (Gutsche, 1989). Bu düşüncenin ilk pratik uygulamaları 1972’ den beri Washington Üniversitesinde yapılmaktadır. Daha sonra ise kaliksarenlerin metal iyonlarının (alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve lantanitler), ve anyonların ekstraksiyonunda, ve bu anyon ve katyonların faz-transfer katalizörlüğünde konak

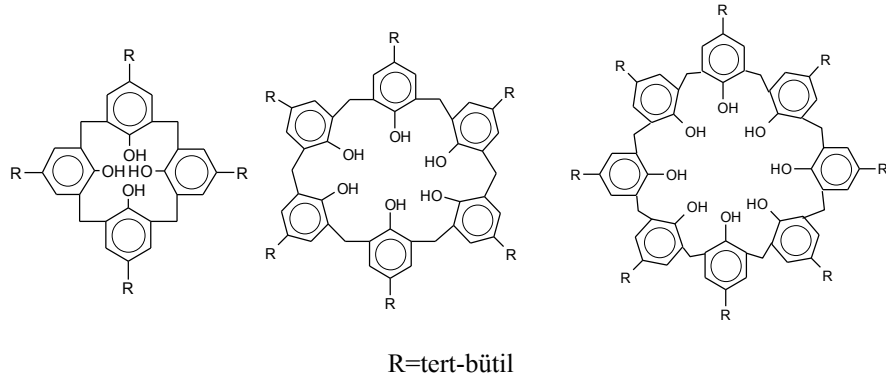
molekülleri olarak kullanımını ve böylece supramoleküler kimyanın en ilgi çeken konularından birini başlatmış oldu.

Kaliksarenler, formaldehit ile p-süstitüe fenoller arasındaki bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Gutsche 1978). Kaliksaren ismi özellikle tetramer yapı ile anlaşıldı. Bu yapının konformasyonu “tas” veya “geniş ağızlı bardağa” benzemektedir.



Şekil 1.2 : Siklik tetramerin eldesi ve değişik yapı modelleri.

Kaliks[n]aren ismi, metilen köprüleriyle halkalaşmış fenolik metasiklofanların bir grubu için kullanılır (Gutsche, 1987). Kaliksarenlerin kararsız üçlü ve nispeten kararlı tetramerik kaliks[4]arenden daha büyük ve hacimli ve daha esnek beşli, altılı, yedili ve sekizli bilinen üyeleri mevcuttur.



Şekil 1.3 : Kaliks[n]arenler.

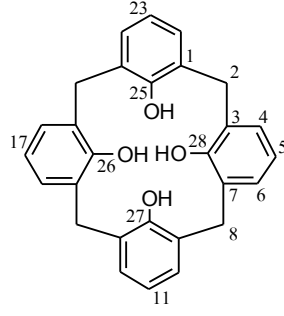
Bunlardan en yaygın olanı tetramer, heksamer ve oktamer olanlardır.

1.4 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

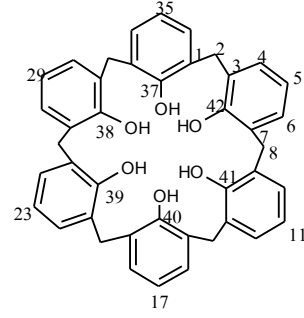
Kaliksarenler üzerine çalışma yapan her grup önceleri kaliksarenleri farklı şekilde isimlendirmiş daha sonraki yıllarda ortak bir noktada buluşulmuştur. Kaliksarenleri ilk sentezleyen Zinke ve çalışma grubu, bileşikleri “Cyclischen Mehrkernmethylenphenoleverbindungen” şeklinde isimlendirdi. Hayes ve Hunter ise hidroksimetil grupları bulunduran fenol-formaldehit oligomerlerini açıklamak için “Tetrahydroxy-cyclotetra-m-benzylenes” olarak, Conforth ve grubu ise “Cyclictetranuclear novalaks” olarak, Patrick ve Egan ise köprülü aromatik bileşiklerin isimlendirmesine benzeterek “metacyclophans” olarak isimlendirmiştir.

Kimyasal abstraklar siklik tetramerin basit halka yapısını sistematik “Pentacyclo[19.3.1.^{3,7}1.^{9,13}1.^{15,19}1]octacos-1-(25),3,5,7-(28),9,11, 13-(27), 15,17,19-(26),21,23-dodecaene-25,26,27,28-tetrol” olarak isimlendirmektedir (Gutsche 1989).

IUPAC kongresinde David Gutsche kaliksarenlere yeni bir isimlendirme önermiş ve bu isimlendirme kabul edilmiştir. Buna göre tersiyer bütül fenol ve formaldehitten oluşmuş siklik tetramer olan kaliksaren 5,11,17,23-tetra alkil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren şeklinde, altı üyeli siklik heksamer ise 5,11,17,23,29,35-hekza-tert-bütül-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksikaliks[6]aren olarak isimlendirilir.



25,26,27,28-tetrahidroksi-
kaliks[4]aren



36,37,38,39,40,41,42-hekzahidroksi-
kaliks[6]aren

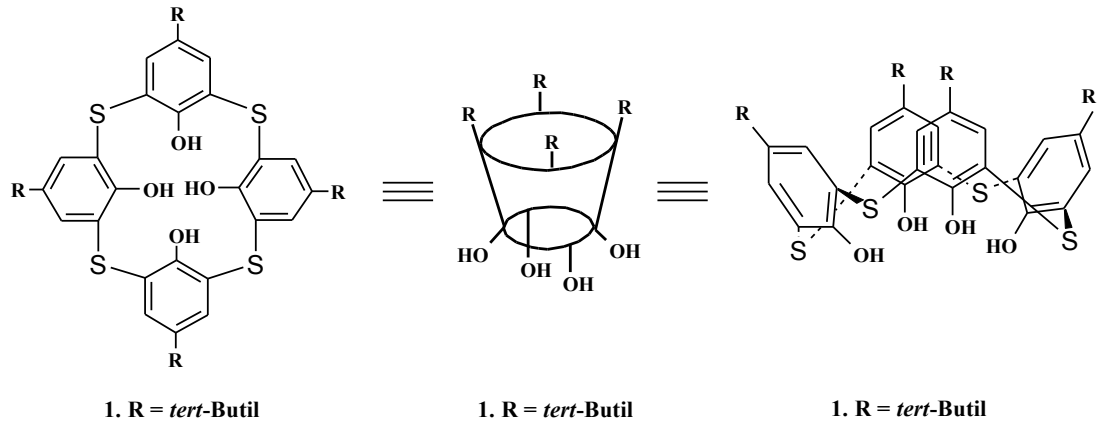
Şekil 1.4 : Kalik[4]aren, kaliks[6]arenlerin yapıları ve numaralandırılması.

Kaliks terimi Yunanca'daki "chalice" kelimesinden çıkmış; taç, vazo yada büyük ağızlı bardak anlamına gelir. Buna göre kaliks[n]aren taç anlamına gelen kaliks ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden "aren" ve fenolik birimlerin miktarını ifade eden "n" sayılarının birleşmesinden oluşmaktadır. Bu nedenle son yıllarda bu bileşiklerin isimlendirilmesinde fenolün süstitüe kısmı ile fenolik birimin miktarını ifade eden daha kısa isimlendirme kullanılır. Buna göre *p-tert*-bütilfenol ve formaldehitten oluşmuş dört üyeli bir siklik tetramer *p-tert*-bütilkaliks[4]aren olarak isimlendirilir.

1.5 Tiyakaliksarenler

Kaliksarenler, formaldehit ile *p*-süstitüe fenollerin bazik ortamdaki kondenzasyonu ile oluşan, hidroksil gruplarına göre orto- pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir (Gutsche 1978). Kaliksarenlerdeki metilen köprülerinin yerine kükürt köprülerinin geçmesiyle oluşan bileşikler ise tiyakaliksarenler olarak bilinir.

Bu bileşikler, taç eterler ve doğal bir glukoz polimeri olan siklodekstrinlerde olduğu gibi halkalı yapıya sahip olduğundan organik molekülleri ve metal katyonlarını bağlama özelliğine sahiptir.

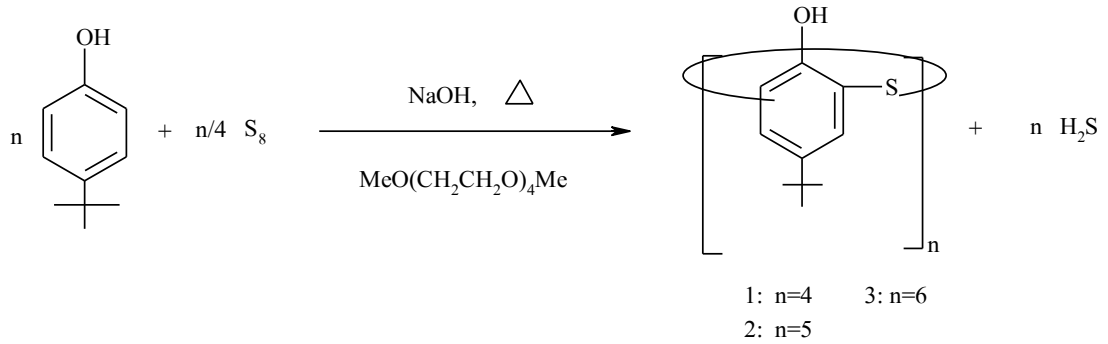


Şekil 1.5 : Tiyakaliks[4]arenin yapısı.

1.6 Tiyakaliksaren Sentezi

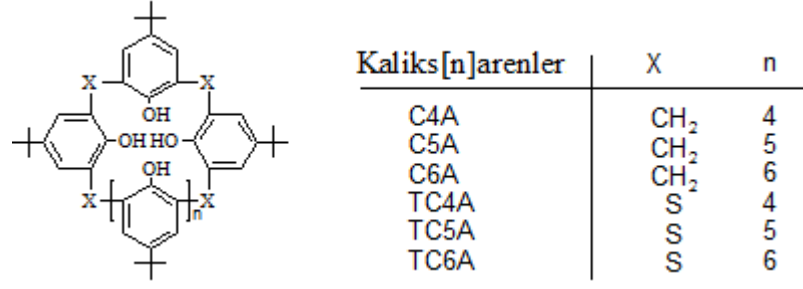
1.6.1 *p-tert*-Bütilyakaliks[4]aren'in Tek Basamaklı Sentezi

Bazık ortamda *p-tert*-bütilyakaliks[4]aren ile elementel kükürt tek basamakta reaksiyona sokularak *p-tert*-bütilyakaliks[4]aren % 54 verimle sentezlenmiştir (Kumagai, 1997).



Şekil 1.6 : *p-tert*-Bütilyakaliks[4]arenin tek basamaklı sentezi.

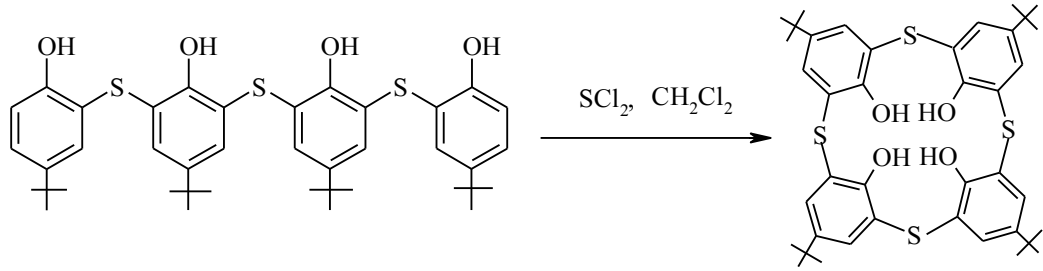
Bu yöntemle *p-tert*-bütilyakaliks[4]aren sentezlenirken yan ürün olarak *p-tert*-bütilyakaliks[5]aren ve *p-tert*-bütilyakaliks[6]aren çok az miktarlarda elde edilebilmektedir (İki, 2000).



Şekil 1.7 : *p-tert*-Bütilyakaliks[n]arenlerin yapısı.

1.6.2 *p-tert*-Bütikaliks[4]aren'in Kükürt Köprülü Analoglarının Sentezi

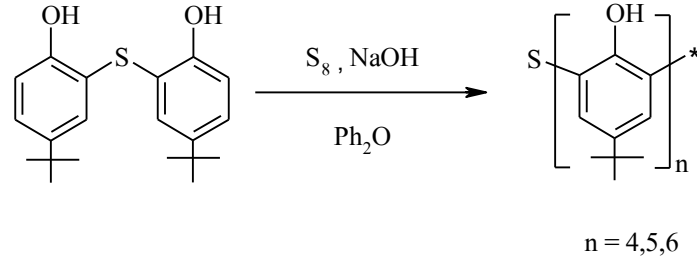
1997 yılında yapılan bir çalışmada *p-tert*-bütülfenol'ün 1, 2 ve 3 kükürt köprülü tetramerleri kullanılarak *p-tert*-bütikaliks[4]arenlerin kükürt köprülü oligomerleri sentezlenmiştir. CH₂Cl₂ içinde çözülen 3 kükürt köprülü tetramerin, oda sıcaklığında SCl₂ ile tepkimesi sonucu % 4,1 verimle *p-tert*-bütilyakaliks[4]aren sentezlenmiştir (Sone, 1997).



Şekil 1.8 : *p-tert*-Bütilyakaliks[4]aren'in 3 kükürt köprülü tetramerinden sentezi.

1.6.3 *p-tert*-Bütülfenol'ün Kükürt Köprülü Asiklik Dimerinden *p-tert*-bütilyakaliks[n]arenlerin Sentezi

p-tert-bütülfenol ile tiyonil klorürün kloroform içinde tepkimesi sonucu kükürt köprülü asiklik bir dimer sentezlenmiştir. Sentezlenen dimerin bazik ortamda elementel kükürt ile tepkimesi sonucu *p-tert*-bütilyakaliks[n]arenler sentezlenmiştir (Kon, 2002).



Şekil 1.9 : *p*-*tert*-Bütilfenolün dimerinden *p*-*tert*-bütiltiyakaliks[n]aren sentezi.

Tablo 1.1: *p*-*tert*-Bütiltiyakaliks[n]arenlerin sentez şartları ve ürün verimleri.

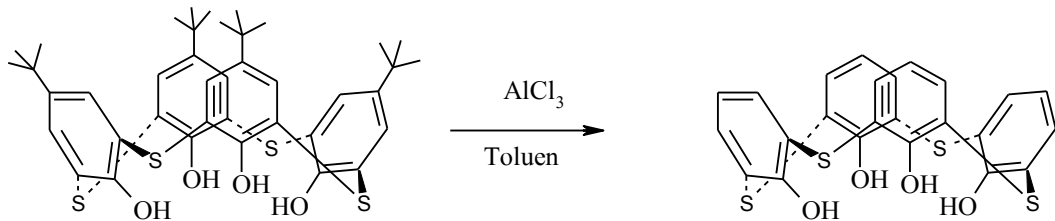
Deney no	Reaksiyon şartları		Ürünler (%)		
	D:S:NaOH*	Isıtma süresi	TC ₄ A	TC ₆ A	TC ₈ A
1	1:2:1	130 °C: 2 sa	48	0	4.3
		170 °C: 2 sa			
		230 °C: 3 sa			
2	1:2:1	130 °C: 2 sa	82	1.1	0.1
		170 °C: 5 sa			
		230 °C: 3 sa			
3	1:2:1	130 °C: 2 sa	83	0	0
		170 °C: 5 sa			
		230 °C: 5 sa			
4	1:2:1,5	130 °C: 2 sa	39	5.3	0
		170 °C: 5 sa			
		230 °C: 3 sa			

D: *p*-*tert*-bütilfenolün asiklik dimeri

* mol oranları (Kon, 2002).

1.6.4 Tiyakaliks[4]aren Sentezi

p-*tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin AlCl₃ katalizörlüğünde *tert*-bütil gruplarının giderilmesiyle % 51 verimle tiyakaliks[4]aren sentezlenmiştir (Akdaş, 1998).



Şekil 1.10 : Tiyakaliks[4]aren Sentezi.

1.7 Tiyakaliks[n]arenlerin Fiziksel Özellikleri

1.7.1 Erime Sıcaklığı

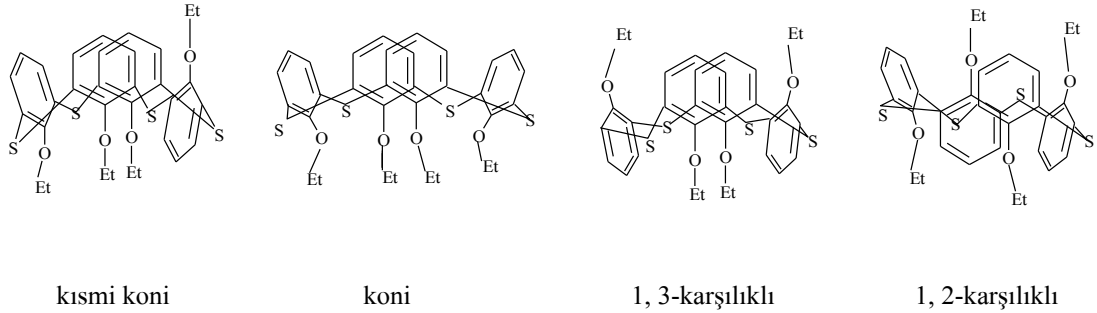
Bazı tiyakaliksarenlere ait erime noktası veya erime aralığı şöyledir: *p-tert*-bütiltiyakaliks[4]aren 320-322 °C, *p-tert*-bütiltiyakaliks[6]aren 295 °C (bozunma), *p-tert*-bütiltiyakaliks[8]aren 304-307 °C, tiyakaliks[4]aren 298-300 °C.

1.7.2 Çözünürlük

Tiyakaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri sınırlıdır. Bununla beraber birçok tiyakaliksaren kloroform, diklormetan ve piridinde yeteri kadar çözünürler. para- köşesindeki uzun zincirli alkil grupları tiyakaliksarenin organik çözücü içerisindeki çözünürlüğü arttırmaktadır.

1.8 Konformasyonlar

Tiyakaliks[4]arenin ve türevlerinin bilinen 4 tip konformasyonu vardır:



Şekil 1.11 : Tiyakaliks[4]arenin ve türevlerinin bilinen konformasyonları.

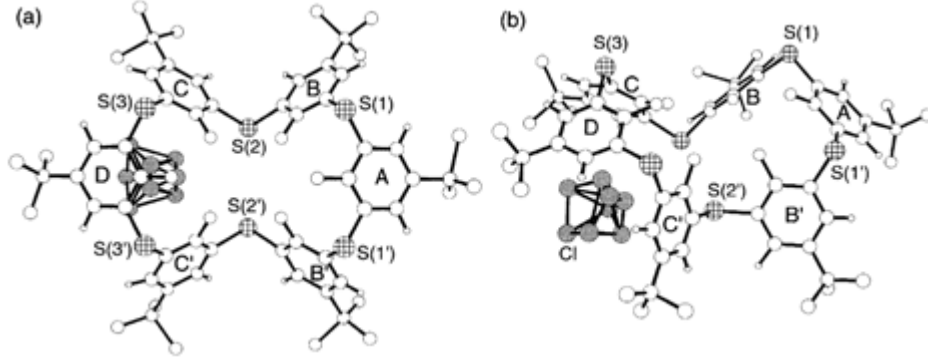
1.8.1 *p-tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin ve Tiyakaliks[4]arenin Konformasyonları

Katı halde *p-tert*-bütiltiyakaliks[4]aren ve tiyakaliks[4]arenden her ikisinin de koni konformasyonunu tercih ettikleri gözlenmiştir (Akdas, 1998).

Başka bir çalışmada tiyakaliks[4]arenin konformerlerinin dipol momentleri büyükten küçüğe doğru şu şekilde sıralanmıştır: koni, 1,2-karşılıklı, kısmi koni, 1,3-karşılıklı. Aynı zamanda kaliks[4]arenin sahip olduğu konformerlere kıyasla çok daha esnek yapıda oldukları söylenmiştir (Bernardino, 2001).

1.8.2 *p-tert*-Bütilyakaliks[6]arenin Konformasyonları

CH₂Cl₂'den kristallendirilen *p-tert*-bütilyakaliks[6]arenin X-ışını yapı analizi sonuçlarına göre bozulmuş koni konformasyonunda olduğu bulunmuştur (İki, 2000).



Şekil 1.12 : *p-tert*-Bütilyakaliks[6]aren-CH₂Cl₂'nin moleküler yapısı.
a) üst görünüş b) yan görünüş

1.8.3 Tetraalkillenmiş *p-tert*-Bütilyakaliks[4]arenin Konformasyonları

Tiyakaliks[4]arenlerin tetraalkillenmiş yapıları oda sıcaklığında CDCl₃ ile yapılan çalışmalarda 1,3-karşılıklı konformasyonunu benimsediği ¹H-NMR ve X-ışını difraksiyon metodu ile belirlenmiştir (Lhotak,1998).

1.9 Tiyakaliks[4]arenlerin Fonksiyonlandırılması

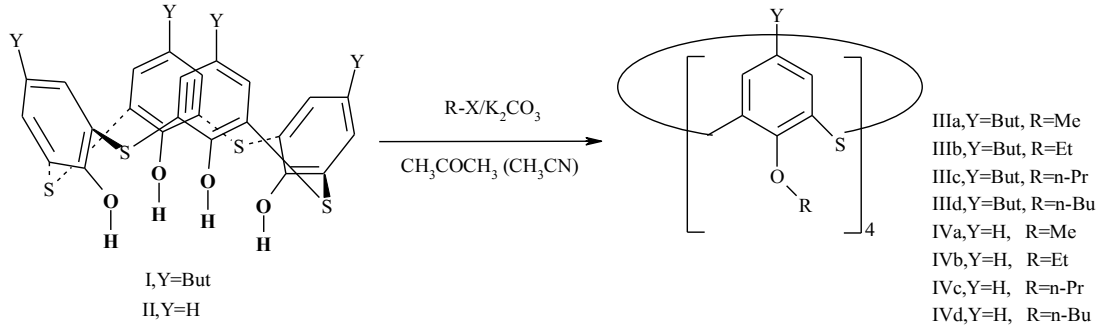
Tiyakaliksarenler, fenolik-O (*lower rim*) veya aril halkalarının *para* köşelerine (*upper rim*) fonksiyonel grupların bağlanmasıyla kimyasal farklılaşma sağlanabilir.

1.9.1 Tiyakaliksarenlerin Fenolik-OH Üzerinden Fonksiyonlandırılması

Tiyakaliksarenlerin fenolik -OH grupları *mono-*, *di-*, *tri-* ve *tetra-* eter, ester, keton ve oksim türevlerine dönüştürülebilir. Oluşturulan tiyakaliks[4]aren türevleri farklı konformasyonlarda olabilir.

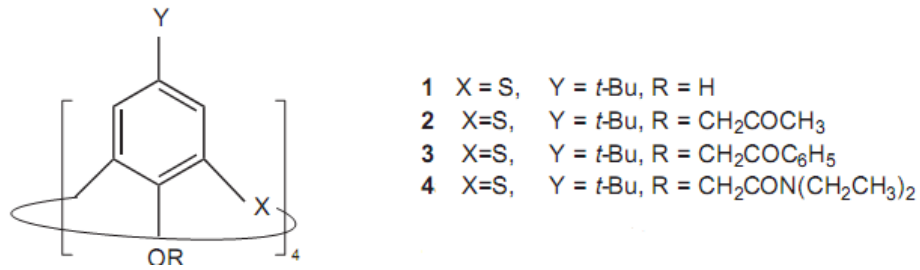
1.9.1.1 Tiyakaliks[4]arenlerin Eter Türevleri

Tiyakaliksarenlerin aseton veya asetonitril içinde K_2CO_3 veya Cs_2CO_3 eşliğinde alkilleyici bir ajanla etkileştirilmesi sonucu 2,8,14,20-tetratiyakaliks[4]arenlerin yeni tetra alkillenmiş türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Lhotak, 1998).



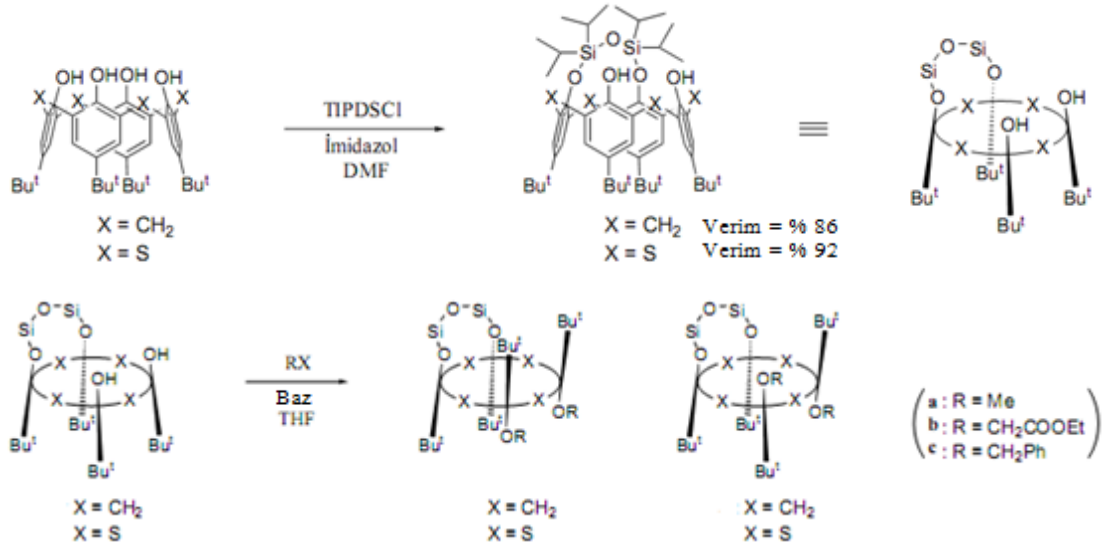
Şekil 1.13 : Tiyakaliks[4]arenlerin fenolik oksijen kısmından tetra alkillenmesi.

p-tert-Bütiltiyakaliks[4]aren K_2CO_3 eşliğinde asetonunda çözülmüş NaI ve alkilleyici ajanlarla 2 gün süresince kaynatıldığında 2, 3 ve 4 nolu bileşikler sentezlenmektedir (Lamartine, 2002).



Şekil 1.14 :Tiyakaliks[4]arenlerin eter türevleri.

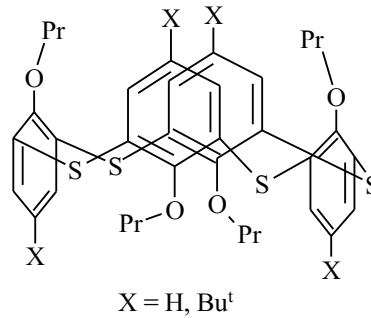
Tiyakaliks[4]arenin fenolik oksijeninden yüksek verimli 1,2-dialkilasyonu için geliştirilen yöntemde ardışık iki fenolik oksijen disiloksan köprüsüyle korunarak, diğer ardışık oksijenlerin yüksek verimle alkillenmesi sağlanmıştır (Narumi, 2002).



Şekil 1.15 : *p-tert*-bütil-tiyakaliks[4]arenin ardışık iki fenolik oksijenden alkilasyonu.

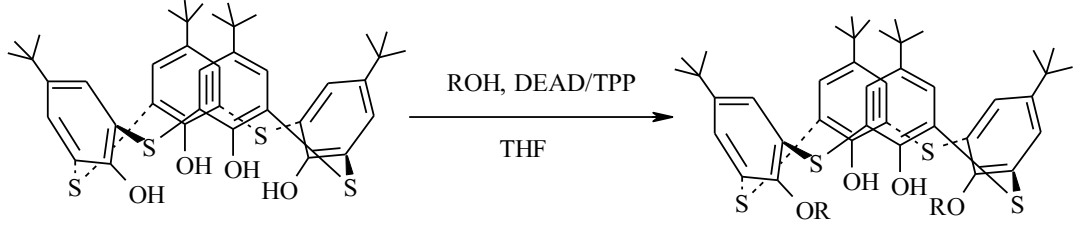
Kaliks[4]arenlerin yüksek verimle tetraalkillenmesinde kullanılan 3 yöntemle tiyakaliks[4]arenler de alkilendiğinde, 1,3 karşılıklı konformer yüksek verimle elde edilmektedir (Lhotak, 2002). Oysa aynı yöntemlerle sentezlenen kaliks[4]aren tetraalkil türevlerinde koni konformasyonu tercih edilir. Kullanılan yöntemler:

- 1) Propil iyodür (PrI) / K₂CO₃ / aseton ile kaynatma
- 2) Propil iyodür / NaH / DMF ile oda sıcaklığında karıştırma
- 3) Propil iyodür / KH / DMF ile oda sıcaklığında karıştırma



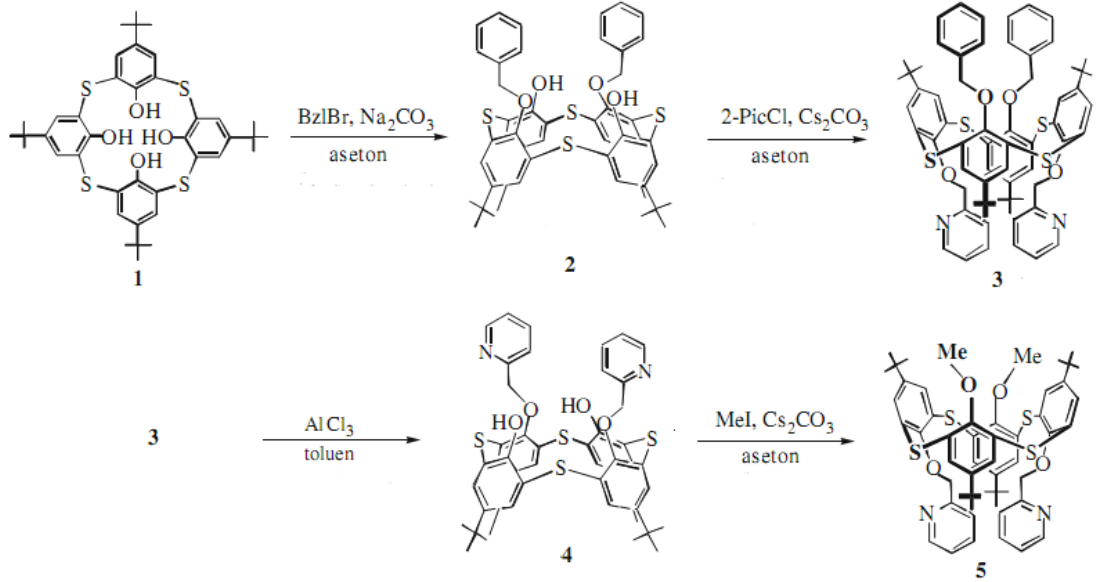
Şekil 1.16 : Tetra alkillenmiş tiyakaliks[4]arenlerin 1,3 karşılıklı konformeri.

