

150254



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*SCHIFF* BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE SIVI KRİSTAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

150254

İlke GÜROL  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Prof.Dr.Vefa AHSEN

GEBZE  
2004



İlke GÜROL'un tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11 / 03/ 2004 tarih ve 2004 / 11 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Vefa AHSEN ( Tez Danışmanı )

ÜYE : Prof. Dr. Adem KILIÇ

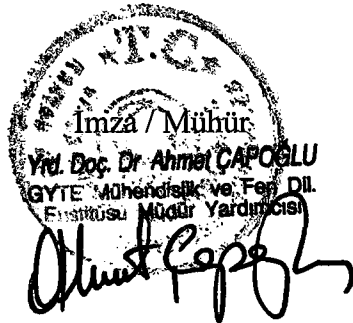
ÜYE : Prof. Dr. Ahmet GÜL

ÜYE : Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10.05.2004 tarih ve 2004/19 sayılı kararı.





## ÖZET

Bu çalışmada, dört dişli  $N_2O_2$ -donör *Schiff* Bazlarının kompleks yapılarına uzun alkil zincirlerinin etkisini incelemek amacıyla, farklı uzunluklara sahip alkil zincirleri içeren yeni *Schiff* bazı ligandları sentezlenmiş ve Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri izole edilmiştir.

1-2 dialkiloksi 4- formyl-5-hidroksibenzen ve 4-5 diamino-1,2-didodesiloksibenzen'in reaksiyonu sonucu yeni bir *Schiff* Bazı ligandı hazırlanmıştır. Pd(II) ve Cu(II) kompleksleri *Schiff* bazı metal oranı 1:1 olarak reaksiyona konularak elde edilmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapıları Elementel analiz, IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca metal komplekslerinin sıvı kristal özelliklerini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), X-ışınları Kırınımı ve polarize mikroskop kullanılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda Cu(II) kompleksleri düzensiz hegzagonal yapı gösterirken Pd(II) kompleksleri ise düzenli hegzagonal mezofaz yapı gösterdiği tespit edilmiştir..



## SUMMARY

In this study, in order to investigate the effect of long alkyl chains on the complex formation of tetradentate  $N_2O_2$ -donor Schiff bases, new ligands which have got different alkyl chains has been synthesised and their complexes with Cu(II) and Pd(II) are isolated.

A new *Schiff* Base has been prepared from 1,2-dialkyloxy-4-formyl-5-hydroxybenzene and 4,5-diamino-1,2-didodecyloxybenzene. Pd(II) and Cu(II) complexes are obtained with metal Schiff Base ratio of 1:1. The new compounds have been characterized by elemental analyses, IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR and Mass spectra. In addition, the liquid crystalline behaviour of these metal complexes were investigated by polarizing microscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and X-Ray diffraction analysis. According the results, Cu(II) complexes are shown columnar hexagonal disordered mesophases while Pd(II) complexes are formed columnar hexagonal ordered mesophases.



## TEŞEKKÜR

Bana her türlü desteği sağlayan ve bu tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tüm doktora çalışmalarım esnasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli eşime, anneme, babama ve özellikle bana en çok ihtiyaç duyduğu dönemde bu zamanı ondan çaldığım değerli oğlum İlter Erol GÜROL'a;

Ayrıca TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Sensör Teknolojileri alışma grubu arkadaşlarıma ve özelliklede teknisyenimiz Yadigar ARSLAN'a çalışmalarım sırasında bana vermiş oldukları destek için teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ



SAYFA

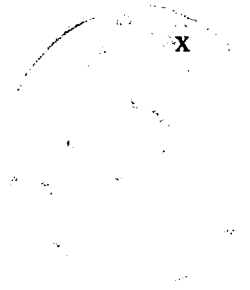
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
SPEKTRUMLAR DİZİNİNİN	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	
2.1. Schiff Bazları	3
2.1.1. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	3
2.1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	5
2.1.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	6
2.2. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	8
2.2.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	10
2.2.2 Schiff Bazı Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri	12
2.3 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları	14
2.4 Schiff Bazlarının IR Spektrumları	15
2.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	16
2.5.1 Genel Özellikler	16
2.5.2 Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması	18
2.5.3 Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi	22
2.5.4 Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları	22
2.6 Sıvı Kristaller	23
2.6.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi	23
2.6.2. Sıvı Kristallik Tanımı	24

2.6.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	25
3. KONUyla İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	49
4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	59
5. DENEYSEL KISIM	61
5.1. Genel İşlemler	61
5.2. Deneyler	62
5.2.1. Tosil Türevlerinin Sentezi	62
5.2.2. 1,2-Di Alkanların Sentezi	63
5.2.3. 4'-Asetilbenzo Alkanların Sentezi	64
5.2.4. 4'-Asetoksibenzo Alkanların Sentezi	65
5.2.5. 4'-Hidroksilbenzo Alkanların Sentezi	66
5.2.6. 4'-Hidroksi-5'-formil Benzo Alkanların Sentezi	67
5.2.7. 1,2 Didodesiloksi 4,5-dinitrobenzen Sentezi	69
5.2.8. 1,2 didodesiloksi 4,5 diaminobenzen Sentezi	70
5.2.9. <i>Schiff</i> Bazlarının Sentezi	71
5.2.10. <i>Schiff</i> Bazı Komplekslerinin Sentezi	72
5.2.10.1. Bakır Komplekslerinin Sentezi	73
5.2.10.2. Palladyum Komplekslerinin Sentezi	73
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
6.1. 1,2-Dialkoksi-4-asetilbenzen Türevleri	75
6.2. 1,2-Dialkoksi-4-asetoksibenzenler	84
6.3. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksibenzenler	93
6.4. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksi-5-formil Benzenler	101
6.5. 1,2 Didodesiloksi 4,5-dinitrobenzen	110
6.6. 1,2 Didodesiloksi 4,5-diaminobenzen	113
6.7. <i>Schiff</i> Bazları	115
6.8. <i>Schiff</i> Bazı Kompleksleri	124
6.8.1. Bakır Kompleksi	124
6.8.2. Palladyum Kompleksi	127
6.9. Komplekslerin Mezomorfik Davranışları	136
6.9.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri	136

6.9.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri	138
6.9.3. X-Işınları ile Ölçümler.	140
KAYNAKLAR	150
ÖZGEÇMİŞ	154



# SİMGELELER ve KISALTMALAR



NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
EI	Electron Impact
FAB	Fast Atomic Bombardment
APT	Attach Proton Test
THF	Tetrahidrofur
Å	Angstrom
DSC	Differential Scanning Calorimetry



# ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. İki değerlikli <i>Schiff</i> Bazı Komplekslerinin Yapısı	1
2.1. N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin (salen)	5
2.2. Fenol-İmin, Keto-imin Tautomeri	7
2.3. o-p Metoksi Sübstitüentli Diaril Ketiminlerin Rezonanas Yapısı	7
2.4. Alifatik $\beta$ -diketonların monoazometinlerin Tautomeri	7
2.5. <i>Schiff</i> bazlarında Tautomerizm	8
2.6. <i>Schiff</i> Bazının Oluşum Mekanizması	11
2.7. o-aminobenzaldehidin kendi kendine kondensasyonu sonucu oluşan yapılar	13
2.8. (a) $\beta$ -diketonların Bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür Kompleksi (b) o-hidroksiasetofenonun Bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür Kompleksi	14
2.9. Bis-Salisilaldimin-Ni(II) Kompleksi	18
2.10. Ag(I)-DMAPS Kompleksi	18
2.11. Primer Aminler ile Salisilaldehidten Türeyen Bidentat <i>Schiff</i> Bazı	19
2.12. o-hidroksianilin ile Salisilaldehidten Türeyen <i>Schiff</i> Bazının Zr Kompleksi	19
2.13. 2-aminoetantiol ile Salisilaldehidten Türeyen <i>Schiff</i> Bazı	20
2.14 N-(Salisilideniminoasetat)- $\alpha$ -picolilamino-Zn(II)	20
2.15. Asetohidrato N, N'-etilenbis-(salisilideniminato)-Co (III) ve Ga(II) Kompleksi	21
2.16. N, N'-bis-(2-salisilideniminobenzoil)-etilendiamin Fe(II) Kompleksi	21
2.17. Sıvı Kristallerin T1 $\rightarrow$ T2 ve T2' $\rightarrow$ T1' Sıcaklık Aralıklarında Eldesi	24
2.18. 4-metoksibenziliden-4'-n-butilanilin	26
2.19. Çubuksu Nematik Fazın Şematik Olarak Görüntüsü	27
2.20. Çubuksu Termotropik Bir Organik Mezogenin Şematik Gösterimi	29
2.21. Nematik Schlieren Tekstür	29

