

T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI FENOLİK (1. 1. 1. 1) METASİKLOPHANLAR
İLE OLUŞTURULAN YÜK - TRANSFER
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ufuk Sancar VURAL
Kimya Mühendisi

KONYA — 1990



T. C.

Selçuk Üniversitesi

Fen-Bilimleri Enstitüsü

BAZI FENOLİK [1.1.1.1] METASİKLOPHANLAR
İLE OLUŞTURULAN YÜK - TRANSFER KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ufuk Sancar VURAL

Kimya Mühendisi

Jüri Üyeleri

.....
.....
Danışman: Yrd. Doç Dr. Mustafa YILMAZ

Konya, 1990



öz

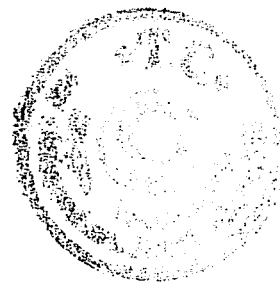
Yeni sentezlenen süstitüe fenolik [1.1.1.1] metasiklophanların, değişik gözücülerde geçiş metalleri ile yaptığı kompleksler incelendi. Kuvvetli elektron çekici ($-\text{NO}_2$ gibi) süstitüe fenoller ve p-asidik grup (OH, COOH gibi) veya p-karboksilat grubuna sahip fenoller kullanıldığında bu bileşiklerin elde edilmediği gözlemlendi.

Bu bileşikler, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) çözeltilerinin bir karışımından sadece Fe(III) ile kompleks verdiler. Komplekslerin metal / ligand oranı 1:1 dir.

Yeni bileşiklerin elementel analizleri, $^1\text{H-NMR}$ ve IR değerleri verilmiştir.

Bu komplekslerin oluşum sabitleri literatürdeki metodlara göre tayin edildi.

Bu bileşiklerin, Fe(III) iyonu için organik çöktürücü olarak kullanılabileceği anlaşıldı.



ABSTRACT

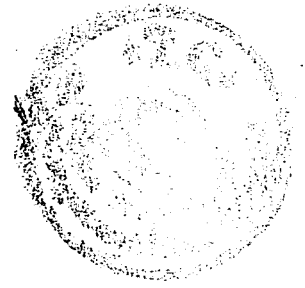
The synthesis of new substituted phenolic [1.1.1] metacyclopphanes was investigated to form complex with some transition metals in various solvents. It was observed that these compounds cannot be prepared from strong electron-withdrawing substituted phenols (e.g., NO_2) and the phenols which have a p-acidic group (e.g., OH, COOH) or a p-carboxylate group (e.g., COONa).

These compounds gave only complex with Fe(III) from a mixture of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III). The complexes have a metal / ligand ratio of 1:1.

Elemental analysis and $^1\text{H-NMR}$, IR data of the new compounds are given.

The formation constant of these complexes were determined according to the literature methods.

It was observed that these compounds can be used as organic precipitating reactive for iron(III).



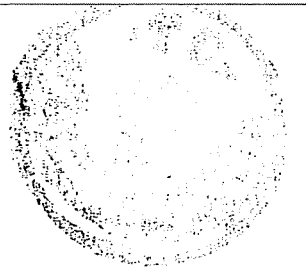
ÖNSÖZ

Bu çalışma, S. Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya anabilim dalında, Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILMAZ'ın yönetiminde yürütülmüş ve S. Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsüne "Yüksek Lisans Tezi" olarak sunulmuştur.

Konunun seçimi ve çalışılması esnasında son derece yakından ilgilenen ve çok kıymetli yardımlarda bulunan, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILMAZ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

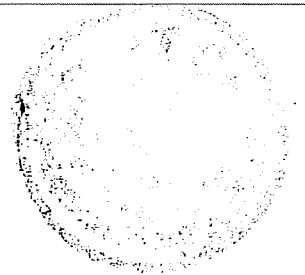
Ayrıca çalışmalarım esnasında kıymetli yardımlarına baş vurduğum, tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve Laboratuvar görevlilerine teşekkür ederim.

Ufuk Sancar VURAL

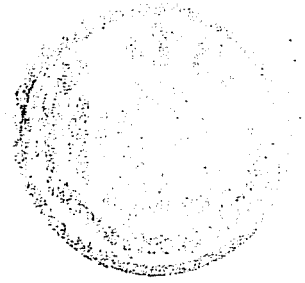


İÇİNDEKİLER

ÖZ	1
ABSTRACT	2
ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER	4
1. GİRİŞ	6
1.1. YÜK - TRANSFER KOMPLEKSLERİ	6
1.1.1. Elektron Vericiler ve Kompleks Oluşumu Üzerine Etkisi	9
1.1.2. Elektron Alıcılar ve Kompleks Oluşumu Üzerine Etkisi	13
1.1.3. Yük-Transfer Komplekslerinde Çözücü	13
1.1.4. Yük-Transfer Komplekslerinin Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi	18
1.1.5. Kompleks Oluşum Sabitleri ve Bazı Termodinamik Fonksiyonların Tayini	21
2. FENOLİK REÇİNELER	30
2.1. Kullanılan Materyaller	30
2.1.1. Fenoller	30
2.1.1.1. Fenollerin Üretim Prosesleri	32
2.1.1.2. Fenollerin Moleküler Yapısı ve Etkinliği	34
2.1.2. Aldehidler	35
2.1.2.1. Aldehidlerin Polimerleşmesi	36
2.2. Reaksiyon Mekanizmaları	36
2.2.1. Bazık Şartlarda Fenol-Formaldehid Reaksiyonları..	36



2.2.2.	Asidik Şartlarda Fenol-Formaldehid Reaksiyonları.	38
2.3.	Oligomerler	39
2.3.1.	Oligomerlerin Sentezi	40
2.3.1.1.	Lineer Oligomerler	40
2.3.1.2.	Halkalı Oligomerler (Calixarenler)	41
3.	DENEYLER	50
3.1.	Calixarenlerin Sentezi	50
3.1.1.	p-metil asetat calix[4]arenin Sentezi	50
3.1.2.	Calix[4]arenin p-amid Türevi	51
3.1.3.	p-karboksil calix[4]arenin Elde Edilmesi	51
3.2.	Calix[4]arenlerin Fe(III) ile İyonik Komplekslerinin Hazırlanması ve Oluşum Sabitlerinin Tayini	52
3.3.	Calix[4]arenlerin Fe(III) ile Moleküler Komplekslerinin Hazırlanması ve Oluşum Sabitlerinin Tayini	55
4.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	60
5.	KAYNAKLAR.....	65
	ÖZGEÇMİŞ	69



1. GİRİŞ

1.1. YÜK - TRANSFER KOMPLEKSLERİ

Levis asit-baz tanımına göre elektron çifti verebilen maddelere baz, elektron çifti alabilen maddelere de asid denilmektedir. Benzer şekilde kompleks kimyasında da sahip oldukları elektronları veya elektron yoğunluğunu başka atom veya moleküllere verme eğilimi gösteren maddelere elektron vericiler, bu elektronları veya elektron yoğunluğunu kabul etme eğilimi gösteren maddelere de elektron alıcılar denilir.

Moleküler kompleksler genellikle yüksek elektron ilgisine sahip elektron alıcılar ile düşük iyonlaşma enerjisine sahip elektron vericiler arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak meydana gelirler. Bu etkileşim, Van der Waals çekim kuvvetlerine benzer şekilde, kısmen polarizasyonla ve kısmen elektrostatik çekimle elektron verici molekülden, elektron alıcı moleküle elektron transferi şeklinde oluşur. Bu yüzden bu tür komplekslere genel olarak "Yük-transfer kompleksleri" denilmektedir [1]. Elektrostatik ve kovalent etkileşimden farklı olarak meydana gelen bu tür komplekslerin varlığı, elektronik spektrumlarının incelenmesi ile kesinlik kazanmıştır. Spektrofotometrik çalışmalarda, elektron verici ve elektron alıcıların spesifik spektrumlarından farklı olarak yük-transfer spektrumu denilen yeni bir spektrum gözlenmiştir [2]. Moleküler komplekslerle ilgili yoğun

çalışmalar sonucu özellikle aşağıda belirtilenler olmak üzere bir çok özellik tesbit edilmiştir [3,4].

(1) Moleküler kompleks oluşumu sırasında denge çok hızlı bir şekilde oluşur. Gerçekten de kinetik çalışmalarda faydalanmak üzere, reaksiyon hızı tayin edilebilen komplekslerin sayısı çok azdır.

(2) Moleküler komplekslerde, elektron verici ve elektron alıcılar arasındaki uzaklık kovalent bağ oranla daha büyük, Van der Waals etkileşimlerindeki oranla ise daha küçüktür (3-3,5 Å civarı). Bağ kuvvetleri dipol etkileşimleri ya da dispersiyon kuvvetleri ile sağlanan kuvvetlerden daha büyüktür.

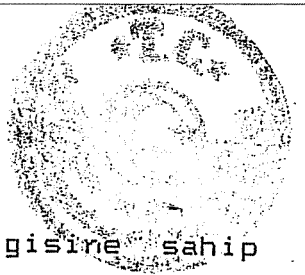
(3) Çoğu moleküler komplekslerin kararlılığı elektron vericinin düşük iyonlaşma potansiyeli ve elektron alıcının yüksek elektron ilgisine bağlıdır.

(4) Moleküler kompleksler oldukça renklidirler. Elektron verici ve elektron alıcının dipol momentleri ile bu renklenme arasında, bir kaç istisna hariç bir ilişki yoktur.

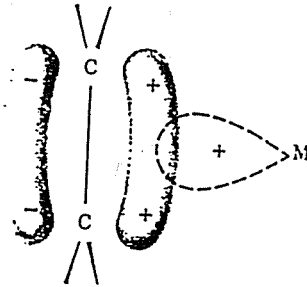
(5) Moleküler komplekslerin oda sıcaklığında ölçülen denge sabitleri, oluşum entalpileri ve dipol momentleri oldukça düşüktür.

(6) Elektriksel iletkenliğe sahiptirler.

Elektron verici ve alıcı moleküller elektronik yapılarına bağlı olarak farklı sınıflara ayrılabilirler. Düşük potansiyelli elektron verici moleküller genellikle, bağ yapmamış elektronlar ve/veya π -elektron yoğunluğuna sahip olabilirler. Bu elektronla-



rı ya da elektron yoğunluğunu yüksek elektron ilgisine sahip olan maddelere (elektron alıcı) verme eğilimi gösterirler. Diğer taraftan elektron alıcılar da bu elektronları kabul edişlerine bağlı olarak σ -elektron alıcılar veya π -elektron alıcılar olarak sınıflandırılabilirler. Neticede elektron verici ve elektron alıcı arasındaki etkileşimde bir sigma (σ) bağı veya bir pi (π) bağı meydana gelir. Oluşan komplekslere de σ -kompleksleri, $n-\pi$ -kompleksleri, $\pi-\pi$ -kompleksleri veya kısaca π -kompleksleri denilir. σ -kompleksleri genellikle elektron alıcı olarak bir metal iyonu kullanıldığında oluşur. Bu bağı, kompleks bağları içinde en sağlam olanıdır. Daha çok organometalik komplekslerde veya elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarının geçiş halinde görülür. Bir π -elektron verici ile bir metal arasındaki etkileşim Şekil-1.1.de verilmiştir. [5].



π -elektron yoğunluğunun
metalın boş orbitaline akışı

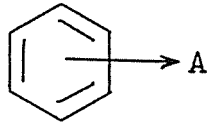
Şekil-1.1. Bir π -elektron verici ile bir metal arasındaki etkileşim

$\pi-\pi$ -kompleksleri ya da $n-\pi$ - komplekslerindeki bağlanma, σ -bağla-

rına oranla oldukça zayıftır. Çözelti ortamında, kompleks yapısı ve kararlılığı üzerine elektron verici ve elektron alıcıdan başka, kullanılan çözücünün de kompleks veren bir bileşen gibi davranarak etki ettiği gözlenmiştir.

1.1.1. Elektron Vericiler ve Kompleks Oluşumu Üzerine Etkisi

Elektron vericileri iki genel kategoride toplamak mümkündür [6]. Birinci kategori alkenler, alkinler, aromatik hidrokarbonlar ve bu türden üzerinde π -elektron yoğunluğu bulunduran maddelerden oluşur ve bunlara π -elektron vericiler denilir. Bu maddeler ile bir elektron alıcı arasındaki etkileşimler basit şekliyle aşağıdaki gibi gösterilebilir [3].



Şekil-1.2. Bir π -elektron verici ile bir elektron alıcı arasındaki etkileşim

Burada A, elektron alıcı bileşeni göstermektedir. Bu etkileşimde elektrostatik veya kovalent bağlanma söz konusu değildir, sadece π -elektron yoğunluğu elektron alıcı tarafından çekilir. Dolayısıyla etkileşim ürünü yeterince kararlı olmayan zayıf bir kompleksdir.

İkinci kategoride üzerinde paylaşılmamış (bağ yapmamış) elektron çifti bulunduran elektron vericiler yer alır. Bunlara

n-elektron vericiler denilir. Bu tür elektron vericilerde N, O gibi atomlar yaygın bir şekilde bulunur. Ayrıca halojenler, S, P, As ve C gibi atomları taşıyan maddeler de elektron verici karakterde olabilmektedir [7].

Elektron verici ve alıcı moleküller arasındaki bağın zayıf ya da kuvvetli olması, kompleks kararlılığının bir ölçüsü olarak ifade edilebilir ve kompleks oluşum denge sabitlerinin incelenmesi kompleks kararlılığı hakkında tatminkar bir fikir verir. Bunun için farklı elektron verici ve elektron alıcı serileri kullanılarak oluşturulan komplekslerin denge sabitleri tayin edilir. Örnek olarak, bir n-elektron verici olan metildisülfid ile bir σ -elektron alıcı olan iyod ve bir π -elektron alıcı olan tetrasiyanoetilen arasındaki komplekslerin denge sabitleri karşılaştırıldığında, tetrasiyanoetilen kompleksinin daha az kararlı olduğu anlaşılmıştır. Yani n- σ etkileşmesi, n- π etkileşmesine göre daha sağlam kompleks oluşturmaktadır. Aynı şekilde bir π -elektron verici olan heksametilbenzen ile σ -elektron alıcılar ve π -elektron alıcılar arasındaki komplekslerin denge sabitleri karşılaştırıldığında π - π etkileşiminin, π - σ etkileşimlerinden daha sağlam kompleks verdiği anlaşılmıştır [4].

Bazı elektron vericiler üzerinde hem n-elektronları, hem de π -elektron yoğunluğu bulunur. Böyle elektron vericiler, etkileşime girdiği elektron alıcının tipine bağlı olarak n-elektron vericiler veya π -elektron vericiler şeklinde hareket ederler. Örnek olarak, N,N-dimetilanilin iyod ile n-elektronları vasıta-

sıyla etkileşirken, π -elektron alıcılarla da π -elektronları vasıtasıyla etkileşir (Şekil-1.3).



Şekil-1.3. n -elektronları ve π -elektronlarının her ikisine sahip olan bir elektron vericinin, iki farklı elektron alıcı ile etkileşimi.

Kompleks kararlılığı üzerinde sterik etkinin de önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Bunun için heksametilbenzen ve heksaetilbenzen kompleksleri karşılaştırıldığında, heksametilbenzen komplekslerinin daha kararlı olduğu görülmüştür [4].

Bu açıklamalar dikkate alınarak, yük-transfer komplekslerinde yaygın olarak kullanılan elektron vericiler Tablo-1.1.de verilmiştir [4]. Bunların kompleks oluşumu üzerine etkileri tabloda görülmektedir.



Tablo-1.1. Yük-transfer komplekslerinde yaygın olarak kullanılan elektron vericiler

E. Verici	E. Alıcı*	Çözücü	T°C	K, l/mol
Amonyak	I ₂	n-Heptan	20	670.10 ⁻¹
Metilamin	"	"	"	530.10 ²
Etilamin	"	"	"	720.10 ²
n-Butilamin	"	"	"	123.10 ¹
Dimetilamin	"	"	"	680.10 ¹
Dietylamin	"	"	"	712.10 ¹
Piperidin	"	"	"	940.10 ¹
Trimetilamin	"	"	"	121.10 ²
Trietylamin	"	"	"	632.10 ²
Tri-n-propiyonilamin	"	"	"	139.10 ²
Tri-n-butilamin	"	"	"	160.10 ²
N,N-Dimetilanilin	"	"	27	180.10 ⁻¹
N,N-Dimetilasetamid	"	CCl ₄	25	600.10 ⁻²
N,N-Dimetiltiyosasetamid	"	"	"	119.10 ¹
Piridin	"	"	"	970.10 ⁻¹
o-Ksilen	TCNE	CH ₂ Cl ₂	22	446.10 ⁻²
m-Ksilen	"	"	"	384.10 ⁻²
p-Ksilen	"	"	"	489.10 ⁻²
Benzen	"	"	"	128.10 ⁻²
Toluen	"	"	"	237.10 ⁻²
Bifenil	"	"	"	262.10 ⁻²
Metildisülfid	"	"	25	160.10 ⁻²

* TCNE = tetrasiyanoetilen



1.1.2. Elektron Alıcılar ve Kompleks Oluşumu Üzerine Etkisi

Önceki bölümde de izah edilmeye çalışıldığı gibi, düşük iyonlaşma enerjisine sahip elektron verici moleküllerdeki elektronları çekme eğilimi gösteren, yüksek elektron ilgisine sahip maddelere elektron alıcı maddeler denilir. Kompleks oluşum sabitleri üzerine elektron alıcıların farklı etkileri dikkate alınarak, Andrews tarafından yapılan bir sıralama aşağıdaki gibidir [3].