Tiyakaliks[4]arenlerin seçici dialkilasyonunda kullanılan bir başka yöntem de Mitsunobu reaksiyonudur. Bu reaksiyon tiyakaliks[4]arenlerin 1,3-dieter türevlerinin sentezine olanak vermektedir (Bitter, 2003).

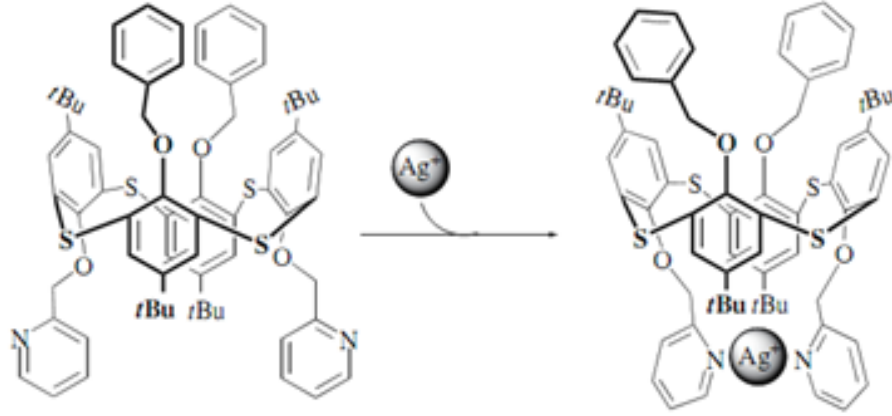


Şekil 1.17 : Mitsunobu reaksiyonuyla 1,3-dieter türevlerinin sentezi.

Bis-[(2-piridilmetil)oksi]-tetratiyakaliks[4]arenin regioselektif sentezinde 1,3-dieter yapısı amaçlanmaktadır. Ancak burada Mitsunobu reaksiyonundan daha farklı bir yöntem sunulacaktır. *p-tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin (1) karşılıklı konumdaki fenolik oksijenleri benzillenerek (2), korunduktan sonra klorometil-piridin ile tepkimeye sokulup (3), ardından debenzilasyonla bis-[(2-piridilmetil)oksi]-tetratiyakaliks[4]aren (4) sentezlenir. Debenzilasyonla boşalan karşılıklı fenolik oksijenleri metil bromürle alkillenirse (5) % 76 verimle elde edilir. Bileşik 3 ve 5'in Ag^+ iyonu ile yaptığı koordinasyonda, piridin gruplarının azot atomları ile Ag^+ iyonunu aralarına almak için sigma bağının etrafında 180 derece döndüklerini rapor edilmektedir (Yamato, 2006).

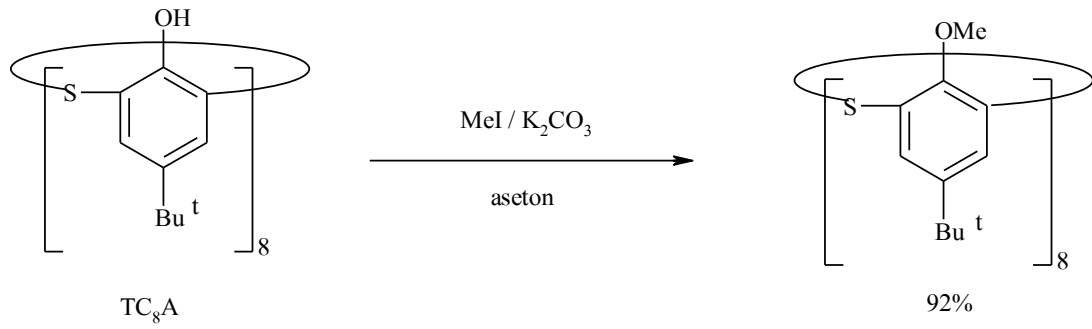


Şekil 1.18 : Bis[(2-piridilmetil)oksi]tetratiyakaliks[4]arenin regioselektif sentezi.



Şekil 1.19 : Piridin gruplarının Ag^+ iyonuna doğru dönüşü.

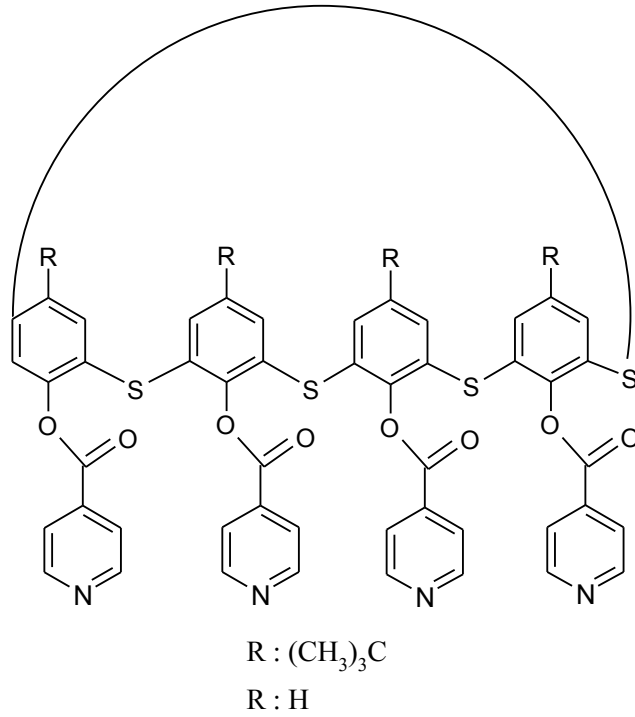
p-tert-Bütiltiyakaliks[8]arenin (TC_8A) oktametileteri % 92 verimle sağlanmaktadır (Kon, 2002).



Şekil 1.20 : *p-tert*-Bütiltiyakaliks[8]arenin oktametileter sentezi.

1.9.1.2 Tiyakaliksarenlerin Ester Türevleri

Tiyakaliksarenlere fenolik oksijen kısmından 4 piridin grubunun bağlanması ile sentezlenen yeni tektonlar, tiyakaliksarenlerin ester türevleri olarak karşımıza çıkmıştır. Reaksiyon tiyakaliksarenlerin piridin içerisinde izo-nikotinoilklorür ile 12 saatin üzerinde kaynatılması sonucu % 66 civarındaki verimlerle gerçekleştirilmiştir. Oluşan tektonlar 1,2 karşılıklı konformasyonu tercih etmektedir (Akdaş, 2003).

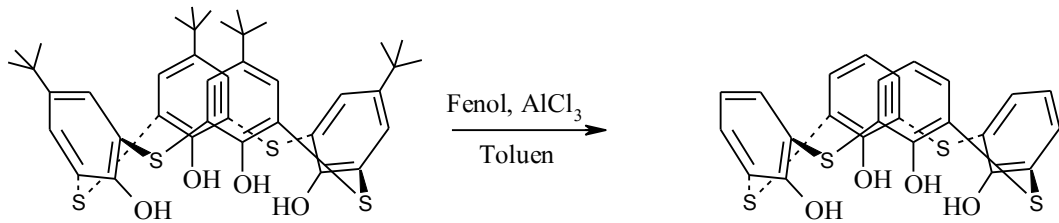


Şekil 1.21 : Tiyakaliksaren bazlı yeni tektonlar.

1.9.2 Tiyakaliksarenlerin p- Köşesinden Fonksiyonlandırılması

1.9.2.1 p-Alkil Tiyakaliksarenlerin Dealkillenmesi

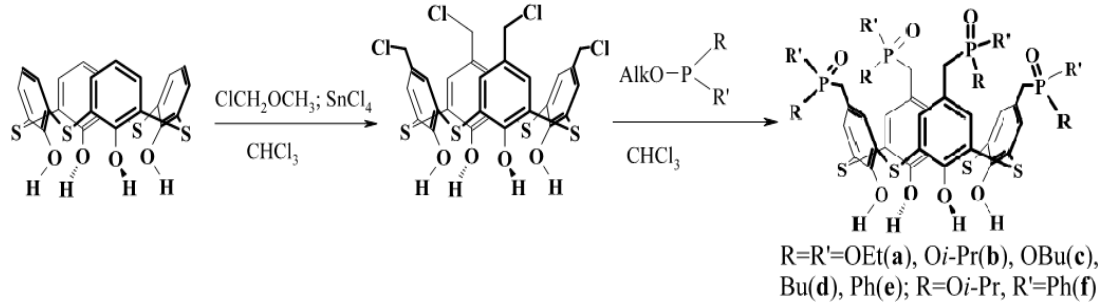
tert-Bütül gruplarının giderilmesi, tiyakaliksaren kimyası için daha çeşitli sentez imkanlarının doğması demektir. Toluenin çözücü olduğu bir ortamda AlCl₃'ün güçlü etkisiyle aromatik halkadan alkil gruplarının (*tert*-bütül) giderilmesiyle *p-tert*-bütültiyakaliks[4]arenden % 51 verimle tiyakaliks[4]aren sentezlenebilmektedir (Akdaş, 1998).



Şekil 1.22 : *p-tert*-Bütül gruplarının eliminasyonu.

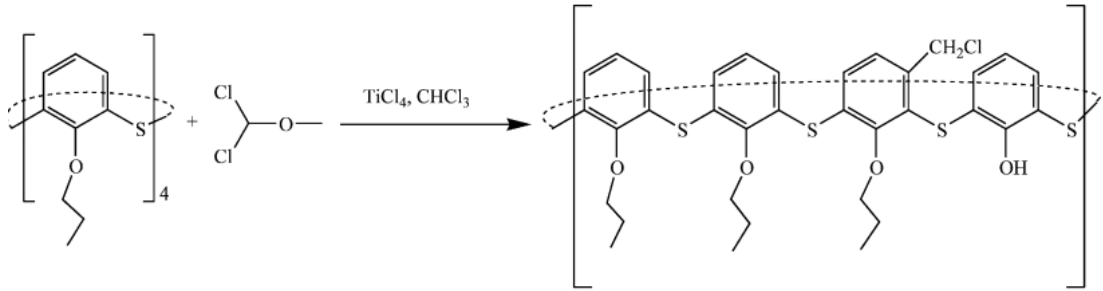
1.9.2.2 p-Klorometilleme Yolu

Tiyakaliks[4]arenin kuru kloroform içinde metilklormetil eter ve SnCl_4 ile reaksiyonundan % 90 verimle koni konformasyonlu p-klormetiltiyakaliks[4]aren elde edilir. Bu bileşiğin yine kuru kloroform içinde fosforilleyici ajanlarla etkileşimi sonucu tiyakaliksarenin diorganilfosforil türevleri sentezlenebilir (Kasyan, 2003).



Şekil 1.23 : p-Klor alkilleme yöntemi.

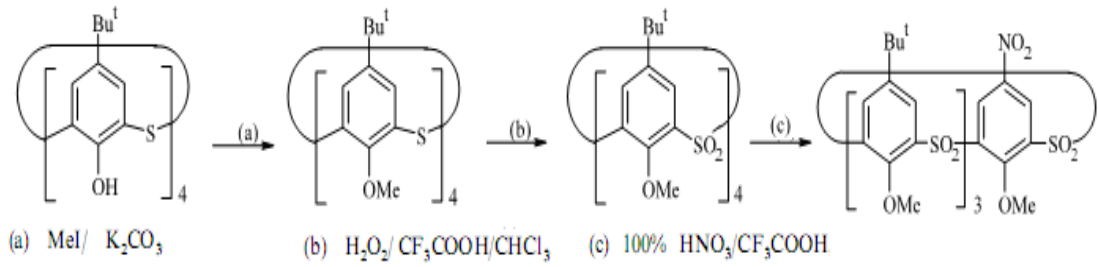
Tetrapropoksitiyakaliks[4]arenin kloroform içinde çözüldükten sonra, diklormetanda çözülmüş TiCl_4 ile reaksiyonu sonucu % 68 verimle m-klormetil türevi elde edilir (Desroches, 2004).



Şekil 1.24 : Tiyakaliks[4]arenlerin m-klormetillenmesi.

1.9.2.3 Elektrofilik Yerdeğiştirme

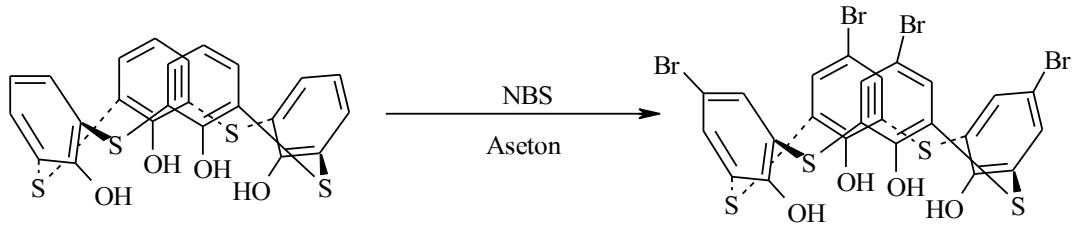
p-köşesinden direkt nitrolama reaksiyonu, ilk çalışmalarda başarısız oldu. Kaliksaren kimyasında kullanılan genel nitrolama yöntemleri (derişik HNO₃, CH₂Cl₂ veya asetik asit içinde % 100 HNO₃, triflorasetik asit içinde % 100 HNO₃, triflorasetik asit içinde NaNO₃) uygulandığında kükürt köprülerinin yükseltendiği görülür. Ancak kükürt köprüleri en yüksek oksidasyon basamağına kadar yükseltendikten sonra triflorasetik asit içinde 80 °C'de % 100 HNO₃ ile reaksiyona sokulduğunda p-nitrolama sağlanır. 2 gün 80 °C'de karıştırıldığında verim % 45 iken aynı sıcaklıkta 3,5 gün karıştırıldığında % 59 verim alınabilmektedir (Lhotak, 2002).



Şekil 1.25 : Kükürt köprüleri yükseltgenmesini takip eden p-nitrolama reaksiyonu.

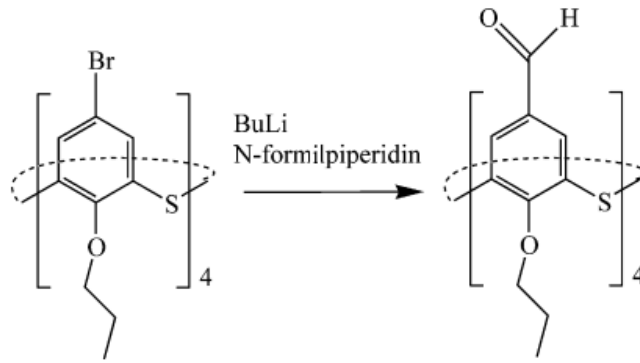
Kükürt köprülerini oksidasyona uğratmadan direk p-nitrolama reaksiyonu daha sonraları gerçekleştirilmiştir. Buzlu asetik asit ile ortamın asitliği düzenlenerek HNO₃ ile direk tetra-p-nitrolama rapor edilmiştir. Tiyakaliks[4]arenin tetra nitro türevi daha sonra SnCl₂.H₂O ile tetra amino türevine indirgenmiştir (Hu, 2004).

Tiyakaliks[4]arenin aseton içerisinde NBS ile reaksiyonu sonucu % 90 verimle p-konumundan bromlanma sağlanır (Kasyan, 2003).



Şekil 1.26 : Tiyakaliks[4]arenin tetra-p-bromlanması.

Tiyakaliks[4]arenin p-konumundan fonksiyonlaştırıldığı bir başka örnek de tetrabrom-tetrapropoksitiyakaliks[4]arenin toluende çözüldükten sonra bütillityum eşliğinde N-formilpiperidin ile reaksiyonudur.



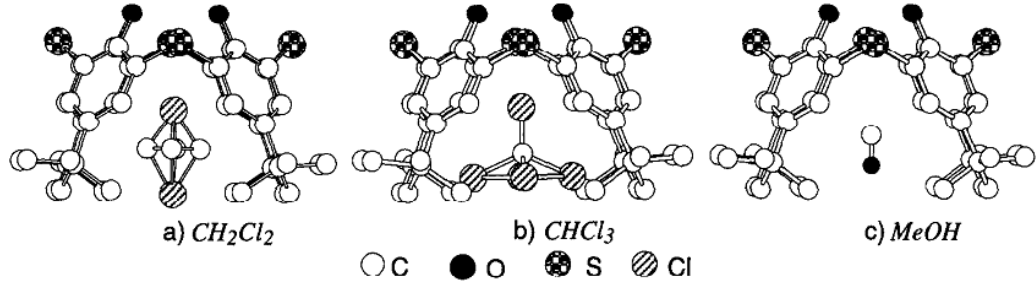
Şekil 1.27 : Tiyakaliks[4]aren türevinin p-formilasyonu.

1.10 Tiyakaliks[4]arenlerin Kullanım Alanları

1.10.1 Molekül / İyon Taşıyıcı Tiyakaliksarenler

Tiyakaliksarenler farklı konformasyonlara ve taç eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler.

Koni konformasyonunda bulunan p-*tert*-bütiltiyakaliks[4]arenin değişik çözücü türleri ile yaptığı komplekslerde, çözücü molekülleri p-*tert*-bütiltiyakaliks[4]arenin iç bölgesine kadar sokularak koordinasyon yapmaktadır (Akdaş, 1998).



Şekil 1.28 : *p-tert*-bütiliyakaliks[4]arenin CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $MeOH$ kompleksleri.

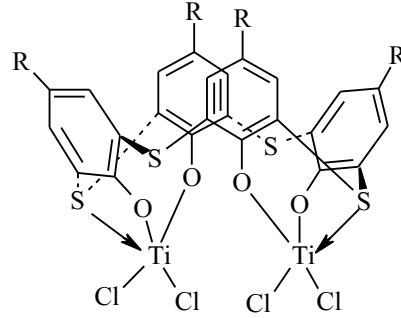
p-tert-Bütiliyakaliks[6]arenin (TC_6A) *p-tert*-bütiliyakaliks[4]arene (TC_4A) göre çözücü moleküllerle olan konak-konuk ilişkisinin daha iyi olduğu da görülmüştür.

Tablo 1.2: TC_6A ve TC_4A ile çözücü komplekslerinde konak (H)-konuk (G) oranları ve çözücü içerikleri.

Çözücü	TC_6A		TC_4A	
	Çözücünün içeriği (% mol)	H:G	Çözücünün içeriği (% mol)	H:G
Aseton	46	1:1	41	3:2
Kloroform	58	2:3	50	1:1
Benzen	52	1:1	53	1:1
1,2-dikloretan	50	1:1	64	1:2
Toluen	53	1:1	34	2:1
Etilbenzen	50	1:1	0	-
Hekzilklorür	58	1:1	45	1:1
Anilin	76	1:3	22	+
1,4-dioksan	52	1:1	51	1:1
n-oktan	38	2:1	7	+
m-ksilen	51	1:1	7	+
o-ksilen	48	1:1	7	+
p-ksilen	66	1:2	6	+
Dekalin	50	1:1	48	1:1

1.10.2 Katalizör Özelliğine Sahip Tiyakaliksarenler

p-tert-Bütiltiyakaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi metilamoniyumoktan ile aktive edildikten sonra etilenin polimerleştirilmesinde katalizör olarak başarıyla kullanılmaktadır. Bu kompleksin tek çekirdekli titanyum kaliks[4]aren kompleksinden daha iyi katalitik aktiviteye sahip olması, liganttaki kükürdün pozitif etkisi ile açıklanmaktadır (Proto, 2009).



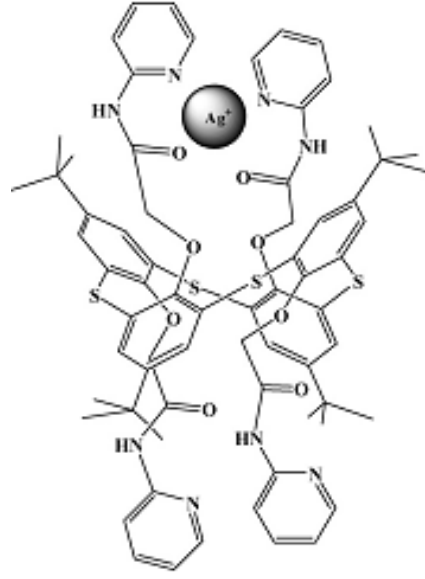
Şekil 1.29 : *p-tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi.

1.10.3 Elektrot Yapımında Kullanılan Tiyakaliksarenler

İyon seçici elektrot alanındaki gelişmeler ilerledikçe, iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Özellikle toksik metal iyonlarının belirlenmesinde seçici elektrotların geliştirilmesi önemli bir hal almaktadır. Tiyakaliksarenlerin de bu alanda kullanımı giderek artmaktadır.

p-tert-Bütiltiyakaliks[4]aren filmi ile kaplanmış altın elektrot Cu^{2+} iyonlarına karşı sensör olarak davranmaktadır (Ali, 2006).

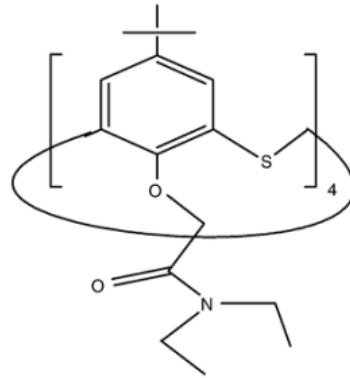
Camsı karbon elektrot polianilin ve *p-tert*-bütiltiyakaliks[4]arenin piridin türevi ile kaplanarak seçici Ag^+ elektrot tasarlanmıştır (Evtugyn, 2007).



Şekil 1.30 : p-*tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin piridin türevi.

p-*tert*-Bütiltiyakaliks[4]aren filmi ile kaplanmış camı karbon elektrotlar da Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarına karşı sensör olarak davranmaktadır (Zheng, 2007).

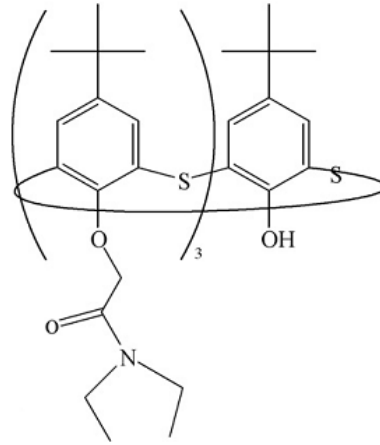
p-*tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin bir amit türevi ile fonksiyonlandırılan altın elektrot Hg^{2+} iyonlarının varlığını tespit etmede kullanılabilir (Dridi, 2008).



Şekil 1.31 : p-*tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin 4 amit grubu içeren türevi.

1.10.4 Sıvı Membran Olarak Kullanılan Tiyakaliksarenler

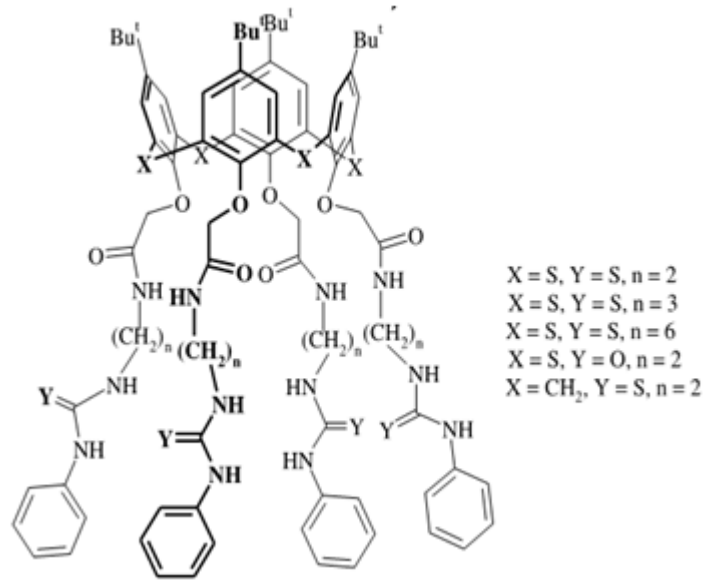
Sıvı membran sisteminde 2-nitrofeniloktillerde (NPOE) çözünen tiyakaliks[4]arenin amit türevi organik faz olarak tasarlanarak Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılmıştır (Zaghbani, 2007).



Şekil 1.32 : *p-tert*-Bütilyakaliks[4]arenin 3 amit grubu içeren türevi.

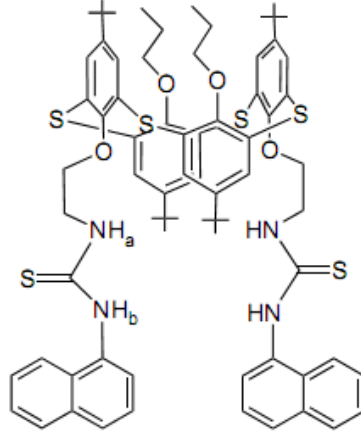
1.10.5 Sensör Olarak Kullanılan Tiyakaliksarenler

Tiyakaliks[4]aren tetra asetatın üreido ve tiyoüreido türevlerinin hidrojen bağları ile anyonları kendine bağladığı ve böylece tiyakaliksaren ailesinde ilk anyonik reseptör olarak karşımıza çıktıkları belirtilmiştir (Zlatuskova, 2004).



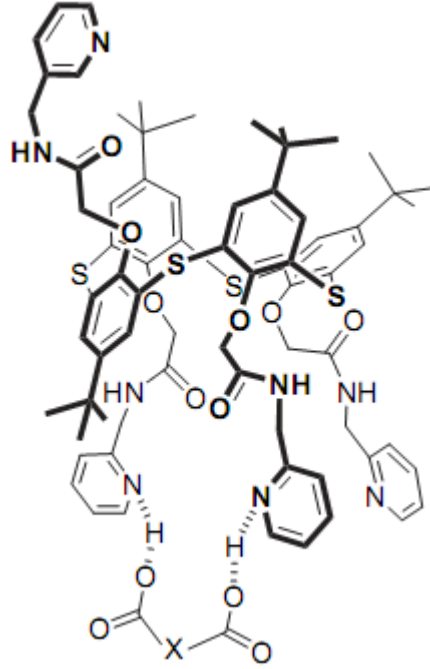
Şekil 1.33 : Tiyakaliks[4]aren tetra asetatın üreido ve tiyoüreido türevlerini.

p-tert-Bütilyakaliks[4]arenin iki naftil grubu taşıyan türevi F^- iyonlarına karşı seçici floresan kemosenör olarak davranmaktadır (Kumar, 2009).



Şekil 1.34 : *p-tert*-Bütilyakaliks[4]arenin iki naftil grubu taşıyan türevi.

p-tert-bütilyakaliks[4]arenin amidometilpiridin türevi tartarik, okzalik, glikolik ve malonik asitlerine karşı seçici reseptör olarak davranmaktadır (Stoikov, 2010).

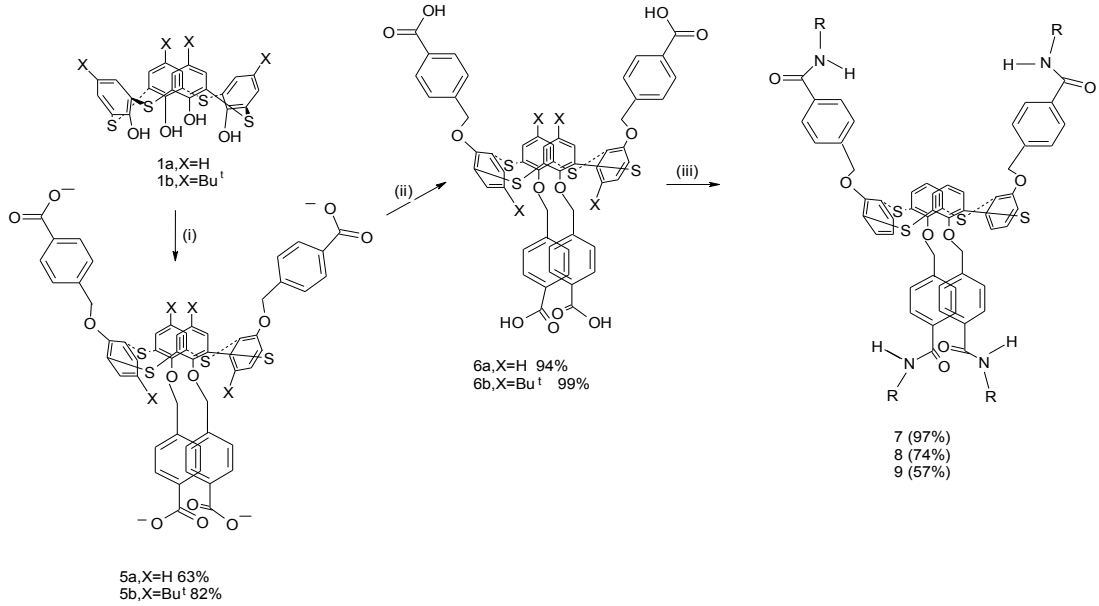


Şekil 1.35 : *p-tert*-bütilyakaliks[4]arenin amidometilpiridin türevi.