2.22. Nematik Fazlardaki Bozunmalar a şeklinde $\pi$ bozunmaları, b şeklinde ise $\pi/2$ bozunmaları	30
2.23. Çubuksu smektik fazların şematik olarak gösterimi; a) Üstte Simektik $S_A$ fazı, b) Altta Simektik $S_C$ fazı	30
2.24. Simektik A fazının X-ışınları Fotoğrafı; a) yönlendirilmemiş örnek; b) yönlendirilmiş örnek.	31
2.25. Simektik C fazının X-ışınları Fotoğrafı; a) yönlendirilmemiş örnek; b) yönlendirilmiş örnek.	33
2.26. Simektik C Schlieren Tekstür	34
2.27. Simektik A Fazlardaki Bozunmalar	34
2.28. Simektik A Fan (Yelpaze) Tekstür	35
2.29. Simektik A Poligonal Tekstür	35
2.30. Simektik C Kırık-Fan (Yelpaze) Tekstüre	36
2.31. Simektik B fazlarının Yapısı	37
2.32. Eğilmiş Simektik Fazların Yapısı	37
2.33. Simektik F ve Simektik I'nın Şematik Diyagramı	38
2.34. Simektik E fazların Yapısı	38
2.35. Çapraz Yapılı Eğimli Simektik Fazların Yapısı. a) Perspektif Bakış Açısından, b) Üstten a-b düzlemindeki görünüşü	39
2.36. Düzenli Simektik Fazlar İçinde Mozaik Tekstür Görüntüsü	39
2.37. Simektik I Schlieren Tekstür	40
2.38. Kiral Simektik C Fazın Yapısı	41
2.39. Amfifilik moleküllerin liyotropik mezomorfik yapıda düzenlenmeleri	42
2.40. $\alpha$ -Cephalin	43
2.41. Ftalosiyanın Molekülü	44
2.42. Diskotik Kolonlar Fazların Yapısı	44
2.43. Diskotik Kolonlar Fazların Faz Yapıları	45
2.44. Sanidik Sıvı Kristal Moleküller	46
2.45. Kübik Mesofaz Özellik Gösteren Moleküller	46
2.46. Banana Mesofaz Özellik Gösteren Moleküller	47
2.47. Camsı Mesofaz Özellik Gösteren Molekül	48
3.1. Kosalen Bileşiği	49
3.2. Alkiloksi İçeren Schiff Bazı Kompleksleri	50
3.3. N,N'-bis[2-hidroksi-5-(4'-n-alkil)fenilazobenziliden] alkildiamin Bileşiğinin Kompleksleri	51

3.4. Bis[4-(n-alkiloksi)-5-(p-n-tetradesilfenilazo)]-substitüe (N,N'-Salisilidendiainato)Nikel(II) Kompleksi	51
3.5. Bis(salisilidenanilin) Metal Kompleksleri	52
3.6. N,N'-Bis(5-alkilsalisiliden)etilen-diaminato-Çu(II) Kompleksleri	53
3.7. Tetradental cis-Enamino Ni(II) Kompleksleri	54
3.8. N,N'-1,2-Fenilenbis(salisilideniminato)Kobalt(II) Kompleksini	55
3.9. N,N'-Bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoethanato Cu(II) Kompleksi	55
3.10. N,N'-Bis(2,5-dihidroksibenziliden)-trans-1,2-diaminosikloheksanato Cu(II) Kompleksi	55
3.11. N,N'-Bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenato Cu(II) Kompleksi	56
3.12. Enaminoketone Kompleksleri	57
3.13. Binükleer sıvı kristaller	58
6.1. Di-alkanlar ile Asetik Asit ve Polifosforik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan 10-12 Bileşiklerine ait Yapı	75
6.2. 4'-Asetilbenzo Alkanlar ile Asetik Asit ve Perasetik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan 13-15 Bileşiklerine ait Yapı	84
6.3. 4'-Asetoksibenzo Alkanlar ile NaOH (%10'luk) ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%25'lik) Reaksiyonu Sonucu Oluşan 16-18 Bileşiklerine ait Yapı	93
6.4. 4'-Hidroksilbenzo Alkanlar CF <sub>3</sub> COOH ve Hekzametilentetramin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan 19-21 Bileşiklerine ait Yapı	101
6.5. 1,2 Didodesiloksibenzen, CH <sub>3</sub> COOH HNO <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan 22 Bileşiğine ait Yapı	110
6.6. 1,2 Didodesiloksi 4,5 dinitrobenzen, Pd/C ve H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> 'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan 23 Bileşiğine ait Yapı	113
6.7. 19-21 ile 23 Nolu maddelerin MeOH'da reaksiyonu sonucu Reaksiyonu Sonucu Oluşan 24-26 Bileşiklerine ait Yapı	115
6.8. 24-26 ile Bakır (II) asetat dihidrat'ın THF'de Reaksiyonu Sonucu Oluşan 24a-26a Bileşiklerine ait Yapı	124
6.9. 24-26 Paladyum (II) asetat monohidrat'ın THF'de Reaksiyonu Sonucu Oluşan 24b-26b Bileşiklerine ait Yapı	127
6.10. 25b Bileşiğinin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstür Görüntüsü (Büyütme x 25)	139
6.11. Hegzagonal Kolomnar Mezofazda Oluşan Disklerin İstiflenmesi (a= Kolonlararası mesafe, d = Düzlemler arası mesafe)	149

# TABLOR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
4.1. Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	59
4.2. Bu Çalışmada Kullanılan Spektroskopik Cihazlar	60
6.1. 10-12 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları	75
6.2. 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^1\text{H}$ NMR Spektrum Verileri	81
6.3. 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrum Verileri	83
6.4. 13-15 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları	84
6.5. 13, 14 ve 15 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^1\text{H}$ NMR Spektrum Verileri	90
6.6. 13, 14 ve 15 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform içerisinde Alınmış olan $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrum Verileri	92
6.7. 16-18 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları	93
6.8. 16, 17 ve 18 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^1\text{H}$ NMR Spektrum Verileri	98
6.9. 16, 17 ve 18 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrum Verileri	100
6.10. 19-21 Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	101
6.11. 19, 20 ve 21 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^1\text{H}$ NMR Spektrum Verileri	107
6.12. 19, 20 ve 21 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrum Verileri	109
6.13. 22 Bileşiğine Ait Elementel Analiz Sonuçları	110
6.14. 24-26 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları	115
6.15. 24, 25 ve 26 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^1\text{H}$ NMR Spektrum Verileri	120
6.16. 24, 25 ve 26 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrum Verileri	123
6.17. 24a-26a Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları	124
6.18. 24b-26b Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları	127

6.19.	24b, 25b ve 26b Bileşiklerinin Dötoro Kloroform içerisinde Alınmış olan $^1\text{H}$ NMR Spektrum verileri	132
6.20.	24b, 25b ve 26b Bileşiklerinin Dötoro Kloroform içerisinde Alınmış olan $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrum verileri	135
6.21.	24b, 25b ve 26b Bileşiklerinin Faz Geçiş Sıcaklıkları ( $^{\circ}\text{C}$ ) ve Entalpi ( $\Delta\text{H}$ ) Değişimleri (kJ/mol)	137
6.22.	24a Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri	140
6.23.	24b Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri	141
6.24.	25a Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri	142
6.25.	25b Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri	143
6.26.	26a Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri	144
6.27.	26b Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri	145