- a. Asit anhidritler, nitriller ve asid klorürler
- b. Alkoller ve su
- c. Halojenler ve bazı halojen bileşikleri
- d. Halometanlar
- e. Hidrojen halojenürler, HF-BF_3 , HCl-AlCl_3 v.b., veya çeşitli asidler (H_2SO_4 , CH_3COOH , perklorat asid v.b.).
- f. Metalik iyonlar ve tuzlar
- g. Nitro bileşikleri
- h. Kinonlar ve türevleri
- i. Sülfür bileşikleri, oksitler ve kloritler
- i. Trifenilmetan ve türevleri

Diatomik halojenler ile n-elektron vericiler arasındaki komplekslerin denge sabitleri dikkate alındığında, elektron alıcıların etkinliğini $\text{ICl} > \text{IBr} > \text{I}_2 > \text{Br}_2$ şeklinde sıralamak mümkündür [4].

Belirli bir çözücü kullanılarak, aynı bir elektron verici ile farklı elektron alıcılar arasında oluşturulan komplekslerin denge sabitlerini karşılaştırmak suretiyle, elektron alıcıların etkinliği hakkında bir fikir edinmek mümkündür. Sterik etki de

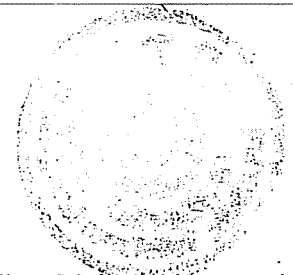
dikkate alınarak, en çok bilinen elektron alıcılar ve bunlarla elektron vericiler arasındaki komplekslere ilişkin değişik parametreler Tablo-1.2.de verilmiştir [4].

Tablo-1.2. Heksametilbenzen ile farklı elektron alıcılar arasındaki yük-transfer komplekslerinin oluşum sabitleri

E. Alıcı	Çözücü	K, l/mol
2,3-Disiyano-5-kloro-p-benzokinon	Dikloretan	4,50
Tetrasiyanoetilen	"	16,50
Fluoranil	"	3,60
1,4-Disiyano-2,3,5,6-tetraflurobenzen	"	0,72
2,3-Disiyano-p-benzokinon	"	2,80
2,5-Dikloro-p-benzokinon	"	0,60
p-benzokinon	"	0,15
7,7,8,8-Tetrasiyanokinodimetan	"	0,70
1,2,3,5-Tetranitrobenzen	"	0,60
1,3,5-Trinitrobenzen	"	0,50
1,4-Dinitrobenzen	"	0,15
1,2,4,5-Tetrasiyanobenzen	"	0,40
1,3,5-Trisiyanobenzen	"	0,11
Pikril klorür	Kloroform	0,22
Pikril bromür	"	0,23
Pikril iyodür	"	0,21

1.1.3. Yük-Transfer Komplekslerinde Çözücü

Genellikle, bir reaksiyonun bileşenlerin tamamı arasında ve çevreden etkilenmeden meydana gelmesi tercih edilir. Bu durum için en ideal ortam hiç kuşkusuz ki bileşenlerin saf halde olduğu buhar fazı veya vakumlu bir ortamdır. Bir yük-transfer kompleksine ait buhar fazındaki denge sabiti, diğer ortamlardakinden daha büyük hesaplanır. Ancak bileşenlerin buhar fazında etkileştirilmesi ve gerekli şartların sağlanması her zaman pratik olma-

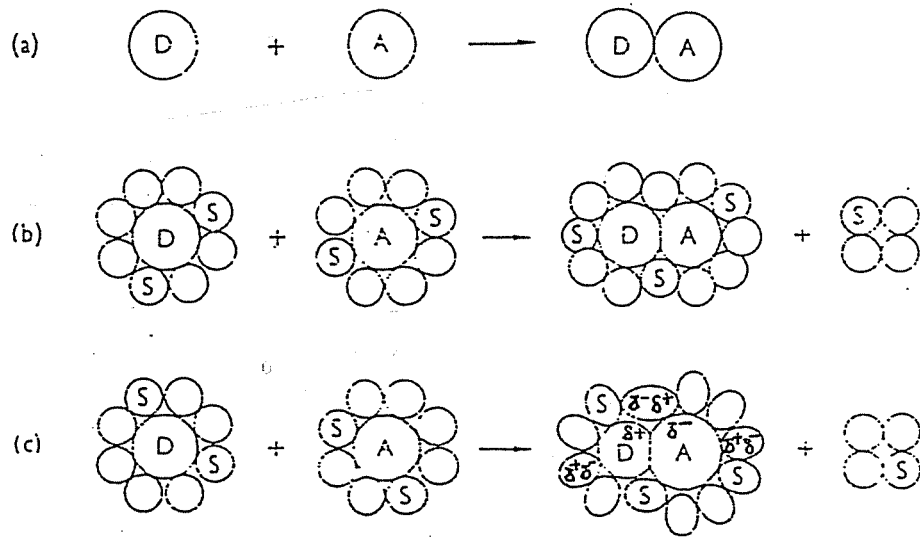


diğından, yük-transfer kompleksleri genellikle çözelti ortamında yani sıvı fazda gerçekleştirilir. Bu durumda kompleks oluşum sabiti beklenildiği gibi elde edilmeyebilir. Bu durum, çözücünün, bileşenlerin etkileşimini azaltacak veya artıracak yönde ve bazen de bir kompleks bileşeni gibi hareket ederek etkileşimde rol almasından kaynaklanır. Dolayısıyla kullanılan çözücü önemli bir faktördür ve çok dikkatli seçilmesi gerekir [4].

Kompleks oluşumunda genellikle, kompleks bileşenleri ile etkileşime girmeyen, kompleks oluşumu bakımından oldukça inert kabul edilen çözücülerin kullanılması tercih edilerek, çözücünün kompleks oluşumu üzerine etkisi ihmal edilecek düzeye indirilir. Çözücü molekülleri yeterince inert olmadığından, bu moleküllerin elektron verici ve elektron alıcı moleküller ile rekabet ederek etkileştiği düşünülür. Bu durumda çözücü molekülleri, elektron verici ve elektron alıcı bileşenlerden başka üçüncü bir bileşen olarak düşünülebilir. Çözücü molekülleri n-elektron vericiler olarak daha etkin bir şekilde rekabet ederler. Bunlara örnek olarak eter ve dioksan gibi n-elektron verici özelliğine sahip çözücüler verilebilir. Kloroform ve diklormetan gibi çözücüler, aromatik π -elektron verici moleküllere hidrojen bağıyla bağlanırlar, ayrıca karbontetraklorürün de halojenler vasıtasıyla bir elektron alıcı olarak hareket ettiği gözlenir.

Çözücü molekülleri bakımından diğer bir husus da, çözücü moleküllerinin iyonlaşma eğilimi göstermesidir. Bu durumda çözücü molekülleri kısmen pozitif ve kısmen negatif yüklenmiş bir şe-

kilde elektron verici ve elektron alıcı moleküllerin çevresini sararlar. Böylece etkileşim yavaşlatılmış olur, hatta etkileşimin tamamen engellendiği söylenebilir [4]. Çözücü moleküllerinin kompleks oluşumu üzerine etkisi Şekil-1.4.de görülmektedir [8]. Ayrıca farklı çözücüler kullanılarak oluşturulan komplekslerle ilgili Tablo-1.3. de verilen parametrelerden de bu etki açıkça görülür [4].



Şekil-1.4. Çözücü moleküllerinin kompleks oluşumu üzerine etkisi

- (a) Buhar fazında zayıf etkileşim
- (b) Sıvı (çözelti) fazında zayıf etkileşim
- (c) Sıvı fazında kuvvetli etkileşim



Tablo-1.3. Bazı yük-transfer komplekslerinin denge sabitleri üzerine çözücülerin etkisi

Tetrakloroftalik anhidrid - Heksametilbenzen Kompleksleri

Çözücü	K, 1/mol	D. S. *
n-Heksan	34,0	1,89
Karbon tetraklorür	14,0	2,24
Dibutil eter	13,0	3,06
Benzotriflorür	6,4	9,18
Fluorobenzen	2,7	5,42
Sikloheksanon	2,4	18,30
Benzen	2,3	2,28

1,3,5-Trinitrobenzen - N,N-Dimetilanilin Kompleksleri

Çözücü	K, 1/mol	D. S. *
Sikloheksan	9,6	2,02
n-Heksan	8,2	1,89
n-Heptan	8,2	1,92
Decalin, (cis ve trans)	7,2	2,18
Carbon tetraklorür	3,4	2,24
Kloroform	1,3	4,81
1,1,2,2-Tetrakloroetan	0,2	8,20
1,4-Dioksan	0,15	2,21

1,3,5-Trinitrobenzen - Naftalin Kompleksleri

Çözücü	K, 1/mol	D. S. *
n-Heptan	9,58	1,92
Sikloheksan	9,15	2,02
n-Heksan	7,82	1,89
Karbon tetraklorür	5,16	2,24
Karbon disülfür	3,25	2,64
Kloroform	1,82	4,81

* D. S. = Dielektrik sabiti



1.1.4. Yük-Transfer Komplekslerinin Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi

Yük-transfer kompleksleri, elektron vericiler ile elektron alıcılar arasındaki zayıf etkileşim sonucu oluşan, kararsız ürünler olduğundan, spektrofotometrik yöntemler kullanılarak daha yakından incelenebilmeleri mümkün olmuştur.

Kompleksler daima bir elektron verici ve bir elektron alıcı molekül arasında meydana gelir. Etkileşim spektrofotometrik yöntemle incelendiğinde, elektron verici ve elektron alıcının absorpsiyon bandlarından farklı olarak yeni bir absorpsiyon bandı gözlenmiş ve buna "yük-transfer spektrumu" denilmiştir [1,2]. Mulliken, bu spektrumun, temel haldeki bir elektronun uyarılarak, elektron vericiden elektron alıcıya geçişi sırasında meydana geldiğini belirtmiştir [1]. Bu uyarılma sırasındaki yük-transfer geçiş enerjisi, elektron vericinin iyonlaşma potansiyeli ve elektron alıcının elektron ilgisinin bir fonksiyonu olarak ifade edilir [9-14]. Bu ifadelerden birinde, yük-transfer geçiş enerjisi,

$$h\nu_{CT} = I_P - E_A - W \quad (1.1)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada $h\nu_{CT}$ yük-transfer geçiş enerjisi, I_P elektron vericinin iyonlaşma potansiyeli, E_A elektron alıcının elektron ilgisi ve W de uyarılmış haldeki yük-transfer kompleksinin ayrışma enerjisidir [4].

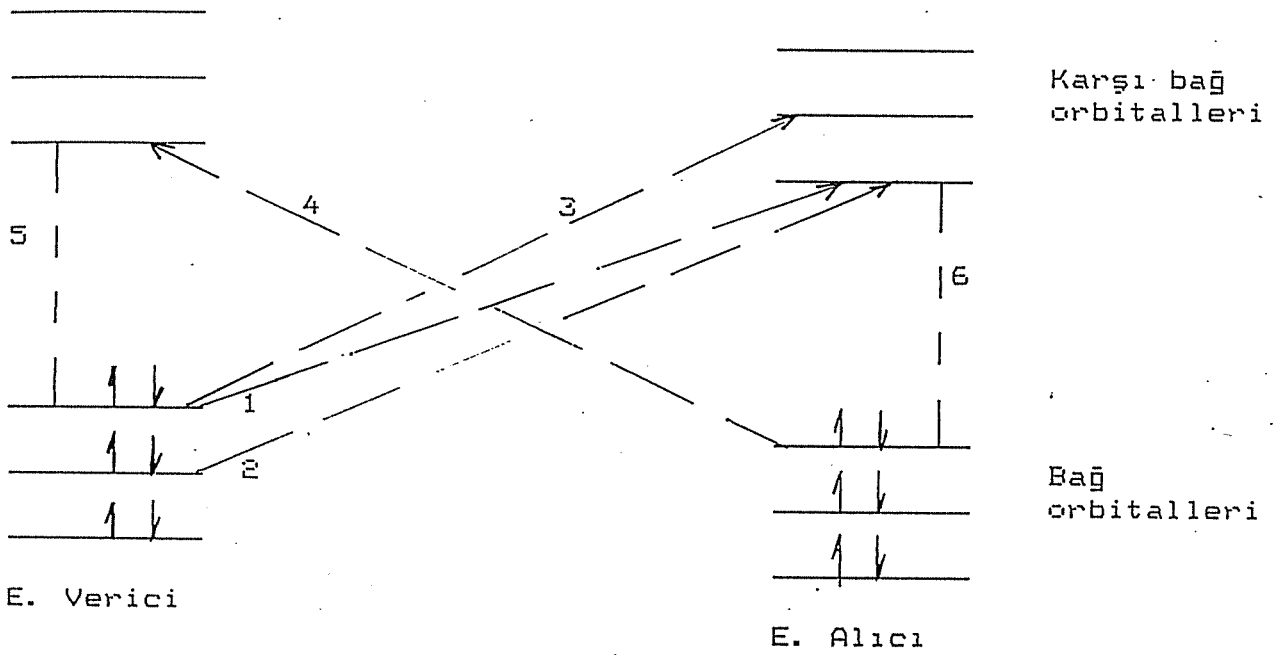
Yapılan çalışmalar, yük-transferine ait absorpsiyonu incele-



menin oldukça zor olduğunu göstermiştir. Bu zorluk genellikle, elektron verici ve elektron alıcı moleküller ile yine elektron verici ve elektron alıcı özelliğe sahip çözücü moleküllerinin yük-transfer absorpsiyon bölgesindeki spesifik absorpsiyonlarından ileri gelir. Ayrıca komplekslerin yeterince kararlı olmaması sebebiyle kolayca bileşenlerine ayrılabilmeleri de engel teşkil eder. Oldukça düşük iyonlaşma potansiyelli elektron vericiler ile yüksek elektron ilgisine sahip elektron alıcılar arasındaki kompleksler daha kararlı olduğundan, bu komplekslerin absorpsiyonlarını incelemek daha kolaydır. Uygun bir çözücü seçilerek ve sıcaklık düşük tutularak olumsuz etkilerin az da olsa önüne geçilebilir.

Moleküler orbital teorisi göz önüne alınarak, yük-transfer komplekslerindeki elektron verici ve elektron alıcı orbitaller arasında elektronların uyarılması Şekil-1.5.de gösterilmiştir [8]. Şekilden de görüldüğü gibi en düşük enerjili geçiş, elektron verici molekülün en yüksek enerjili dolu orbitalinden, elektron alıcı molekülün en düşük enerjili karşı bağ orbitaline olan geçiştir. Bununla birlikte diğer geçişler de görülmektedir. Elektron verici molekülün en yüksek enerjili bağ orbitalinin altındaki orbitallerden, elektron alıcının karşı bağ orbitallerine geçişler sırasında çoklu (multiple) bandlar meydana gelir. Moleküler orbital teori gereğince, kararlı bir sistem enerjisini düşük tutma eğilimi gösterdiğinden, bu geçişler arasında en muhtemel olanı, elektron verici molekülün en yüksek enerjili dolu orbitalinden elektron alıcı molekülün en düşük enerjili karşı bağ

orbitaline olan geçiştir. Elektron vericinin karşı bağ orbitaleri elektron alıcının bağ orbitallerinden çok yüksek olduğundan, bu orbitaller arasında elektron uyarılamaz. Ancak çok yüksek enerjili uyarımlar halinde bu geçişler mümkün olur ki, bu tür komplekslerin geçiş enerjisi bu enerjiden çok düşüktür [8, 15, 16].



Şekil-1.5. Elektron verici ve elektron alıcı orbitalleri arasında elektronların uyarılması

- (1) En düşük enerjili yük-transfer bandı
- (2) Bir önceki elektron verici düzeyinin uyarılması
- (3) Elektron alıcının en yüksek boş orbitaline olan uyarılma
- (4) En yüksek enerjili yük-transfer bandı
- (5) Elektron verici bileşenlerin kendi aralarındaki etkileşmelerine ait, kendi enerji düzeylerine eşdeğer uyarımlar
- (6) Elektron alıcı bileşenlerin kendi aralarındaki etkileşmelerine ait, kendi enerji düzeylerine eşdeğer uyarımlar

1.1.5. Kompleks Oluşum Sabitleri ve Bazı Termodinamik Fonksiyonların Tayini

Komplekslerin denge sabitleri ve termodinamik fonksiyonların tayini için kullanılan bir çok yöntem vardır. Bunlar içinde, kolay olması ve daha iyi sonuçlar vermesi bakımından spektrofotometrik yöntemler daha çok tercih edilmektedir.