1.10.6 Tiyakaliks[4]aren Bazlı Yeni Dendritik Çekirdeklerin Yapımı

Karboksilik grupları tutan tiyakaliks[4]arenler amino yüzey grupları ile potansiyel dendritik çekirdeklerin tasarlanmasında kullanılmıştır. 1,3-karşılıklı konformasyonunda sterik engelden dolayı çok az miktarda istenilen ürünü vermektedir. Sterik engeli azaltmak için benzilik ara halkası kullanarak karboksilik grupların tiyakaliks[4]aren kısmından uzaklaştırması üzerine kurulmuş sentetik

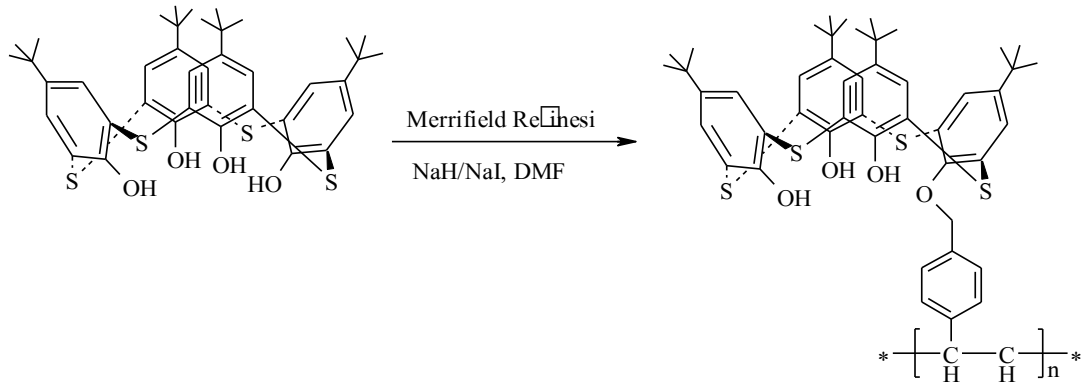
stratejinin, korunmuş 2 veya 4 lisin birimleri taşıyan yeni tiyikaliks[4]arenleri gerçekleştirmek için başarılı olduğu belirtilmiştir (Lhotak,2004).

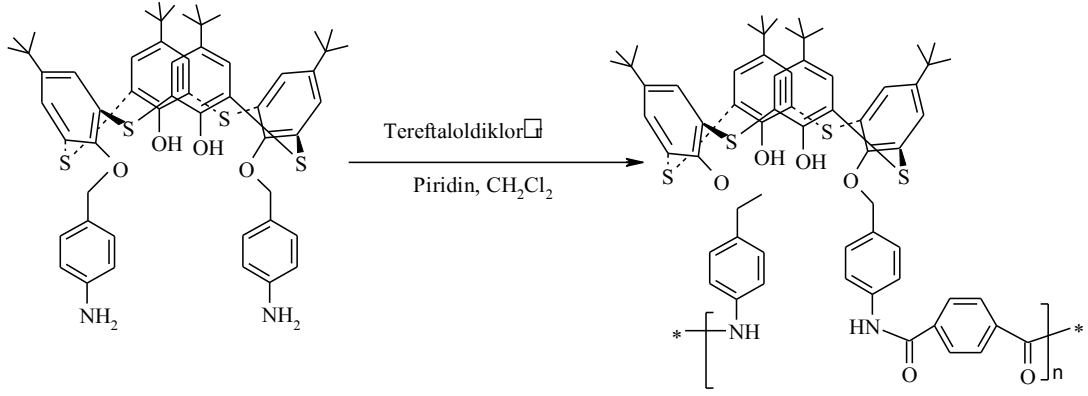


Şekil 1.36 : *p-tert*-Bütiltiyikaliks[4]aren bazlı yeni dentritik çekirdekler.

1.10.7 Tiyikaliks[4]aren Bazlı Polimerlerin Sentezi

p-tert-Bütül-tiyikaliks[4]aren Merrifield reçinesi varlığında klorometillenmiş polistiren ile reaksiyona sokularak polimer sentezlenmiştir. Ayrıca 5,11,17,23-tetra-*tert*-bütül-25,27-bis-[(4-aminobenzil)-26,28-dihidroksi]tiyikaliks[4]aren ile tereftaloildiklorürün reaksiyonundan diğer bir polimer sentezlenmiştir (Tabakçı, 2006).



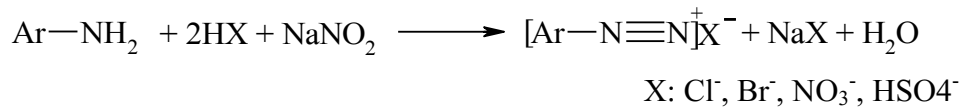


Şekil 1.37 : İki farklı polimerik tiyakaliks[4]aren sentezi.

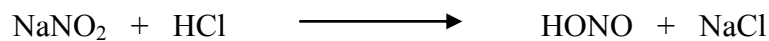
1.11 Azolama Reaksiyonları ve Uygulamaları

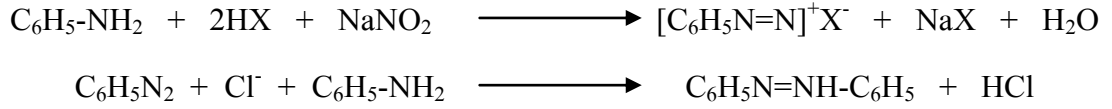
Azo bileşikleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da **azo boyarmadde** denir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağlı grup olabilir. Azo boyarmaddeler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

Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer aminidir. 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.

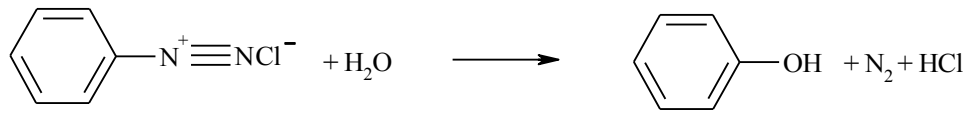


Diazolama sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Amine eşdeğer miktardan % 10 fazla NaNO_2 katılmaktadır. Aminli ve asitli çözeltiye NaNO_2 damla damla katılır, çünkü reaksiyon ekzotermiktir.

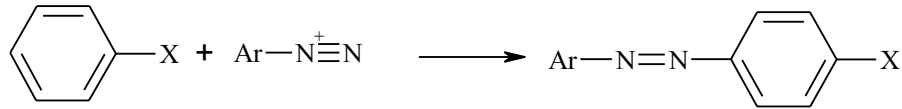




Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık 0-5 °C arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda N₂ gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür. Diazolama reaksiyonlarında pH, sıcaklık ve diazolanın çözeltinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Işık ve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



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



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

Reaksiyon kenetlenme bileşeninin *p*-köşesinden meydana gelir. Çünkü süstitüentler (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 sülfü (-SO₃), karboksil (-COOH) grupları gibi asidik ve amin (NH₂, -NH_xR_y) gibi bazik karakterli grup varsa, bu tür azo boyalarının 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) $\pi \rightarrow \pi^*$ 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. $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$ gibi çift bağ ve ortaklanmamış elektron taşıyan gruplar kromofor, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ gibi gruplar da oksokrom olarak davranır. Oksokrom grup π -elektron sisteminin delokalizasyonunu güçlendirir. Molekülün absorpsiyon bantlarının daha büyük dalga boyuna kaydırılmasıyla renklilik kazandırılır. Bu gruplar aynı zamanda istenilen renklerin oluşmasını da sağlar.

Heterosiklik diazo bileşenleri olarak, 2-aminotiyazoller, 2-aminoizotiyazoller, 2-aminobenzotiyazoller, 5-aminopirazoller ve 2-aminodiazollerin diazonyum tuzlarından elde edilen dispers boyarlar birçok patentte tanımlanmıştır (Weaver, 1982). Heterosiklik diazo bileşeni olarak 2-amino-5-nitrotiyazol, parlak mor ve mavi dispers boyarların sentezinde kullanılabilir.

Heterosiklik diazo bileşenlerinden sentezlenen dispers azo boyarlarına ilişkin bilimsel çalışmalar özellikle seksenli yıllardan sonra daha çok göze çarpmaya başlamıştır. Heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen boyarmaddelerle ilgili çalışmalar hakkında literatür örnekleri aşağıda belirtilmiştir.

Diazolanan aminotiyazoller ve tiyofenler ile N- β -siyanoetil, N- β -hidroksietilanilinin kenetlenmesinden poliester elyaf üzerinde turuncu mavi aralığında renkler veren dispers boyarlar elde etmişlerdir (Peters, 1992). 2-aminobenzotiyazolün iki izomeriyle çeşitli anilin türevlerinden sentezledikleri boyarmaddelerin boyama parametreleriyle renklerinin benzer olduğunu kaydetmektedirler (Peters, 1992). Bir çalışmada ise 2-aminobenzotiyazolün nitro türevleriyle anilin türevlerinin kenetlenmesinden elde edilen boyarlarda da benzer özellik olduğunu söylemektedir (Peters, 1995).

2-aminotiyadiazol ile 5-metil türevinin N-alkilanilinler ile kenetlenmesinden elde edilen boyarmaddelerin boyama özelliklerinin iyi olduğu kaydedilmiştir (Arcoria, 1993).

1999 yılında yapılan bir çalışmada heterosiklik diazo bileşenlerinden elde edilen dispers azo boyarmaddelerinin gelişimi, diazo bileşenlerini genel yapılarına göre sınıflanıp yapılan çalışmaların içeriği ve boyarların çeşitli uygulama alanlarına özgü bilgileri özetlenmektedir (Towns, 1999).

Son yıllarda heterosiklik diazo ve kenetlenme bileşenlerinin kullanıldığı azo boyarmaddelerin sentezi üzerine oldukça yoğun çalışmalar sürmektedir.

Son yıllarda literatürde heterosiklik bileşenlerinin kullanılmasıyla elde edilen boyarmaddelerin özellikle sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdikleri rapor edilmektedir. Sabnis ve arkadaşları 2-aminotiyofenin bir türevi ile enol tipinde dört ayrı heterosiklik kenetlenme bileşenlerinden elde ettiği boyarmaddelerin poliester elyaf üzerine iyi sonuçlar verdiğini kaydetmektedir (Sabnis, 1990). Ayrıca literatürde pirazol türevi olan monoazo boyarmaddelerin sentezi ve boyama özellikleriyle ilgili son yıllarda yoğun çalışmalara rastlanmaktadır (Karcı, 2005, Hanna, 1992).

Heterosiklik kenetlenme bileşenleri olarak 5-metilpirazol, 2-metil ve 2-fenilindol, pirimidin, pirazolon, imidazol, barbütirik asit ve piridon türevleri, ayrıca hidroksil grubu içeren kinolin, kinolon, kumarin, patent literatürlerinde yer almaktadır (Dawson, 1983).

Son yıllarda dispers boyarlarla ilgili en önemli gelişme, pirazolon ve türevlerinin kenetlenme bileşeni olarak kullanılmalarıdır. Azopirazolon dispers boyarları parlak sarı-turuncu renk aralığında diğer tüm dispers boyarların yerini almıştır ve çok iyi haslık özelliklerine sahiptirler. Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden sentezlenen azo bileşiklerine ait çok sayıda patent bulunmaktadır. 1,3-Sübstitüe-5-pirazolon türevlerinden elde edilen çeşitli dispers azopirazolon boyarmaddeleri çok sayıda çalışmada heterosiklik kenetlenme bileşeni olarak kullanılmıştır (Ertan, 2000, Ayvanger, 1986).

Bir çalışmada 4-hidroksikumarin, karbosiklik diazonyum tuzlarıyla kenetlenerek çeşitli dispers azokumarin boyarmaddeleri elde edilmiştir (Elnagdi, 1978).

Yine 4-hidroksikumarinin karbosiklik azo boyarmaddeleri mantarların üremesi ile ilgili bir çalışmada kullanılmıştır (Gri, 1984).

Naik ve Desai amino-4-okso-kinazolin'in diazolanması ve bazı karbosiklik ve heterosiklik bileşiklerle kenetlenmesinden elde ettikleri boyarmaddelerin viskon,

ipek ve poliester elyaf üzerinde boyama ve haslık özelliklerinin iyi olduğunu bildirmektedirler (Naik, 1990).

Ho ve Wang çeşitli heterosiklik diazo bileşenleri ile enol tipi kenetlenme bileşenleri olan 2-kinolon, 5-pirazolon, 2,4,6-trihidroksipirimidin türevleri ve 2-naftolden elde ettikleri boyarların spektral özelliklerini incelemişler ve poliesterde uygulandığında, boyama özelliklerinin iyi sonuçlar verdiğini kaydetmişlerdir (Ho, 1995).

Bello diazolanın 2-amino-4-klor-5-formiltiyazol'un bazı N-alkilanolin türevleriyle kenetlenmesinden oluşan azo bileşiklerini daha sonra süstitüe piridon ile kondense ederek elde ettiği boyarmaddelerin oldukça batokromik renkler verdiğini kaydetmektedir (Bello, 1995).

Kaliks[4]aren bazlı hetarilazo boyarmaddeler sentezlenmiştir (Şener, 2004).

2-hidroksi-1,4-naftokinon çeşitli heterosiklik amin bileşenleriyle kenetlenerek çeşitli dispers hetarilazo boyarmaddeler elde edilmiştir (Karcı, 2005).

5-Amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazol barbiturik asitle kenetlenerek heterosiklik disazo barbiturik asit boyaları elde edilmiştir (Karcı, 2008).

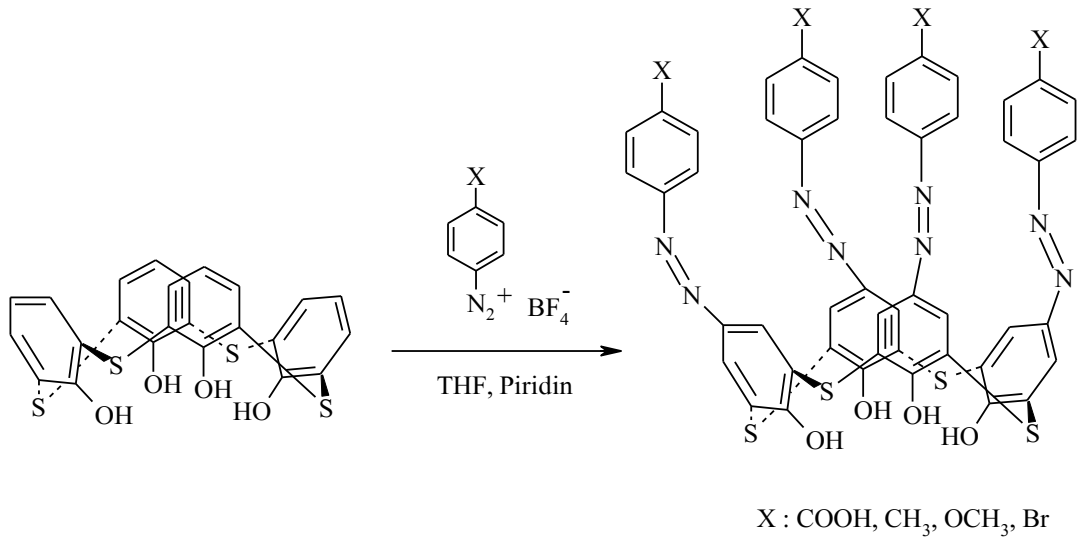
Florosülfonil grubu içeren arilazopirazolon boyar maddeleri nitro grubu içerenlere göre hipsokromik kayarak, sarı-açık turuncu renk aralığında görülmektedir (Ajay, 2012).

Özellikle son yıllarda dünya elyaf üretiminin büyük bir bölümünü poliester elyafın oluşturması poliester elyaf boyamada kullanılan yeni dispers azo boyarmaddelerin sentezini gündeme getirmiştir. Bu amaçla çok sayıda boyarmadde elde edilmiştir. Ancak sentezlenen bu boyarmaddelerin çoğunluğu karbosiklik diazo ve kenetlenme bileşeni içermektedir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı donuk renkler vermeleridir, ancak bu dezavantaj heterosiklik bileşenler kullanımıyla daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir.

1.12 Azotiyakaliksarenler Üzerine Kaynak Araştırması

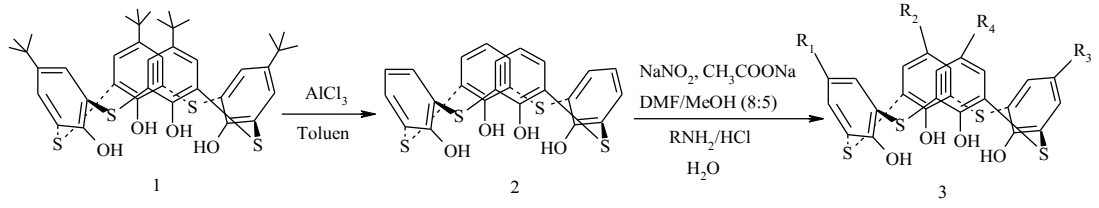
Tiyakaliks[4]areni para- konumundan amino- grubuyla fonksiyonlandırmanın bir yolu öncelikle nitrolama daha sonra indirgemedir. Ancak doğrudan nitrolama kükürt köprülerinin istenmeyen oksidasyonu ile sonlanmaktadır (Lhotak, 2002).

Alternatif çalışmalarda tiyakaliks[4]aren diazonyum tuzları ile p-konumundan oda sıcaklığında yüksek verimle azo bileşik verdiği bulunmuş ve indirgeme ile p-konumundan tetra amin türevli tiyakaliks[4]aren elde edilebildiği gösterilmiştir (Lhotak, 2002).



Şekil 1.38: Tiyakaliks[4]arenin p-tetraamino türevinin eldesinde diazotlama yöntemi.

Chakrabarti ve grubu tarafından yapılan kapsamlı bir çalışmada tiyakaliks[4]arenin arilazo ve hetarilazo türevleri sentezlenmiş ve elde edilen ürünlerin değişik katyonları bağlama özellikleri incelenmiştir (Chakrabarti, 2006).



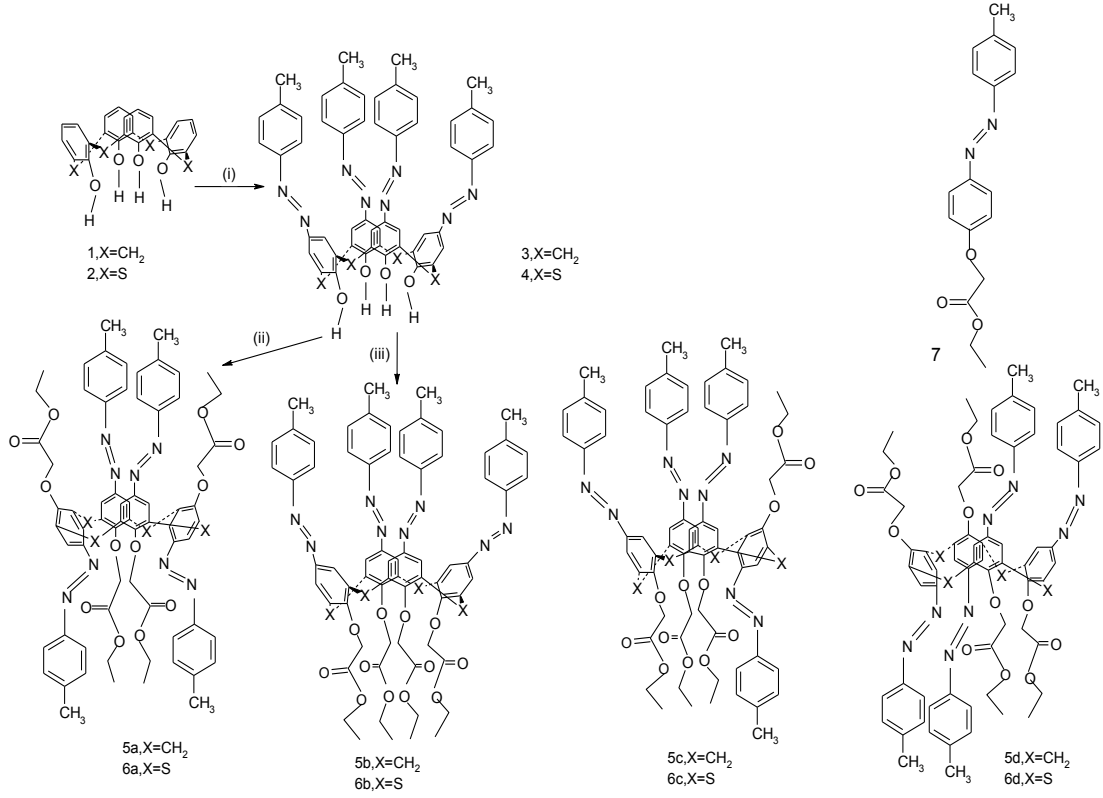
3a	$R_1 = C_6H_5-N=N-$	$R_2, R_3, R_4 = H$
3b	$R_1, R_3 = C_6H_5-N=N-$	$R_2, R_4 = H$
3c	$R_1, R_2, R_3 = C_6H_5-N=N-$	$R_4 = H$
3d	$R_1, R_2, R_3, R_4 = C_6H_5-N=N-$	—
3e	$R_1, R_2, R_3, R_4 = O_2N-C_6H_4-N=N-$	—
3f	$R_1, R_2, R_3, R_4 = HOOC-C_6H_4-N=N-$	—
4a	$R_1 = NSH_2C_3-N=N-$	$R_2, R_3, R_4 = H$
4b	$R_1, R_2 = NSH_2C_3-N=N-$	$R_3, R_4 = H$
5	$R_1 = C_5H_4N-N=N-$	$R_2, R_3, R_4 = H$
6a	$R_1 = C_{10}H_7-N=N-$	$R_2, R_3, R_4 = H$
6b	$R_1, R_3 = C_{10}H_7-N=N-$	$R_2, R_4 = H$

Şekil 1.39 : Tiyakaliks[4]arenin diazonyum tuzlarının oluşturulması.

Tablo 1.3: En iyi reaksiyon şartları altındaki ürün verimi.

Çıks Bileşiği	Diazolama Birimi	Ürün No	Optimum Şartlar (Çözücü/Baz)	% Verim
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	3a	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	37
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	3b	DMF/CH ₃ COONa	68
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	3c	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	25
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	3d	DMF: MeOH (8:5)/NaOH	74
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	3e	DMF/CH ₃ COONa	71
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	3f	DMF/CH ₃ COONa	77
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	4a	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	41
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	4b	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	32
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	5	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	46
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	6a	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	47
2	${}^-\text{Cl} \text{ } ^+\text{N}_2$	6b	DMF:MeOH (8:5)/CH ₃ COONa	79

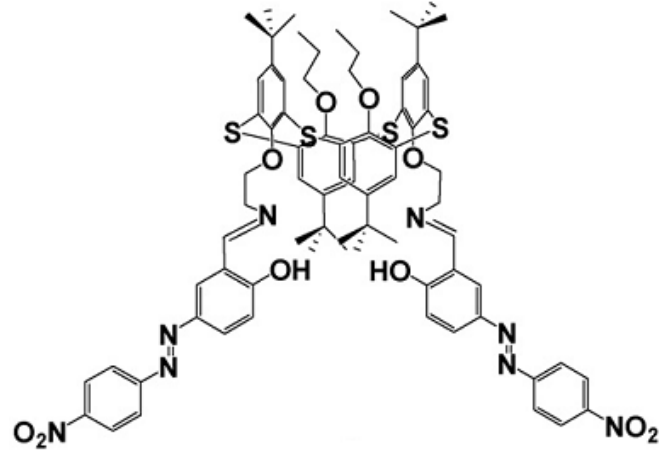
Kaliks[4]aren ve tiyakaliks[4]aren diazolama reaksiyonunu izleyen etil bromasetat ile yapılan alkilleme sonucu yeni arilazo sübtitüe türevleri sentezlenip, kompleksleşme özellikleri incelenmiştir (Lang, 2008).



- i) p-CH₃C₆H₄N₂⁺BF₄⁻/THF/piridin, oda sıcaklığı, 3 (% 95), 4 (% 78);
ii) BrCH₂COOEt/Cs₂CO₃/aseton, kaynatma, 5a (% 62), 6a (% 44);
iii) BrCH₂COOEt/K₂CO₃/aseton, kaynatma, 5b (% 82)

Şekil 1.40 : Kaliks[4]aren ve Tiyakaliks[4]arenin azo sübtitüe türevleri.

p-*tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin iminoazofenol türevleri F⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻ anyonlarına ve Cu²⁺ katyonuna karşı kromojenik sensör olarak davranmaktadır (Kumar, 2009, 2010).



Şekil 1.41 : Tiyakaliks[4]arenin iminoazofenol türevi.

Bütün bunlar gösteriyor ki, gelecekteki çalışmalar kaliks[n]arenlerin bir alt sınıfı olan azotiyakaliks[4]arenlerin fonksiyonlandırılması üzerine olacaktır. Özellikle metal iyonları ile yapılan konak-konuk etkileşimi, bu sınıf bileşiklerin sensör ve elektrot olarak kullanımını kolaylaştıracaktır. Metallerle olan etkileşimleri çok sayıda bilim adamının dikkatini çekmektedir.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Kullanılan Materyal, Cihazlar ve Kimyasallar

2.1.1 Materyal ve Cihazlar

Kullandığımız cihazlar şunlardır: Evaporatör (Heidolph 4000 Efficient), erime noktası cihazı (Stuart SMP-30), etüv (Nüve FN-120), terazi (Radwag AS-220), mantolu ısıtıcı (Thermo Scientific), manyetik karıştırıcı (VELP Scientifica).

2.1.2 Enstrümental Teknikleri

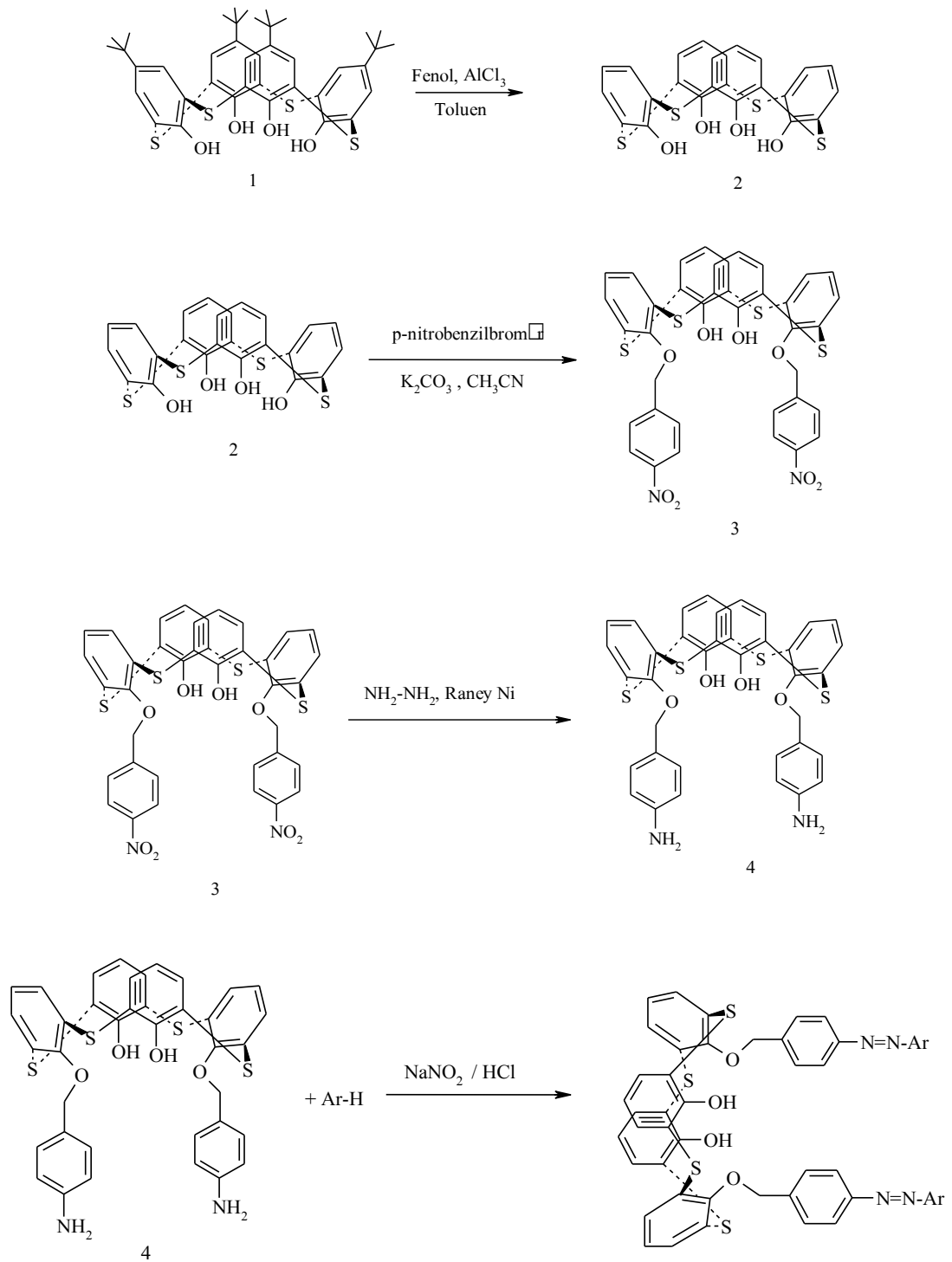
Sentezlenen bileşiklerin UV-vis ölçümleri ve IR analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Shimadzu UV-1601 UV-visible ve Perkin Elmer FT-IR spektrofotometreleri kullanılarak yapıldı. NMR spektrumları Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz cihazı ile alındı.