# SPEKTRUMLAR DİZİNİ

## SPEKTRUM

## SAYFA

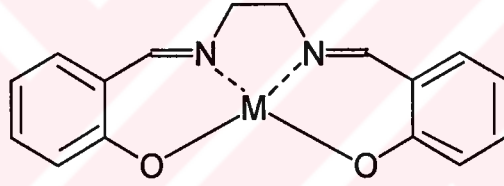
6.1. 11 Bileşiminin IR Spektrumu	76
6.2. 11 Bileşiminin Kütle Spektrumu	77
6.3. 11 Bileşiminin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	79
6.4. 11 Bileşiminin $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrumu	82
6.5. 14 Bileşiminin IR Spektrumu	85
6.6. 14 Bileşiminin Kütle Spektrumu	86
6.7. 14 Bileşiminin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	88
6.8. 14 Bileşiminin $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrumu	91
6.9. 17 Bileşiminin IR Spektrumu	94
6.10. 17 Bileşiminin Kütle Spektrumu	95
6.11. 17 Bileşiminin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	96
6.12. 17 Bileşiminin $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrumu	99
6.13. 20 Bileşiminin IR Spektrumu	102
6.14. 20 Bileşiminin Kütle Spektrumu	103
6.15. 20 Bileşiminin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	105
6.16. 20 Bileşiminin Değişimi Yapılmış $\text{D}_2\text{O}$ $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	106
6.17. 20 Bileşiminin $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrumu	108
6.18. 22 Bileşiminin IR Spektrumu	111
6.19. 22 Bileşiminin Kütle Spektrumu	112
6.20. 23 Bileşiminin Kütle Spektrumu	114
6.21. 25 Bileşiminin IR Spektrumu	116
6.22. 25 Bileşiminin Kütle Spektrumu	117
6.23. 25 Bileşiminin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu	118
6.24. 25 Bileşiminin $^{13}\text{C}$ (APT) NMR Spektrumu	121
6.25. 25a Bileşiminin IR Spektrumu	125
6.26. 25a Bileşiminin Kütle Spektrumu	126
6.27. 25b Bileşiminin IR Spektrumu	128

<b>6.28. 24b Bileşiminin Kütle Spektrumu</b>	129
<b>6.29. 25b Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu</b>	130
<b>6.30. 25b Bileşiminin <sup>13</sup>C (APT) NMR Spektrumu</b>	133
<b>6.31. 26a Kompleksinin X-ışını Kırınımı Görüntüsü</b>	146
<b>6.32. 25b Kompleksinin X-ışını Kırınımı Görüntüsü</b>	146



## GİRİŞ

*Schiff* bazları ilk defa 1864 yılında U.SCHIFF tarafından yapılan primer aminler ile aldehit ve ketonların reaksiyonundan elde edilmiştir. *Schiff* bazlarının özellikleri arasında üzerinde en çok durulanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Geçiş metallerinin biokimyasal reaksiyonlarda oynamış oldukları rol uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu reaksiyonların mekanizmalarının aydınlatılması için yapılan yoğun çalışmalarda *Schiff* bazlarının geçiş metalleri ile vermiş oldukları kompleksler geniş ölçüde kullanılmıştır. Bu tür bileşiklerin sentezi ilk defa Pfeiffer [1] tarafından yapılmış olan Etilendiaminin salisil aldehid ile vermiş olduğu N-N'-etilen -bis(salisilidenimin) *Schiff* bazının muhtelif metaller ile vermiş olduğu kompleksler bu tip çalışmalara örnek olarak gösterilmiştir (Şekil 1.1) .



Şekil 1.1. İki değerlikli *Schiff* Bazı Komplekslerinin Yapısı

Pfeiffer [1] kobalt (II) ile elde ettiği kompleksin yapısını incelerken kırmızı-kahverengi olan bileşiğin birkaç gün içerisinde siyaha dönüştüğünü görmüş, ancak nedeni hakkında bir açıklama getirememiştir. 1938 yılında Pfeiffer'in çalışma arkadaşlarından Tsumaki [2] kompleksin bu özelliğini incelemiş ve renk değişiminin hava oksijenini bağlamasından dolayı meydana geldiğini tespit etmiştir.

1946'lı yıllarda Calvin ve çalışma arkadaşları *Schiff* bazlarının geçiş elementleri ile verdiği komplekslerin oksijen taşıyıcı özellikleri üzerine olan çalışmalara yoğunlaşmışlardır [3,4],

Günümüzde de *Schiff* bazı komplekslerinin oksijen taşıyıcı özelliklerinden dolayı biyolojik oksidaz ve endüstride oksidasyon reaksiyonlarında model bileşik olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca *Schiff* bazları; boya (yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından), kozmetik, polimer ve pestisitlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Fakat özellikle son yıllarda, antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (5,6).

1967'li yıllarda Pedersen ve çalışma arkadaşları, alkali ve toprak alkali metalleri ile kompleks oluşturan ve faz transfer katalizörü olarak kullanılan taç eterli bileşiklerle çalışmış [7] ve daha sonraki yıllarda da bu bileşiklerin *Schiff* bazı özellikleri de incelenmiştir [8].

Son yıllarda gaz sensör, sıvı kristal oluşum gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi *Schiff* bazlarına yeni uygulama alanları açmıştır. *Schiff* bazlarının temel molekül yapısına sübstitüent olarak molekül polarlığına etki eden ester, oksietar ve uzun alkil zincirleri takılması ile yeni malzeme üretimleri sağlanmıştır. Tüm bu özelliklerden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir kullanım alanı bulan *Schiff* bazlarının ve komplekslerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Çalışma konumuz kapsamında da yer alan çeşitli zincir uzunluklarına sahip 1,2- Dialkiloksi-4-Hidroksi-5-Formil benzenler ile 1,2 didodesiloksi 4,5 diamin'den türeyen *Schiff* bazları ve metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve sıvı kristal özellikleri incelenerek bu bileşiklerin ileri teknolojik malzeme olarak literatürde yer alması sağlanacaktır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Schiff Bazları

Aldehidler çok kolay bir şekilde primer aminler ile reaksiyon verip *Schiff* bazlarını oluştururken, bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan *Schiff* bazı elde edebilmek için, katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

Aromatik aminler ile aldehitlerden oluşan *Schiff* bazları alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha karardır ve hidrolize karşı dirençlidirler [9].

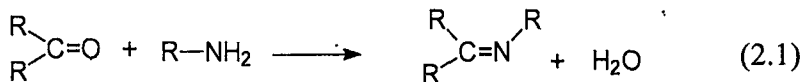
#### 2.1.1. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

*Schiff* bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehid,  $\beta$ -diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehid, piridin-2-aldehid, diasetil piridin, 4-propanoil pirazol, diformil fenol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitlerdir [10].

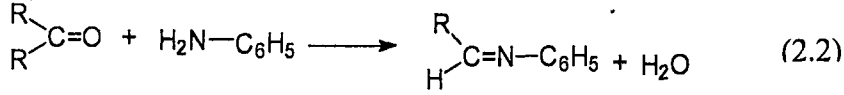
*Schiff* bazlarının sınıflandırılması türetildikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Şüphesiz birçok sınıflandırma mümkün olmakla birlikte en genel tasnif bu şekilde yapılandır.