Benesi ve Hildebrant, bu tür komplekslerin denge sabiti (K) ve molar absorpsiyon katsayısı (ε) nin spektrofotometrik yöntemle belirlenebilmesi için, kendi adları ile bilinen bir eşitlik önermişlerdir [15]. Bir elektron verici (D) ve bir elektron alıcı (A) arasında 1:1 oranındaki zayıf etkileşim (1.2) ve kütlelerin etkisi kanununa göre dengedeki konsantrasyonlara bağlı olarak, bu etkileşimin denge sabiti (1.3) aşağıdaki gibi gösterilebilir.



$$K_c = \frac{[DA]}{[D][A]} \quad (1.3)$$

(1.3) eşitliği başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak yazılıp düzenlemeler yapıldığında, (1.4), (1.5) ve (1.6) eşitlikleri elde edilir.

$$K_c = \frac{[DA]}{([D]_0 - [DA]) ([A]_0 - [DA])} \quad (1.4)$$

$$K_c = \frac{[DA]}{[D]_0[A]_0 - [A]_0[DA] - [A]_0[DA] + [DA]^2} \quad (1.5)$$

$$\frac{[A]_0}{[DA]} = \frac{1}{K_c[D]_0} + \frac{[A]_0}{[D]_0} + 1 - \frac{[DA]}{[D]_0} \quad (1.6)$$

Burada $[D]_0$ ve $[A]_0$ elektron verici ve elektron alıcının başlangıç konsantrasyonlarıdır. $[D]$, $[A]$ ve $[DA]$ ise elektron verici, elektron alıcı ve kompleksin denge anındaki konsantrasyonlarıdır.

Lambert-Beer kanunu gereğince, gözeltiden geçen ışın demetinin absorblanan miktarı (A) ile ışın demetinin geçtiği yol (l), gözeltinin konsantrasyonu (C) ve molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) arasındaki ilişki,

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (1.7)$$

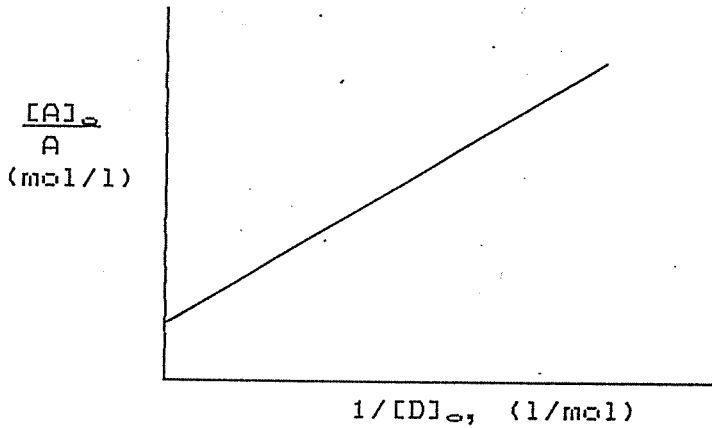
şeklindedir. Burada alt indisler, çalışılan dalga boyunu göstermektedir. Bu eşitlik, ışın demetinin geçtiği yol 1 cm tutularak, yük-transfer komplekslerine bağlı olarak (1.6) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\frac{[A]_0}{A} = \frac{1}{K_c \epsilon [D]_0} + \frac{[A]_0}{[D]_0 \epsilon} + \frac{1}{\epsilon} - \frac{[DA]}{\epsilon [D]_0} \quad (1.8)$$

Yapılan çalışmalarda $[D]_0 \gg [A]_0$ olarak alınırsa, (1.8) eşitliğindeki iki ve dördüncü terimler ihmal edilecek kadar küçülür.

$$\frac{[A]_0}{A} = \frac{1}{K_c \epsilon [D]_0} + \frac{1}{\epsilon} \quad (1.9)$$

elde edilen son eşitlik genellikle, Benesi-Hildebrant eşitliği olarak isimlendirilir. Bu eşitlikten faydalanılarak $1 / [D]_0$ ve $[A]_0 / A$ arasında çizilen grafikten, lineer artan bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1 / (K_c \epsilon)$ değerini ve doğrunun ordinatı kestiği nokta $1 / \epsilon$ değerini verir.

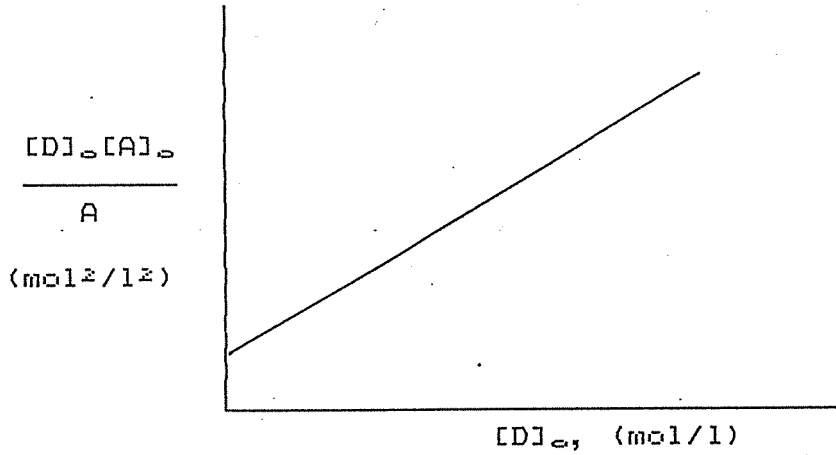


Şekil-1.6. Benesi-Hildebrant bağıntısı

Scott, (1.9) eşitliğini değişik açıdan ele alarak, aşağıdaki eşitliği önermiştir.

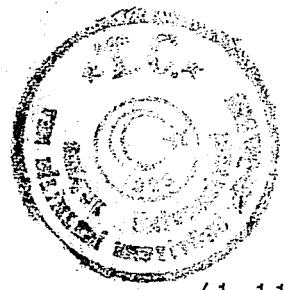
$$\frac{[D]_0[A]_0}{A} = \frac{[D]_0}{\epsilon} + \frac{1}{K_0\epsilon} \quad (1.10)$$

(1.10) numaralı eşitlik Scott eşitliği olarak bilinmektedir [4]. Bu eşitlikten faydalanarak $[D]_0$ ile $[D]_0[A]_0/A$ arasında çizilen grafik lineer artan bir doğru verir. Şekil-1.7. de görülen bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kestiği noktadan ϵ ve K değeri bulunur.

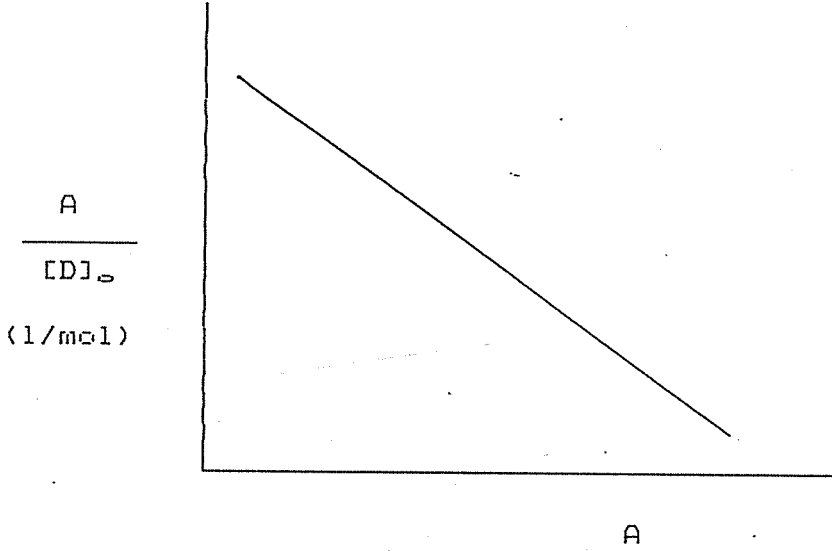


Şekil-1.7. Scott bağıntısı

(1.9) eşitliği Foster, Hammick ve Wardley tarafından (1.11) eşitliği şeklinde düzenlenmiştir [4]. Bu eşitlik yardımıyla çizilen grafiğin eğiminden doğrudan doğruya K_0 değeri, doğrunun ekstrapolasyonla ordinatı kestiği noktadan da ϵ değeri bulunur. (Şekil-1.8).



$$\frac{A}{[D]_0} = -K_c A + K_c [A]_0 \epsilon \quad (1.11)$$



Şekil-1.8. Foster-Hammick-Wardley bağıntısı

Bileşenlerden birinin aşırı miktarı alınarak V hacimli seyreltik ortamda çalışıldığında M_D , M_A ve M_{DA} sırasıyla elektron verici, elektron alıcı ve kompleksin mol kütleleri olmak üzere,

$$V = \frac{K_c \cdot \epsilon \cdot M_A \cdot M_D}{V \cdot A} - K_c M_D \quad (1.12)$$

eşitliği yazılabilir [4]. Bu eşitlik yardımıyla V ile $1/(V \cdot A)$ arasında çizilen grafikten, K_c ve ϵ değerleri elde edilebilir.



(1.1) eşitliği ile verilen reaksiyonun denge sabiti başka bir yoldan da hesaplanabilir [17,18]. Buna göre, kompleksin denge konsantrasyonu [DA],

$$[DA] = \frac{A_A - \epsilon_A [A]_0}{\epsilon_{DA} - \epsilon_A} \quad (1.13)$$

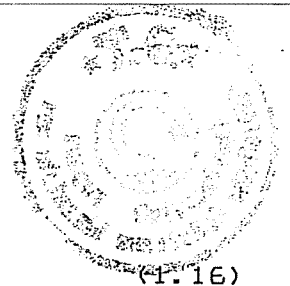
şeklinde ifade edilebilir. Burada, ϵ_A ve ϵ_{DA} elektron alıcı ve kompleksin molar absorpsiyon katsayılarıdır. ϵ_A farklı konsantrasyonlardaki elektron alıcı çözeltilerinin yapmış olduğu absorpsiyonlar ölçülerek hazırlanan (C, A) grafiğinin eğiminden bulunur. ϵ_{DA} için ise D/A oranı çok büyük olan bir takım çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerde elektron alıcı tamamen kompleks haline dönüştüğünden,

$$[A]_0 = [DA] \quad (1.14)$$

yazılabilir. Bu çözeltilerin absorpsiyonları ölçülerek,

$$A_{DA} = \epsilon_{DA} \cdot [A]_0 \quad (1.15)$$

eşitliğinden faydalanarak, ölçülen absorpsiyonların ortalamaları alınarak veya grafik çizmek suretiyle ϵ_{DA} bulunabilir. Ölçümler elektron vericinin absorpsiyon yapmadığı fakat elektron alıcı ile kompleksin absorpsiyon yaptığı bir dalga boyunda yapılmıştır. Denge anındaki konsantrasyonlar için,



$$[A]_0 = [A] + [DA] \quad (1.16)$$

$$[D]_0 = [D] + [DA] \quad (1.17)$$

$$A = \epsilon_A [A] + \epsilon_{DA} [DA] \quad (1.18)$$

yazılabilir. Bu üç eşitlik yardımıyla $[D]$ ve $[A]$ aşağıdaki gibi, $[DA]$ ise (1.13) eşitliği yardımıyla hesaplanır.

$$[A] = \frac{\epsilon_{DA} [A]_0 - A_A}{\epsilon_{DA} - \epsilon_A} \quad (1.19)$$

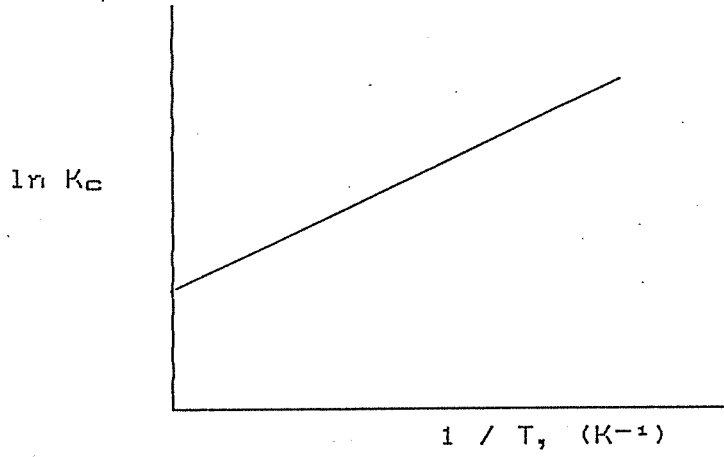
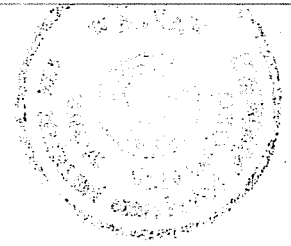
$$[D] = [D]_0 - [DA] \quad (1.20)$$

Yük-transfer komplekslerine ait termodinamik fonksiyonlar spektrofotometrik olarak yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Standart halde molar konsantrasyon, saf bileşen ve molal konsantrasyonlar K_C , K_X ve K_M olmak üzere,

$$\Delta H = \Delta H_M = \Delta H_C - \alpha RT^2 \quad (1.21)$$

yazmak mümkündür [4]. Burada α çözücünün genleşme katsayısıdır. Görüldüğü gibi termodinamik fonksiyonların sayısal değeri; kullanılan konsantrasyon birimine bağlı olarak ifade edilmektedir.

Bir çok yük-transfer komplekslerinde oluşum entalpileri ve oluşum entropileri, farklı sıcaklıklarda ölçülen K değerlerinden faydalanılarak, Van't Hoff denkleminde göre, $1/T$ ile $\ln K_C$ arasındaki değişimden bulunur.



Şekil-1.9. Van't Hoof bağıntısı

Denge sabitleri ve entalpi değerleri tayin edildikten sonra, diğer termodinamik fonksiyonların sayısal değerini hesaplamak mümkündür.

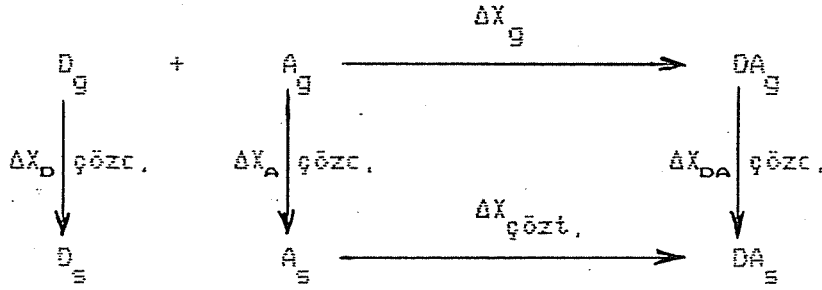
$$\Delta G = - RT \ln K_c \quad (1.22)$$

$$\Delta S = - \Delta H / T \quad (1.23)$$

$$\text{buhar fazında, } \Delta H = \Delta E - RT \quad (1.24)$$

$$\text{sıvı fazda, } \Delta H = \Delta E \quad (1.25)$$

Çözücü kompleks oluşumu üzerinde önemli bir etken olduğundan, kompleksin termodinamik fonksiyonları üzerine etkisini göz önünde tutmak gerekir. Bu durumu açıklamak üzere sıvı ve gaz fazları dikkate alındığında, elektron verici ve elektron alıcı arasındaki etkileşim, Şekil-1.10. de gösterilmektedir [8].

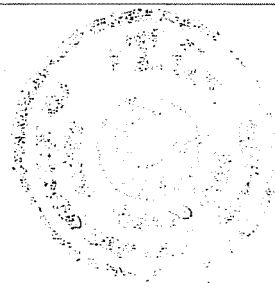


Şekil-1.10. Sıvı ve gaz fazlarında elektron verici ve elektron alıcı arasındaki etkileşim.

Şekil-1.10.dan, bu fazlar arasındaki termodinamik fonksiyonların değişimi,

$$\Delta X_g = \Delta X_{\text{çözt.}} + [(\Delta X_{DA} - \Delta X_D - \Delta X_A)]_{\text{çözc.}} \quad (1.26)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada X değerleri, hesaplamak istenilen termodinamik fonksiyonlara karşılık gelmektedir.



2. FENOLİK REÇİNELER

Fenolik reçineler, difonksiyonel monomerler (aldehidler) ile yüksek fonksiyoneliteye sahip fenoller arasındaki polimerizasyon basamağında teşekkül eden ürünlerdir. Aldehid olarak genellikle formaldehid kullanılır.

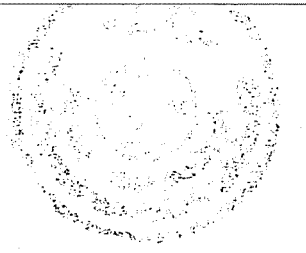
2.1. Kullanılan Materyaller

Fenolik reçine üretiminde kullanılan materyaller, fenoller ve aldehidlerdir. Bunlar arasındaki etkileşim, materyallerin türüne, reaksiyon ortamı ve şartlarına büyük ölçüde bağımlıdır. Bu bakımdan, kullanılan materyal hakkında yeterince bilgi edinmek gerekir.

2.1.1. Fenoller

Fenoller, aromatik halka karbonuna doğrudan bağlı hidroksil grupları içeren aromatik bileşikler sınıfına girerler [19]. Zayıf asidik karakterli olmasından dolayı sulu Na_2CO_3 çözeltisinde çözünmezken, sulu NaOH çözeltisinde çözünmeleri ile alkollerden ayrılırlar. Bir kaç sıvı alkil fenol hariç diğer fenoller renksiz katılardır.