2.1.3 Kullanılan Kimyasallar

Kimyasallar yüksek saflıkta Merck, Aldrich ve Sigma markalarından temin edildi.

2.2 Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada öncelikle literatüre uygun olarak *p-tert*-bütiltiyakaliks[4]aren (1) sentezlendi. Bu bileşiğin tersiyer bütil grupları elemine edilerek tiyakaliks[4]aren (2) elde edildi. Daha sonra bu bileşik *p*-nitrobenzilbromür ile etkileştirilerek *25,27-bis*-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (3) sentezlendi. Elde edilen bu bileşik üzerindeki nitro grupları indirgenerek *25,27-bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4) bileşiği yapıldı. Amin olarak kullanmayı düşündüğümüz bu bileşik diazolanarak bir seri kenetlenme bileşikleri ile reaksiyona sokulup yeni azotiyakaliks[4]aren türevleri sentezlendi.



Şekil 2.1 : Sentez Şeması.

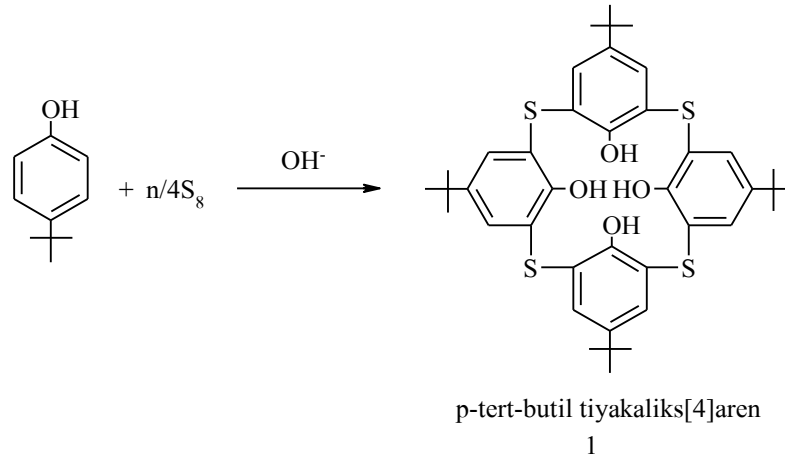
2.2.1 *p*-tert-Bütilyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi (1)

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 12 g (0.08 mol) *p*-tert-bütülfenol, 5.12 g (0.16 mol) elementel kükürt, 1,6 g (0.04 mol) sodyum hidroksit ve 3.5 mL (0.016 mol) tetraetilen glikol dimetil eter konulur. Reaksiyon karışımı 4 saat sonunda 230 °C sıcaklığa ulaşacak şekilde kademeli olarak ısıtılır. Bu sıcaklıkta 3 saat karıştırılır. Oluşan koyu kırmızı ürün 100 °C'ye soğutulup, toluen ile seyreltilir. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edilir. 15 dakika süresince kaynamaya bırakılır. Sonra dekantasyonla organik faz bir behere aktarılır. Metanol eklenerek çökme sağlanır ve süzülür. Süzülen madde sırasıyla asetik asit ve saf su ile yıkanır. Beyaz toz halinde elde edilen *p*-tert-bütilyakaliks[4]aren toluenden kristallendirilir (Kumagai, 1997).

Verim: 7,56 g, % 52,4 (lit. % 54); **en:** 320-325 °C (lit. 320-322 °C)

FT-IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3323 (-OH); 3026 (Arom.C-H); 2962 (AlifatikC-H); 1087 (C-O)

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1,25 (s, 36H, tert-bütül); 7,67 (s, 8H, Arom.C-H); 9,63 (s, -OH).



Şekil 2.2 : *p*-tert-Bütilyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi.

2.2.2 Tiyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi (2)

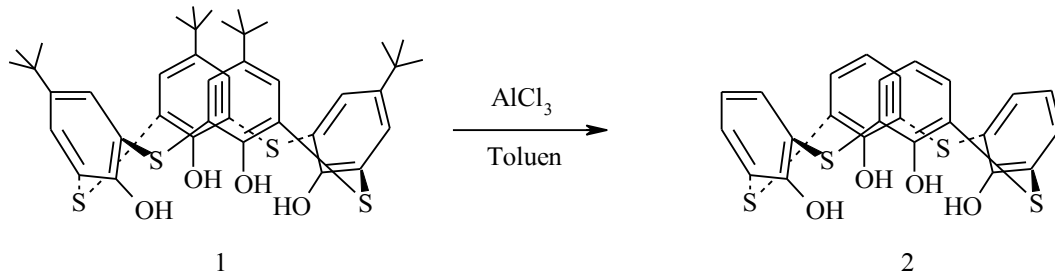
250 mL'lik iki boyunlu bir balona 4,32 g (0.006 mol) *p*-tert-bütilyakaliks[4]aren, 2,82 g (0.030 mol) fenol, 8.4 g (0,063 mol) AlCl₃ ve 80 mL toluenden oluşan

reaksiyon karışımı konulur. 1 saat sonunda sıcaklık 80 °C olacak şekilde kademeli olarak ısıtılır. Bu sıcaklıkta 3 saat karıştırıldıktan sonra koyu kırmızı reaksiyon karışımına yavaşça 0,2 N 100 mL HCl eklenir ve 30 dakika kaynatılır. Turuncu renkli organik faz bir behere aktarılır. Toluenin bir kısmı buharlaştırıldıktan sonra doğrudan kristallenmeye bırakılır (Akdaş, 1998).

Verim: 2.51 g, % 84 (lit. % 51); **en:** 308 °C (lit. 298-300 °C)

FT-IR, ν_{\max} (cm⁻¹): 3270 (-OH); 3062 (Arom.C-H); 2913 (AlifatikC-H); 1063 (C-O)

¹H-NMR (DMSO-d₆), δ (ppm): 8,50-8,42 (m, 12H, Arom.C-H), 9,45 (-OH)



Şekil 2.3: Tiyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi.

2.2.3 25,27-bis-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (3)

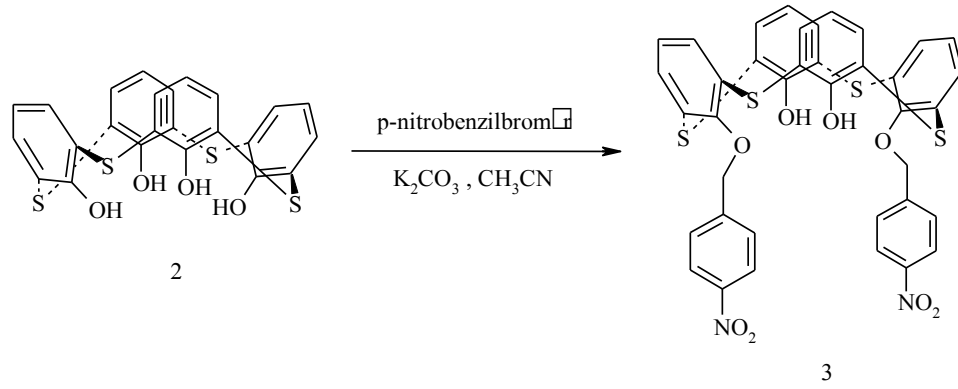
500 mL'lik iki boyunlu bir balona 2,756 g (5,55 mmol) tiyakaliks[4]aren, 0,767 g (5,55 mmol) K₂CO₃ ve 300 mL asetonitrilden oluşan reaksiyon karışımı konulur ve 30 dakika ısıtılır. 2,398 g (11,1 mmol) p-nitrobenzilbromür reaksiyon karışımına eklenir ve 24 saat kaynatılır. Beyaz renkli reaksiyon karışımı evaporatöre alınıp, çözücü buharlaştırılır. 1 N 100 mL HCl eklenir ve bir süspansiyon elde edilir. Çözünmeyen madde filtrasyonla alınır ve sırasıyla metanol ve saf su ile yıkanır. Kurutulan madde kloroform içerisinde kristallendirilir.

Verim: 2,05 g, % 48; **en:** 225 °C **FT-IR,** ν_{\max} (cm⁻¹): 3385(-OH); 3060 (Arom.C-H);

2950 (AlifatikC-H); 1512,1346 (-NO₂); 1001 (C-O) **¹H-NMR** (DMSO-d₆), δ (ppm):

5,51 (s, 4H, -CH₂); 6,81, 7,09, 7,79 (m, 12H, kaliks aromatikC-H); 7,61, 8,21

(d,d, 8H, Arom.C-H); 7,88 (s, 2H, -OH).



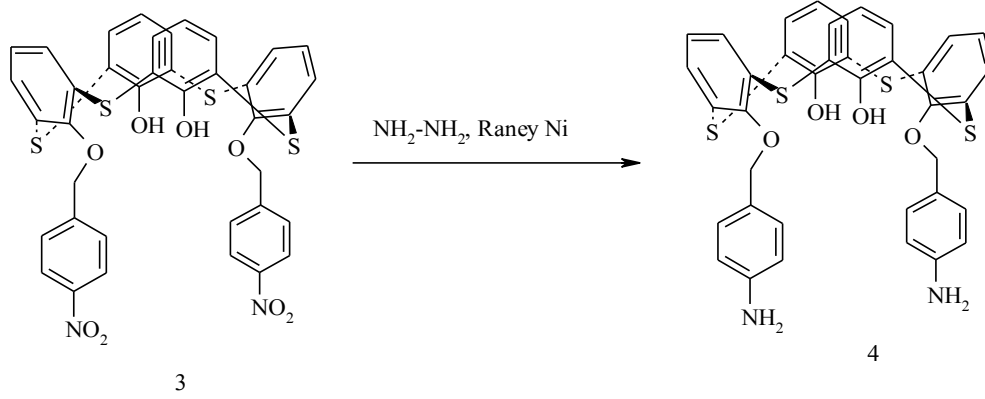
Şekil 2.4 : 25,27-*bis*-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi.

2.2.4 25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren

Bileşiğinin Sentezi (4)

500 mL'lik bir balona 2,02 g (2,64 mmol) 25,27-*bis*-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren, 2,87 g Raney Nikeli, 130 mL etanol ve 260 mL THF'den oluşan karışım konulur. Oda sıcaklığında karışmakta olan balona 5,33 mL N₂H₄.H₂O yavaşça damlatılır. 12 saat kaynadıktan sonra yeşil renkli karışıma 2,66 mL N₂H₄.H₂O daha yavaşça damlatılır ve renk maviye döner. 24 saat daha kaynadıktan sonra yeşil renkli reaksiyon karışımı soğutulur ve çift katlı filtre kağıdından süzülür. Filtrat evaporatöre alınır ve çözücü uçurulur. Yeşil renkli madde kloroformdan kristallendirilir.

Verim: 1,242 g, % 67; en: 330 °C (bozunma) **FT-IR**, ν_{\max} (cm⁻¹): 3423 (-OH); 3325 (-NH₂); 3007 (Arom.C-H); 2919 (AlifatikC-H); 1066 (C-O) **¹H-NMR** (DMSO-d₆), δ (ppm): 3,82, 5,26 (s, 4H, -CH₂); 6,20, 8,75 (m, 20H, Arom.C-H); 11,25 (s, 2H, -OH); 13,01, 15,05 (s, 4H, -NH₂)

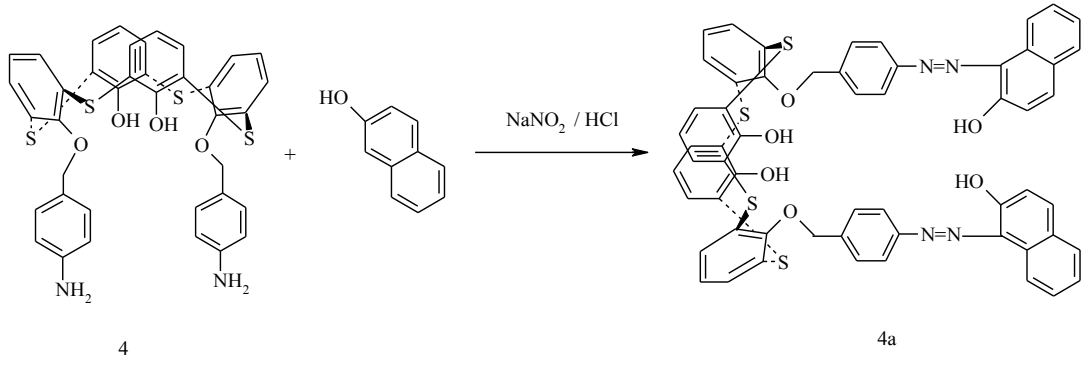


Şekil 2.5 : 25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi.

2.2.5 25,27-*bis*-[4-(2'-hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren Bileşiğinin Sentezi (4a)

0,1 g (0,14 mmol) 25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren DMF'de çözüldükten sonra buzlu-su banyosunda 0,2 mL HCl damlatılır. Bir başka beherde 0.022g (0,35mmol) NaNO₂'in mümkün olan en az miktar suyla hazırlanan çözeltisi damlalar halinde buzlu su banyosundaki reaksiyon karışımına ilave edilir ve 2 saat süreyle karıştırılır. Diğer taraftan kenetleme bileşeni olarak kullanacağımız 0,40 g (0,28 mmol) 2-naftol' ün 0,011 g (0,28 mmol) NaOH ile bazik çözeltisi hazırlanır ve diazonyum tuzunun hazırlandığı behere damlalar halinde eklenir. Buzlu-su banyosunda 2 saat daha karıştırılır. Bu süre sonunda karışımı pH=7 değerine getirmek için doygun sodyum asetat çözeltisi eklenir ve saf su ilavesi yapılır. Oluşan çökelek süzülür ve kurutulur. Kırmızı renkli madde DMSO'dan kristallendirilir.

Verim: 0,102 g, % 70,9; en: 230-240 °C **FT-IR**, ν_{max} (cm⁻¹): 3266 (-OH); 3060 (Arom.C-H); 2923 (AlifatikC-H); 1678, 1596 (N=N); 1090 (C-O).

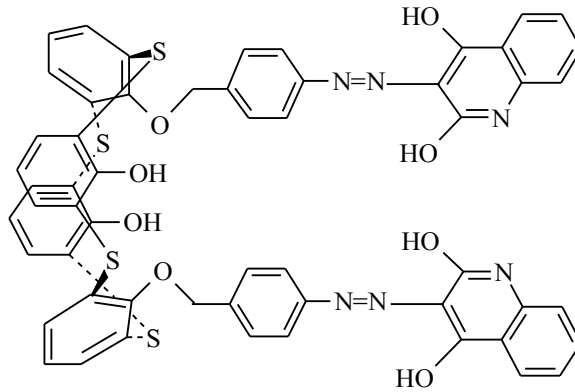


Şekil 2.6 : 25,27-*bis*-[4-(2'hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (**4a**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.6 25,27-*bis*-[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren Sentezi (**4b**)

4b bileşiği için 0,045 g (0,28mmol) 2,4-kinolindiol kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan kahve renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,076 g, % 51,1; **en:** 280-290 °C **FT-IR**, ν_{max} (cm^{-1}): 3264 (-OH); 3059 (Arom.C-H); 2926 (AlifatikC-H); 1678, 1596 (N=N); 1090 (C-O).

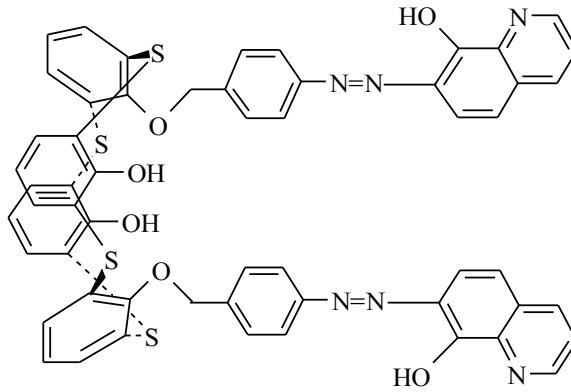


Şekil 2.7 : 25,27-*bis*-[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (**4b**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.7 25,27-bis-[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren Sentezi (4c)

4c bileşiği için 0,041 g (0,28mmol) 8-hidroksikinolin kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan koyu kırmızı renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,087 g, % 60,3; **en:** 280-288 °C **FT-IR,** $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3268 (-OH); 3064 (Arom.C-H); 2926 (AlifatikC-H); 1678, 1607 (N=N); 1090 (C-O).

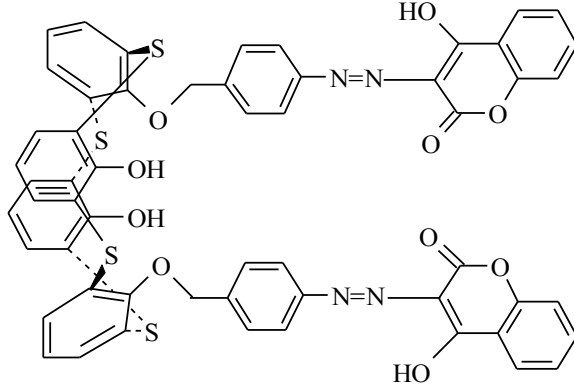


Şekil 2.8 : 25,27-bis-[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (**4c**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.8 25,27-bis-[4-(4'-hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren Sentezi (4d)

4d bileşiği için 0,045 g (0,28mmol) 4-hidroksi-kumarin kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan açık kahve renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,065 g, % 43,6; **en:** 275-285 °C **FT-IR,** $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3267 (-OH); 3059 (Arom.C-H); 2926 (AlifatikC-H); 1678, 1607 (N=N); 1090 (C-O).

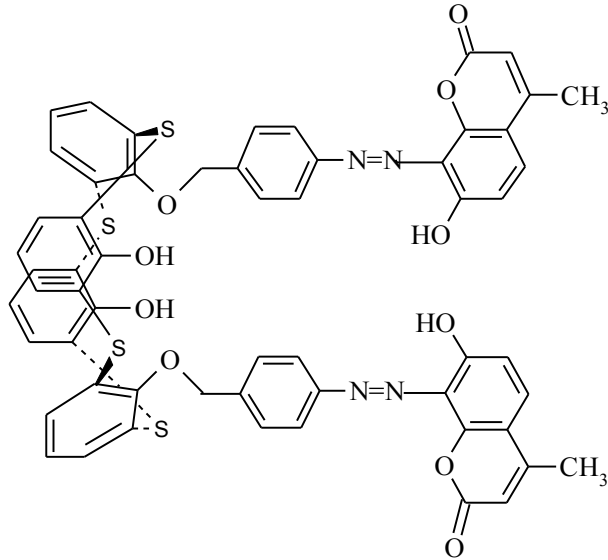


Şekil 2.9 : 25,27-*bis*-[4-(4'-hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyikaliks[4]aren (**4d**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.9 25,27-*bis*-[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-8'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyikaliks[4]aren Sentezi (**4e**)

4e bileşiği için 0,049 g (0,28 mmol) 7-hidroksi-4-metilkumarin kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan koyu şampanya renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,050 g, % 32,7; **en:** 295-300 °C **FT-IR**, ν_{\max} (cm⁻¹): 3266 (-OH); 3059 (Arom.C-H); 2926 (AlifatikC-H); 1678, 1597 (N=N); 1090 (C-O).

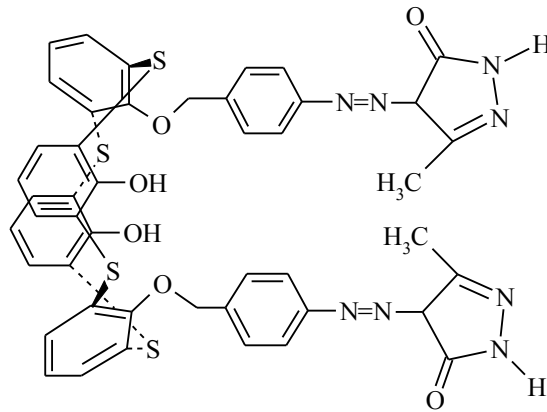


Şekil 2.10 : 25,27-*bis*-[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-8'-il-azo)]-26,28-dihidroksitiyikaliks[4]aren (**4e**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.10 25,27-bis-[4-(3'-metil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4f)

4f bileşiği için 0,028 g (0,28 mmol) 3-metil-2-pirazolin-5-on kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan başak renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,052 g, % 39,7; en: 285-295 °C **FT-IR,** $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3265 (-OH); 3059 (Arom.C-H); 2922 (AlifatikC-H); 1677(N=N); 1090 (C-O).

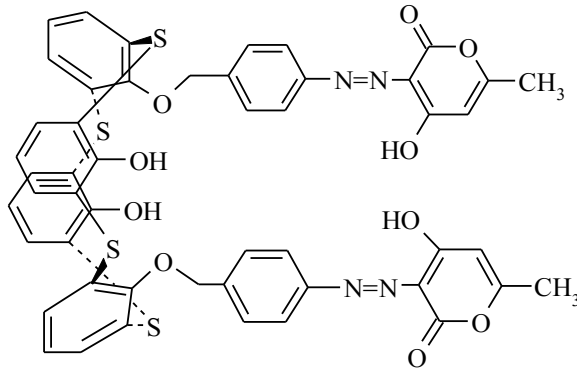


Şekil 2.11 : 25,27-bis-[4-(3'-metil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (**4f**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.11 25,27-bis-[4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (4g)

4g bileşiği için 0,035 g (0,28 mmol) 4-hidroksi-6-metil-2-piron kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan başak renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,049 g, % 35,3; en: 292-307 °C **FT-IR,** $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3265 (-OH); 3060 (Arom.C-H); 2926 (AlifatikC-H); 1677 (N=N); 1090 (C-O).

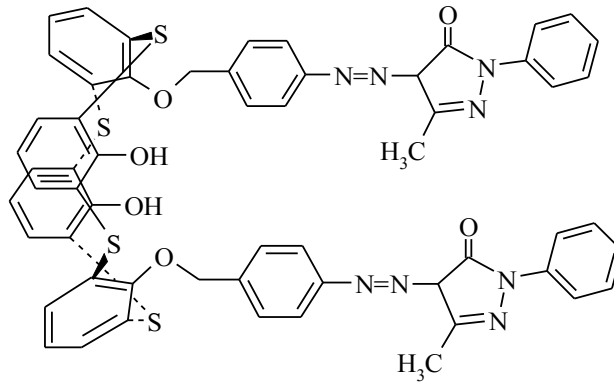


Şekil 2.12 : 25,27-bis-4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (**4g**) Bileşiğinin Sentezi.

2.2.12 25,27-bis-[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren Sentezi (**4h**)

4h bileşiği için 0,049 g (0,28 mmol) 3-metil-1-fenil-pirazolon kenetleme bileşiği olarak kullanıldı. **4a**'nın sentezindeki yöntem uygulanarak elde edildi. Oluşan sarı renkli madde DMSO'dan kristallendirildi.

Verim: 0,073 g, % 47,7; en: 220-230 °C **FT-IR**, $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3268 (-OH); 3060 (Arom.C-H); 2922 (AlifatikC-H); 1677, 1594 (N=N); 1090 (C-O).



Şekil 2.13 : 25,27-bis-[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (**4h**) Bileşiğinin Sentezi.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1 Sentezler ve Yapı Aydınlatma

3.1.1 *p-tert*-Bütiltiyakaliks[4]aren (1) Bileşiğinin Yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3323 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3026 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2962 cm⁻¹'deki band alifatik C-H titreşimlerinden, 1087 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ=1,25 ppm'de tert-bütil gruplarına ait 36 protonluk singlet bir pik, δ=7,67 ppm'de aromatik gruplara ait 8 protonluk singlet bir pik, δ=9,63 ppm'de hidroksil gruplarına ait 4 protonluk singlet bir pik görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir.

3.1.2 Tiyakaliks[4]aren (2) Bileşiğinin Yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3270 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3062 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2913 cm⁻¹'deki band alifatik C-H titreşimlerinden, 1063 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşiğin DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda δ=8,50-8,42 ppm'de aromatik gruplara ait 12 protonluk multipl pikler, δ=9,45 ppm'de hidroksil gruplarına ait 4 protonluk singlet bir pik görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayıları ile uyumludur. Bir önceki yapıda bulunan 1,25 ppm'deki pikin kaybolması yapının oluşumunu desteklemektedir. Erime noktası literatürle uyum içindedir.

3.1.3 25,27-bis-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (3)

Bileşiminin Yapısı

Bileşimin FT-IR spektrumunda 3385 cm^{-1} 'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3060 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2950 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H titreşimlerinden, 1512 ve 1346 cm^{-1} 'deki band $-\text{NO}_2$ titreşimlerinden, 1001 cm^{-1} 'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşimin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=5,51$ ppm'de $-\text{CH}_2$ gruplarına ait 4 protonluk singlet bir pik, $\delta=6,81, 7,09, 7,79$ ppm'de kaliksaren yapısındaki aromatik gruplara ait 12 protonluk multipler pikler, $\delta=7,61, 8,21$ ppm'de aromatik gruplara ait 8 protonluk dublet pikler, $\delta=7,88$ ppm'de hidroksil gruplarına ait 2 protonluk singlet bir pik görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir.

3.1.4 25,27-bis-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4)

Bileşiminin Yapısı

Bileşimin FT-IR spektrumunda 3423 cm^{-1} 'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3325 cm^{-1} 'deki band $-\text{NH}_2$ titreşimlerinden, 3006 cm^{-1} 'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2919 cm^{-1} 'deki band alifatik C-H titreşimlerinden, 1066 cm^{-1} 'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bileşimin DMSO- d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=3,82$ ve $5,26$ ppm'de $-\text{CH}_2$ gruplarına ait 4 protonluk singlet pikler, $\delta=6,20-8,75$ ppm'de tüm aromatik gruplara ait 20 protonluk multipler pikler, $\delta=11,25$ ppm'de hidroksil (-OH) gruplarına ait 2 protonluk singlet bir pik, $\delta=13,01$ ve $15,05$ ppm'de $-\text{NH}_2$ gruplarına ait 4 protonluk singlet pikler görülmektedir. İntegrasyon oranları proton sayılarını desteklemektedir.

3.1.5 25,27-bis-[4-(2'-hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4a) Bileşğinin Yapısı

Bileşğinin FT-IR spektrumunda 3266 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3060 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2923 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1678 ve 1596 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.6 25,27-bis-[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4b) Bileşğinin Yapısı

Bileşğinin FT-IR spektrumunda 3264 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3059 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2926 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1678 ve 1596 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.7 25,27-bis-[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4c) Bileşğinin Yapısı

Bileşğinin FT-IR spektrumunda 3268 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3064 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2926 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1678 ve 1607 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.8 25,27-bis-[4-(4'-hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi tiyakaliks[4]aren (4d) Bileşğinin Yapısı

Bileşğinin FT-IR spektrumunda 3267 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3059 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2926 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1678 ve 1607 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.9 25,27-bis-[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-8'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4e) Bileşğinin Yapısı

Bileşğın FT-IR spektrumunda 3266 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3059 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2926 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1678 ve 1597 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.10 25,27-bis-[4-(3'-metil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4f) Bileşğinin Yapısı

Bileşğın FT-IR spektrumunda 3265 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3059 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2922 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1677 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.11 25,27-bis-[4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4g) Bileşğinin Yapısı

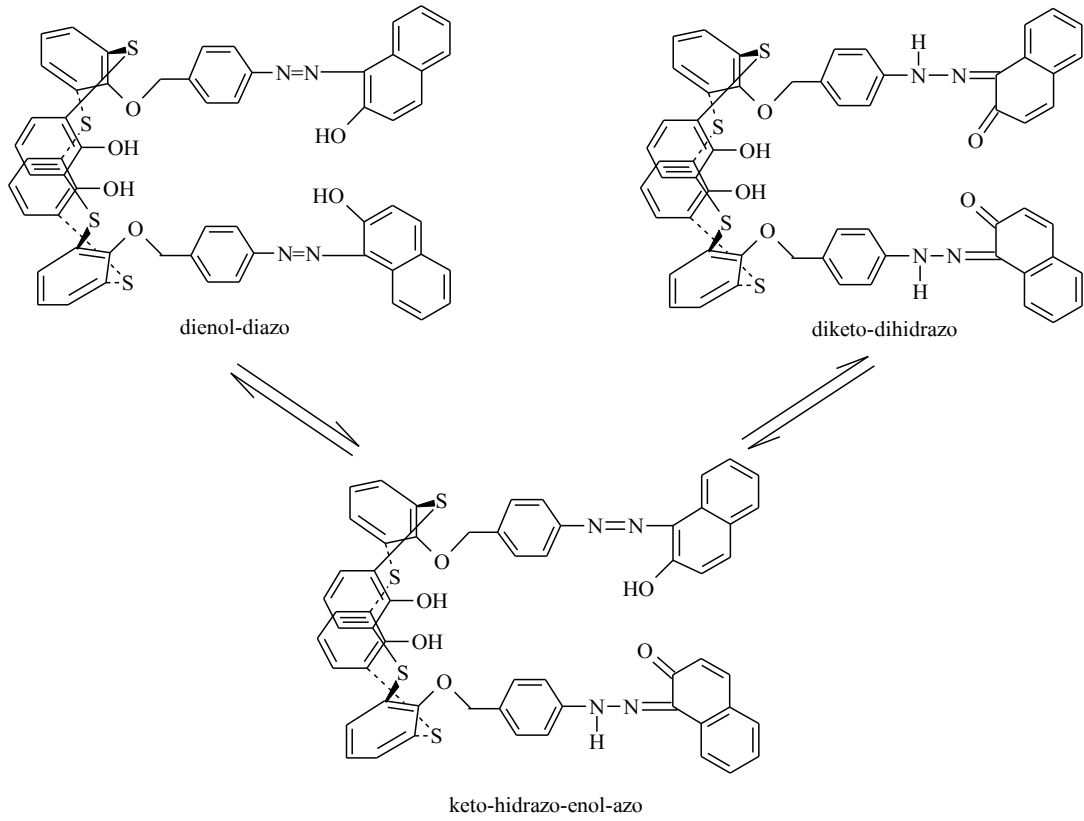
Bileşğın FT-IR spektrumunda 3265 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3060 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2926 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1677 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.1.12 25,27-bis-[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]aren (4h) Bileşğinin Yapısı

Bileşğın FT-IR spektrumunda 3268 cm⁻¹'deki band hidroksil (-OH) titreşimlerinden, 3060 cm⁻¹'deki band aromatik C-H titreşimlerinden, 2922 cm⁻¹'deki band alifatikC-H titreşimlerinden, 1677 ve 1594 cm⁻¹'deki band N=N titreşimlerinden, 1090 cm⁻¹'deki band C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen boyarmaddelerin değişik tautomerik yapıları mevcuttur. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi **4a** bileşiği üzerinde olası tautomer formlardan birkaç tanesi gösterilmiştir. Bunlardan diketo-dihidrazo, dienol-diazo, keto-hidrazo-enol-azo yapısında olanlar verilmiştir. Bunların dışında bu tautomerlerin değişik gösterimleri ve anyonik ve katyonik tautomerleri de mevcuttur.