Bir kısım amin bileşiklerinden türeyen *Schiff* bazlarına örnek verecek olursak;

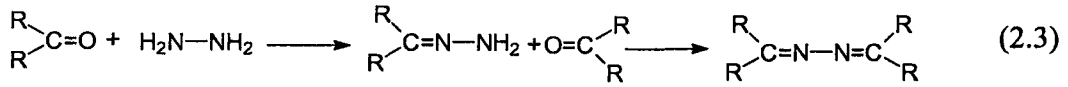
Primer Aminden Meydana Gelen İminler



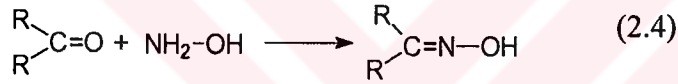
### Anilinden Meydana Gelen Aniller



### Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazonve Azinler



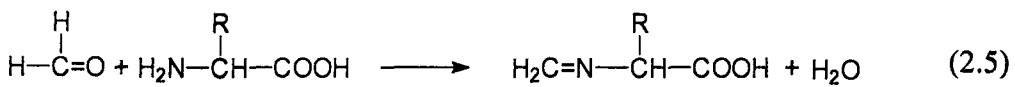
### Hidroksil aminden Oksimler (Oksi-İminler)



Bu oksimler, aldehitten meydana gelmişlerse aldoksim (piridin-4-aldoksim, piridin-3-aldoksim vb.) [11], ketondan türemiş iseler ketoksim [12] adını alırlar. Hem alkalilere hem de asidlere karşı stabildirler. Oksimler sadece hidroksil amin ile okso bileşiklerinden değil, karbonil bileşiklerinin aktif metilen grubunun nitrit asidin N=O grubu ile kondenzasyonu ile de teşekkül ederler.

### Aminoasidlerden Meydana Gelen İminler

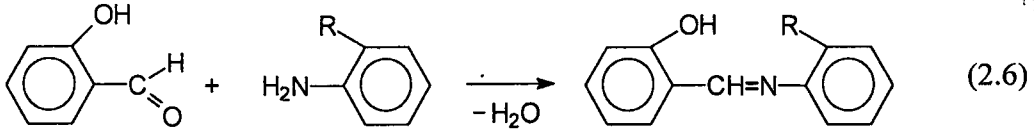
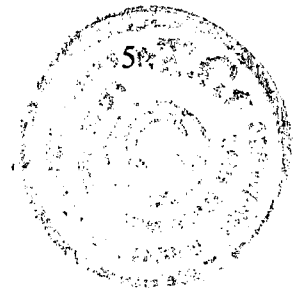
*Schiff* bazları aminoasidlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucu da meydana gelirler.



Formaldehit Aminoasit

*Schiff* Bazı

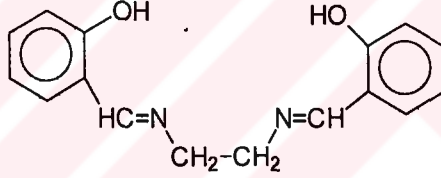
## Süstitüe Aromatik Aminlerden Türeyenler



R süstitüenti  $-\text{OH}$  içeren gruplardan halojenlere,  $-\text{COOH}$  grubundan azot içeren gruplara kadar geniş bir spektrumda değişebilmektedir. Ayrıca birden fazla süstitüent içeren aromatik aminler de çokça kullanılmaktadır.

## Diaminlerden Türeyenler

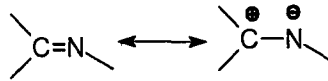
Bu kısımda yer alan en popüler *Schiff* bazlarından biri olan N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin (salen) yer alır (Şekil 2.1). Etilendiaminden türeyen salen'in alifatik poliaminlerden türeyen birçok homologue sentezlenmiştir.



Şekil 2.1. N,N'-etilenbis-salisiliden-diimin (salen)

### 2.1.2. *Schiff* Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olması stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise, daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır.

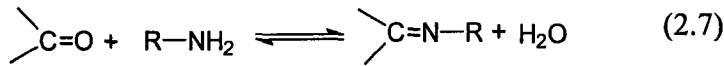


Fakat *Schiff* bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmeleri mümkün değildir.

Şayet azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi...) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterizasyonunun artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması bu suretle azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler [9].

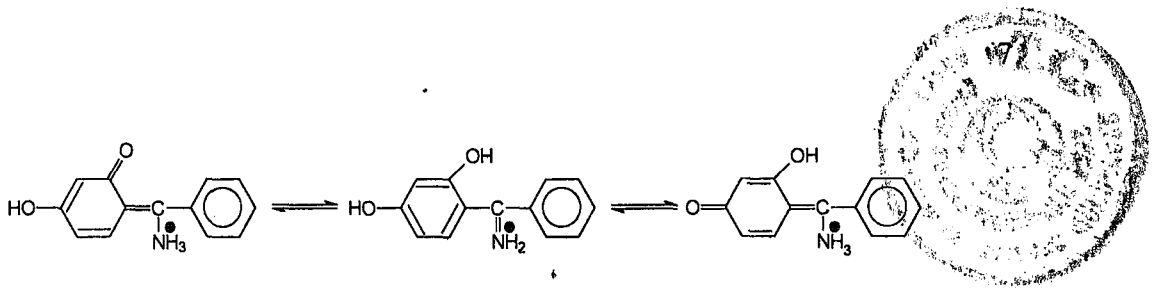
### 2.1.3. *Schiff* Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimlerle  $-NH$  grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril süstitüent taşıyan *Schiff* bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdır. *Schiff* bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar.



Bu reaksiyon iki yönlüdür. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha da dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol  $\longleftrightarrow$  imin, keto  $\longleftrightarrow$  imin tautomerizmidir (Şekil 2.2).



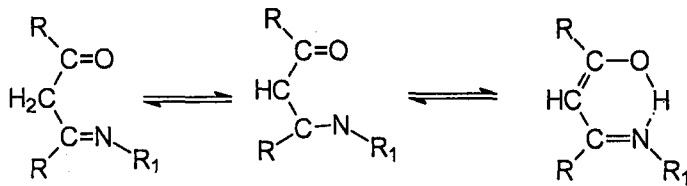
**Şekil 2.2.** Fenol-İmin, Keto-imin Tautomeri

Keto-amin halindeki o-ve p-süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler de oldukça yavaş hidrolizlenirler. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdır (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** o-p Metoksi Süstitüentli Diaril Ketiminlerin Rezonans Yapısı

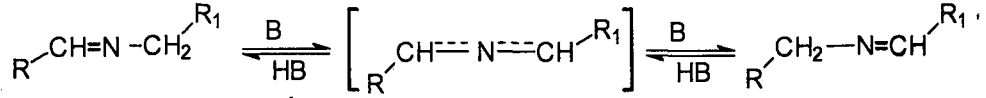
Alifatik  $\beta$ -diketonların monoazometinli türevleri, keto  $\longleftrightarrow$  imin, keto  $\longleftrightarrow$  enamin ve enol  $\longleftrightarrow$  imin olmak üzere üç tautomer formülüne sahiptirler (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4.** Alifatik  $\beta$ -diketonların monoazometinlerin Tautomeri

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerinin de rolü vardır. Orto pozisyonunda ki bir süstitüent m- ve p- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı daha dayanıklı kılmaktadır.

Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle *Schiff* bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar (Şekil 2.5). Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır.



Şekil 2.5. *Schiff* bazlarında Tautomerizm

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve  $\alpha$ -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir.

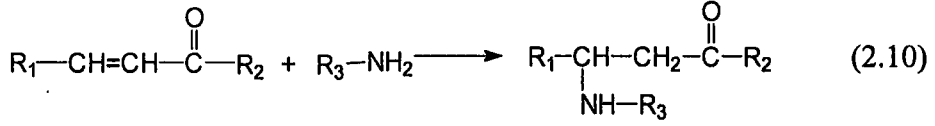
## 2.2 *Schiff* Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilen sentezlerde  $H_2O$  ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı ( $C=N$ ) oluşmaktadır.

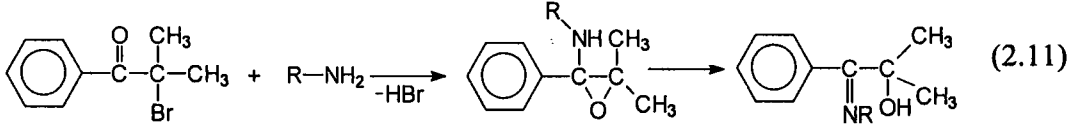
*Schiff* bazları hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise, azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan *Schiff*bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli değildir. Yani; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminler ve dialkil ketiminlere göre daha dayanıksızdırlar. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerinin de rolü vardır.