Saf fenolün erime noktası ($40,9^\circ\text{C}$), içerdiği suya bağlı olarak önemli ölçüde düşer. Bu düşme, % 0,1 H_2O ya karşılık $0,4^\circ\text{C}$ dir. % 6 veya daha fazla su içermesi durumunda, oda şartlarında dahi sıvı hale geçer. $65,3^\circ\text{C}$ nin üzerinde su ile her oranda karışırlar. Bu çözelti soğutulurken % 28-92 H_2O içeren,



fenol/su ve su/fenol olmak üzere iki faz oluşur.

Fenoller, polar organik çözücülerde tamamen çözünürlerken, alifatik hidrokarbonlarda çözünürlüğü düşüktür. Fenol, şeffaf ve renksiz kristaller şeklinde kristallenir. Açık havada bırakıldıklarında, özellikle Cu ve Fe içerdiğinde çok hızlı bir şekilde kırmızımsı bir renk oluşur. Bu durum, fenollerin üretiminde demir veya bakır reaktörler kullanıldığında ve fenolik reçinelerin demir bidonlarda saklanması sırasında görülmüştür. Tablo-2.1.de en çok bilinen fenoller ve bunların fiziksel özellikleri verilmiştir.

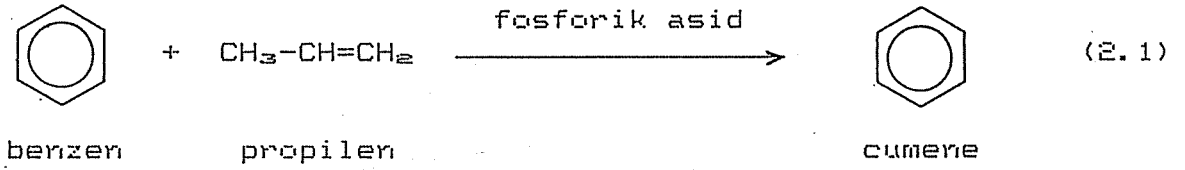
Tablo-2.1. Yaygın olan fenoller ve fiziksel özellikleri

Adı	e.n. °C	k.n. °C	Sudaki çöz. g/100 g H ₂ O	Asidlik sab. Ka 25°C de, H ₂ O da
Fenol	43	181	9,3	1,3.10 ⁻¹⁰
o-Krezol	31	191	2,5	6,3.10 ⁻¹¹
m-Krezol	11	201	2,6	9,8.10 ⁻¹¹
p-Krezol	35	202	2,3	6,7.10 ⁻¹¹
o-Klorfenol	8	176	2,8	7,7.10 ⁻⁹
m-Klorfenol	33	214	2,6	1,6.10 ⁻⁹
p-Klorfenol	43	220	2,7	6,3.10 ⁻¹⁰
o-Nitrofenol	45	217	0,2	6,8.10 ⁻⁸
m-Nitrofenol	96	-	1,4	5,3.10 ⁻⁹
p-Nitrofenol	114	-	1,7	7,0.10 ⁻⁸
2,4-Dinitrofenol	113	-	0,6	1,1.10 ⁻⁴
2,4,6-Trinitrofenol	122	-	1,4	4,2.10 ⁻¹
Katekol	104	246	45,0	3,3.10 ⁻¹⁰
Rezorsinol	110	281	123,0	3,6.10 ⁻¹⁰
Hidrokinon	173	286	8,0	1,0.10 ⁻¹⁰
1-Naftol	96	278	-	4,9.10 ⁻¹⁰
2-Naftol	122	285	-	2,8.10 ⁻¹⁰

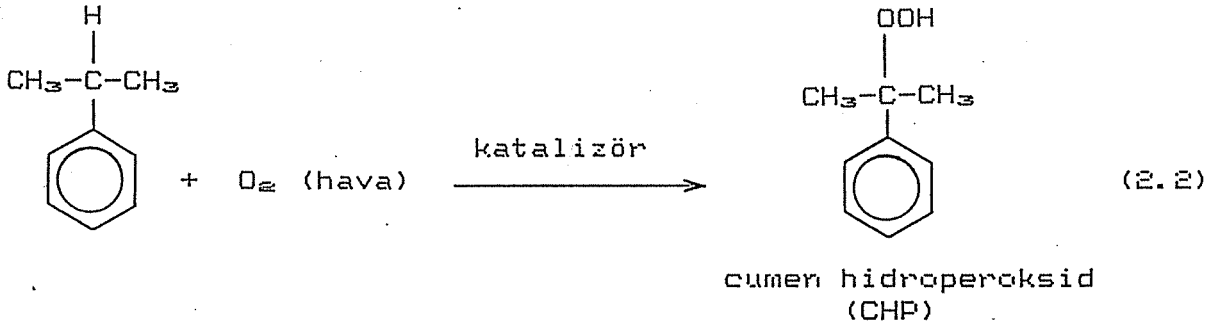
2.1.1.1. Fenollerin Üretim Prosesleri

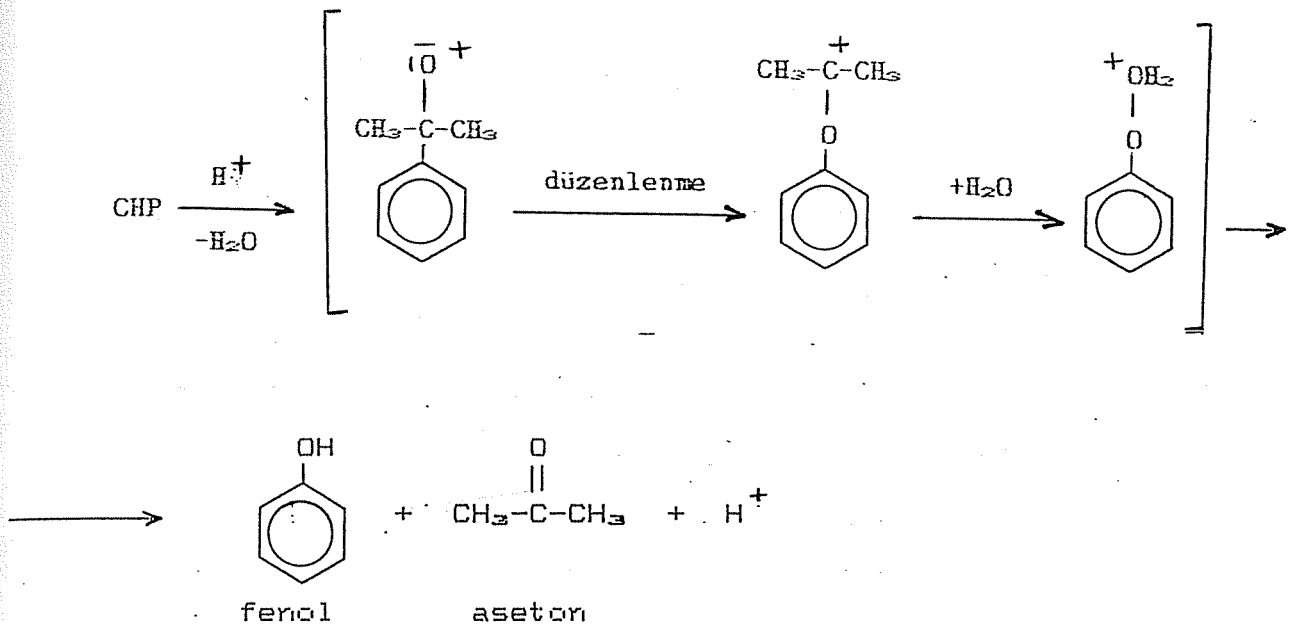
Gelişmiş ülkelerde, sentetik fenol üretim kapasitesi % 90 'ı aşmış durumdadır. Sentetik prosesler içinde en yaygın olanı Cumen prosesi (Hock Prosesi) ve Dow prosesidir. Bunlardan Cumen prosesi çok daha fazla tercih edilen bir prosesdir [19].

Cumen (izopropilbenzen), propilen ile benzenin katı fosforik asid katalizörü yanında alkilasyonu ile elde edilir.

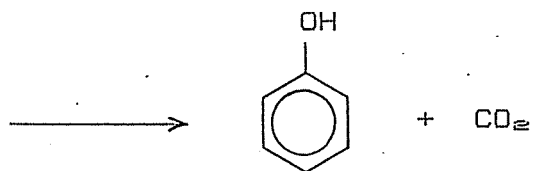
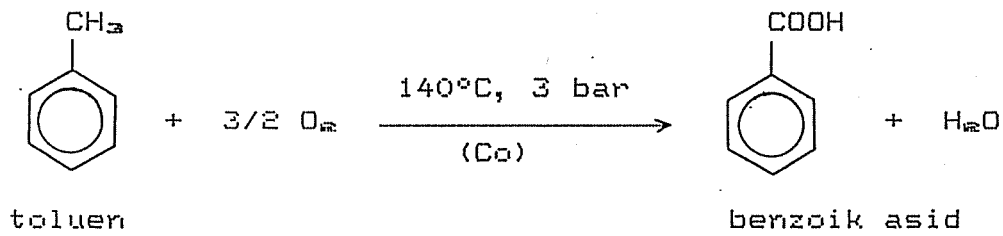


Elde edilen kümen, açık havada ve sıvı fazda kümen hidroperokside oksidlenir. Oluşan hidroperoksid, % 10 H₂SO₄ katalizörü beraberinde dekompozisyona uğrayarak fenol ve asetona dönüşür.





Fenol üretiminde başvurulan diğer yöntemde Dow prosesidir. Bu yöntemde, üretim toluen üzerinden iki aşamada gerçekleştirilir.



(2.3)



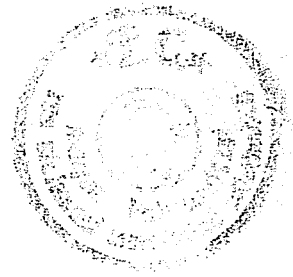
2.1.1.2. Fenollerin Moleküler Yapısı ve Etkinliği

Fenolün çözelti ve kristal yapısındaki moleküler konfigürasyonu incelenmiş ve fenolün katı halde üç kat spiral formda, hidrojen bağıyla bağlı olduğu görülmüştür [19].

Fenolün hidrojen bağıının uzunluğu ve eğilimi NMR ve IR spektrofotometreleriyle kolayca anlaşılır. Farklı süstitüe fenollerin karşılaştırılmasından, alkil süstitüe fenollerin diğer fenollerden daha zayıf asidik oldukları anlaşılmıştır. Krezoller ve fenol arasındaki fark çok küçüktür. Sterik faktörlerden dolayı, orto pozisyonundaki büyük süstitüentlerin etkisi daha belirgindir. Hidroksi metil fenoller, fenollerden daha kuvvetli asidiktir. Fenoller, spektroskopik verilere göre, elektronik olarak uyarılmış hallerinde, temel haldeki moleküllerden daha asidiktir [19].

Hidroksil grubu, indüktif olarak elektron çekici (-I) bir grup ve konjüгатif olarak elektron salıcı (+R) bir gruptur. Her iki etki para süstitüsyonuyla oluşur. Sterik nedenler, orto pozisyonunun çoğalmasıyla da azalır. Aktifleştirici gruplar, azalan aktifleştirme gücüne göre, $\text{NMe}_2 > \text{NHMe} > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OMe} > \text{Me}$ şeklinde sıralanabilir.

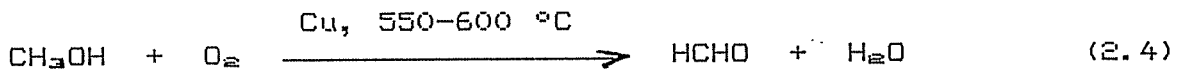
Fenoksid iyonunun oksid grubu, NR_2 den daha kuvvetli ve hidroksi gruplarından daha çok orto yönlendirici olan kuvvetli aktifleştirici gruptur. Bu farklılaşma, nötral moleküllerde bu kadar göze çarpmaz.



2.1.2. Aldehidler

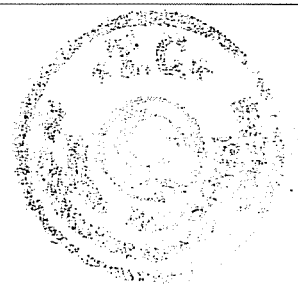
Aldehidler, karbonil grubu içeren bileşiklerdir. Molekülleri arasındaki kuvvetli hidrojen bağları bulunmadığından, yakın molekül ağırlıklı alkol ve karboksilli asidlerden daha düşük kaynama noktası gösterirler. Karbonil oksijeni, su molekülü ile kuvvetli hidrojen bağları oluşturdıklarından, küçük moleküllü aldehidler suda kolay çözünürler [19,20].

Aldehidler yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile elde edilirler. Aldehidler kolayca yükseltgenip indirgendiklerinden, özel madde ve tekniklerin kullanılması gerekir. Sanayide ucuz yöntemler kullanılır. Formaldehid, metanolun hava ile oksitlenmesinden elde edilir.



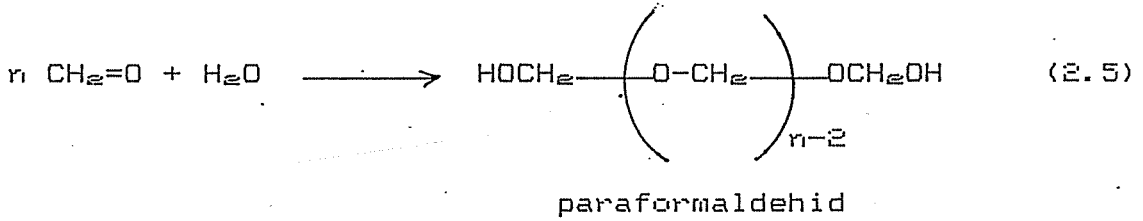
Tablo-2.2. Bazı aldehidler ve fiziksel özellikleri

Aldehid	Formülü	e. n. °C	k. n. °C
Formaldehid	$\text{CH}_2=\text{O}$	-92	-21,0
Asetaldehid	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$	-123	20,8
Propiyonaldehid	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	-81	48,8
n-Butirilaldehid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{O}$	-97	74,7
Izobutirilaldehid	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	-66	61,0
Glioxal	$\text{CH}-\text{CH}$	-31	162,0
Perfural	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \quad \text{H} \\ \text{CH} \quad \text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$		



2.1.2.1. Aldehidlerin Polimerleşmesi

Aldehidler lineer ve çarpaz şekilde polimerleşirler. Formaldehid (k.n. -21°C) suda kolayca çözünür ve % 37 lik çözeltisi formalin olarak bilinir. Formaldehidin sulu çözeltisi dikkatlice buharlaştırılırsa, lineer bir polimer olan katı paraformaldehid (polioksimetan) elde edilir.



Paraformaldehid kuvvetlice ısıtılırsa formaldehide dönüşür. Lineer yapıllı formaldehid polimerleri plastik olarak önemlidir. Ancak bunların yüksek sıcaklığa ve seyreltik asidlere karşı katarsız oluşları kullanımlarını sınırlar. Bununla birlikte polioksimetilen zincirlerine ester takılması polimerlerin kararlılığını artırır. Bu tür polimerler plastik olarak çok iyi özelliklere sahiptirler.

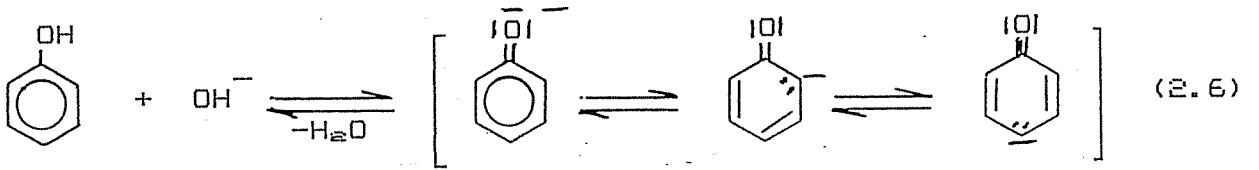
2.2. Reaksiyon Mekanizmaları

Aldehidlerle fenoller arasındaki polimerizasyon reaksiyonlarında, ortamın pH'ına bağlı olarak farklı mekanizmalar meydana gelir [19].

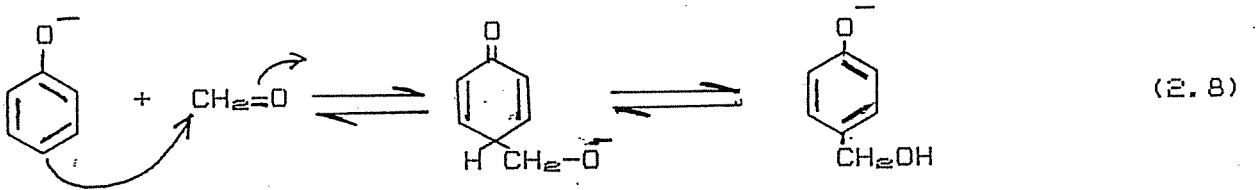
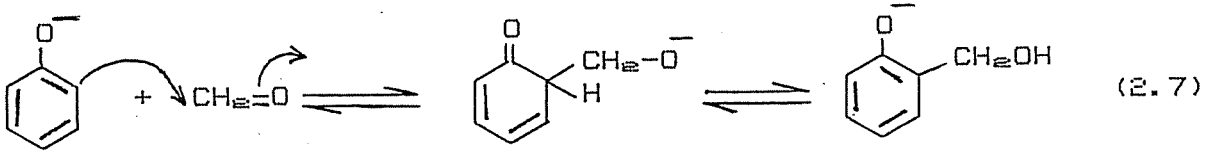
2.2.1. Bazik Şartlarda Fenol-Formaldehid Reaksiyonları

Bazik şartlardaki hidrokümetilasyon reaksiyonlarında katalizör olarak NaOH, NH_3 , heksametilenitetramin, Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

Ba(OH)₂ ve tert.aminler kullanılır. Sulu çözeltilerde metilen glikol yerine formaldehid kullanılır. (2.6) reaksiyonuna göre fenol hızlı bir şekilde, rezonansla kararlı olan fenoksid iyonuna dönüşür.