Sentezlenen bileşiklerden hidroksil grubu içeren yapılarda FT-IR spektrofotometresinde –OH grubuna ait pikler gözlenmesi, karbonil grubuna ait herhangi bir pikin olmaması bileşiğin katı halde dienol-diazo yapısında bulunabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.1 : **4a** bileşiğinin muhtemel tautomerik yapıları.

Tablo 3.1: Bileşiklerin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumlarına ait değerler.

Bileşik	FT-IR, ν_{\max} (cm ⁻¹)							¹ H-NMR δ (ppm)				
	-OH	-NH ₂	Arom.C-H	AlifatikC-H	N=N	NO ₂	C-O	Ar-OH	Arom.C-H	AlifatikC-H	-NH ₂	
1	3323		3026	2962			1087	9,63 (s, -OH)	7,67 (s, 8H, Arom.C-H)	1,25 (s, 36H, tert-bütül)		
2	3270		3062	2913			1063	9,45 (-OH)	8,50-8,42 (m, 12H, Arom.C-H)			
3	3385		3060	2950		1512- 1346	1001	7,88 (s,2H,-OH)	6,81, 7,09, 7,79 (m, 12H, Arom.C- H); 7,61, 8,21 (d,d, 8H Arom.C-H)	5,51 (s, 4H, -CH ₂)		
4	3423	3325	3007	2919			1066	11,25 (s, 2H,-OH)	6,20, 8,75 (m, 20H, Arom.C-H)	3,82, 5,26 (s, 4H, -CH ₂)	13,01, 15,05 (s, 4H, -NH ₂)	
4a	3266		3060	2923	1678- 1596		1090					
4b	3264		3059	2926	1678- 1596		1090					
4c	3268		3064	2926	1678- 1607		1090					
4d	3267		3059	2926	1678- 1607		1090					
4e	3266		3059	2926	1678- 1597		1090					
4f	3265		3059	2922	1677		1090					
4g	3265		3060	2926	1677		1090					
4h	3268		3060	2922	1677- 1594		1090					

3.2 UV Çalışmaları

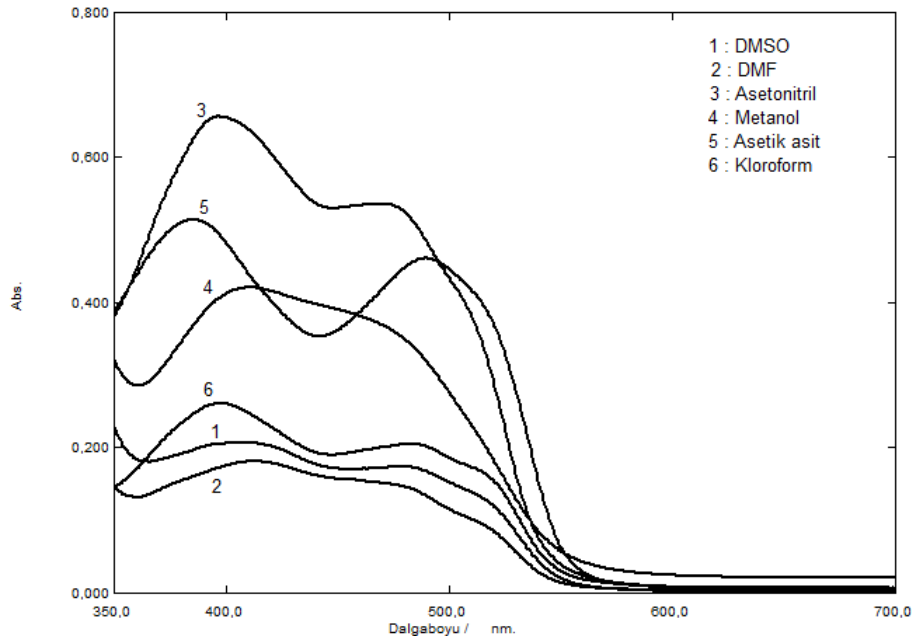
Çalışmamızın bu bölümünde, elde edilen azo boyarmaddelerin renkleri üzerine sübstitüentlerin, farklı çözücülerin ve ortamın pH değerinin etkileri araştırıldı.

3.2.1 Çözücü Etkisi

Sentezlenen azo boyarmaddelerin altı farklı çözücü (DMSO, DMF, MeCN, MeOH, AcOH, CHCl₃) içerisinde görünür bölge absorpsiyon spektrumları alındı. Maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelendi. Her çözücü içindeki derişimler çözünürlükten dolayı farklıdır.

Protik çözücüler karbonil grubu oksijeninin elektron çifti ile hidrojen bağı oluşturabilir. Bu durum n enerji seviyesini düşürürken, π^* enerji seviyesinde bir değişiklik meydana getirmez. Böylece $n \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon bandında hipsokromik kaymalar gözlenebilir.

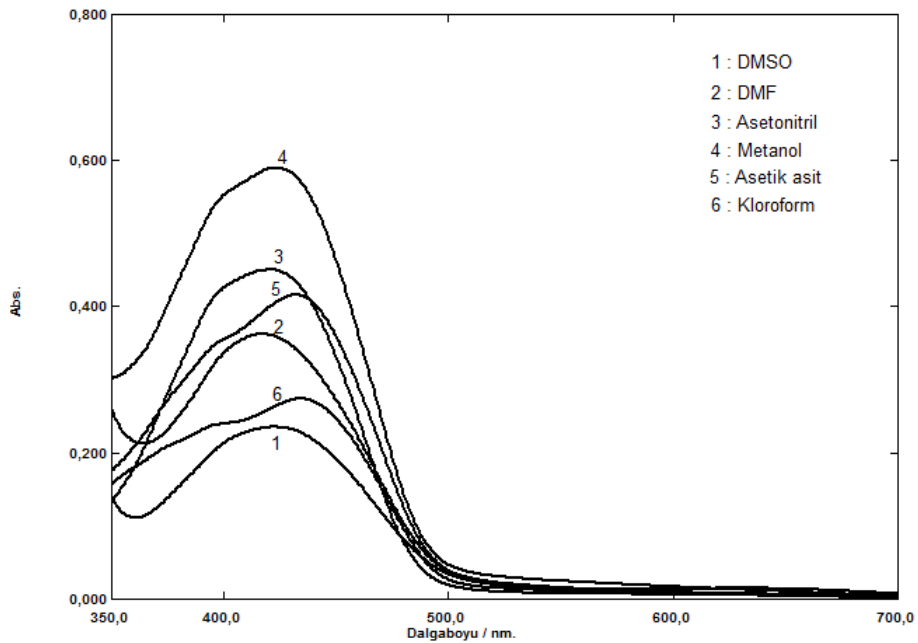
Bileşik **4a'** nın DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 : Bileşik **4a'** nın değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4a**'nın metanol ve DMF hariç tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde iki maksimuma ve uzun dalga boyunda bir omuzlanmaya sahip olduğu gözlenmektedir. Metanol içerisindeki spektrumda tek maksimum gözlenirken, uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. DMF içerisindeki spektrumda tek maksimum gözlenirken, uzun dalga boyunda iki omuzlanma görülmektedir. DMSO, asetonitril ve kloroform içerisindeki spektrumların λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Asetik asit içerisindeki spektrum incelendiğinde λ_{\max} değerinin hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Metanol ve DMF içerisindeki λ_{\max} değerinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Bu sonuç **4a** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formlar ve iyonik formların dengede olduğunu göstermektedir.

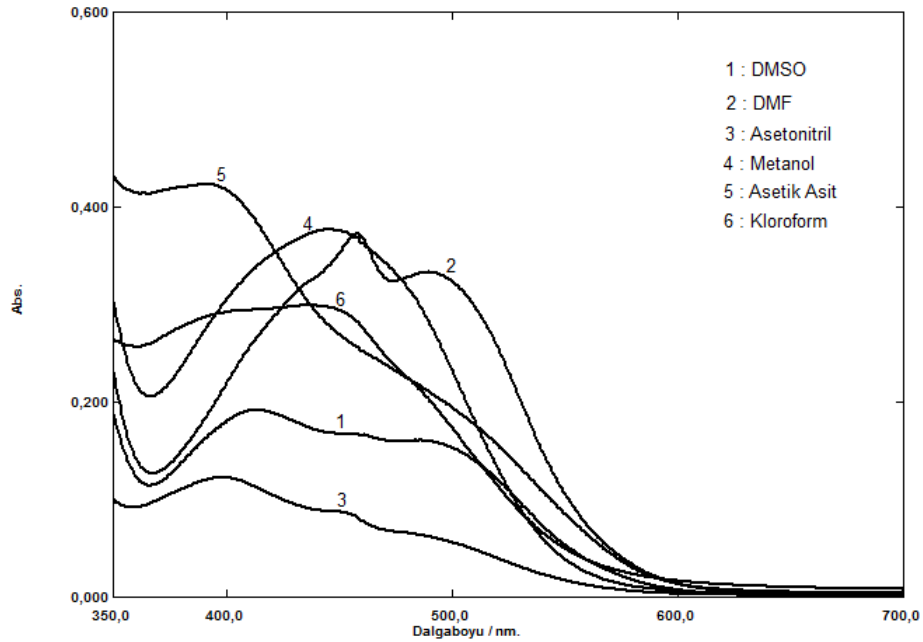
Bileşik **4b**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 : Bileşik **4b**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4b**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek maksimuma sahip olduğu gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde kısa dalga boyunda bir omuzlanmaya sahip olduğu gözlenmektedir. DMSO, asetonitril ve metanol içerisindeki spektrumların λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. DMF içerisindeki spektrum incelendiğinde λ_{\max} değerinin hipsokromik kaymaya, asetik asit ve kloroform içerisindeki λ_{\max} değerlerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuç **4b** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4c**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.4'te görülmektedir.

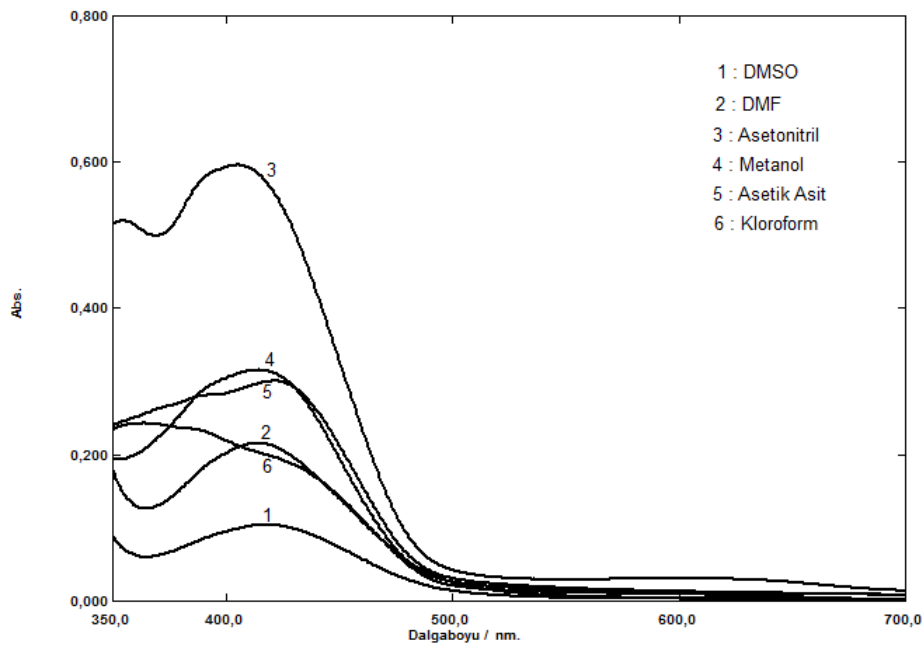


Şekil 3.4 : Bileşik **4c**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4c**'nin DMF hariç tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek maksimum gözlenmektedir. Asetonitril, asetik asit içerisindeki spektrumlarda uzun dalga boyunda bir omuzlanma, kloroform içerisindeki spektrumda ise kısa dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. DMSO içerisinde

alınan spektrum incelendiğinde uzun dalga boyunda iki omuzlanmaya sahip olduğu gözlenmektedir. DMF içerisindeki spektrumda iki maksimum ve kısa dalga boyunda bir omuzlanma gözlenmektedir. Bu sonuç **4c** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formlar ve iyonik formların dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4d**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.5'te görülmektedir.

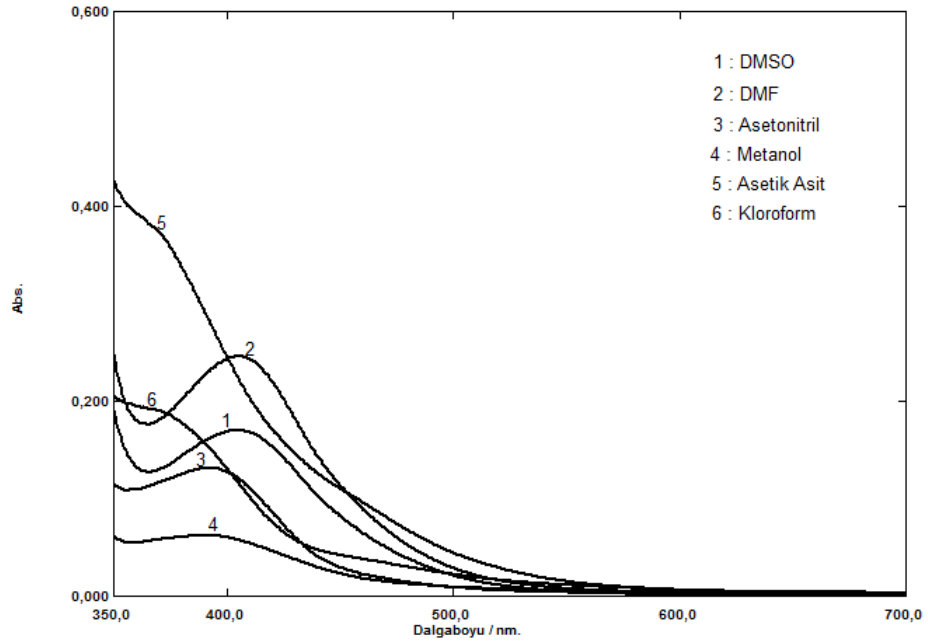


Şekil 3.5 : Bileşik **4d**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4d**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek maksimuma sahip olduğu gözlenmektedir. Metanol, asetik asit içerisindeki spektrumda kısa dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. Kloroform içerisindeki spektrumda uzun dalga boyunda iki omuzlanma gözlenmektedir. DMF ve metanol içerisindeki spektrumların λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Asetonitril ve kloroform içerisindeki spektrumlar incelendiğinde

λ_{\max} değerlerinin hipsokromik kaymaya, DMSO ve asetik asit içerisindeki λ_{\max} değerlerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuç **4d** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4e**' nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.6'da görülmektedir.

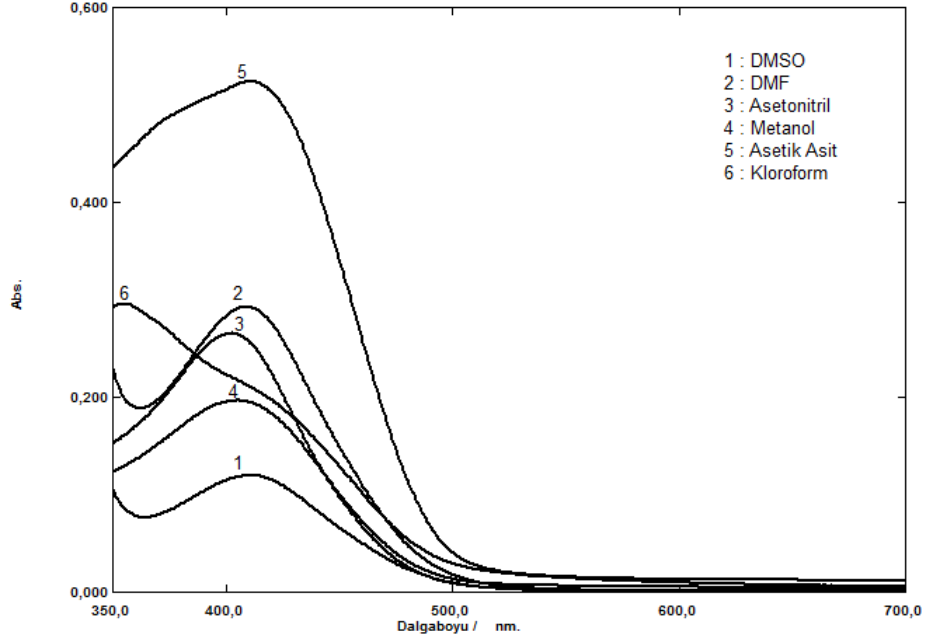


Şekil 3.6 : Bileşik **4e**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4e**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde asetik asit hariç tek maksimuma sahip olduğu gözlenmektedir. Asetik asit içerisindeki spektrumda ise maksimum nokta gözlenmezken, 371 nm'de bir omuz görülmektedir. Asetonitril ve metanol içerisindeki spektrumların λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Kloroform içerisindeki spektrum incelendiğinde λ_{\max} değerinin hipsokromik kaymaya, DMSO ve DMF içerisindeki λ_{\max} değerlerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuç **4e** bileşiğinin çözücülerde tek

tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

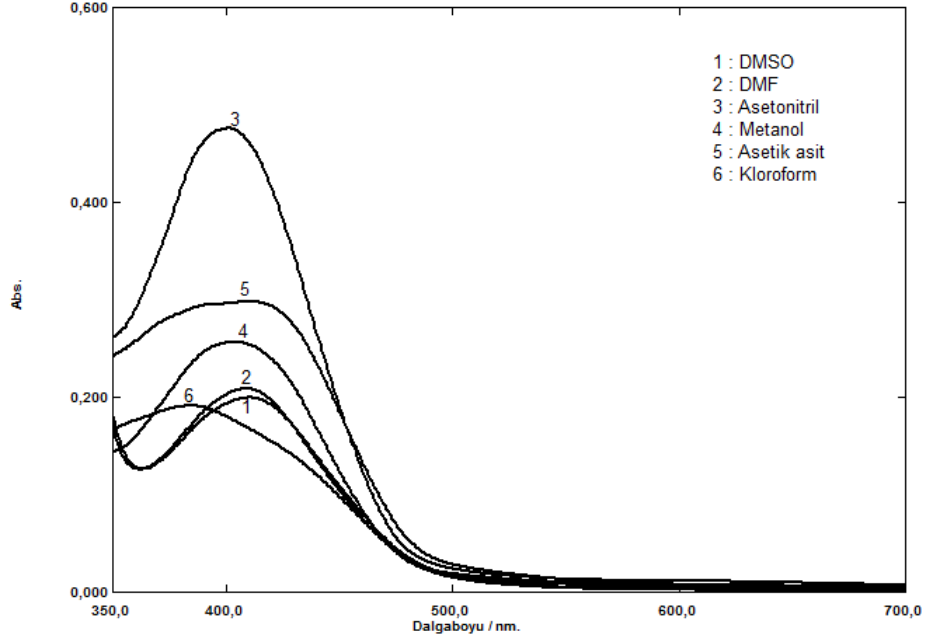
Bileşik **4f**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7 : Bileşik **4f**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

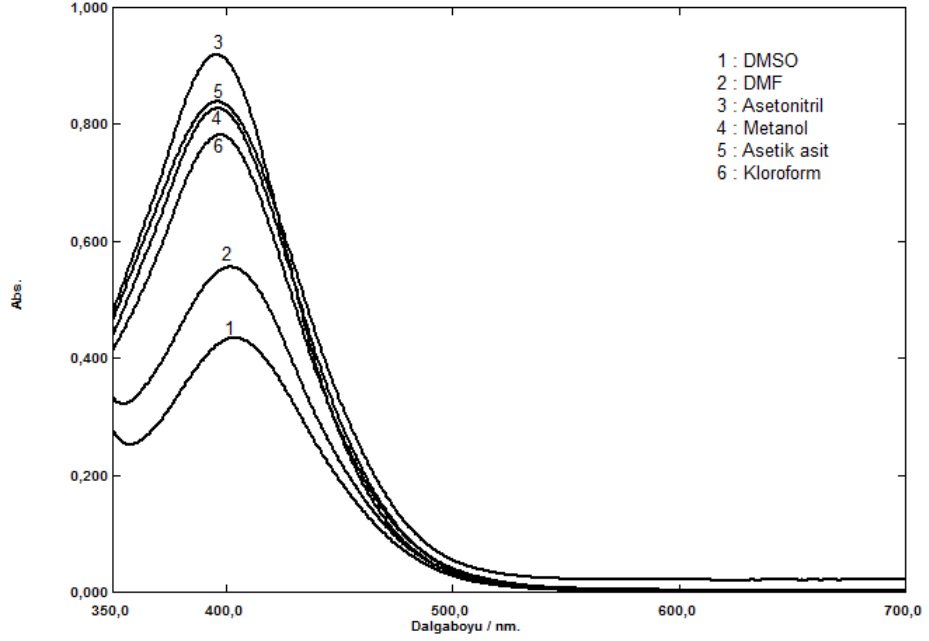
Bileşik **4f**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek maksimuma sahip olduğu gözlenmektedir. Kloroform içerisindeki spektrumda uzun dalga boyunda bir omuzlanma, asetik asit içerisindeki spektrumda ise kısa dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. Asetonitril ve metanol içerisindeki spektrumların λ_{max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Kloroform içerisindeki spektrum incelendiğinde λ_{max} değerinin hipsokromik kaymaya, DMSO ve DMF ve asetik asit içerisindeki λ_{max} değerlerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuç **4f** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4g**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.8'de görülmektedir.



Bileşik **4g**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek maksimuma sahip olduğu gözlenmektedir. Asetik asit içerisindeki spektrumda kısa dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir. Asetonitril ve metanol içerisindeki spektrumların λ_{max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Kloroform içerisindeki spektrum incelendiğinde λ_{max} değerinin hipsokromik kaymaya, DMSO ve DMF ve asetik asit içerisindeki λ_{max} değerlerinin ise batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Bu sonuç **4g** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunmadığını, tautomerik formların dengede olduğunu göstermektedir.

Bileşik **4h**'nin DMSO, DMF, asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9 : Bileşik **4h**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4h**'nin tüm çözücüler içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde tek maksimuma sahip olduğu gözlenmektedir. Asetonitril, metanol, asetik asit ve kloroform içerisindeki spektrumların λ_{\max} değerleri incelendiğinde çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği gözlenmektedir. DMSO ve DMF içerisindeki λ_{\max} değerlerinin batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir. Bu sonuç **4h** bileşiğinin çözücülerde tek tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 3.2: Azo boyarmaddelerin farklı çözücülerdeki absorpsiyon değerleri.

Bileşik	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
4a	409 478 518 _o	412 478 _o 518 _o	397 469 510 _o	411 477 _o	385 490 516 _o	397 481 514 _o
4b	422	417	421 398 _o	423 394 _o	432 395 _o	434 394 _o
4c	411 461 _o 491 _o	459 490 433 _o	401 455 _o	446	392 457 _o	434 392 _o
4d	419	414	405	415 389 _o	421 388 _o	363 389 _o 429 _o
4e	405	404	392	389	371 _o	370
4f	411	409	403	405	411 370 _o	354 421 _o
4g	410	409	401	403	409 389 _o	385
4h	403	402	396	396	396	397

o : omuz

Bileşiklerin değişik çözücülerdeki absorpsiyon değerlerine bakıldığında DMSO içinde alınan spektrumlarda **4a** bileşiği çift maksimum gösterirken, diğer bileşiklerin tek maksimum verdikleri gözlenmektedir. **4a**, **4c** bileşiklerinin spektrumlarının uzun dalga boyunda omuzlanmaları gözlenmektedir.

DMF içerisindeki spektrum incelendiğinde ise **4c** bileşiği çift maksimum verirken diğerlerinin tek maksimuma sahip oldukları gözlenmektedir. **4a** bileşiğinin uzun dalga boyunda, **4c** bileşiğinin ise kısa dalga boyunda omuzlanmaları görülmektedir.

Asetonitril içerisindeki spektrumlarda **4a** bileşiği çift maksimum verirken diğerlerinin tek maksimuma sahip oldukları gözlenmektedir. **4a** ve **4c** bileşiklerinin uzun dalga boyunda, **4b** bileşiğinin ise kısa dalga boyunda omuzlanmaları görülmektedir.

Metanol içerisindeki spektrum incelendiğinde tüm bileşiklerin tek maksimum verdiği gözlenmektedir. **4a** bileşiğinin uzun dalga boyunda, **4b** ve **4d** bileşiğinin ise kısa dalga boyunda omuzlanmaları görülmektedir.

Asetik asit içerisindeki spektrum incelendiğinde **4a** bileşiği çift maksimum verirken, **4e** bileşiğinin maksimum vermediği ve diğer bileşiklerin tek maksimuma sahip oldukları gözlenmektedir. **4a**, **4c** bileşiklerinin uzun dalga boyunda, **4b**, **4d**, **4f** ve **4g** bileşiklerinin ise kısa dalga boyunda omuzlanmaları görölmektedir.

Kloroform içerisindeki spektrum incelendiğinde **4a** bileşiği çift maksimum verirken, diğerlerinin tek maksimuma sahip oldukları gözlenmektedir. **4a**, **4d** ve **4f** bileşiklerinin uzun dalga boyunda, **4b** ve **4c** bileşiklerinin ise kısa dalga boyunda omuzlanmaları görölmektedir.

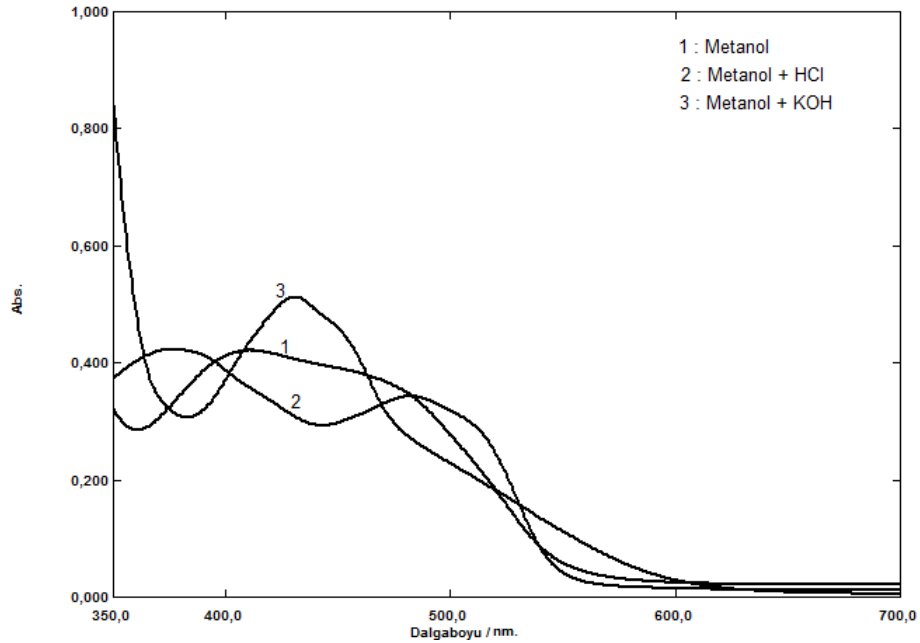
Bu sonuçlara göre bileşiklerin tek tautomerik yapıda olmadıkları, değişik tautomerik formlarda bulunabilecekleri söylenebilir.

3.2.2 Asit-Baz Etkisi

Çalışmamızın bu bölümünde bileşiklerin asidik ve bazik ortamdaki absorpsiyon spektrumlarını incelemek için metanol içerisine HCl ve KOH ilave edilerek boyarmaddelerin UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır.