Aromatik aldehidlerden düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehidlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehidte



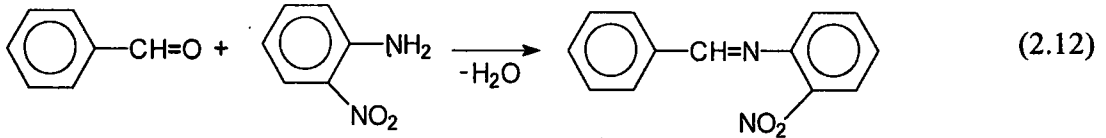


$\alpha$ -Bromoketonlar alkil aminlerle  $\alpha$ -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksid ara kademesi üzerinden yürümektedir.

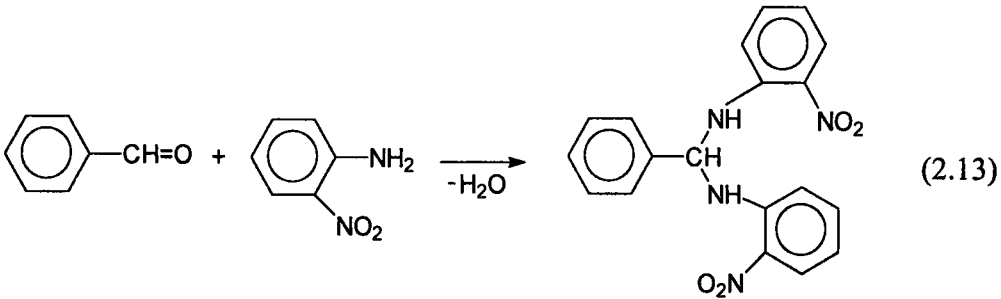


$\alpha$ -aminoasidlerin oluşturdukları *Schiff* bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından izole edilemezler. Ancak  $\alpha$ -aminoasidlerin Salisilaldehid veya benzer aldehidlerle verdikleri *Schiff* bazları, kelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından izole edilebilirler.

*Schiff* bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehid oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; o-nitroanilin aşırı benzaldehidle ısıtılırsa *Schiff* bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon o-nitroanilin aşırsı ile yapıldığında *Schiff* bazı oluşmaz.



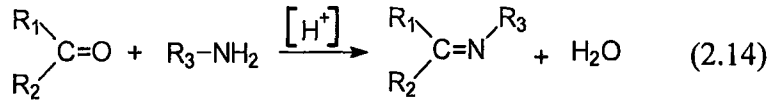
(Aşırı)



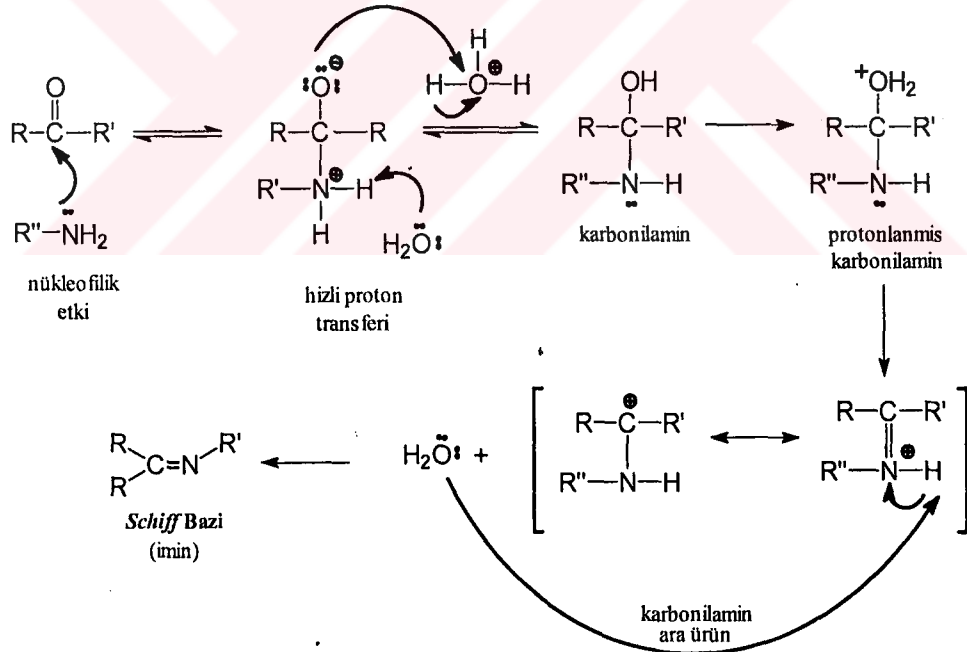
(Aşırı)

## 2.2.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Asid katalizörlüğünde yapılan bir reaksiyon için genel reaksiyon şeması;



şeklinde. Böylece bir reaksiyonun iki ana kademedeki oluştuğu belirlenmiştir. Birinci aşamada primer amin ile Lewis Bazı olan karbonil bileşiğinin kondensasyonu ile bir "karbonilamin ara bileşiği" oluşurken, ikinci aşamada; karbonilamin ara ürününün dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşmaktadır[13]. Mekanizması şu şekildedir (Şekil 2.6):



Şekil 2.6. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aradaki fark, dehidratasyon kademesinin hız belirleyen adım olarak ortaya çıkmasıdır. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Çünkü,

mekanizmadaki protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasında çözelti çok asidik olursa, amin değişimi ihmal edilebilecek kadar azalır. Bu şekilde olduğunda, normalde hızlı bir şekilde gerçekleşen bu katılma yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Tepkimede dehidratasyon kademesi, amin katılmasının aksine, asid derişiminin artması ile hızlanır. Yani, asidliğin yüksek olması dehidratasyon kademesinin daha hızlı, fakat aminin katılması basamağının daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asidliğin azalması ile bu olay tersine yürüyecektir. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki 3-4 civarındır. Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır. Fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için gerekli asid vardır [14].

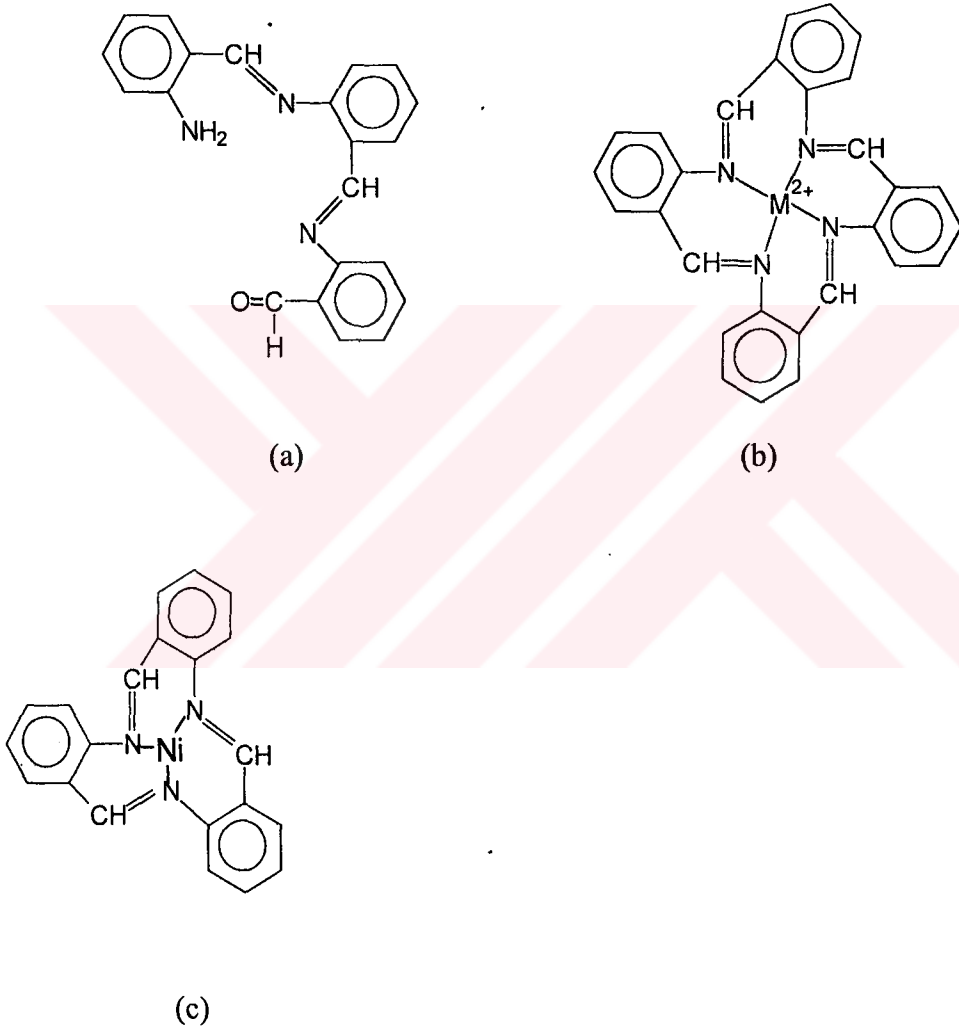
### 2.2.2 *Schiff* Bazı Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonunda oluşan *Schiff* bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondenzasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayarak reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedirler.