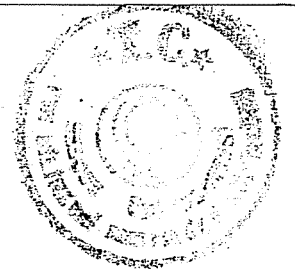


Baz katalizli reaksiyonlar neticesinde, orto- ve para-pozisyonlarında C-alkilasyonu meydana gelirken, meta pozisyonlarında süstitüsyon olmadığı görülür.



(2.7) ve (2.8) reaksiyonlarından, kinoid ara halinin proton geçişi ile kararlı olduğu görülür. Bu reaksiyon mekanizmaları seyreltik çözeltiler için geçerlidir.

Baz katalizli reaksiyonların kinetiği incelenmiş ve NH₃ katalizli reaksiyonlar dışında, ikinci dereceden reaksiyonlar ol-



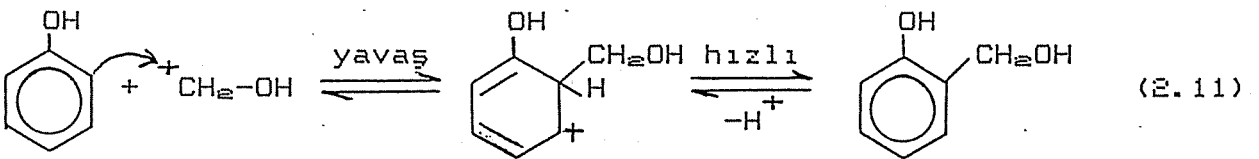
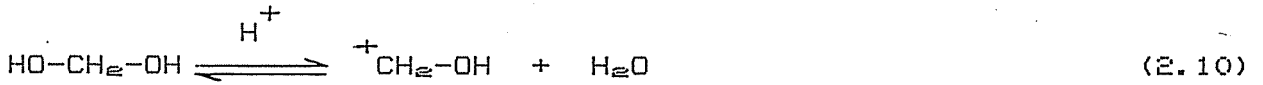
duğu gözlenmiştir. Baz katalizli reaksiyonların hızları,

$$\text{Reaksiyon hızı} = k \cdot [\text{PhO-}] [\text{metilen glikol}] \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilmektedir [19].

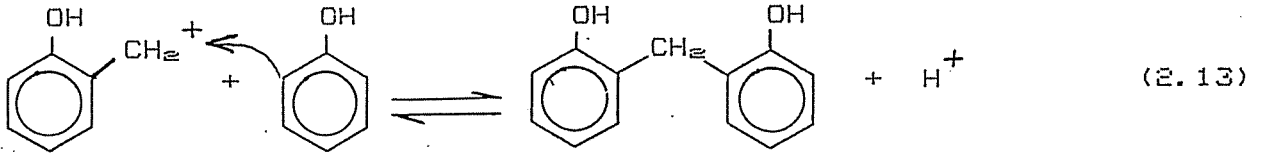
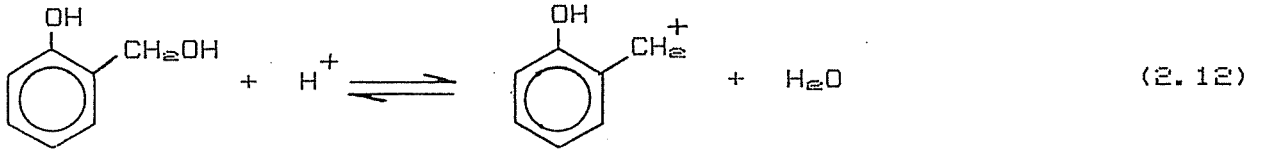
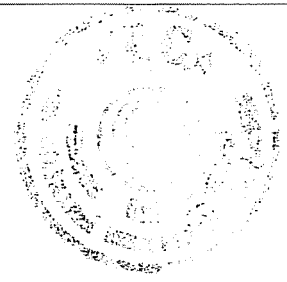
2.2.2. Asidik Şartlarda Fenol-Formaldehid Reaksiyonları

Kuvvetli asidlerin pH aralığında fenol ile formaldehid arasındaki reaksiyon, bir elektrofilik süstitüsyon reaksiyonudur. Katalizör olarak genellikle okzalik asid, sülfirik asid veya p-toluen sülfonik asid çok sık kullanılır. Etkileşimin ilk adımı metilen glikolden, hidroksimetilen karbonyum iyonu meydana gelir.



Daha sonra fenole hidroksi metilen karbonyum iyonunun katılması oldukça yavaş ve belirli oranda olur. Meta süstitüsyonu asidik ortamda gözlenemez.

Metilol grubu asidik şartlarda bir geçiş ara halidir. Bu şartlarda, benzilik karbonyum iyonları meydana gelir, bunlar daha sonra çok hızlı bir şekilde fenol ile reaksiyon verir ve dihidroksidifenilmetan ürünü elde edilir.

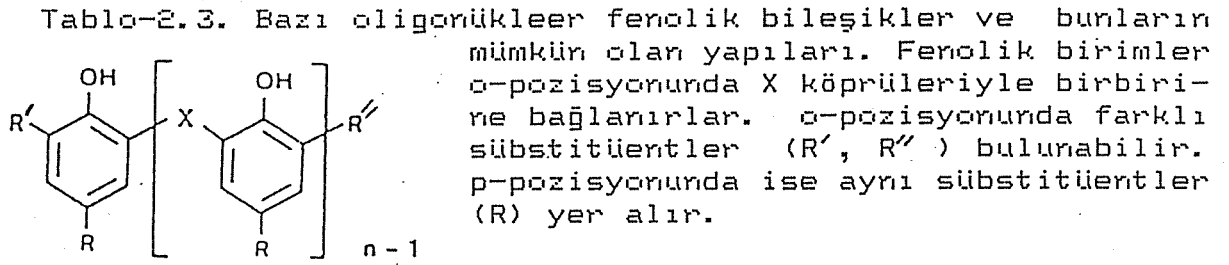


Böylece fenol alkoller, bazik hidrosimetilasyon veya zayıf asidik şartların aksine, ara ürünler gibi izole edilemezler. Bununla birlikte, NMR spektroskopik verileri ile var oldukları anlaşılmıştır. Asidik şartlarda metilen köprülerinin ve metilol süstitüsyonunun her ikisinin de para pozisyonunda oluşması tercih edilir.

2.3. Oligomerler

Model bileşikler, oldukça karmaşık olan kimyasal sistemlerin açıklanmasında kullanılan reaksiyonların bir tipidir. Fenolik reçineler için de çok sayıda model bileşik sentezlenmiştir. Bunlar ya novalakların veya rezollerin kompleks karışımlarının bileşenleri ya da fenolik çarpraz bağlı şebekelerin tipik kısımlarından birini gösterir.

Çok sayıda sentezlenmiş olan spesifik oligomerler Tablo-2.3. de verilmesine rağmen, henüz bunların tam bir incelenmesi yapılmamıştır [19].



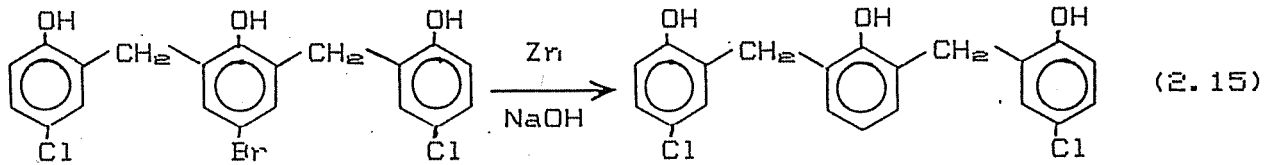
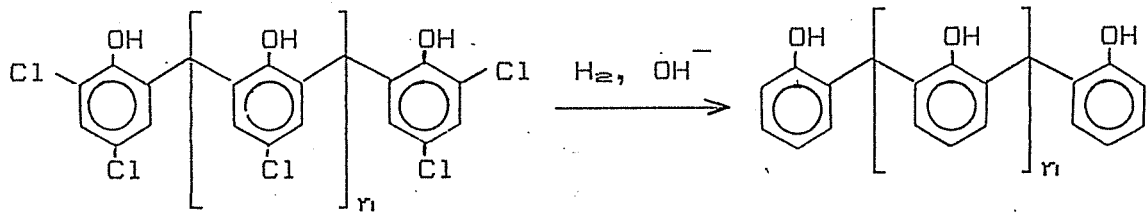
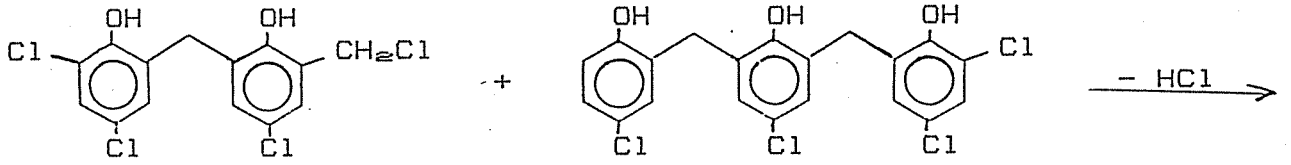
Köprü, X	Sübstitüent, R	n değerleri
CH ₂	H	9
"	CH ₃	12
"	C(CH ₃) ₃	11
"	t-oktil, n-oktil	3
"	C ₆ H ₅	4
"	F	4
"	Cl	7
"	Br	4
"	COOH, COOC ₂ H ₅	3
"	COCH ₃	3
"	NO ₂	4
"	N=N-C ₆ H ₅	3
"	OH	3
CH ₂ -CH ₂	OH	3
CH-CH ₃	H	5
CO	CH ₃	3
CO	Cl, F	4
SO ₂	CH ₃	4

2.3.1. Oligomerlerin Sentezi

2.3.1.1. Lineer Oligomerler

Lineer oligomerlerin sentezi genellikle oda sıcaklığında veya ona yakın sıcaklıklarda, normal basınç altında yapılır. Zincir uzunluğu tamamen kontrol edilebilir. Kammarer ve arkadaşları [21], p-sübstitüe o-klor fenolleri kullanarak Tablo-2.3. de verilen, değişik lineer oligomerleri sentezlemeyi başarmıştır

(2.14). Eğer, p-brom fenol bileşiğinden çıkılırsa, sonuçta Br, Zn/NaOH ile etkileştirilerek ayrılabilir (2.15) [22,23].



2.3.1.2. Halkalı Oligomerler (Calixarenler)

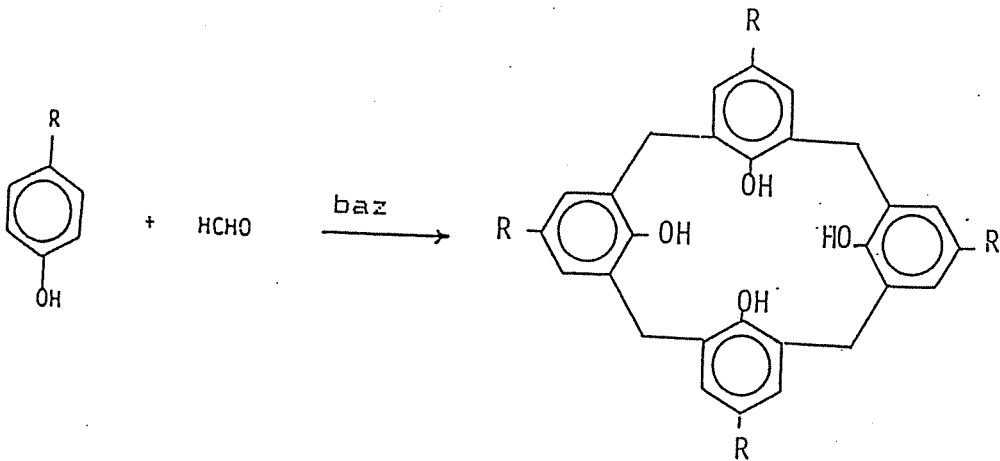
Çok halkalı bileşiklerin hazırlanması (cyclophanlar, spherandlar, krown eterler, zincir bağlı bileşikler) pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Son yıllarda para-süstitüe fenoller ile paraformaldehidin halkalı kondensasyon ürünleri, kimyasal özellikleri ve tek halka yapılarına bağlı olarak şiddetli

bir şekilde ilgi çekmektedir. Bu kondensasyon ürünleri, değişik çalışmacılar tarafından farklı şekillerde isimlendirilmiştir. Bu bileşikleri ilk defa sentezleyen Zinke ve grubu [24], "Cyclischen Mehrkernmethylenephenolverbindungen" şeklinde isimlendirmiştir. Daha sonra Hayes ve Hunter bu bileşikleri "Cyclic tetranuclear novoloks" olarak, Conforth ve grubu da "Tetrahydroxycyclo-tetra-m-benzylenes" olarak isimlendirmişlerdir [25,26]. Kimyasal abstractlarda ise, dört üyeli tetramer bir bileşik olan [In]metasiklophan, daha sistematik olarak; 5,11,17,23-tetra-tert-alkil-25,26,27,28-tetrahidroksicalix[4]aren şeklinde isimlendirilmiştir [27]. Bu halkalı bileşikler ailesi, son olarak Gutsche tarafından calixarenler olarak isimlendirildi (calix, Yunanca chalice ve arene, makrohalkalı halka düzenindeki halka sayısıdır) [19]. Calixarenler p-süstitüe fenoller ile aldehidler arasındaki etkileşimle meydana gelen, hidroksil gruplarına orto pozisyonunda metilen köprüleriyle birbirine bağlanmış olan, halkalı yapıya sahip [In] metasiklophanlardan oluşan fenolik reçinelerdir [28]. Calixarenler 4, 6 veya 8 gibi farklı sayıda fenolik birimlerden meydana gelebilir. Farklı süstitüe fenoller için calixarenler isimlendirilirken, fenolün süstitüe kısmı calixarenin önüne yazılır, calixarendeki fenolik birim sayısı ise, calix ve aren arasına köşeli parantez içinde yazılır. Söz gelimi, p-tert-butil fenolden elde edilen 4 üyeli bir calixaren, p-tert-butil calix[4]aren şeklinde isimlendirilir [29].

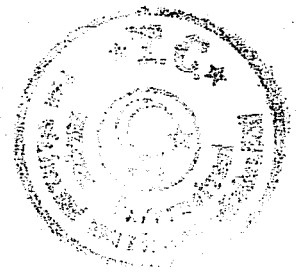
Bu oligomerler, halkalı yapının OH grupları ve boşluklu ya-

pıları (Şekil-2.1.) ile nadir özellikler gösterir. Özellikle, boşluklu yapıları yardımıyla, kasyonlar ve nötral moleküller ile kompleks formuna dönüşebilmeleri oldukça ilginçtir. Böylece calixarenler, polimer kimyasında, maden kimyasında ve enzim kimyasında, şelat yapma özelliğinden dolayı önem kazanmıştır [19].

Calixarenler, temelde iki farklı yöntemle elde edilirler [28]. Zinke tarafından gerçekleştirilen birinci yöntemde calixarenler, para-süstitüe fenol ile formaldehidin 140-220 °C sıcaklıkta, bazik ortamda etkileşmesiyle elde edilirler [30]. Sentez aynı düzende üç kademeli tek bir işlemle gerçekleştirilir (Şekil-2.1.). Reaksiyonun ilk kademesinde p-süstitüe fenol, sulu paraformaldehid ve çok konsantre bir bazın (NaOH) çok az bir miktarı karıştırılarak, 50-55 °C de 45 saat ısıtılır. Sonraki kademedede 110-120 °C de 2 saat ısıtılarak, asidlendirilir. Son olarak da reçinensi madde keten tohumu yağında, 220 °C de benzer süreyle ısıtılır.