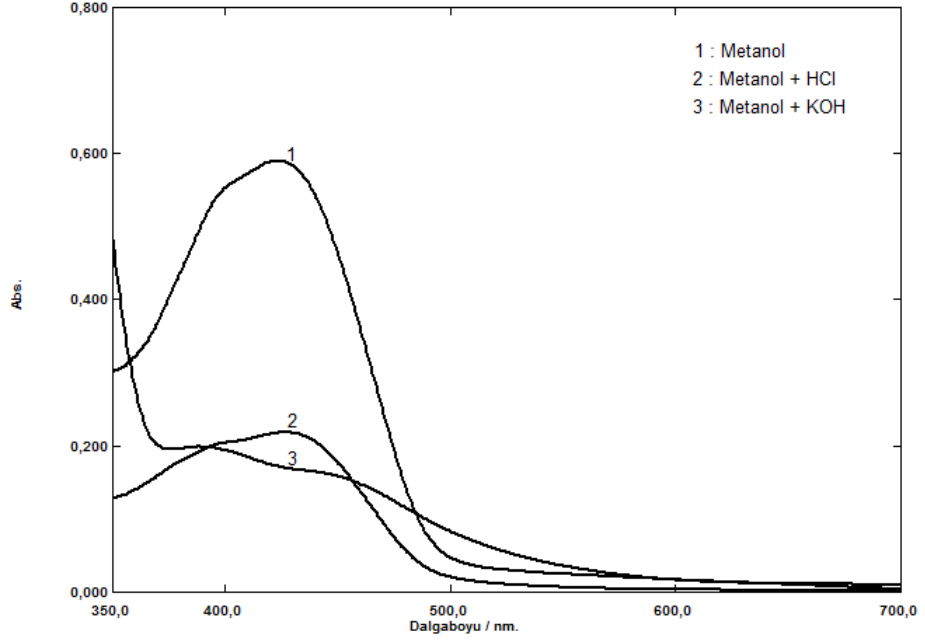
Bileşik **4a**'nın metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.10'da verilmiştir.

Bileşik **4a**'nın metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı ve metanol ortamındaki omuzlanmanın uzun dalga boyunda ikinci bir pik olarak ortaya çıktığı gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre batokromik kaymaya uğradığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.10 : Bileşik **4a**'nın değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

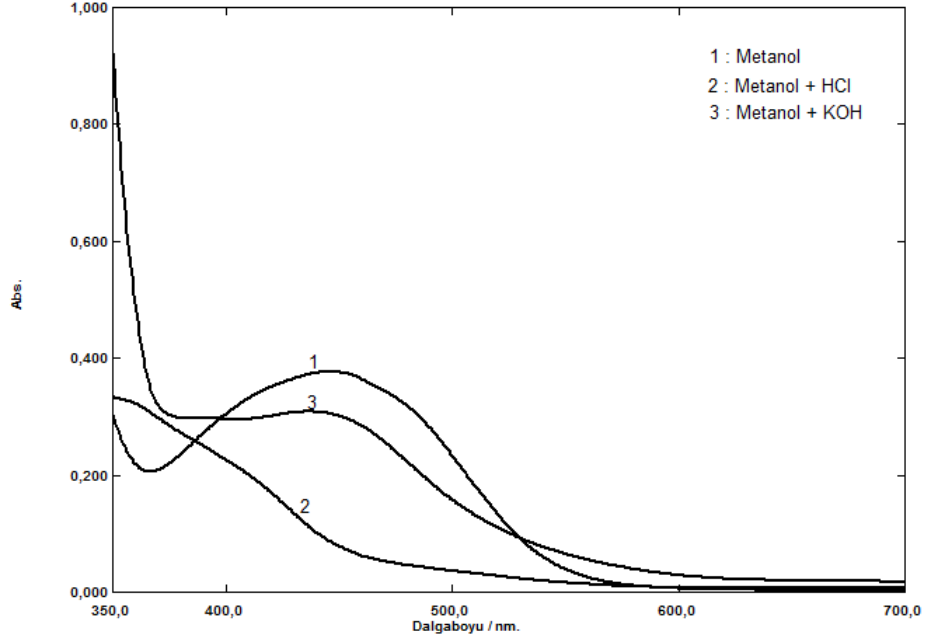
Bileşik **4b**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11 : Bileşik **4b**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4b**'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğradığı bununla birlikte kısa dalga boyunda bir omuzlanma oluştuğu gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre hipsokromik kaymaya uğradığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma oluştuğu görülmektedir.

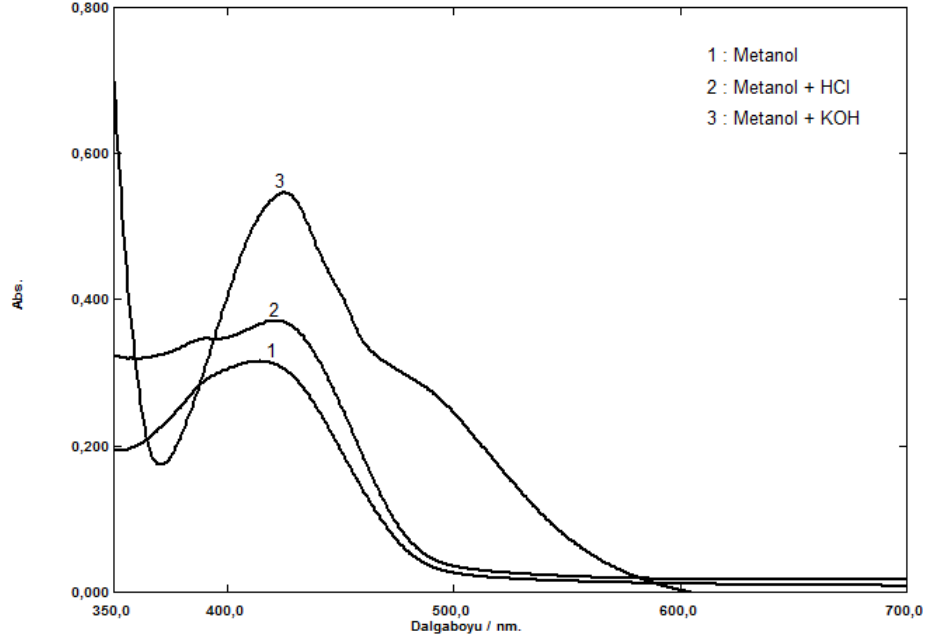
Bileşik **4c**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12 : Bileşik **4c**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4c**'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde ise absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

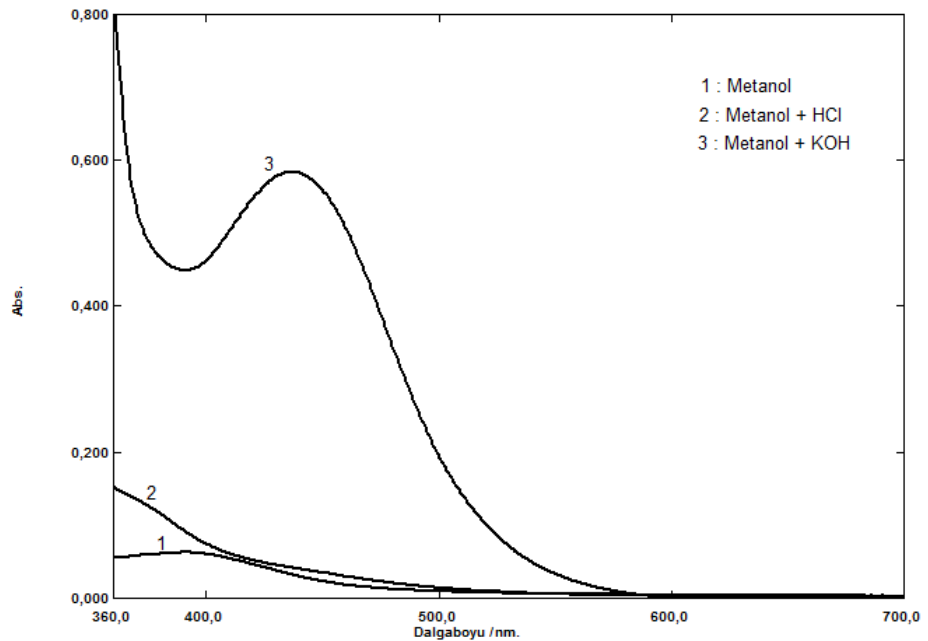
Bileşik **4d**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13 : Bileşik **4d**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4d**'nin metanollü çözeltisine HCl eklendiğinde, 389 nm'deki omuz 390 nm'de bir pike dönüşerek hipsokromik kayma oluşturmuştur. KOH ilavesi sonucu absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre batokromik kaymaya uğradığı ve uzun dalga boyunda bir omuzlanma oluştuğu görülmektedir.

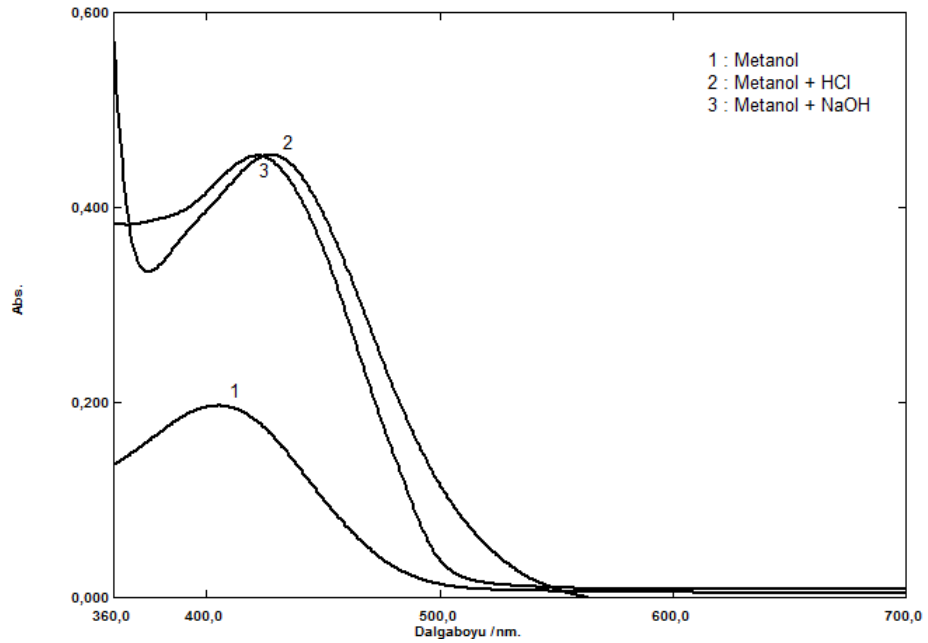
Bileşik **4e**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14 : Bileşik **4e**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4e**'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde absorpsiyon gözlenmezken, metanol ortamındaki pikin hipsokromik kaymayla 378 nm'de bir omuzlanmaya dönüştüğü söylenebilir. KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

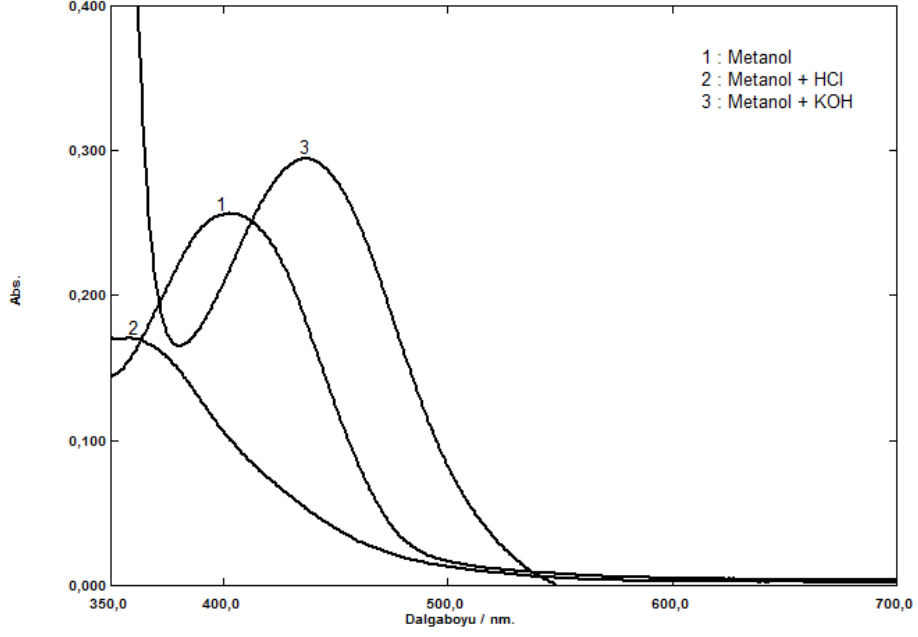
Bileşik **4f**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15 : Bileşik **4f**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4f**'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

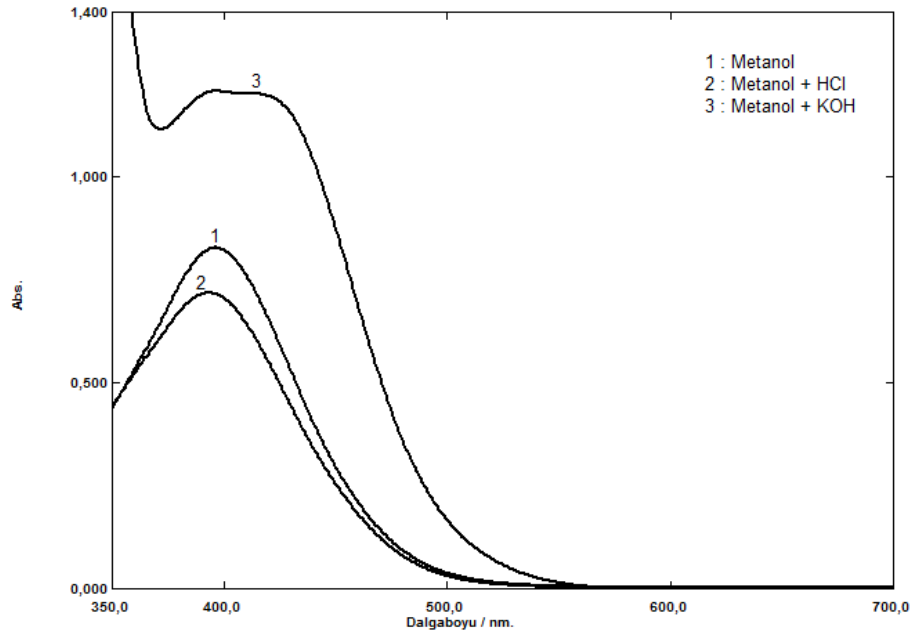
Bileşik **4g**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16 : Bileşik **4g**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4g**'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi eklendiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya, KOH ilavesinde metanollü ortama göre batokromik kaymaya uğradığı görülmektedir.

Bileşik **4h**'nin metanol, metanol+HCl, metanol+KOH içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17 : Bileşik **4h**'nin değişik çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumu.

Bileşik **4h**'nin metanol içerisindeki çözeltisine HCl çözeltisi ilave edildiğinde, metanol ortamındaki absorpsiyon bandına göre hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. KOH ilave edildiğinde absorpsiyon maksimumunun metanollü ortama göre değişmezken, uzun dalga boyunda bir omuzlanma görülmektedir.

Tablo 3.3: Azoboyarmaddelerin asidik ve bazik çözücülerdeki absorpsiyon değerleri.

Bileşik	Metanol	Metanol + KOH	Metanol + HCl
4a	411 477 _o	431 456 _o	376 482 513 _o
4b	423 394 _o	388 452 _o	426 394 _o
4c	446	436	417
4d	415 389 _o	426 495 _o	390 421
4e	389	437	378 _o
4f	405	427	422
4g	403	437	357
4h	396	396 428 _o	393

o : omuz

Metanol+HCl içerisindeki spektrum incelendiğinde **4a** ve **4d** bileşikler çift maksimum verirken, **4c** ve **4e** bileşiklerinin maksimum vermediği ve diğerlerinin tek maksimuma sahip oldukları gözlenmektedir. **4a** bileşiğinin uzun dalga boyunda, **4b** bileşiğinin ise kısa dalga boyunda omuzlanmaları görülmektedir. Metanol içerisinde alınan spektrumlarla kıyaslandığında **4a**, **4c**, **4d**, **4g** ve **4h** bileşiklerinin hipsokromik kaymaya uğrarken, **4b** ve **4f** bileşiklerinin çok fazla değişmediği gözlenmektedir. **4e** bileşiğinin metanol içerisinde görülen maksimumu HCl eklendiğinde hipsokromik kaymaya uğrayarak kısa dalga boyunda omuzlanmaya dönüşmüştür. Metanol+HCl içerisindeki spektrumlar genel olarak incelendiğinde λ_{max} değerlerinin metanolde alınan spektrumlara göre hipsokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir.

Metanol+KOH içerisindeki spektrum incelendiğinde tüm bileşiklerin tek maksimuma sahip oldukları gözlenmektedir. **4a**, **4b**, **4d** ve **4h** bileşiklerinin uzun dalga boyunda omuzlanmaları görülmektedir. Metanol içerisinde alınan spektrumlarla kıyaslandığında **4b** ve **4c** hariç diğer bileşiklerin batokromik kaymaya uğradığı gözlenmektedir. Metanol+KOH içerisindeki spektrumlar genel olarak incelendiğinde λ_{max} değerlerinin metanolde alınan spektrumlara göre batokromik kaymaya uğradığı sonucuna varılmaktadır.

Sentezlediğimiz **4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **4f**, **4g**, **4h** azo boyarmaddelerinin soldan sağa doğru renkleri aşağıda görülmektedir.

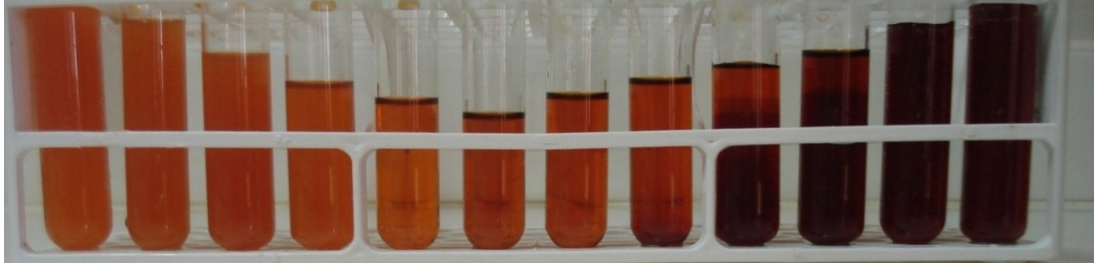


Şekil 3.18 : **4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, **4f**, **4g**, **4h** azo boyalarının renkleri (soldan sağa).

25 °C sıcaklıkta **4a** bileşiğinin farklı pH değerlerindeki renk durumları aşağıda gösterilmiştir. Asidik ortamda turuncu rengin tonlarına, bazik ortamda mor renk tonlarına kaymaktadır.

Tablo 3.4: Bileşik 4a'nın farklı pH değerlerindeki renkleri.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,70	2,79	2,88	2,98	3,44	8,15	9,23	10,3	11,55	12,09	12,37	12,48



KAYNAKLAR

- Akdaş H., Bringel L., Graf E., Hosseini M.W., Mislin G., Pansanel J., Cian A., Fischer J.**, 1998: *Tetrahedron Letters*, Vol: 39, pp. 2311-2314
- Akdaş H., Graf E., Hosseini M., Cian A., Kyritsakas-gruber N.**, 2003: *C. R. Chimie*, Vol: 6, pp. 565-572
- Akdaş H., Graf E., Hosseini M., Cian A., Kyritsakas-gruber N.**, 2003: *C. R. Chimie*, Vol: 6, pp. 1211-1212
- Ali M., Chabanne R., Vocanson F., Dridi C., Jaffrezic N., Lamartine R.**, 2006: *Thin Solid Films* , Vol: 495 , pp. 368-371
- Appelhans D., Smet M., Khimich G., Komber H., Voigt D., Lhotak P., Kuckling D., Voit B.**, 2005: *New Journal of Chemistry*, Vol: 29, pp. 1386-1389
- Appelhans D., Stastny V., Komber H., Voigt D., Voit B., Lhotak P., Stibor I.**, 2004: *Tetrahedron Letters*, Vol: 45, pp. 7145-7149
- Arcoria M.R., Giorgi D., Fatuzzo F.**, 1993: *Dyes and Pigments*, Vol:21, pp. 67-74.
- Ayvangar N.R., Lahoti R.J., Lugade A.G.**, 1986: *J. Soc. Dyers Colour*, Vol: 102 pp. 176-181.
- Bello K.A.**, 1995: *Dyes and Pigments*, Vol: 27, No.1, pp. 45-54.
- Bernardino R., Cabral B.**, 2001: *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, Vol: 549, pp. 253-260
- Bitter I., Csokai V.**, 2003: *Tetrahedron Letters*, Vol: 44, pp. 2261-2265
- Chakrabarti A., Chawla H. M., Francis T., Pant N., Upreti S.**, 2006: *Tetrahedron*, Vol: 62, pp. 1150-1157
- Csokai V., Balazs B., Toth G., Horvath G., Bitter I.**, 2004: *Tetrahedron Letters*, Vol: 60, pp. 12059-12066
- Dawson J.F.**, 1983: *J.Soc. Dyers Colour*, Vol.99, 183-191.
- Deligöz H.**, 1994: Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Desroches C., Kesler V., Parola S.**, 2004: *Tetrahedron Letters*, Vol: 45, pp. 6329

- Desroches C., Kesler V.,** 2004: *Tetrahedron Letters*, Vol: 45, pp. 6329-6331
- Desroches C., Parola S., Vocanson F., Perrin M., Lamartine R., Letoffe J., Bouix J.,** 2002: *New Journal of Chemistry*, Vol: 26, pp. 651-655
- Elnagdi M.H., Fahmy H.M., Morsi M.A. and El-Ees S.K.,** 1978: *Indian J. Chem. Sect. B*, Vol: 16B, No.4, pp. 295-296.
- Ertan N.,** 2000: *Dyes and Pigments*, Vol: 44, pp. 41-48.
- Evtugyn G., Stoikov I., Beljyakova S., Shamagsumova R., Stoikova E., Zhukov A., Antipin I.,** 2007: *Talanta* , Vol: 71, pp. 1720-1727
- Furer V., Borisoglebskaya E., Zverev V., Kovelenco V.,** 2006: *Spectrichimia Acta Part A*, Vol: 63, pp. 207-212
- Giri S., Mishra A.M.,** 1984: *J. Agric. Food Chem.*, Vol: 32, pp. 759-762
- Gutsche C. D., Mukhukrishnan R.,** 1979: *J. Org. Chem.* Vol: 43, pp. 4905-4906
- Gutsche C. D., Bauer L.,** 1981: *Tetrahedron Letters*, Vol: 22, pp. 4763-4766
- Gutsche C. D.,** 1983: *Acc. Chem. Res.*, Vol: 16., pp. 161-170
- Gutsche C. D.,** 1987: *Calixarenes, Prog. Macrocyclic Chem.*, Vol: 3, pp. 93-165
- Gutsche C. D.,** 1989: Monograph in *Supramolecular Chemistry: Calixarens; The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London
- Gutsche C. D., Iqbal M.,** 1990a: *Org. Synth.*, Vol: 68., pp. 234-237
- Gutsche C. D., Dhawan B., Leonis M., Steward D.,** 1990b: *Org. Synth.*, Vol: 68., pp. 238-242
- Gutsche C. D., Munch J. H.,** 1990c: *Org. Synth.*, Vol: 68., pp. 243-246
- Himl M., Pojarova M., Stibor I., Sykora J., Lhotak P.,** 2005: *Tetrahedron Letters*, Vol: 46, pp. 461-464
- Ho Y.W., Wang I.J.,** 1995: *Dyes and Pigments*, Vol: 29, No.2, pp. 117-129
- Hu X., Xia N., Ye F., Ren J., Shi X.,** 2004: *Spectrichimia Acta Part A*, Vol: 60, pp. 1427-1430
- Iki N., Kabuto C., Fukushima T., Kumagai H., Takeya H., Miyanari S., Miyashi T., Miyano S.,** 2000: *Tetrahedron*, Vol: 56, pp. 1437-1443
- Iki N., Kumagai H., Morohashi N., Ejima K., Hasegawa M., Miyanari S.,** 1998: *Tetrahedron Letters*, Vol: 39, pp. 7559-7562

- Iki N., Miyano S., 2001:** *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol: 41, pp. 99-105
- Iki N., Morohashi N., Suzuki T., Ogawa S., Aono M., Kabuto C., Kumagai H., Takeya H., Miyanari S., Miyano S., 2000:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 41, pp. 2587-2590
- Karci F., 2008:** *Dyes and Pigments*, Vol: 77, pp. 451-456
- Karci F., Ertan N., 2005:** *Coloration Technology*, Vol: 121, pp. 275-280
- Kaysan O., Swierczyniski D., Suwinska K., Lipkowski J., Kalchenko V., 2003:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 44, pp. 7167-7170
- Kim T., Lee J., Bok J., Kim J., 2004:** *Electrochimia Acta*, Vol: 49, pp. 3759-3763
- Kon N., Iki N., Miyano S., 2002:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 2231-2234
- Kon N., Iki N., Yamane Y., Shirasaki S., Miyano S., 2004:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 45, pp. 207-211
- Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S., Sugawa Y., Sato Y., Hori T., Ueda S., Kamiyama H., Miyano S., 1997:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 38, pp. 3971-3972
- Kumar M., Babu J., Bhalla V., Dhir A., 2009:** *Inorganic Chemistry Communications*, Vol:12, pp. 332-335
- Kumar M., Babu J., Bhalla V., 2010:** *Talanta*, Vol: 81, pp. 9-14
- Kumar M., Kumar N., Bhalla V., 2012:** *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol:161, pp. 311-316
- Kumar M., Kumar R., Bhalla V., 2009:** *Tetrahedron*, Vol:65, pp. 4340-4344
- Lamartine R., Bavoux C., Vocanson F., Martin A., Senlis G., Perrin M., 2001:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 42, pp. 1021-1024
- Lang J., Dvorakova H., Bartosova I., Lihotak P., Stibor I., Hrabal R., 1999:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 40, pp. 373-376
- Lang K., Proskova P., Kroupa J., Moravek J., Stibor I., Pojorova M., Lhotak p., 2008:** *Dyes and Pigments*, Vol: 77, pp. 646-652
- Lhotak P., Himl M., Stibor I., Petrickova H., 2002:** *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 9621-9624

- Lhotak P., Himl M., Pakhomova S., Stibor I.**, 1998: *Tetrahedron Letters*, Vol: 39, pp. 8915-8918
- Lhotak P., Kaplanek L., Stibor I., Lang J., Dvorakova H., Hrabal R., Sykora J.**, 2000: *Tetrahedron Letters*, Vol: 41, pp. 9339-9344
- Lhotak P., Moravek J., Stibor I.**, 2002: *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 3665-3668
- Lhotak P., Smejkal T., Stibor I., Havlicek J., Tkadlecova M., Petrickova M.**, 2003: *Tetrahedron Letters*, Vol: 44, pp. 8093-8097
- Lhotak P., Svoboda J., Stibor I., Sykora J.**, 2002: *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 7413-7417
Memon S., Tabakci M., Roundhil D., Yilmaz M., 2005: *Polymer*, Vol:46, pp. 1553-1560
- Miao F., Zhan J., Zou Z., Tian D., Li H.**, 2012: *Tetrahedron*, Vol: 68, pp. 2409-2413
- Morohashi N., Hattori T., Yokamakura K., Kabuto C., Miyano S.**, 2002: *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 7769-7772
- Morohashi N., Iki N., Onodera T., Kabuto C., Miyano S.**, 2000: *Tetrahedron Letters*, Vol: 41, pp. 5093-5097
- Naik D.N., Desai K.R.**, 1990: *Dyes and Pigments*, Vol: 14, pp. 1-7
- Narumi F., Morahashi N., Matsumura N., Iki N., Kameyama H., Miyano S.**, 2002: *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 621-625
- Ni X., Zeng X., Redshaw C., Yamato T.**, 2011: *Tetrahedron*, Vol: 67, pp. 3248-3253
- Patel M., Patel V., Shrivastav P.**, 2008: *Tetrahedron*, Vol: 64, pp. 2057-2062
- Podyachev S., Gubaidullin A., Syakaev V., Sudakova S., Masliy A., Saifina A., Buramakina N., Kuznetsov A., Shagidullin R., Avvakumova L.**, 2010: *Journal of Molecular Structure*, Vol: 967, pp. 72-79
- Proto A., Guigliano F., Cabacchione C.**, 2009: *European Polymer Journal*, Vol: 45, pp. 2138-2141
- Sabnis, R.W., Rangnekar, D.W.**, 1990: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol: 47, No.1, pp. 39-46
- Shokova E., Tafeenko V.**, 2002: *Tetrahedron Letters*, Vol: 43, pp. 5153-5156
- Singh A., Choi R., Choi B., Koh J.**, 2012: *Dyes and Pigments*, Vol: 95 pp. 580-586