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında  $\alpha$ -diketonlarla kondenzasyonu *Schiff* bazı verecek olurken, metal iyonları bulunmadığı taktirde  $\alpha$ -diiminler polimerik kondensasyon ürünlerine dönüşürler.

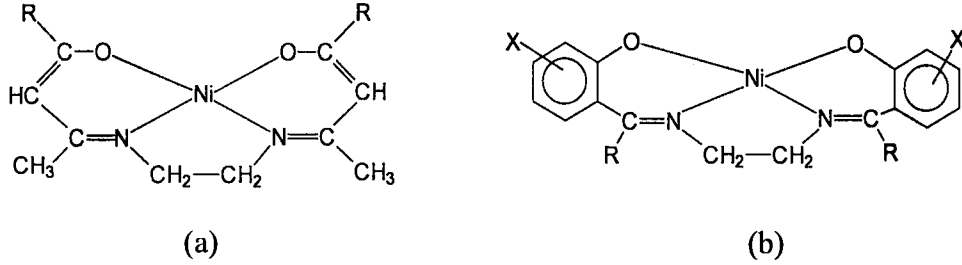
Burada metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve sterokimyasal seçici rol oynamaktadır. Metal iyonları ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip, reaksiyonu o yönde yönlendirmektedirler. Bu tür reaksiyonlar kimyada "kinetik template" reaksiyonları olarak bilinmektedir ve organik kimyada büyük

halkalı bileşiklerinin sentezinde kullanılabilirler. Örnek olarak; o-aminobenzaldehidin kendi kendine kondensasyonu bir trimer (Şekil 2.7) (a) verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli (tetradentat) makrosiklik bir bileşik meydana getirmesidir (b). Ancak Ni(II) iyonları kullanıldığında, ikinci bir ürün olarak üç dişli bir ürünün pseudo-oktahedral yapıda bir nikel kompleksi elde edilir (c).



**Şekil 2.7.** o-aminobenzaldehidin kendi kendine kondensasyonu sonucu oluşan yapılar (a) Üç Dişli Yapı, (b) Dört Dişli Makrosiklik, (c) Ni<sup>2+</sup> varlığında meydana gelen tri-dentat makrosiklik halka

Benzer metal iyonu yönlendirmesi,  $\beta$ -diketonların, salisilaldehid tipi bileşiklerin ve o-hidroksiasetofenonun bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür kompleksi ile yapılan reaksiyonlarında da ortaya çıkar (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8. (a)  $\beta$ -diketonların Bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür Kompleksi  
(b) o-hidroksiasetofenonun Bis-etilendiamin-Nikel(II)klorür Kompleksi**

### 2.3 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen *Schiff* bazları renklidir. Parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir [5,6]. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, tümör yok edici gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [15]. Bunun dışında elektronik gösterge sistemleri içinde sıvı kristal olarak da kullanılabilir. Oluşan *Schiff* bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca *Schiff* bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir.

Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu meydana gelen *Schiff* bazları metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır ve aynı zamanda bu *Schiff* bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [16].

## 2.4 Schiff Bazlarının IR Spektrumları

Azometin grubu taşıyan çok sayıdaki bileşiğin IR spektrumları incelendiğinde, karbon ve azotta değişik sübstitüentler bulunmasına ve konjügasyona bağlı olarak, C=N grubu stretching (gerilme) bandının genellikle 1610-1670  $\text{cm}^{-1}$  arasında değiştiği görülmüştür. Aromatik Schiff bazlarında ise C=N gerilme bandının 1629-1639  $\text{cm}^{-1}$  arasında olduğu belirlenmiştir [17]. 2-(3-piridilmetiliminometil)-fenol bileşiğinin IR spektrumunda azometin grubundaki C=N gerilme bandının 1630  $\text{cm}^{-1}$ , (C-O) gerilme bandının 1290  $\text{cm}^{-1}$ 'de olduğu görülmüştür. 2-(2-piridiliminometil)-fenol bileşiğindeki bandlar ise  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1612  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1283  $\text{cm}^{-1}$  şeklindedir [18]. Piridin halkası içeren bazlarda bu halkaya ait  $\nu(\text{C}=\text{N})$  titreşimi 1590  $\text{cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkmaktadır.

3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenil ve piridin-2-aldehidten oluşan Schiff bazının komplekslerinde koordine olmuş C=N gerilme bandı 1620  $\text{cm}^{-1}$ 'de belirlenmiştir [19]. 3-amino ve 2-amino piridin ile salisil aldehid ve o-hidroksi naftaldehiden sentez edilen Schiff bazlarının metal komplekslerinde ise  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1520-1530  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1290-1380  $\text{cm}^{-1}$  arasında belirlenmiştir [20]. Hidroksi aromatik aldehid ile 2-aminopiridinden türeyen Schiff bazı ve metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde piridindeki C=N gerilme bandının ligandda 1620  $\text{cm}^{-1}$ , komplekslerde 1620-1687  $\text{cm}^{-1}$  arasında olduğu, azometin  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandının ligandda 1597  $\text{cm}^{-1}$ , komplekslerde 1597-1630  $\text{cm}^{-1}$ , fenolik  $\nu(\text{C}-\text{O})$  bandının ligandda 1290  $\text{cm}^{-1}$  komplekslerde 1290-1318  $\text{cm}^{-1}$  arasında olduğu görülmüştür [21].

Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında iki önemli özellik ortaya çıkar. Bunlardan birincisi, metal ligand bağlarının vibrasyon bandlarının görülmesi, ikincisi ise liganddaki donör atomun dahil olduğu grup frekanslarının kaymasıdır. Fakat metal-ligand bağlarının yani, koordinasyon bağlarının vibrasyon frekansları genelde uzak-IR (650  $\text{cm}^{-1}$  civarında) sahasında ortaya çıkar. Metal-azot koordinasyon bağının gerilme frekansı amin

komplekslerinde  $650-850\text{ cm}^{-1}$  civarındadır.  $-C=N-M$  tipi komplekslerde ise gerilme frekansı  $330\text{ cm}^{-1}$  civarındadır.

Geçiş metal komplekslerinde liganda ait kaymaların kayma miktarı kompleksin kararlılığı hakkında önemli ipuçları verir. Ayrıca merkez atomunun iyonizasyon potansiyelinin azalması metalden liganda elektron transferini, yani geri bağlanmayı (back donation) kolaylaştırır. Bununla beraber iyonizasyon potansiyelinin azalması  $C=N$  vibrasyon frekansını arttırdığı gibi, kompleksin daha kararlı olmasını sağlar.