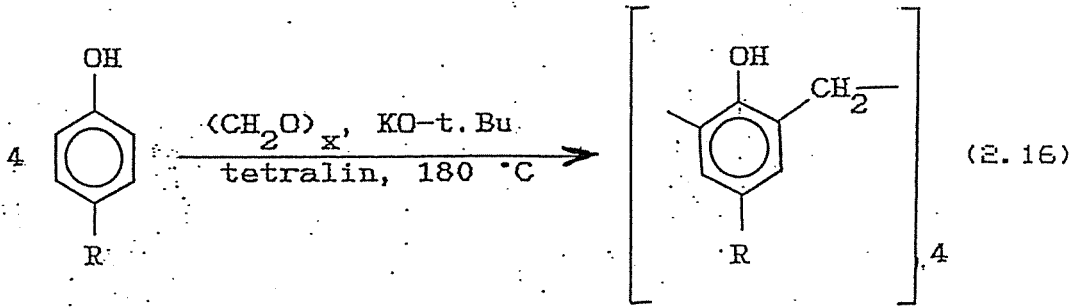


Şekil-2.1. Calixarenlerin, Zinke yöntemiyle tek basamaklı sentezi



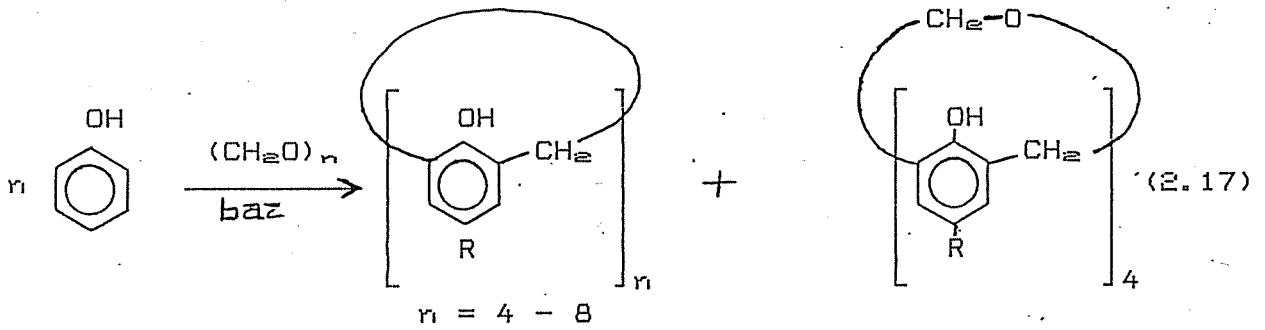
Zinke yöntemine benzer şekilde Munch [31] ve Patrick [32], calixarenleri bazik ortamda, aynı bir kap içerisinde, tek kademeli bir işlemle elde etmeyi başarmışlardır. Munch yönteminde p-tert-butil fenol, paraformaldehid ve potasyum hidroksidin 45:75:1 oranlarında ksilendeki çözeltileri karıştırılarak, Dean-Stark başlıklı düzenekte 4 saat süreyle ısıtılır. Neticede, %75 verimle, çözünmeyen, 360-370 °C de eriyen, renkli bir ürün elde edilir. Ürünler farklı çözücülerde kristallendirildiğinde, erime noktalarının değiştiği gözlenir ve neticede bunların n=4, n=6 ve n=8 olan calix[n]arenler olduğu anlaşılır.

Patrick, çalışmasında fenolik [1.1.1.]metasiklophanları tek kademede elde etmiştir. Bu yöntemde p-süstitüe fenol ile paraformaldehid, potasyum tert-butoksit eşliğinde, tetralin içinde 180-200 °C de kontrollü olarak ısıtılarak kondensasyona uğramıştır. Fonksiyonel grup olarak elektron çekici gruplar kullanıldığında, tanımlanamayan ürünler elde edilmiş veya etkileşim olmadığı görülmüştür. Elektron verici gruplar olması durumunda oldukça yüksek verimli ürünler elde edilmiştir.



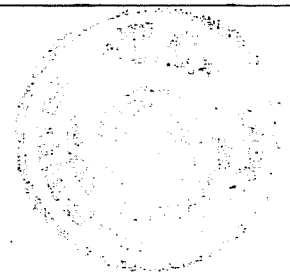


Yine Zinke yöntemine benzer şekilde Conforth, p-tert-butil fenol ile farklı erime noktalı halkalı tetramerler olduğu zannedilen stereo izomerik kondensasyon ürünlerini izole etmiştir [26]. Son olarak da, Gutsche, p-tert-butil fenol ile paraformaldehidin doğrudan kondenzasyonu ile, halkalı ve lineer bileşiklerden oluşan bir karışımın, sadece metilen köprüleri değil, aynı zamanda dimetilen eter köprüleri de içerebileceğini gösterdi [27].

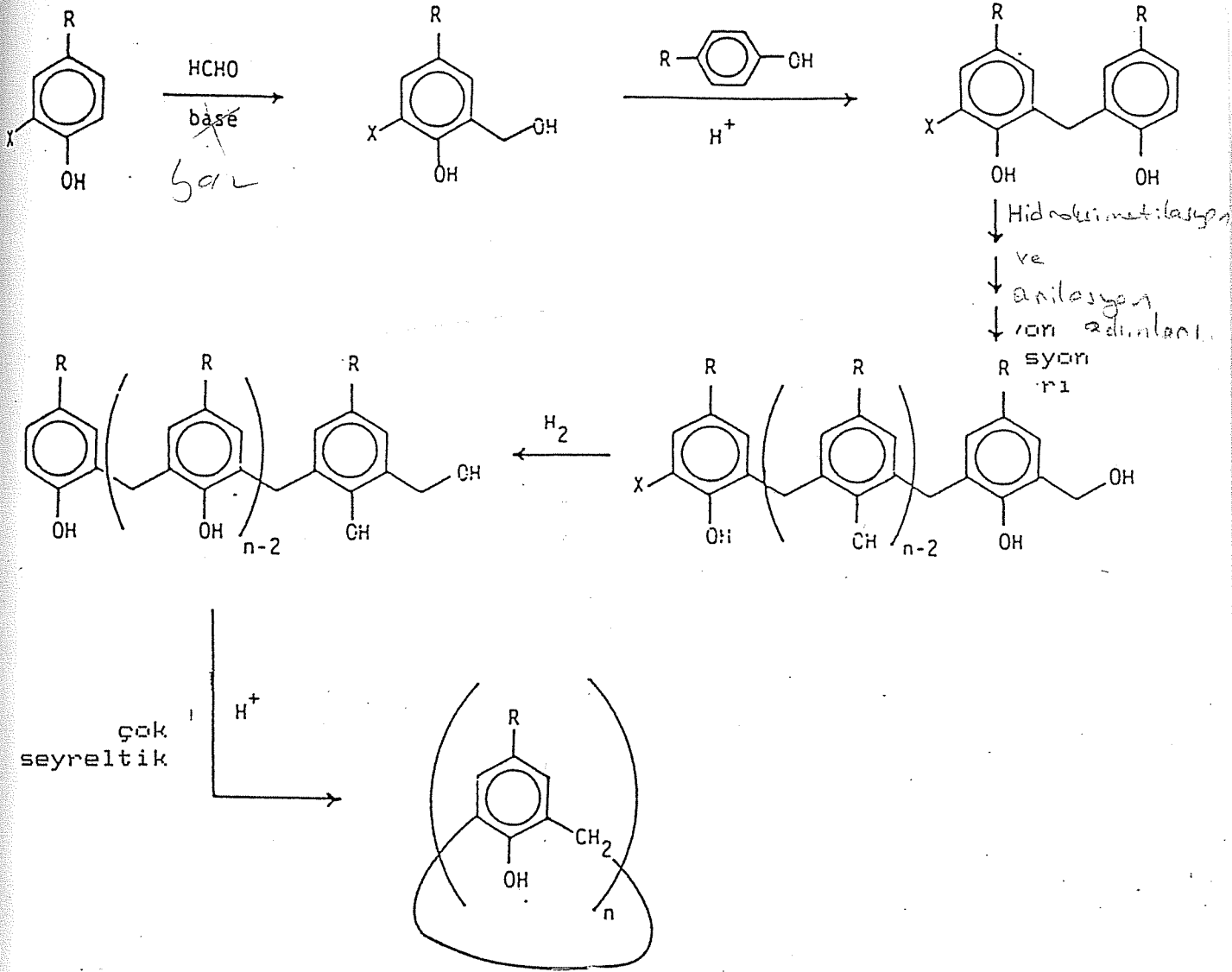
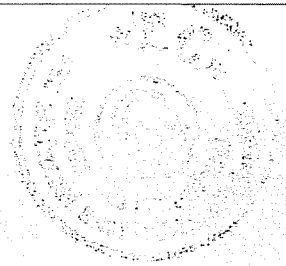


Böylece ilk yöntem, farklı araştırmacılar tarafından modifiye edilerek çalışılmış ve çalışmalar neticesinde calixarenlerin tek basamakta, miktarları reaksiyon şartlarına büyük ölçüde bağlı olarak değişen, farklı sayıda halkalı oligomerlerden oluşan bir karışım olarak elde edilebildiği anlaşılmıştır. p-tertbutil calixarenlerle çalışıldığında, şartlar çok dikkatli ayarlanmakla % 35 calix[4]aren, % 75 calix[6]aren ve % 65 ya da daha yüksek miktarda calix[8]arenleri elde etmek mümkündür [28].

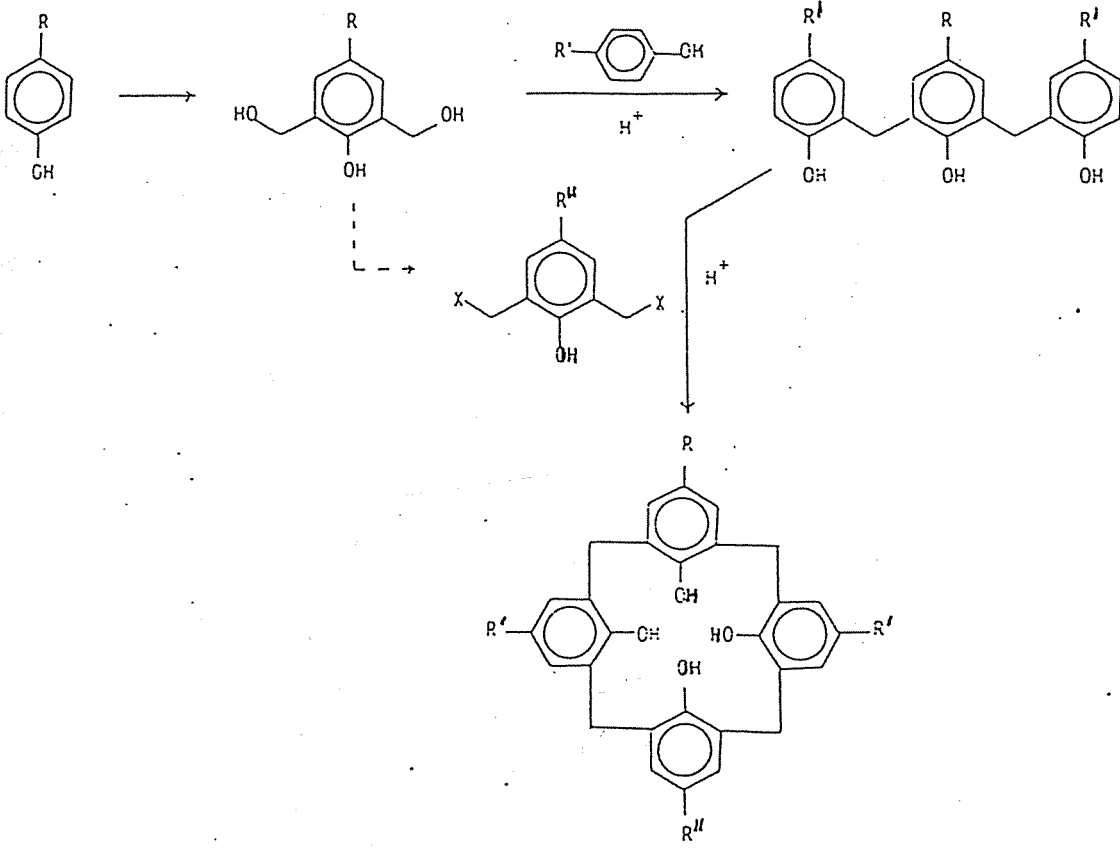
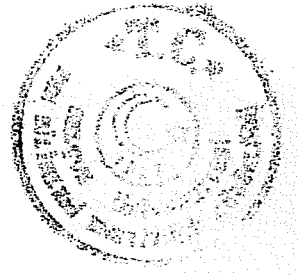
Diğer yöntem ilk defa Hayes ve Hunter tarafından çalışılmış [25,33] ve son zamanlarda da Kammarer grubu tarafından daha ge-



niş bir şekilde ele alınmıştır [34-40]. Yöntem, orto pozisyonlarından birindeki bir halojen tarafından bloke edilmiş bir para-sübstitüe fenole metilen gruplarının ve aril fonksiyonel gruplarının kademeli olarak katılmasından oluşur (Şekil-2.2. ve Şekil-2.3.). Şekillerden de görüldüğü gibi bu yöntemde öncelikle, bir ucunda hidroksimetil grubu ve diğer ucunda halojen bloke edilmiş olan bir lineer oligomer dikkatli bir şekilde hazırlanır. Halojenin hidrojenalikle uzaklaştırılması adımını, asid katalizli çok seyreltik bir ortamda halkalaştırma işlemi takip eder. Bu yöntemde, karışık olmayan ürünler elde edildiğinden, ilk yönteme göre kesinlikle daha üstündür. Ayrıca, para-sübstitüe fenollerde, istenilen fonksiyonel grup ile çalışılabilir. Aynı zamanda farklı fonksiyonel gruplardan oluşan calixarenler de elde edilebilir. Yine de, çok kademeli sentezin uzun zaman gerektirmesi ve verimin düşük olması bakımından yöntem pek tercih edilmez. Örnek olarak, 10 kademede % 10 verimle elde edilebilen p-tert-butil calix[4]aren ve % 0,24 verimle elde edilen p-fenil calix[4]aren verilebilir [19,28].

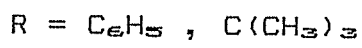
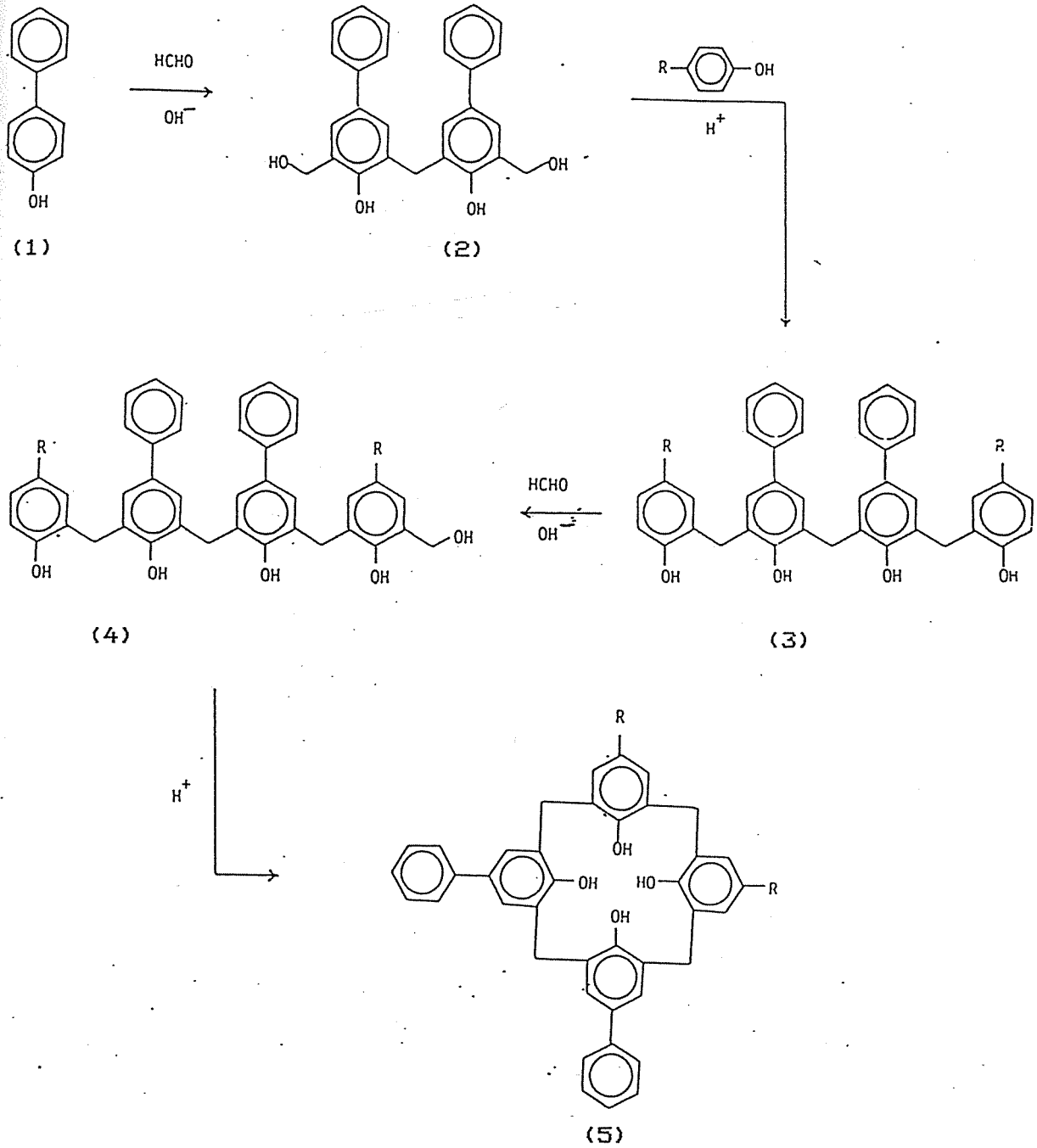


Şekil-2.2. Calixarenlerin Hayes ve Hunter yöntemiyle çok basamaklı sentezi

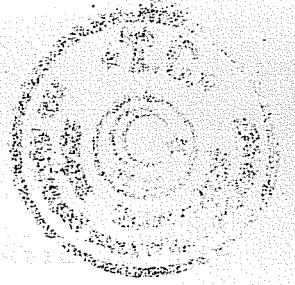


Şekil-2.3. Calixarenlerin Kammerer yöntemiyle çok basamaklı sentezi

Gutsche benzer şekilde çok basamaklı sentezi değişik açıdan gerçekleştirmiştir [28]. Gutsche yönteminde 4 kademeli ve çok basamaklı yolda bir p-süstitüe fenol (1) kontrol edilen şartlar altında paraformaldehid ile etkileştirilerek bis(hidroksimetil) dimeri elde edilir (2). Elde edilen madde bir para süstitüe fenol ile kondensasyona uğrayarak lineer bir tetramer (3) verir. Üçüncü basamakta, monohidroksimetilasyon ile (4) bileşiği elde edilir. Son basamakta (4) bileşiği calixarene (5) halkalaştırılır (Şekil-2.4.).