- Sone T., Ohba Y., Moriya K., Kumada H., Ito K., 1997: *Tetrahedron*, Vol: 53, pp.10689-10698**
- Stastny V., Stibor I., Lhotak P., 2004: *Tetrahedron Letters*, Vol: 60, pp. 3383-3391**
- Stoikov I., Yantemirova A., Nosov R., Julmetov A., Klochkov V., Antipin I., 2011: *Mendeleev Communications*, Vol: 21, pp. 41-43**
- Stoikov I., Zhukov A., Agafonova M., Sitdikov R., Antipin I., Kononov A., 2010: *Tetrahedron*, Vol: 66, pp. 359-367**
- Şener İ., Karıcı F., Kılıç E., Deligöz H., 2004: *Dyes and Pigments*, Vol: 62, pp. 141-148**
- Tabakcı B., Beduk A., Tabakcı M., Yılmaz M., 2006: *Reactive and Functional Polymers*, Vol: 66, pp. 379-386**
- Tanaka S., Katagiri H., Morohashi N., Hattori T., Miyano S., 2007: *Tetrahedron Letters*, Vol: 48, pp. 5293-5296**
- Towns A.D., 1999: *Dyes and Pigments*, Vol: 42, No.1, pp. 3-28**
- Yamato T., Casas C., Yamamoto H., elsegood M., Dale S., Redshaw C., 2006: *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Vol: 54, pp. 261-269**
- Zaghbani A., Tayeb R., Bonnamour I., Felix C., Vocanson F., Lamartine R., Dhahbi M., Seta P., 2005: *Journal of Membrane Science*, Vol: 258, pp. 5-7**
- Zaghbani A., Tayeb R., Dhahbi M., Hidalgo M., Vocanson F., Bonnamour I., Seta P., Fontas C., 2007: *Separation and Purification Technology*, Vol: 57, pp. 374-379**
- Zhao B., Zhao Z., Yan Z., Belhadj E., Derf F., Salle M., 2010: *Tetrahedron Letters*, Vol: 51, pp. 5815-5818**
- Zheng H., Yan Z., Dong H., 2007: *Sensors and Actuators B*, Vol: 120, pp. 603-609**
- Zinke A., Ziegler E., 1944: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Vol: 77 (B), pp. 264-272**
- Zlatuskova P., Stibor I., Tkadlecova M., Lhotak P., 2004: *Tetrahedron Letters*, Vol: 60, pp. 11383-11390**

EKLER

EK A.1 : *p-tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin (1) IR spektrumu

EK A.2 : *p-tert*-Bütiltiyakaliks[4]arenin (1) ¹H-NMR spektrumu

EK A.3 : Tiyakaliks[4]arenin (2) IR spektrumu

EK A.4 : 25,27-*bis*-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (3)
IR spektrumu

EK A.5 : 25,27-*bis*-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (3)
¹H-NMR spektrumu

EK A.6 : 25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (4)
IR spektrumu

EK A.7 : 25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (4)
¹H- NMR spektrumu

EK A.8 : 25,27-*bis*-[4-(2'^hhidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi
tiyakaliks[4]arenin (4a) IR spektrumu

EK A.9 : 25,27-*bis*-[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-
dihidroksitiyakaliks[4]arenin (4b) IR spektrumu

EK A.10 : 25,27-*bis*-[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi
tiyakaliks[4]arenin (4c) IR spektrumu

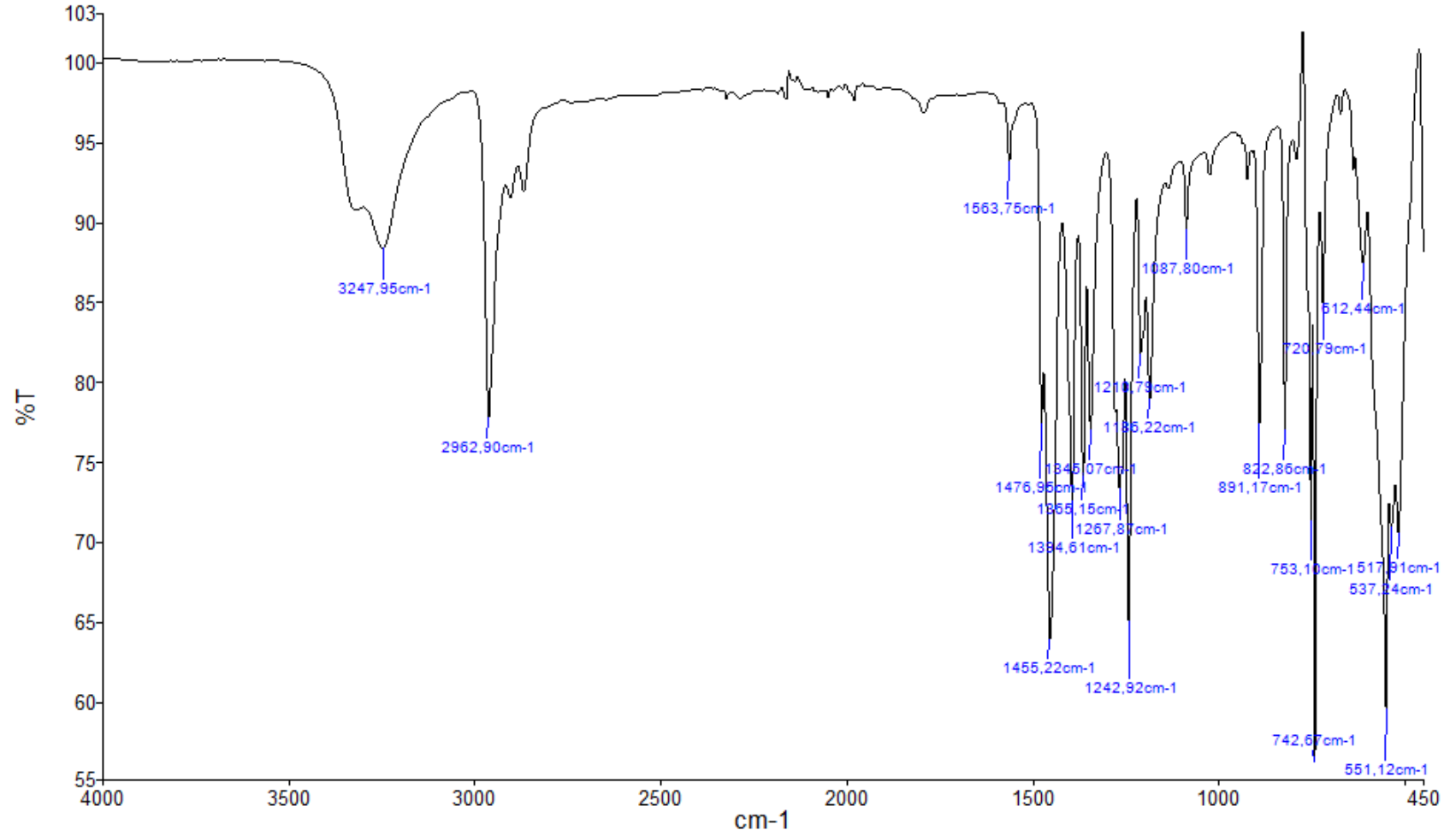
EK A.11 : 25,27-*bis*-[4-(4'-hidroksi-kumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksi
tiyakaliks[4]arenin (4d) IR spektrumu

EK A.12 : 25,27-*bis*-[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-8'-il-azo)benziloksi]-26,28-
dihidroksi tiyakaliks[4]arenin (4e) IR spektrumu

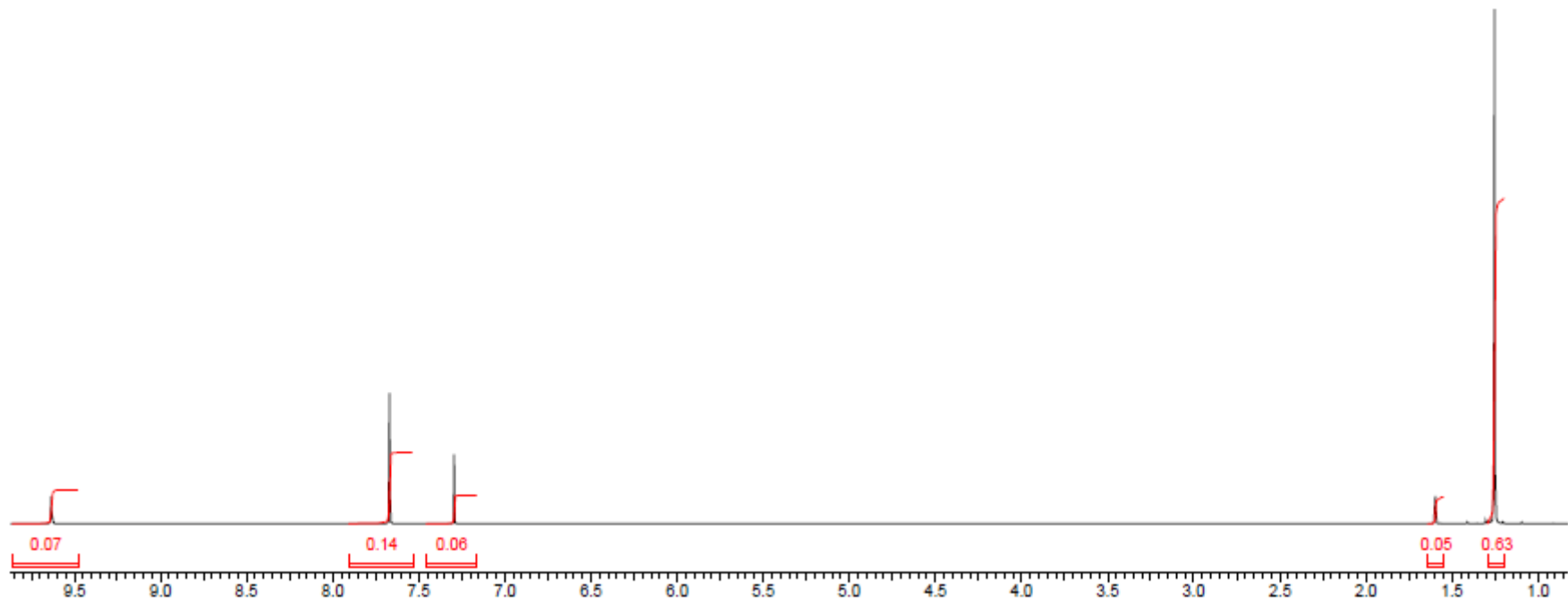
EK A.13 : 25,27-*bis*-[4-(3'-metil-5'-pirazon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-
dihidroksitiyakaliks[4]arenin (4f) IR spektrumu

EK A.14 : 25,27-*bis*-4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-
dihidroksitiyakaliks[4]arenin (4g) IR spektrumu

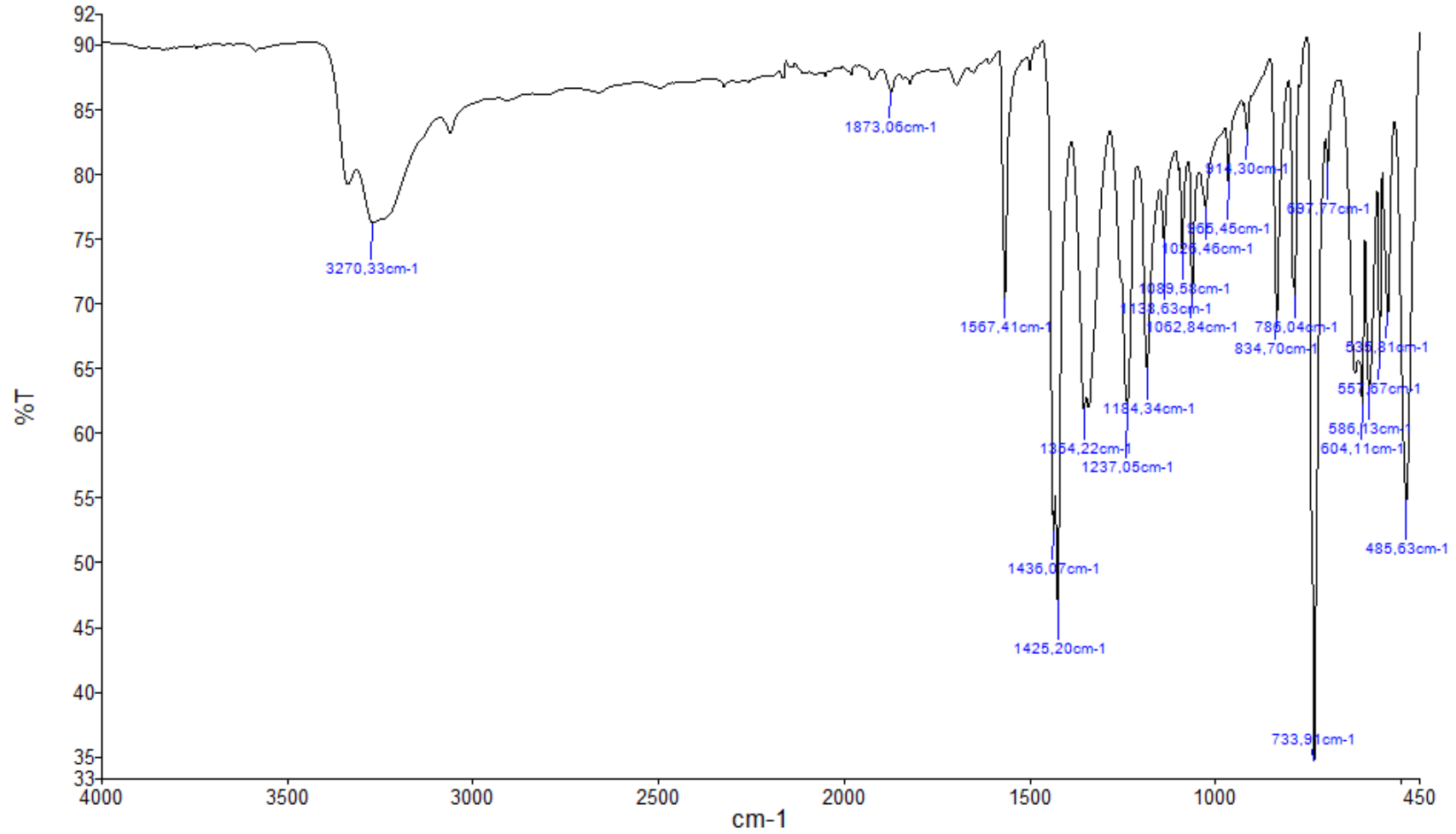
EK A.15 : 25,27-*bis*-[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4h**) IR spektrumu



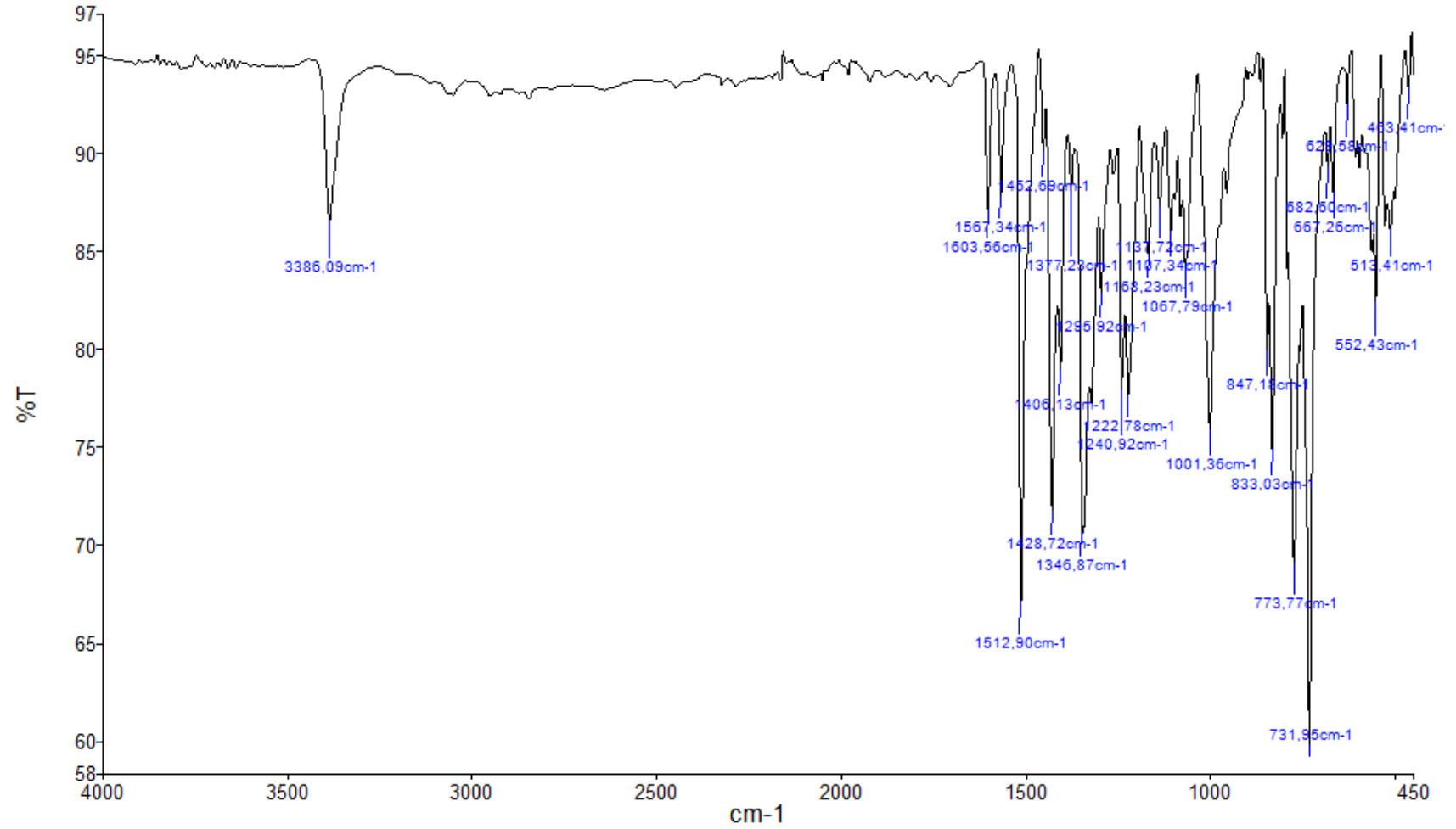
Şekil A.1 : *p-tert*-Bütilyakaliks[4]arenin (1) IR spektrumu



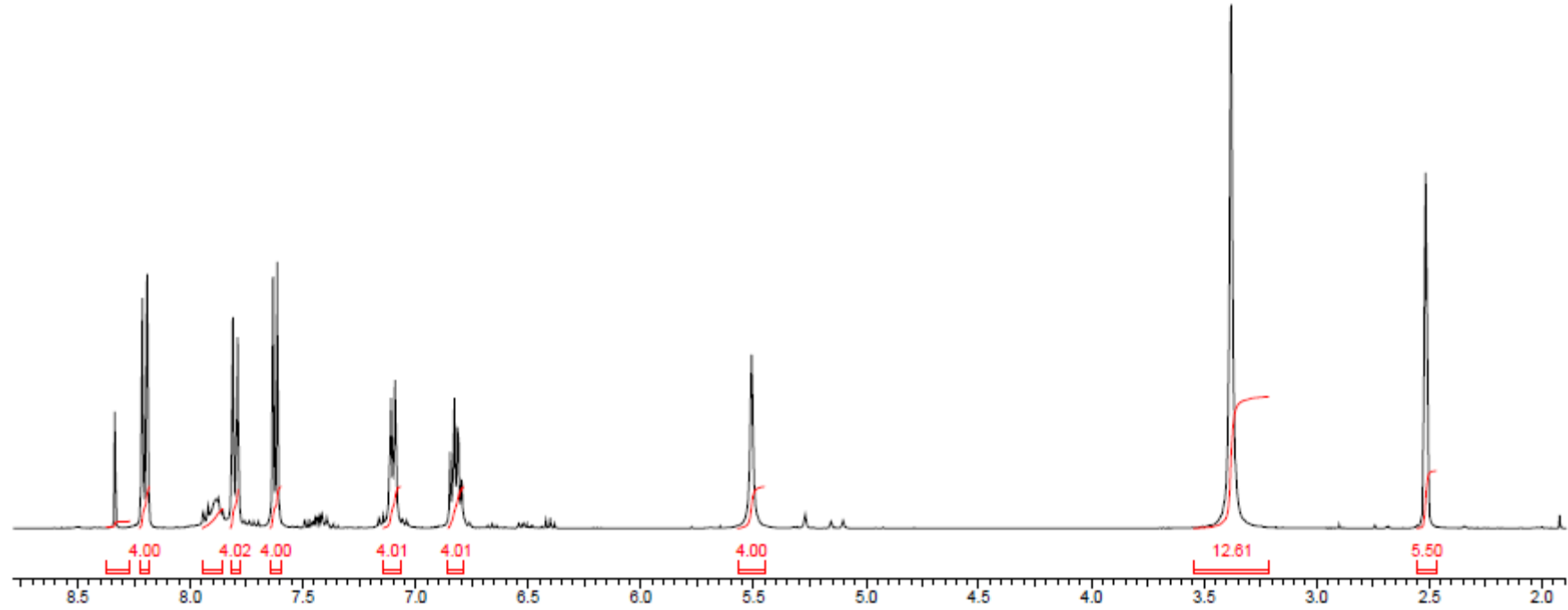
Şekil A.2 : p-*tert*-Bütilyakalıks[4]arenin (**1**) CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



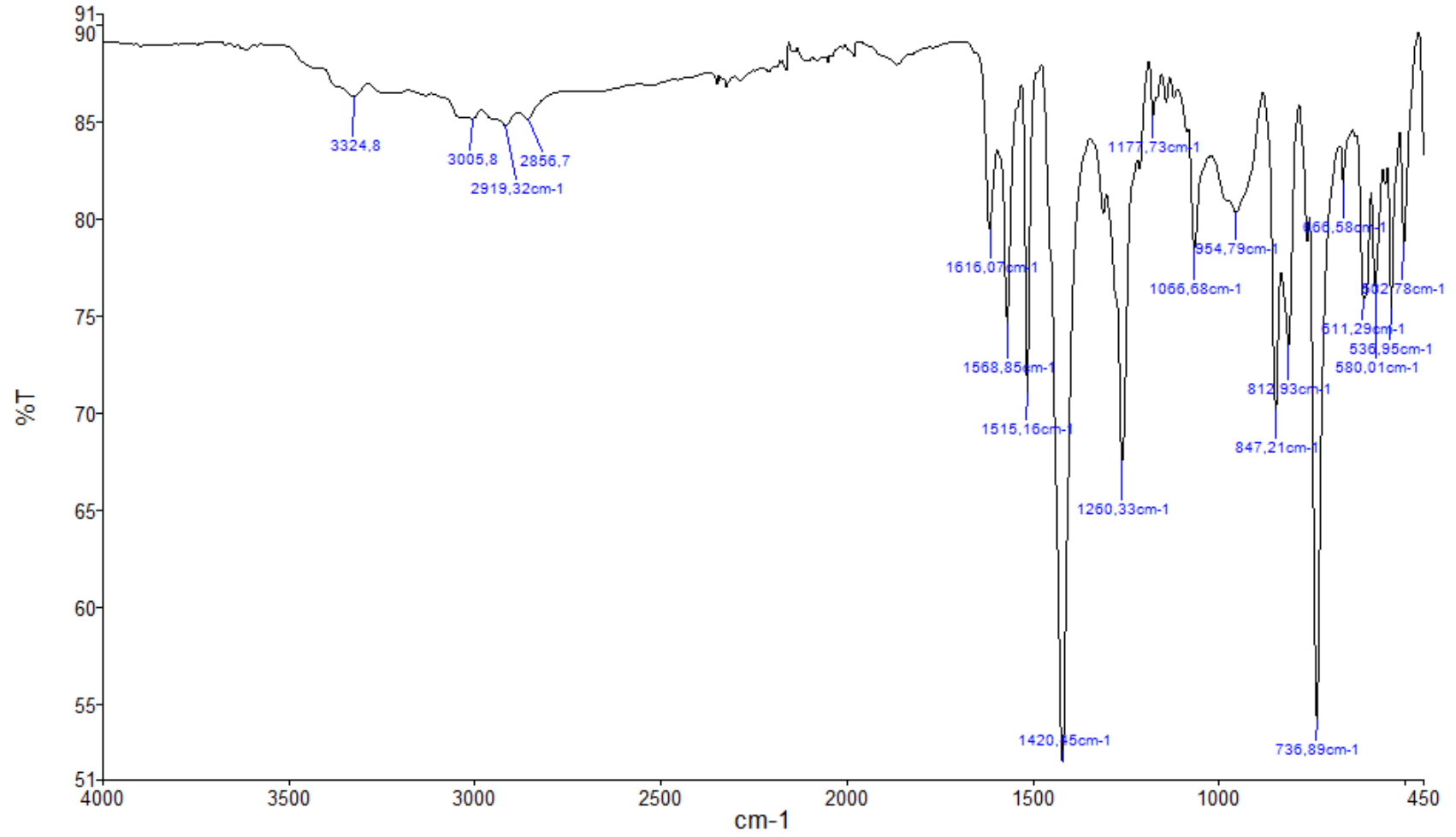
Şekil A.3 : Tiyakaliks[4]arenin (2) IR spektrumu



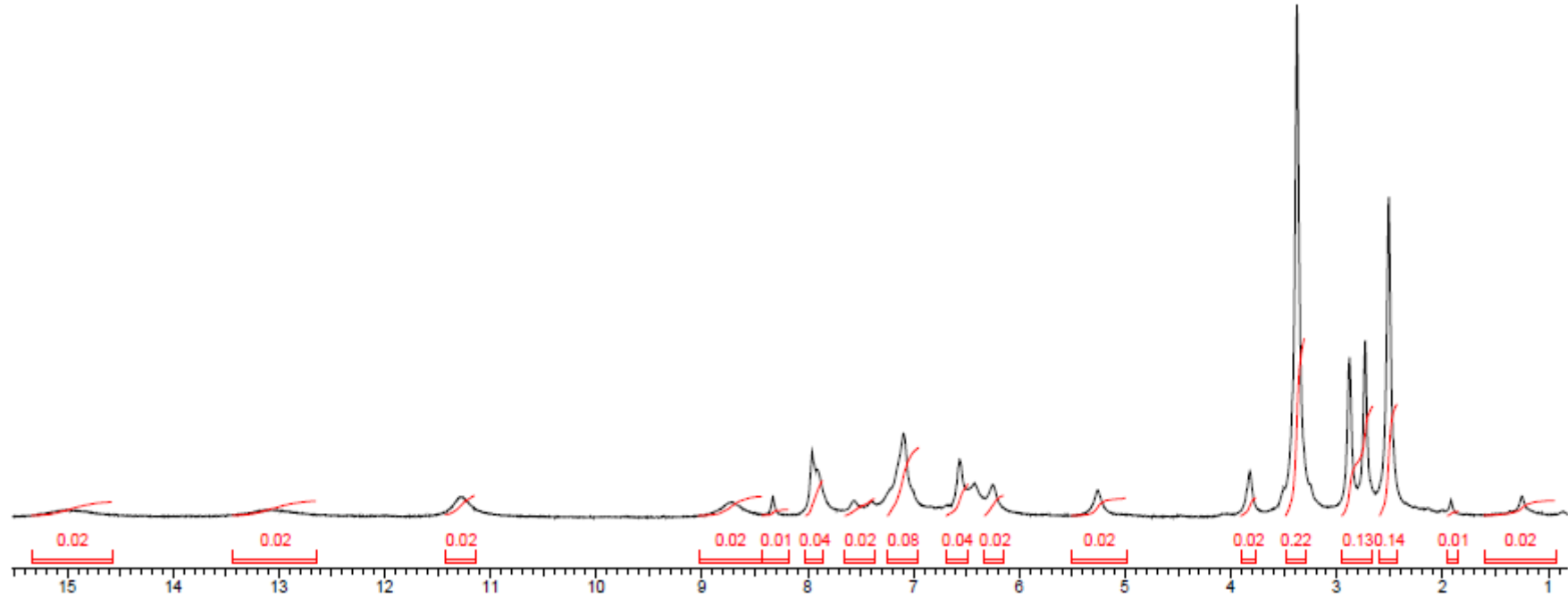
Şekil A.4 : 25,27-bis-(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**3**) IR spektrumu



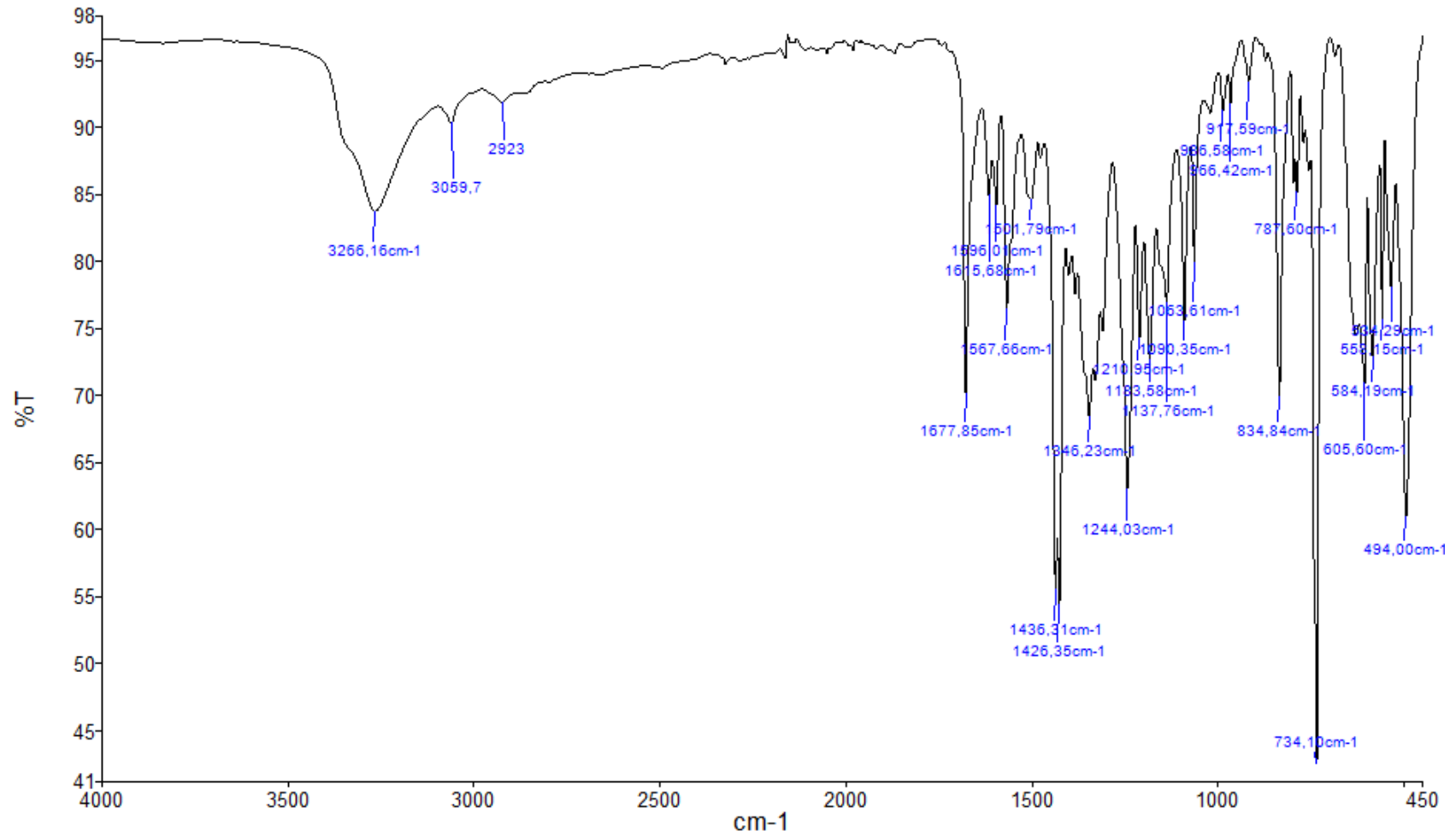
Şekil A.5 : 25,27-bis-(4-nitrobenzyloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**3**) DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