## 2.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

### 2.5.1 Genel Özellikler

Ligandlar, merkezi metal iyonuna elektron çiftleri verebilen *Lewis* bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. “Azometin Azotu” olarak ta tanımlanabilen bu atom bir *Schiff* bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. ( $-CH=\ddot{N}-$ )

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu “Azometin sistemi” de  $\pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya (back donation) uygun d metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$  donör hem de  $\pi$  acceptor fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, *Schiff* bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılığının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihan fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır.

*Schiff* bazı metal kompleksleri oluşurken metal iyonunun türü ve azot atomu üzerindeki substitüentlerin varlığı ve karakteri ikinci derecede etkilidir.

Bu kompleksler tekstil, ilaç, boya endüstrisinde, tıpta hastalıkların teşhisinde kullanılabilirdiği gibi bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak televizyon ve bilgisayar ekranlarında dijital saatlerin göstergelerinde ve daha bir çok sanayi dalında kullanılırlar[10].

*Schiff* bazlarının iki değerlikli geçiş metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral ve oktahedral geometrilere olabilmektedir.

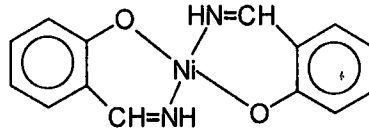
Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında magnetik süseptibilite ölçümleri çok önemli ipuçları vermektedir. Ni(II) , Pd(II), Pt(II) iyonları dış orbitallerinde 8 adet d-elektronu bulundurmaktadır. Bu iyonların dörtlü koordinasyona girebilmeleri için iki olasılık söz konusudur. Bu iyonlar  $dsp^2$  hibridizasyonu ile koordinasyona girerler ise oluşturacakları kompleks, kare düzlem ve diamagnetik olacaktır. Fakat, metal iyonu  $sp^3$  orbitalleri ile koordinasyon yaparsa Hund Kuralına göre iki tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron kalır. Böyle bir durumda bileşiğin spin değeri  $s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  olduğundan bu kompleks tetrahedral ve paramagnetik özellikte olur.

Co(II) atomunun Ni(II) atomundan 1 elektron eksik olduğu için  $dsp^2$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerek planar kompleks Kobalt (II) iyonu  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile bağ yaptığında ise, yapının tetrahedral ve üç çiftleşmemiş elektrondan dolayı paramagnetik özellikte olması beklenir.

Co(III) iyonu şeklinde  $d^2sp^3$  hibrit orbitallerine sahip olabilir. Bu orbitallerle yapacağı kompleksin yapısı oktahedraldir ve çiftleşmemiş elektronu olmadığı için diamagnetik özelliktedir.

Zn(II) iyonu on tane d-elektronuna sahiptir ve  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile koordinasyon oluşturma eğilimindedir. Bu orbitallerle yaptığı kompleksler tetrahedral yapıdadır. Tüm elektronlar çiftleşmiş olduğundan bileşik, diamagnetik özelliktedir.

Örneğin Salisilaldimin Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri planar ve diamagnetik özelliktedir ve trans konfigürasyonu da söz konusudur (Şekil 2.9).



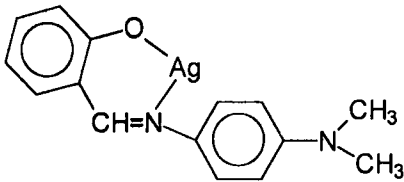
Şekil 2.9. Bis-Salisilaldimin-Ni(II) Kompleksi

### 2.5.2 Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

*Schiff* bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri; *N-O*, *O-N-O*, *O-N-S*, *N-N-O*, *O-N-N-O*, *N-N-N-N* donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden *Schiff* bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterildi.

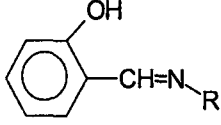
#### *N-O* Tipi Schiff Bazları

Salisilaldehid ile p-N,N'-dimetilalanilin oluşturduğu *N-O* tipindeki *Schiff* bazı (DMAPS) bidentattır ve  $Ag^+$  iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur[22] (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Ag(I)-DMAPS Kompleksi

Primer aminler ile salisilaldehidin oluşturduğu *Schiff* bazları da bidentat özellikte olup bu türdendir (Şekil 2.11).

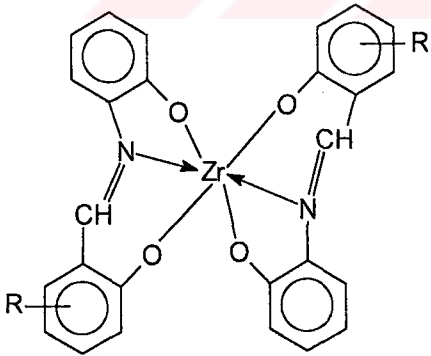


R  
 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**Şekil 2.11.** Primer Aminler ile Salisilaldehidten Türeyen Bidentat *Schiff* Bazı

### O-N-O Tipi *Schiff* Bazları

o-hidroksianilin ile salisilaldehidten türeyen *Schiff* bazı tridentat koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Kompleksin geometrisi şekildeki gibi tahmin edilmektedir[28]. O-aminobenzil alkol ile salisilaldehidten oluşan *Schiff* bazıda tridentattır. Cu(II) iyonu ile [Cu(L)]<sub>2</sub> şeklinde kompleks oluşturur. Kompleks yapısı Zr şelatına benzer [23] (Şekil 2.12).



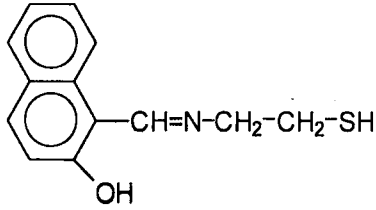
R  
 H, 4-NO<sub>2</sub>, 5-NO<sub>2</sub>  
 4-CH<sub>3</sub>, 5- CH<sub>3</sub>

**Şekil 2.12.** o-hidroksianilin ile Salisilaldehidten Türeyen *Schiff* Bazının Zr Kompleksi

### O-N-S Tipi Ligandların Kompleksleri

2-hidroksi-1-naftaldehid ile 2-aminoetantiolden oluşan tridentat ve dibazik özellik taşıyan *Schiff* bazı bu gruba örnek verilebilir (Şekil 2.13). Bu ligandın

dioxouranyum(VI) asetat dihidrat ile oluşturduğu kompleks *Schiff* baz  $LH_2$  ile gösterildiğinde  $UO_2LCH_3COOH$  şeklindedir.

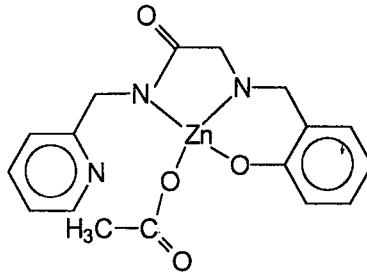


**Şekil 2.13.** 2-aminoetantiol ile Salisilaldehidten Türeyen *Schiff* Bazı

2-aminoetantiol ile salisilaldehidin 1:1 kondenzasyonundan oluşan *Schiff* bazının dioxouranyum(VI) kompleksinin kapalı formülü de  $UO_2L.CH_3COOH$  gibidir [24].

#### N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri

N-(glisil)- $\alpha$ -picolilamin ile salisilaldehidten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- $\alpha$ -picolil bileşiğinin ( $SAPH_2$ ) bir Zn(II) tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi *Schiff* bazı komplekslerine örnektir [25] (Şekil 2.14).