Şekil-2.4. Calixarenlerin Gutsche yöntemiyle çok basamaklı sentezi



3. DENEYLER

Bu çalışmada $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Varian T60-A spektrofotometresiyle, IR spektrumları Pye-Unicam Sp 1025 spektrofotometresiyle ve UV-VIS. spektrumları da Shimadzu-160A spektrofotometresiyle elde edildi.

3.1. Calix[4]arenlerin Sentezi

3.1.1. p-metil asetat calix[4]arenin Sentezi

500 ml. lik iki ağızlı bir yuvarlak balon içerisine 200 ml kadar tetralin konularak, üzerine sırayla 0,1 mol para-süstitüe fenol, 2-3 g potasyum tert-butoksid ve 10 g paraformaldehid ilave edilerek, homojen olarak karıştırılır. Balona bir Dean-Stark başlığı ve bir geri soğutucu takılır. Çıkan formaldehid gazlarını tutmak üzere, geri soğutucuya içerisinde NaOH çözeltisi bulunan bir emniyet şişesi bağlanır). Karışım yavaş bir hızla ısıtılmaya başlanarak sıcaklık 180-200 °C arasında tutulur. Bu şekilde 4-6 saat ısıtma işlemi sürdürülür. Bu süre zarfında p-metilasetat calix[4]arenin katı bir faz olarak ayrıldığı gözlenir. Daha sonra, elde edilen karışım soğumaya bırakılır. Sıvı faz uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün izopropil alkol ile yıkılarak, süzülür. Kalıntı piridinde çözülerek, çözünmeyen kısımlar tekrar süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen çözeltiye, oldukça seyreltik buzlu HCl ilave edilerek, calix[4]arenin saf bir şekilde ayrışması sağlanır. Katı ürün su ile iyice yıkanır, süzülür ve kurutulur. Verim %34, e.n. 300 °C 'nin üzerindedir.

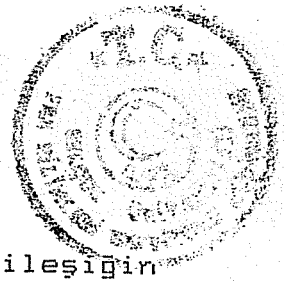
Bu bileşik aseton, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksid ve piridinde çözünür. Sentezlenen bu bileşiğin spektroskopik değerleri Tablo-4.1. ve Tablo-4.2. de, element analizi sonuçları ise Tablo-4.3. de verilmiştir.

3.1.2. Calix[4]arenin p-amid Türevi

500 ml.lik bir yuvarlak balon içerisine 0,05 mol kadar paraetil asetat calix[4]aren ve yeterli miktarda derişik amonyak konulur. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında, sıcaklık 40-50 °C olacak şekilde 6 saat ısıtılır (bu sırada dışarı çıkan gazları tutmak için bir gaz tuzacı ile önlem alınmalıdır). Reaksiyon sonrası amonyağın fazlası destile edilerek uzaklaştırılır. Elde edilen ürün bir kaç kez su ve seyreltik HCl ile yıkandıktan sonra, tekrar destile su ile yıkanır ve kurutulur. Bu bileşiğe ait elementel analiz sonuçları ve spektroskopik veriler Tablo-4.1., Tablo-4.2. ve Tablo-4.3. de verilmiştir.

3.1.3. p-karboksil calix[4]arenin Elde Edilmesi

6,56 g p-etil asetat calix[4]aren ve 2 N, 150 ml KOH çözeltisi 250 ml.lik iki boyunlu bir balona konur. Balonun boyunlarından birine bir geri soğutucu, diğerine azot gazı girişi bağlanır. Karışım bir manyetik karıştırıcıda 2 saat kaynatılır. Soğutulan reaksiyon karışımı pH = 2 oluncaya kadar HCl ile asitlendirilir. Oluşan çökelek süzülerek, destile su ile bir çok kez yıkanır ve kurutulur. Verim % 96



Bu bileşik aseton, THF, DMSO ve piridinde çözünür. Bileşiğin element analizleri ve spektroskopik değerleri Tablo-4.1., Tablo-4.2. ve Tablo-4.3. de verilmiştir.

3.2. Calix[4]arenlerin Fe(III) ile İyonik Komplekslerinin Hazırlanması ve Oluşum Sabitlerinin Tayini

0,001 mol ligand (calix[4]aren) az bir miktar THF de çözülür ve bu çözeltiliye 0,001 mol sulu $FeCl_3$ çözeltisi karıştırılarak ilave edilir. Karıştırma sonunda çözeltinin rengi hemen değişir. Karıştırma işlemi $25\text{ }^{\circ}C$ de 1 saat sürdürülür. Bu süre sonunda oluşan çökelek süzülür, önce destile su ile, sonra THF ile ve son olarak da tekrar destile su ile yıkanır. Yıkama suları biriktirilir ve aşağıda anlatıldığı şekilde Fe(III) tayininde kullanılır.

Oluşan kompleks çoğu organik çözücülerde çözünmektedir. Verim, elementel analiz ve spektroskopik değerleri Tablo-4.1., Tablo-4.2. ve Tablo-4.3. de verilmiştir.

Kompleksin oluşum sabitinin tayini için, biriktirilen yıkama suları kullanılır. Süzme işleminden sonra elde edilen sıvı faz üzerine 10-15 ml derişik HCl eklenir ve hacmi ölçülür. Farklı konsantrasyonlarda demir(3)klorür çözeltileri hazırlanır ve UV-VüS. spektrofotometresinde, 482 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyonlar ölçülerek bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Daha sonra kompleksin yıkama sularının, aynı şekilde 482 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyon ölçülerek, Fe(III) konsantrasyonu hazırlanan kalibrasyon grafiğinden okunur.

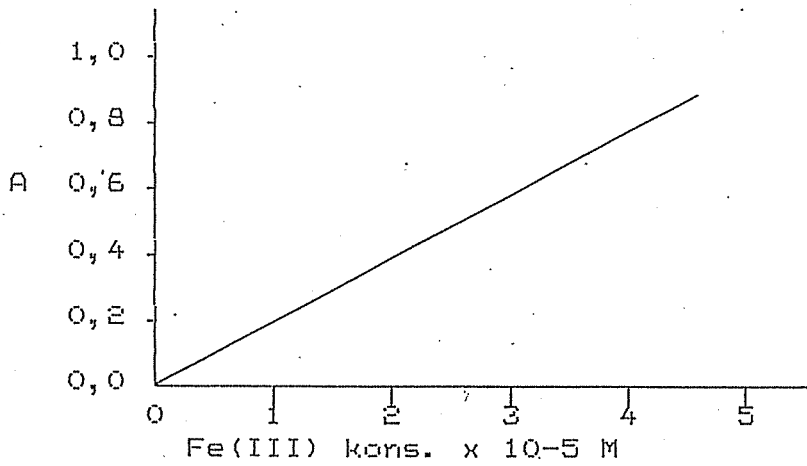


örnek olarak, p-metil asetat calix[4]aren ile Fe(III) arasındaki iyonik kompleksin oluşum sabitinin hesaplanması aşağıda verilmiştir.

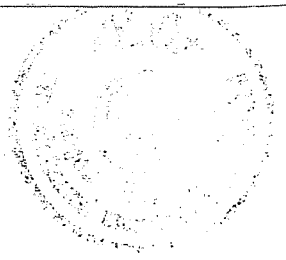
p-metil asetat calix[4]aren kompleksine ait yıkama suları değişik HCl ile asitlendirildi. Bu şekilde elde edilen gözeltinin hacmi 250 ml olarak saptandı. Bu gözeltiden alınan 2 ml numune ve kalibrasyon eğrisi için hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Fe(III) gözeltilerinin yapmış olduğu absorpsiyonlar aşağıda verilmiştir.

FeCl ₃ kons. x 10 ⁻³ M	Absorpsiyon
0,1	0,22
0,25	0,38
0,40	0,56
0,50	0,74
Numune (2 ml)	0,34

Bu değerlerden faydalanılarak çizilen kalibrasyon grafiği üzerinde, numune konsantrasyonu aşağıdaki gibi tesbit edilir.



Şekil-3.1. İyonik komplekslerde Fe(III) tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği



2 ml.lik numunenin yapmış olduğu absorpsiyona karşılık grafikten $2,35 \cdot 10^{-5}$ değeri okunur. Buradan 2 ml numunedeki demir miktarı (m_1),

$$2,08 \cdot 10^{-5} = \frac{m_1}{56} \cdot \frac{1000}{2}$$

$$m_1 = 2,3296 \cdot 10^{-6} \text{ g Fe}^{+2}$$

şeklinde hesaplanır. Toplam numune hacmi 250 ml olduğundan, toplam demir miktarı,

$$m = m_1 \cdot 250/2 = 2,912 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

olarak bulunur. Komplekste $0,028 \text{ g} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ demir kullanıldığından,

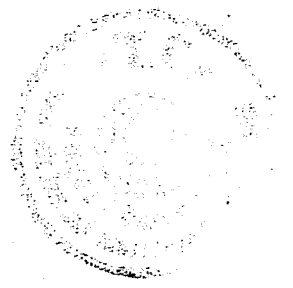
$$0,028 - 2,912 \cdot 10^{-4} = 2,767 \cdot 10^{-2} \text{ g demir}$$

Buradan 0,0267 g demirin kompleks yaptığı ve bu durumda demirin % 98,6 kadarının reaksiyona girdiği anlaşılır.

Benzer şekilde, diğer calixarenlerle yapılan çalışmalar sonucu elde edilen değerler Tablo-3.1. de verilmiştir.

Tablo-3.1. Calixarenler ve Demir(3)klorür arasındaki iyonik komplekslerin denge sabitleri

Calixaren	Kons., mol/l	FeCl ₃ .6H ₂ O kons., mol/l	Dalga boyu, nm	Denge Sabiti, K, l/mol
COCH ₃	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	482	$1,829 \cdot 10^7$
COOH	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	482	$2,000 \cdot 10^7$
CONH ₂	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	482	$2,172 \cdot 10^7$

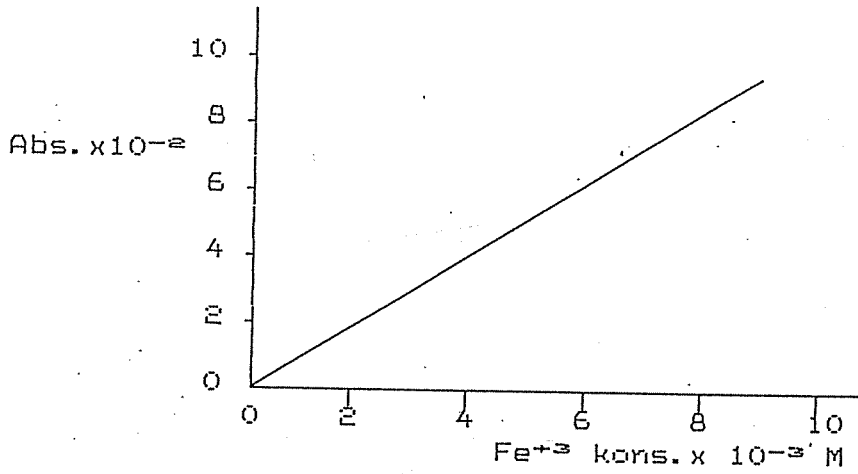


3.3. Calix[4]arelerin Fe(III) ile Moleküler Komplekslerinin Hazırlanması ve Oluşum Sabitlerinin Tayini

Uygun bir çözücü kullanılarak, farklı konsantrasyonlarda $FeCl_3$ gözelttileri ve calix[4]aren gözelttileri hazırlanır ve 25 °C de termostatlı bir banyoda dengeye getirilir. UV-Vis. spektrofotometresinde demirin maksimum dalga boyundaki yapmış olduğu absorpsiyonlar ölçülerek, konsantrasyon ile absorpsiyonun değişmesi bağıntısından ϵ_1 hesaplanır. Benzer şekilde calixarenin elektron verici ve demir(3)klorürün elektron alıcı olduğu düşünülürse, L/M oranı çok büyük olan farklı konsantrasyonlardaki kompleksler hazırlanarak, kompleksin maksimum dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyonlardan da ϵ_2 değeri bulunur. Bu değerler ve başlangıç konsantrasyonları yardımıyla kompleksin denge sabiti, ilgili eşitliklerden hesaplanabilir (Böl.1.1.5). Bazı calixarenlerle yapılan çalışmada elde edilen değerler aşağıdaki gibidir.

Çözücü olarak aseton ve THF kullanılarak p-metil asetat calix[4]aren ve Fe(III) arasındaki moleküler kompleksin denge sabiti aşağıdaki gibi tayin edilir. Calix[4]arenin p-metil asetat ve p-amid türevleri için elde edilen değerler Tablo-3.2.de verilmiştir.

Fe(3) klorür kons.	Absorbans, 508 nm
0,007	0,038
0,008	0,046
0,010	0,053



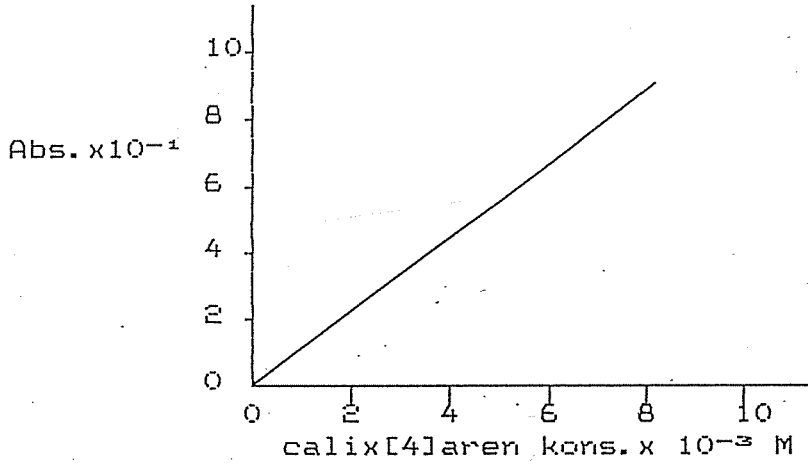
Şekil-3.2. Çözücü olarak THF kullanılarak hazırlanan Fe(3) klorüre ait ϵ_1 değerinin tayini

Grafiğin eğiminden ϵ_1 değeri 4,78 olarak hesaplanır. Benzer şekilde L/M oranı yüksek olan farklı konsantrasyonlardaki p-metil calix[4]aren çözeltilerinden de, komplekse ait olan ϵ_2 değeri bulunur.

p-metil calix[4]aren
konsantrasyonu

Absorbans, 508 nm

0,0011	0,351
0,0024	0,424
0,0041	0,602
0,0050	0,674



Şekil-3.3. p-metil asetat calix[4]aren - Fe(III) kompleksine ait ϵ_2 değerinin tayini

Grafiğin eğiminden ϵ_2 değeri 79 olarak hesaplanır. Bu şekilde ϵ_1 ve ϵ_2 bulunduğundan sonra, verilerden kompleksin denge konsantrasyonları ve daha sonra denge sabiti Bölüm-1.1.5. de anlatıldığı gibi hesaplanır. Elektron vericinin başlangıç konsantrasyonu $3,15 \cdot 10^{-3}$ ve elektron alıcının başlangıç konsantrasyonu $1 \cdot 10^{-3}$ olarak alınmıştır.



$$[DA] = \frac{A_2 - \epsilon_1 [A]_0}{\epsilon_2 - \epsilon_1} = \frac{0,028 - 4,78 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{79 - 4,78}$$

$$[DA] = 3,128 \cdot 10^{-4} \text{ molar}$$

$$[A] = \frac{\epsilon_2 [A]_0 - A_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} = \frac{79 \cdot 1 \cdot 10^{-3} - 0,028}{79 - 4,78}$$

$$[A] = 6,871 \cdot 10^{-4} \text{ molar}$$

$$[D] = [D]_0 - [DA] = 3,15 \cdot 10^{-3} - 3,128 \cdot 10^{-4}$$

$$[D] = 2,837 \cdot 10^{-3} \text{ molar}$$

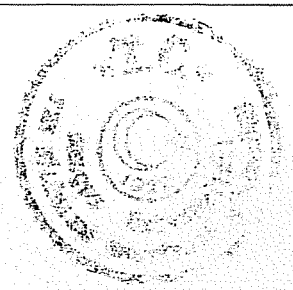
$$K = \frac{[DA]}{[D][A]} = \frac{3,128 \cdot 10^{-4}}{2,837 \cdot 10^{-3} \cdot 6,871 \cdot 10^{-4}}$$

$$K = 160,46 \text{ l/mol}$$

Bu şekilde diğer calix[4]arenlerle ilgili yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo-3.2.de verilmiştir.