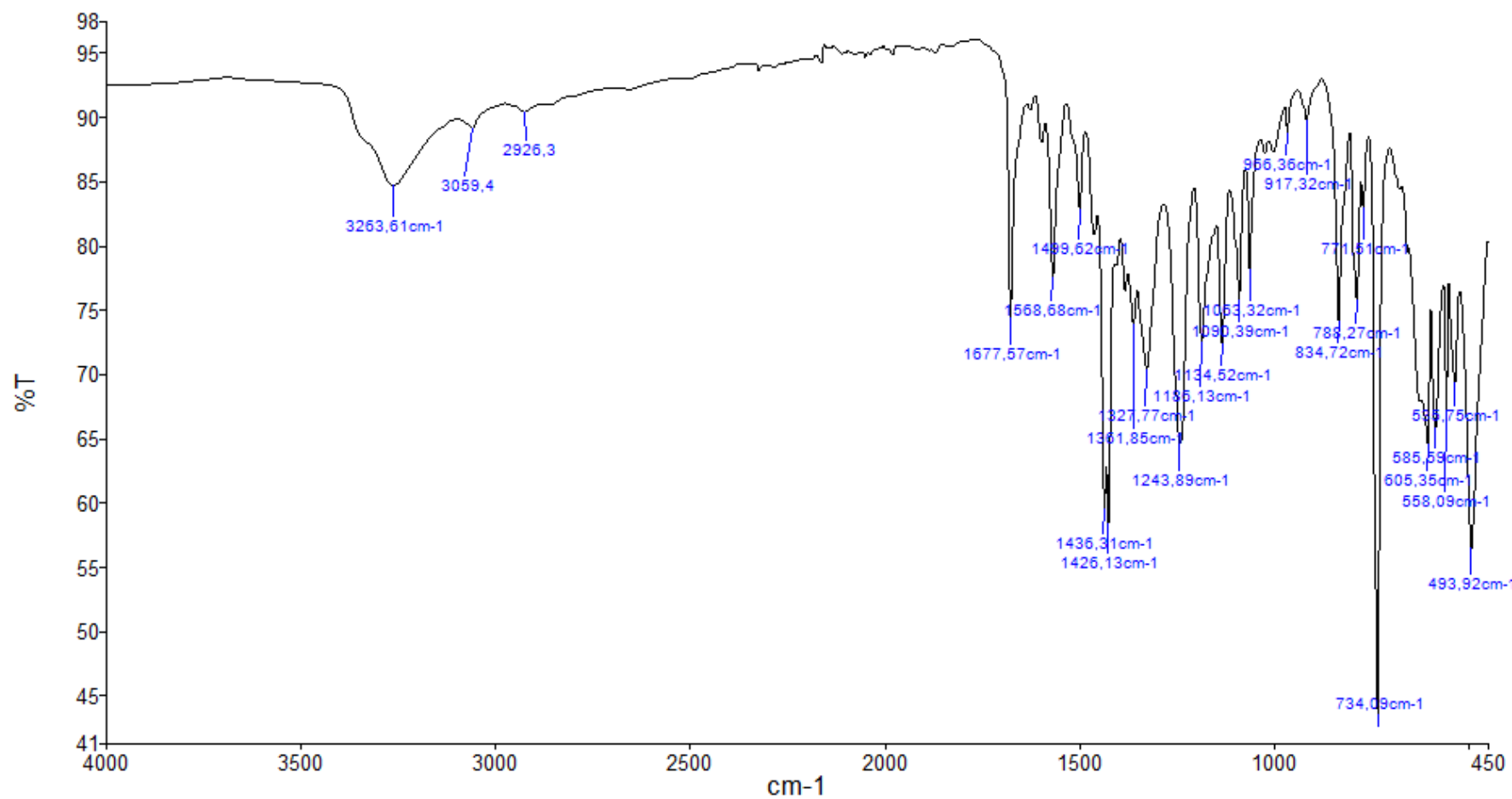
Şekil A.6 : 25,27-bis-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (4) IR spektrumu



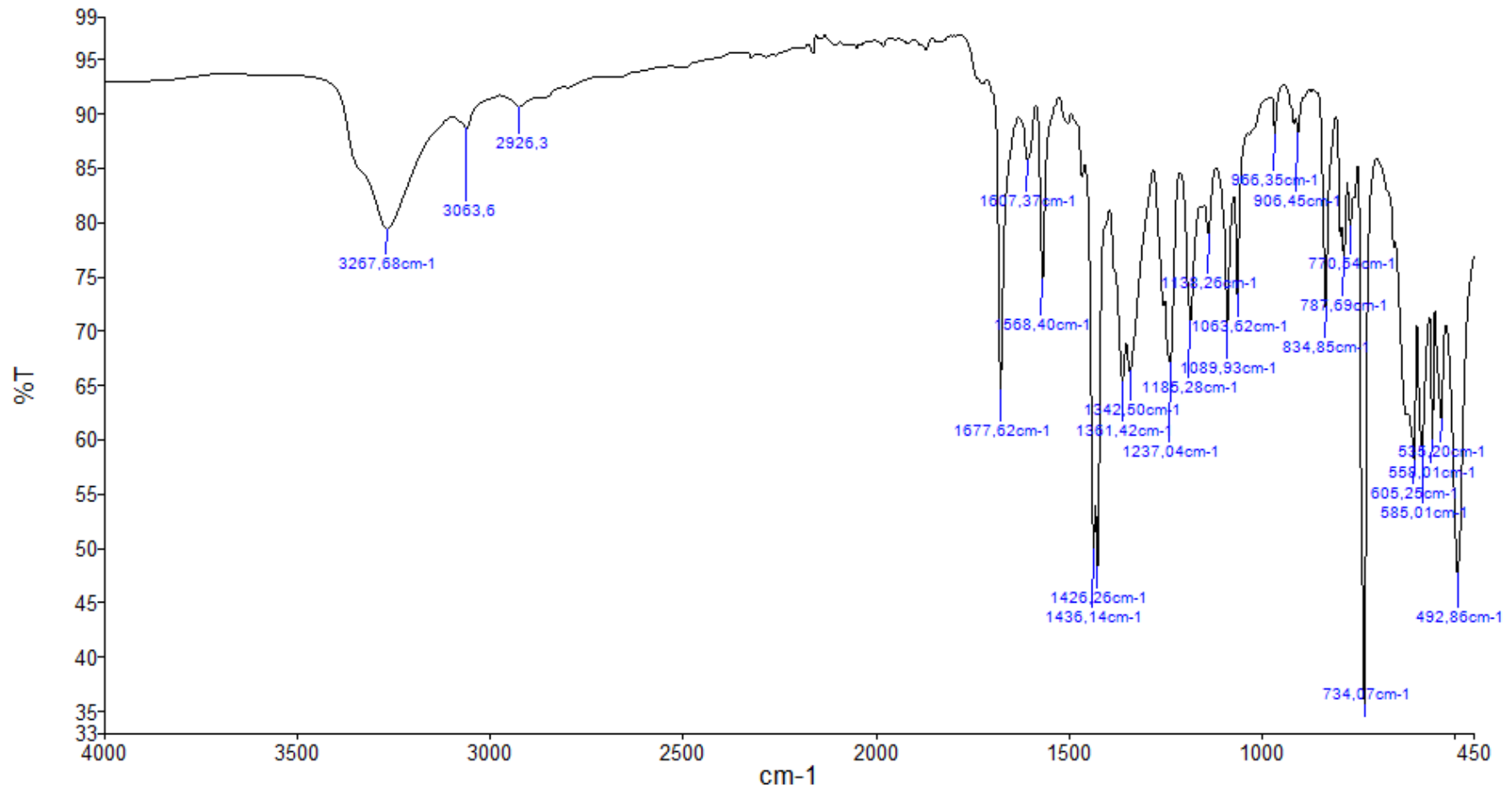
Şekil A.7 : 25,27-*bis*-(4-aminobenziloksi)-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4**) DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu



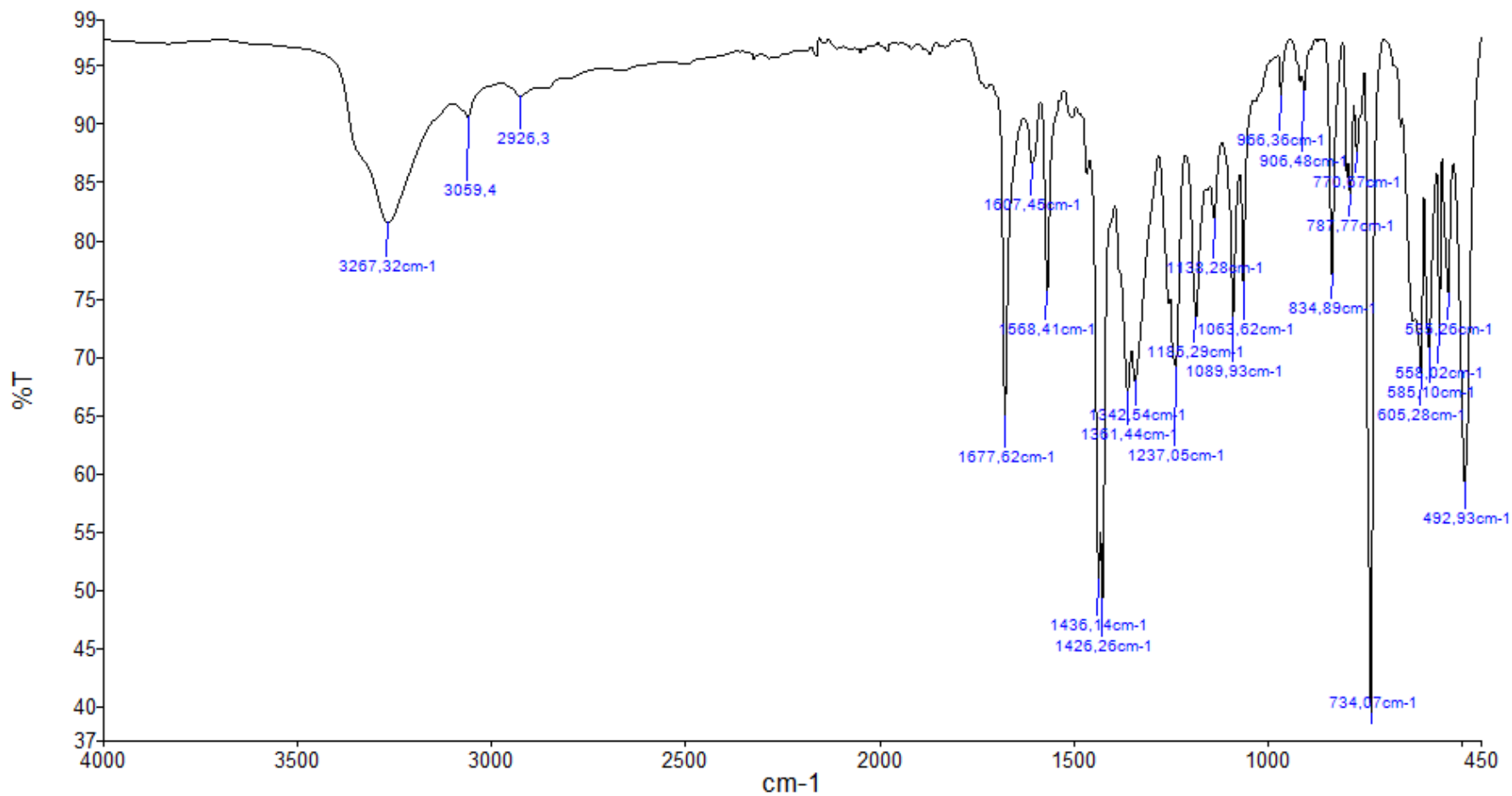
Şekil A.8 : 25,27-*bis*-[4-(2'hidroksinaftol-1'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4a**) IR spektrumu



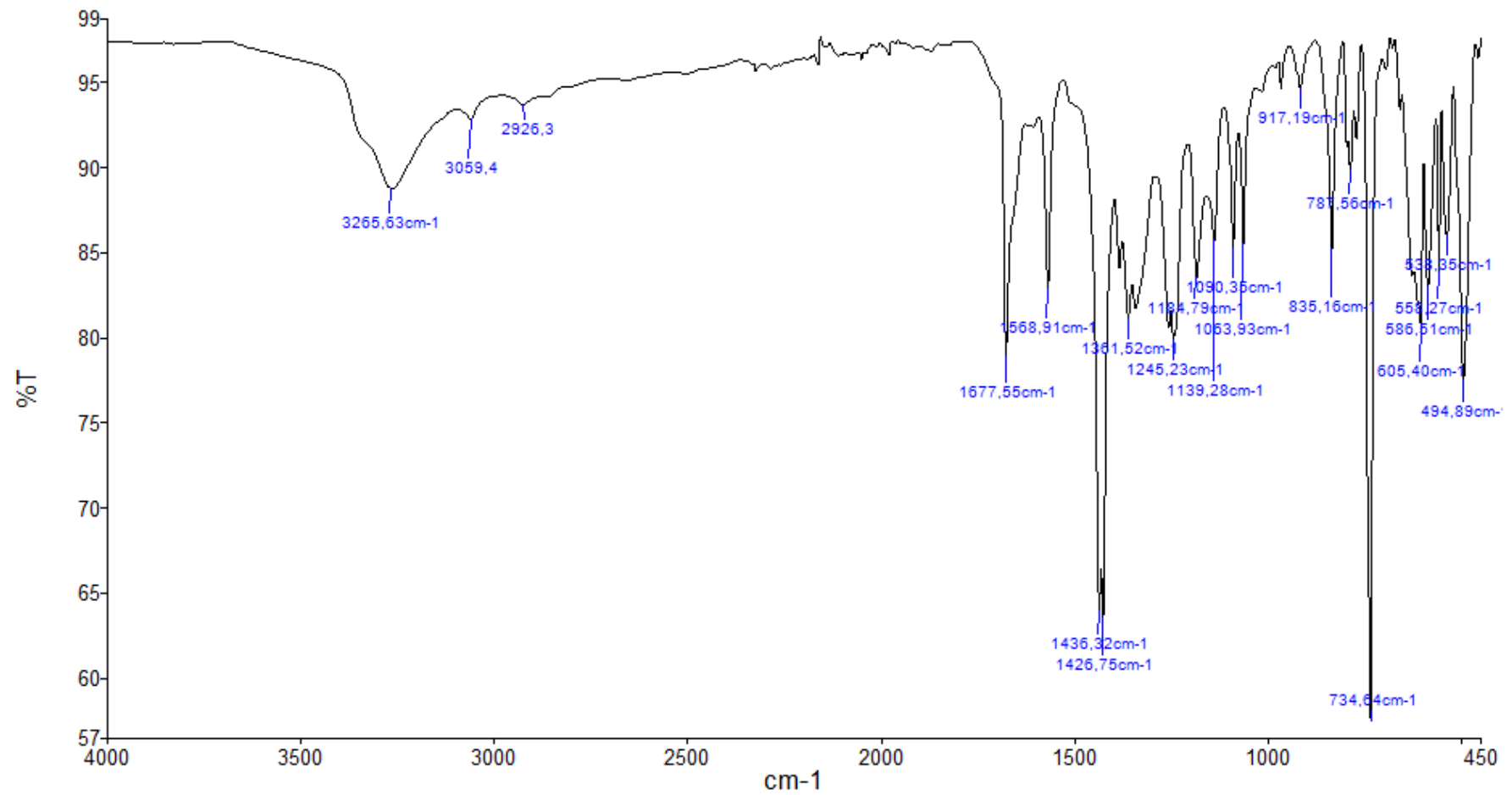
Şekil A.9 : 25,27-*bis*-[4-(2',4'-dihidroksikinolin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4b**) IR spektrumu



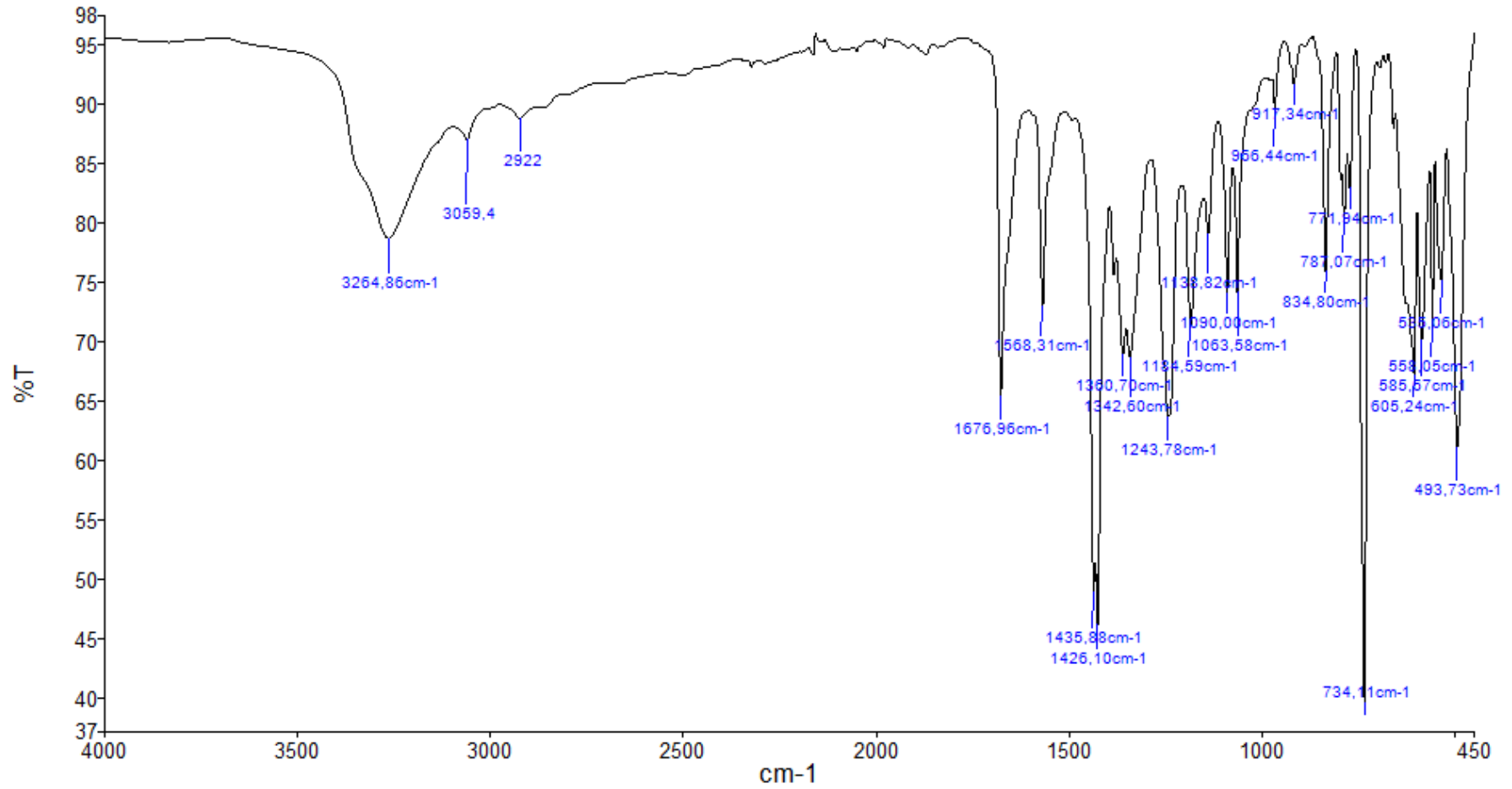
Şekil A.10 : 25,27-bis-[4-(8'-hidroksikinolin-7'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4c**) IR spektrumu



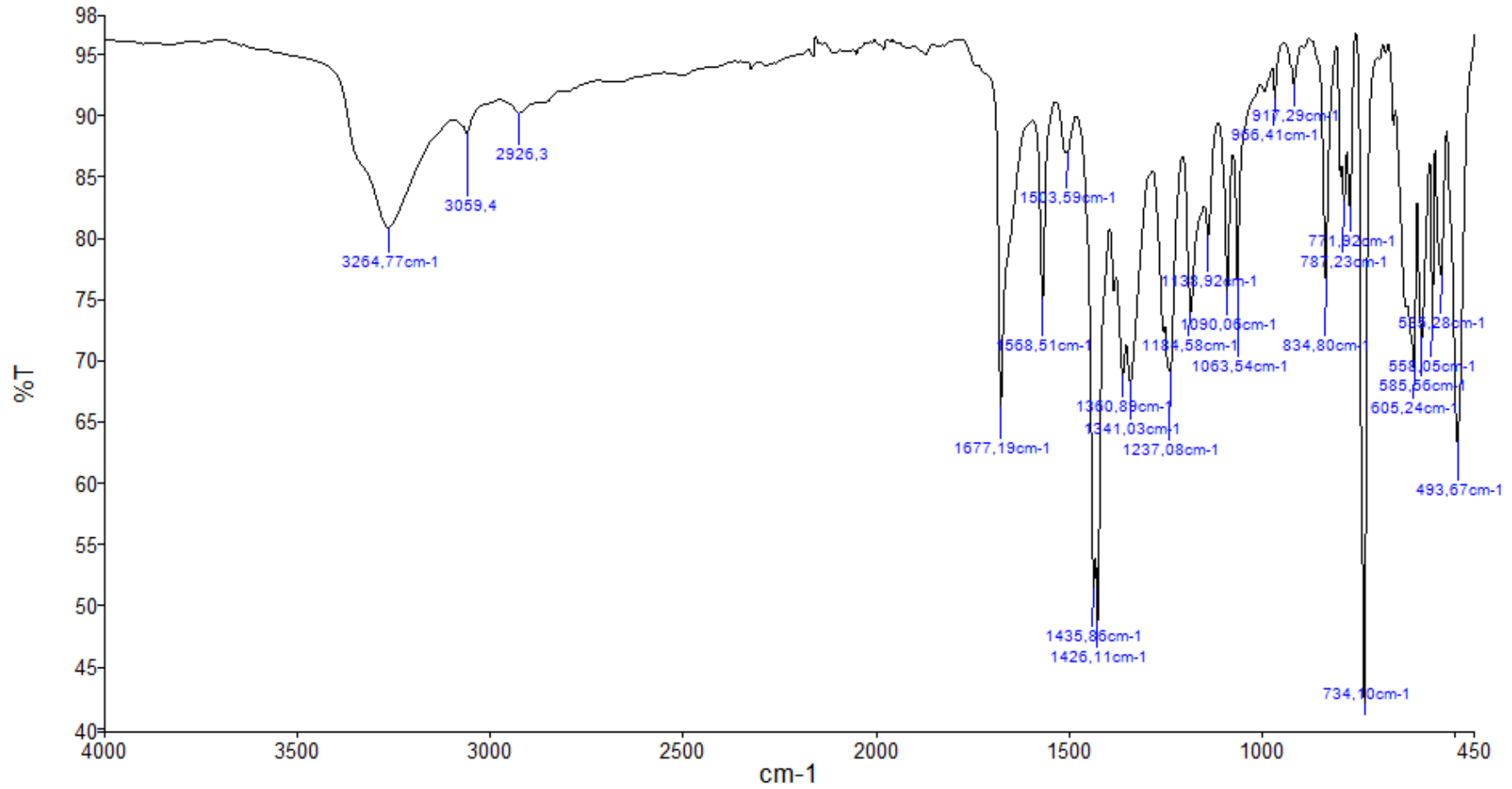
Şekil A.11 : 25,27-bis-[4-(4'-hidroksikumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4d**) IR spektrumu



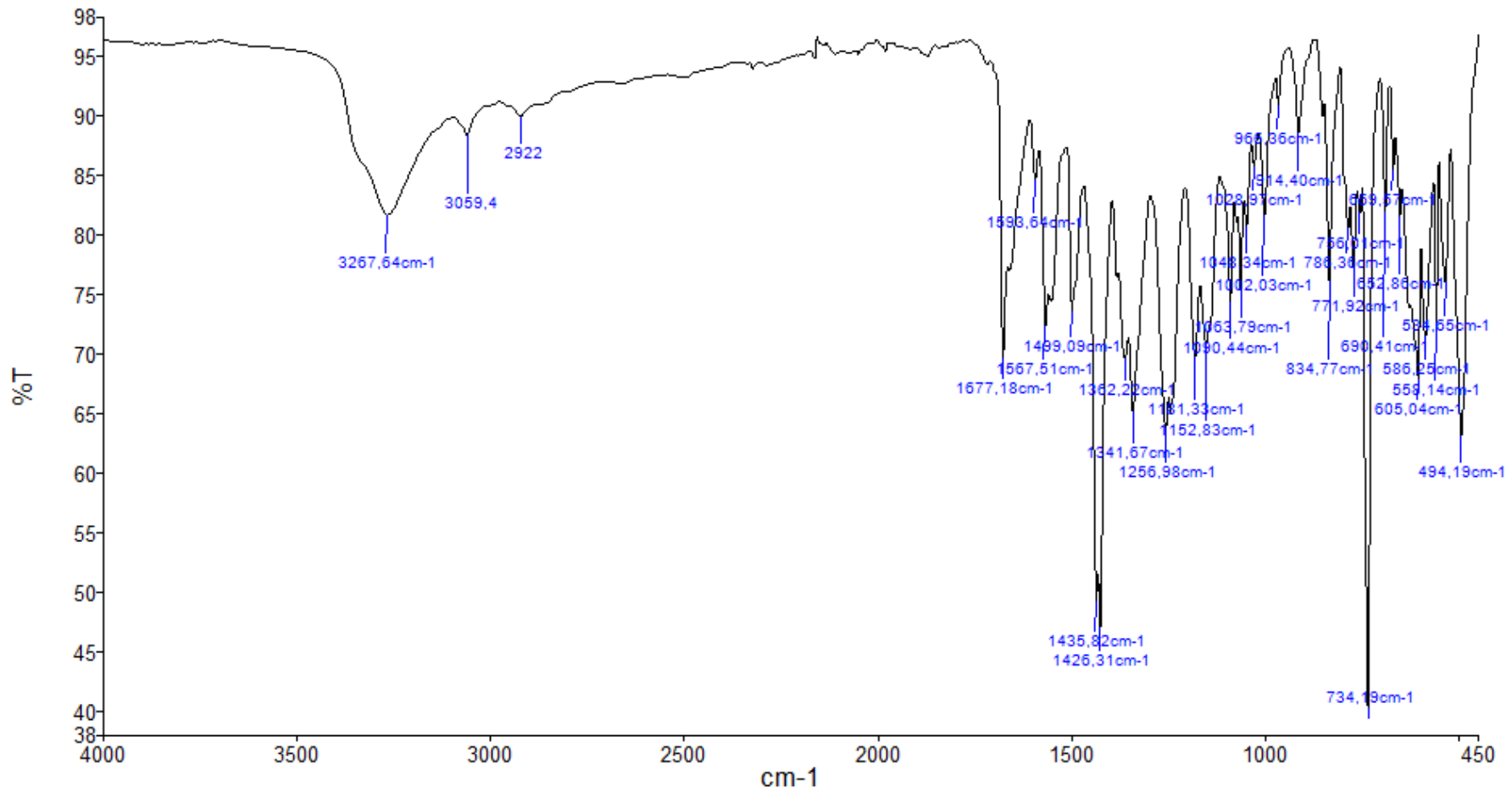
Şekil A.12 : 25,27-bis-[4-(7'-hidroksi-4'-metilkumarin-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4e**) IR spektrumu



Şekil A.13 : 25,27-bis-[4-(3'-metil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4f**) IR spektrumu



Şekil A.14 : 25,27-bis-4-(4'-hidroksi-6'-metil-2'-piron-3'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4g**) IR spektrumu



Şekil A.15 : 25,27-bis-[4-(3'-metil-1'-fenil-5'-pirazolon-4'-il-azo)benziloksi]-26,28-dihidroksitiyakaliks[4]arenin (**4h**) IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gungör CANBULAT

Doğum Yeri ve Tarihi: Antalya 29.10.1981

Lisans: Atatürk Üniversitesi K.K. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği

Uluslararası Bildiri: Canbulat G., Şener İ., ‘*Synthesis, Characterization and Investigation Of The Absorption Spectra of Substituted Azothiacalix[4]arenes*’, IUPAC 44th World Chemistry Congress (11-16 August), P-1020, pp. 1456, İstanbul / Türkiye, 2013