Tablo-3.2. Calix[4]aren - Fe(III) moleküler kompleksleri ve denge sabitleri

Calixaren	Çözücü	dalga boyu	K, denge sab. l/mol
COCH ₃	THF	508	160,46
COCH ₃	Aseton	529	140,00
CONH ₂	Aseton	515	74,28



Komplekin denge sabiti Benesi-Hildebrant bağıntısı, Scott bağıntısı ve Foster-Hammick-Wardley bağıntılarından da hesaplanabilir. Bunun için D/A oranı çok büyük olan kompleksler hazırlanarak, kompleksin maksimum dalga boyunda yapmış oldukları absorpsiyonlar ölçülür. p-metil asetat calix[4]aren Fe(III) kompleksi için elde edilen veriler ve bulunan değerler Tablo-3.3.de verilmiştir.

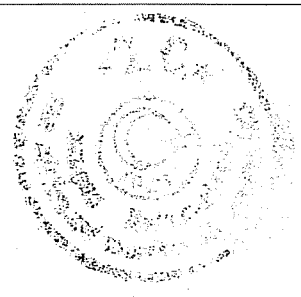
Tablo-3.3. p-metil asetat calix[4]aren - Fe(III) kompleksleri için elde edilen spektrofotometrik veriler

Calixaren kons. [D] ₀	Absorb., A 508 nm	[A] ₀ /A	1/[D] ₀	[D] ₀ [A] ₀ /A	A/[D] ₀
0,0011	0,351	2,84. 10 ⁻³	909,09	3,13. 10 ⁻⁶	319,09
0,0024	0,424	2,35. 10 ⁻³	416,66	5,66. 10 ⁻⁶	176,66
0,0041	0,602	1,66. 10 ⁻³	243,90	6,81. 10 ⁻⁶	146,82
0,0050	0,674	1,48. 10 ⁻³	200,00	7,41. 10 ⁻⁶	134,8

Bu veriler yardımıyla Bölüm-1.1.5.de anlatıldığı şekilde çizilen grafiklerden elde edilen değerler ise Tablo-3.4.de verilmiştir.

Tablo-3.4. p-metil asetat calix[4]aren - Fe (III) moleküler komplekslerinin farklı bağıntılardan hesaplanan denge sabitleri

Bağıntı	Çözücü	Denge sab. K, l/mol
Benesi-Hildebrant	THF	166,65
Scott	THF	165,87
Foster-Hammick-Wardley	THF	166,70

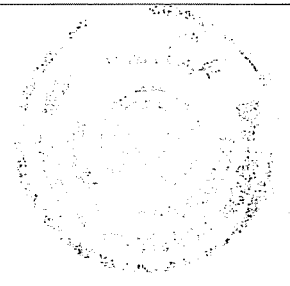


4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada değişik p-süstitüe calix[4]arenlerin sentezlenmesi ve bunların elektron verici olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu sentezlerde farklı fenoller (4-nitrofenol, 4-hidroksi benzoik asid, 4-hidroksi asetofenon, 1,4-dihidroksi benzen, 4-hidroksi benzil alkol, 4-hidroksi metilbenzoat ve 4-hidroksi sodyum benzoat) kullanılmış, ancak bu fenollerin hepsinden calix[4]arenler elde edilememiştir. Bunlardan sadece 4-hidroksi metilbenzoat ile calix[4]aren sentezlenmiş, diğerlerinden tanımlanamayan, polimerik amorf ürünler elde edilmiştir. p-Cl fenol, p-Br fenol ve p-asetilamino fenol kullanıldığı zaman da benzer

Fenol bileşiğinin p-konumunda kuvvetli elektron çekici bir grub (-NO₂, -Cl) veya asidik bir grub ya da tuzunun (COOH, OH, COONa) bulunması durumunda, yukarıda verilen fenollerin hepsinden calix[4]arenlerin sentelenemeyeceği şeklinde bir sonuç çıkarılabilir. Bu durum, bileşiklerin sentezlenmesi sırasında kullanılan bazın template etkisinin bozunmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu çalışmada kullanılan calix[4]arenlerin karboksil türevi indirek yoldan, p-metilasetat calix[4]arenin bazik hidroliziyle, amid türevi ise amonyak ile amonyalizinden sentezlenmiştir.

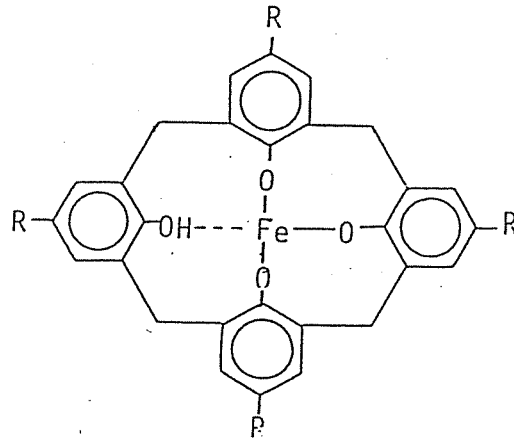
Son yıllarda bu bileşiklerin daha değişik yollardan sentezlenebilirliği üzerindeki çalışmalar sürmektedir [26,27,28,29]. Bu bileşikler üzerinde bu kadar yoğun bir çalışma yapılmasının se-



bebi, bunların organik bileşiklerle ve metal katyonları ile kompleks yapabilmelerindedir. Son yıllarda Izzat ve çalışma arkadaşları bu bileşikleri, hidrofobik sıvı membranda kullanarak IA grubu elementlerinden Cs^+ iyonunu seçici olarak, krown eterlerinde olduğu gibi tuttuğunu gözlemişlerdir [41].

Bu çalışmada, sentezlenen bileşiklerin geçiş elementleri ile kompleks yapıp yapmayacağı araştırıldı. Bunun için $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Fe(III)$ tuzlarının sulu çözeltilerine, calix [4]aren bileşiğinin bir çözeltisi ilave edildiğinde, sadece $Fe(III)$ çözeltisinin renginin değiştiği, diğerlerinde ise hiç bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. $Fe(III)$ çözeltisi belli bir süre bekletildiğinde koyu kahverengi bir çökelek oluştu. Aynı dene bu metallerin karışımında tekrarlandığında da aynı sonuç alındı. Bilindiği gibi analitik kimyada $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Fe(III)$ bulunan bir çözeltiden $Fe(III)$ in izole edilmesi hayli güçtür. Bu yolla ise, bir çözeltideki $Fe(III)$ iyonları yaklaşık % 99 oranında seçimli olarak ayrılabilir.

Oluşan çökelek kristallendirilememesine rağmen, element analizleri, metal analizi ve spektroskopik verilerden kompleksin 1:1 oranında olduğu anlaşılmıştır (Tablo-4.1 - 3). Bu sonuçlara göre kompleksin tahmini yapısı Şekil-4.1.de verilmiştir.



I

a; R = COOCH₃ b; R = COOH c; R = CONH₂

Şekil-4.1. Calix[4]aren - Fe(III) kompleksi

Tablo-4.1. Ligandların ¹H-NMR spektrumları*, δ (ppm)

Bileşik	O-H (s, 4H)	-CH ₂ - (broad, 8H)	Harom. (s, 8H)	Diğer
Ia	7,82	4,1-3,8	7,2	3,6 (COOCH ₃ , s, 12H)
Ib	7,85	4,3-4,0	7,6	10,3 (COOH, s, 4H)
Ic	7,90	3,8-4,1	7,0	7,2-7,4 (CONH ₂ , broad, 8H)

* Çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılmıştır,
s: singlet.



Tablo-4.2. Ligandlar ve komplekslerinin gözlenen karakteristik IR bandları (KBr), cm^{-1} .

Bileşikler	O - H	C = O	C - H* 6
Ia	3450-3200	1705	870
Ib	3450-3150	1715	865
Ic	3400	1710	860
Ia-Fe	3400	1700	865
Ib-Fe	3400-3150	1710	860
Ic-Fe	3400	1705	855

* Aromatik (1,2,4,6-sübstitüsyon).

Tablo-4.3. Calix[4]arenler ve Fe(III) ile kompleksleri ile ilgili analiz sonuçları

Bileşik* (formül)	Verim, %	Hesaplanan (bulunanan)			
		% C	% H	% Fe	%N
Ia ($\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$)	34	65,85 (65,45)	4,91 (4,94)	-	-
Ib ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$)**	96	64,01 (63,85)	4,03 (4,10)	-	-
Ic ($\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$)****	93	64,42 (64,35)	4,73 (4,84)	-	9,39 (9,35)
Ia-Fe ($\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_{12}$)Fe	94	60,95 (60,68)	4,12 (4,20)	7,87 (7,65)	-
Ib-Fe ($\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_{12}$)Fe	92	58,85 (58,45)	3,24 (3,32)	8,55 (8,70)	-
Ic-Fe ($\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_4$)Fe	90	59,18 (58,89)	3,88 (4,02)	8,59 (8,90)	8,63 (8,92)

* Tüm bileşikler 300 °C nin üzerinde dekompoze olmaktadır.

** Bu bileşik (Ia) nin bazik hidrolizi ile sentezlendi.

*** Bu bileşik (Ia) nin amonyalizi ile sentezlendi.



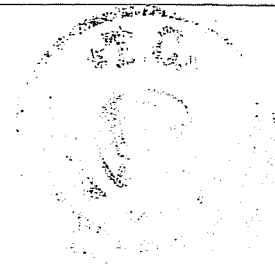
Bu tip kompleksler yeni değildir. Banerjee ve Haldar, Fe(III) ile fenollerin $Fe(OPh)_3$ şeklinde bileşik yapabileceğini göstermiştir [41]. Bu komplekste klor testinin negatif sonuç vermesi, calix[4]arenin üç hidroksil grubu ile Fe(III) arasında iyonik bir bağ olduğunu gösterir. Kompleksin 3400 cm^{-1} deki moleküller arası hidrojen bağını gösteren IR spektrumlarından, dördüncü hidroksil grubunun iyonik bağ yapmadığı anlaşılmıştır.

Bu çalışmanın diğer ilginç bir yanı da, oluşturulan bu komplekslerdeki Fe(III) in geri kazanılabilmesidir. Bunun için calix[4]arenin karboksil türevinin Fe(III) kompleksi, sulu $NaHCO_3$ çözeltisinde çözülerek asitlendirildiğinde, Fe(III) in yaklaşık % 99 kadarı geri kazanılır.

Bu çalışmada ayrıca, calix[4]arenler ile Fe(III) arasında aprotik ortamdaki moleküler kompleksler oluşturulmuştur.

Moleküler ve iyonik komplekslerin oluşum sabitleri literatürde verilen metodlara göre tayin edilmiştir. Sonuçta, denge sabitinin büyüklüğünden iyonik kompleksin çok kararlı kompleks verdiği anlaşılmıştır (Tablo-3.4). Değişik sübstitüentli calix[4]arenlerin oluşum sabitlerinin değerinin birbirine yakın olduğu; p-konumundaki sübstitüentin oluşum sabitinin büyüklüğünü fazla etkilemediği anlaşılmıştır.

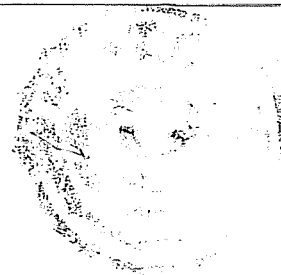
Sonuç olarak, bu bileşikler analitik kimyada seçici olarak Fe(III) tayininde organik çöktürücü olarak kullanılabilirler.



4 . KAYNAKLAR

- 1 - Mulliken, R.S., J. Am. Chem. Soc., 74, 811, 1952
- 2 - March, J. (1968). " Advanced Organic Chemistry " . McGraw-Hill Book Co., New York
- 3 - Rose, J. (1967). " Molecular Complexes". Pergamon Press, Oxford
- 4 - Foster, R. (1969). " Organic Charge - Transfer Complexes ". Academic Press, London
- 5 - Cotton, F. A. and Wilkinson, G. (1988). " Advanced Inorganic Chemistry". John Wiley and Sons, New York
- 6 - Andrews, L. J. and Keefer, R. M. (1964). " Molecular complexes in Organic Chemistry". Holden-Day, Inc., San Francisco
- 7 - Mooler, T. (1982). " Inorganic Chemistry " . John Wiley and Sons, New York
- 8 - Yarwood, J. (1973). "Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes". Plenum Press. London
- 9 - Ham, J.S., Platt, J. R. and McConnell, H., J. Am. Chem. Phys., 19, 1301, 1951
- 10 - McConnell, H., Ham, J.S. and Platt, J.R., J. Am. Chem. Phys., 21, 66, 1953
- 11 - Brigieble, G. and Czekalla, J., Z. Elektrochem. 63, 6, 1959

- 12 - Foster, R., Nature, 181, 1253, 1959
- 13 - Chowdhury, M., Trans Faraday Soc., 57, 1482, 1961
- 14 - Mulliken, R.S. and Person, W.E., Ann. Rev. Phys. Chem.,
13, 107, 1962
- 15 - Benesi, H.A. and Hildebrandt, J.H., J. Am. Chem. Soc.,
71, 2703, 1949
- 16 - Dewar, M.J.S. and Lepley, A. R., J. Am. Chem. Soc.,
83, 4560, 1961
- 17 - Caldin, E. F. and Field, J. H., J. Chem. Soc. Faraday
Trans 1, 70, 1937, 1982
- 18 - Gündüz, T. (1988). "Enstrümental Analiz Yöntemleri".
A.Ü. Basımevi, Ankara
- 19 - Knop, A. and Pilato, L. A. (1985). " Phenolic Resins".
Springer-Verlag, Berlin
- 20 - Sümengen, D. (1986). "Organik Kimya". cilt II, Hakan Ofset,
İstanbul
- 21 - Kämmerer, H. and Lenz, H., Makromol. Chem. 27, 162, 1958
- 22 - Hakimelahi, G. H. and Moshfegh, A. A., Helv. Chim. Acta,
64, 599, 1981
- 23 - Moshfegh, A. A., Mazandarani, B., Nahid, A. and
Hakimelahi, G. H., Helv. Chim. Acta, 65, 1229, 1982



- 24 - Zinke, A., Kretz, R., Leggewie, E. and Hössinger, K.,
Monatsh. chem., 83, 1213, 1952
- 25 - Hayes, B. T. and Hunter, R. F., Chem. Ind., 193, 1956
- 26 - Conforth, J. W., D'Acry Hart, P., Nicholls, G. A.,
Rees, R. J. W. and Stock, J. A., Br. J. Pharmacol.,
10, 73, 1955
- 27 - Gutsche, C. D., Dhawan, B., Hyun No, K. and
Muthukrishnan, R., J. Am. Chem. Soc., 103, 3782, 1981
- 28 - Hyun No, K. and Gutsche, C. D., J. Am. Chem. Soc.,
47, 2713, 1982
- 29 - Gutsche, C. D. and Hyun No, K., J. Am. Chem. Soc.,
47, 2708, 1982
- 30 - Zinke, A. and Ziegler, E., Ber. Dtsch. Chem. Ges.
77, 264, 1944
- 31 - Buriks, R. S., Fauke, A. R. and Munch, J. H. U. S. Patent
4 259 464 filled 1976, issued 1981
- 32 - Patrick, T. B. and Egan, P. A., J. Org. Chem. 42, 382, 1977
- 33 - Hayes, B. T. and Hunter, R. F., J. Appl. Chem. 8, 743, 1958
- 34 - Kämmerer, H., Happel, G. and Caesar, F., Makromol. Chem., 162,
179, 1971
- 35 - Happel, G., Mathiasch, B. and Kämmerer, H., Makromol. Chem.

176, 3317, 1975

- 36 - Kämmerer, H. and Happel, G., Makromol Chem., 179, 1199, 1978
- 37 - Kämmerer, H., Happel, G., Böhmer, V. and Rathay, D., Monatsh. Chem., 109, 767, 1978
- 38 - Böhmer, V., Chhim, P. and Kämmerer, H., Makromol Chem., 180, 2503, 1979
- 39 - Kämmerer, H. and Happel, G., Makromol Chem., 181, 2049, 1980
- 40 - Kämmerer, H., Happel, G. and Mathiasch. B., Makromol Chem., 182, 1685, 1981
- 41 - Izzat, R. M., Lamb, J. D., Hawkins, R. T., Brown, P. R., Izzat, S. R. and Christensen, J. J., J. Am. Chem. Soc., 105, 1782, 1983
- 42 - Banerjee, S. and Haldar, B. C., Nature, 165, 1012, 1950

ÖZ GEÇMİŞ

13. 4. 1965 tarihinde, Diyarbakır ili Silvan ilçesine bağlı Bağdere nahiyesinde doğan Ufuk Sancar VURAL, ilk öğrenimini Ağrı ili Tutak ilçesinde, orta öğrenimini ise Balıkesir ili Manyas ilçesinde tamamlamıştır. 1982 yılında Selçuk Üniv. Müh-Mim. Fak. Kimya Mühendisliği bölümünü kazanmış ve 1987 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl S. Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsüne, yüksek lisans öğrencisi olarak kaydolmuştur.

1987 yılında, S. Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü, Fizikokimya anabilim dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamış ve halen bu görevine devam etmektedir.