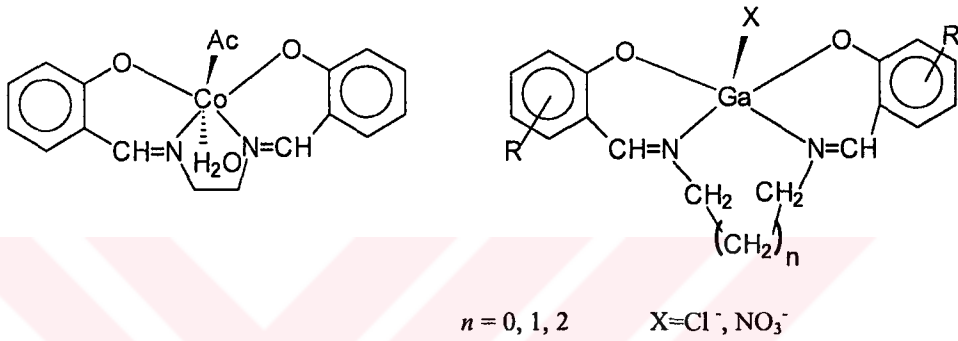


**Şekil 2.14.** N-(Salisilideniminoasetat)- $\alpha$ -picolilamino-Zn(II)

N, N'-dialkil-substitüe daiminler ile salisilaldehid tridentat *Schiff* bazın yapısı  $n=2, 3$  ve  $R= -CH_3, -C_2H_5$  olmak üzere  $o-OHC_6H_4CH:N(CH_2)_nNR_2$  şeklindedir. Bu bileşiğin Rh(I) kompleksi pentakoordinat özelliğindedir [26].

### O-N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri

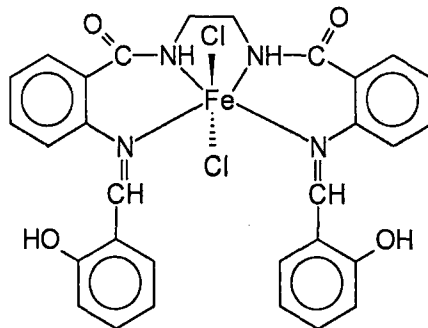
Substitüe salisilaldehidten türeyen *Schiff* bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi *Salen*'dir. Etilendiamin ile salisilaldehidin kondenzasyon ürünü olan *Salen* Co(III) ile A setohidrato N, N'-etilenbis-(salisilideniminato)-kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi tetradentat özellik gösterir ve d elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturulabilir. Örneğin, Ga(III) iyonu ile 1:1 şelat verir [27] (Şekil 2.15).



**Şekil 2.15.** Asetohidrato N, N'-etilenbis-(salisilideniminato)-Co (III) ve Ga(II) Kompleksi

### N-N-N-N Tipi Ligandların Kompleksleri

N, N'-bis-(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisil aldehidten oluşan N, N'-bis-(2-salisilideniminobenzoil)-etilendiamin (SBEH<sub>2</sub>)'in Fe(II) kompleksi şu şekildedir [28] (Şekil 2.16).



**Şekil 2.16.** N, N'-bis-(2-salisilideniminobenzoil)-etilendiamin Fe(II) Kompleksi

### 2.5.3 Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi

Genel yöntem; seçilen çözücüde Schiff bazı ve metal tuzu ayrı ayrı çözüldükten sonra geri soğutucu altında 2-3 saat reflux edilerek kompleks bileşiğin elde edilmesidir.

Örneğin; o-amino benzil alkol ile salisilaldehidten oluşan Schiff bazının nikel kompleksi elde edilirken Schiff bazın metanol içerisindeki çözeltisi nikel asetatın metanol içerisindeki çözeltisi ile karıştırılıp karışım 2-3 saat boyunca reflux edilmiştir [23].

Oda sıcaklığında elde edilen komplekslerde vardır. 2-hidroksi-1-naftaldehid ile 2-aminoetanolün kondenzasyonundan oluşan Schiff bazın uranyum kompleksi bu şekilde sentezlenmiştir. Dioxo-uranyum(VI)asetat dihidratın metanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında Schiff bazının çözeltisine ilave edilerek iki saat karıştırılması sonucunda oluşmuştur [24].

### 2.5.4 Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Süstitüe o-hidroksi anilinin salisilaldehidli Schiff bazının Zr kompleksinin tekstil materyali boyayabilme özelliği incelenmiştir. Kompleksin termal kararlılığının iyi derecede olduğu görülmüştür. Polistren reçinelerin boyanmasında sarı ya da turuncu renk elde edilmiştir. Boyanmış reçine üzerindeki boyanın ısı ve ışığa karşı dayanıklılığının iyi olduğu belirlenmiştir. Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondenzasyonu meydana gelen Schiff bazlarının nikel şelatlarının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir [24].

2-hidroksi-1-naftaldehid ile 2-amino-5-nitrofenolün glikol ya da glikoeter içerisindeki reaksiyonundan oluşan Schiff bazın  $Cr^{3+}$  kompleksi boya sanayinde çok kullanılmaktadır [29].

N-2'-hidroksi-1'naftilmetiliden-2-hidroksi-5-R-sübstitüe a nilinin silisyum ve titan kompleksleri (ML<sub>2</sub>) tekstil materyalin boyanmasında kullanılır.

## 2.6. Sıvı Kristaller

### 2.6.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

İlk sıvı kristallerin keşfi, kolesteril benzoat ve kolesteril asetat'ın erimelerinde meydana gelen renkli olayların gözlenmesini tanımlayan ve 1888 yılının 3 Mayıs'ında bir makalesi yayınlanan Frijederich Reinitzer isimli bir botanikçiye aittir. F. Reinitzer bir kolesteril ester olan kolesteril benzoatın farklı iki "erime noktası" olduğunu gözlemlemiştir. Kolesteril benzoat 145.5 °C'a ısıtıldığında bulanık bir akışkan görünümünde iken, 178.5 °C'a ısıtıldığında aniden berraklaşmıştır [30]. Bu gözlemler kolesteril benzoatın katı, sıvı kristal ve sıvı olmak üzere üç farklı faza sahip olduğunu göstermiştir. Fakat Reinitzer bu yapıyı aydınlatamayınca bir fizik profesörü olan Lehman'a göndermiş ve Lehmann'da ara fazın ne sıvı nede katı olması nedeniyle sıvı kristal hal olarak ifade etmiştir.

Daha sonraları 19. yüzyılın ikinci yarısında farklı tiplerdeki sıvı kristallerin ilk sınıflandırılması yapılmıştır

Termal etkilerin bir sonucu olarak ya izotropik sıvıların soğutulması ya da katı kristallerin ısıtılması sonucu oluşan sıvı kristaller, bizim bugün bildiğimiz termotropik sıvı kristaller olarak belirlenmiştir.

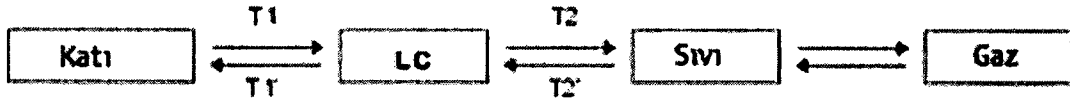
Termotropik sıvı kristallere ilaveten, akışkan anizotropik materyellerin ikinci bir sınıfı olarak bilinen liyotropik sıvı kristallerdir. Liyotropik sıvı kristaller kristal kafesler (latisler) üzerine bozucu bir etki uygulayan bir çözücü (sıklıkla su) içerir. Burada kristallerin düzeni çözücü etkisi ile bozulur ve moleküller kendi kendilerine düzenlenen akışkanlık sağlayan miselleri oluşturur.

Lehmann 1890'larda doğal kaynaklı olan Kolesteril esterlerin aksine sentetik malzemelerin sıvı kristal davranışlarını da incelemiştir.

Daha sonra sentetik nematik sıvı kristal olan p-azoksianisol 1890 yılında Gattermann ve Ritschke tarafından sentezlenmiş ve yine Lehmann tarafından karakterize edilmiştir. 1922 yılında Friedel bu tür maddelerin ne gerçek sıvı ne de gerçek kristal olduğunu ve sıvı kristal adının yanlış kullanıldığını belirtmiş ve bu halin "mezomorfus" olarak adlandırılmasını önermiştir. 1925 ile 1960'lı yıllar arasında bilim adamları kendilerini sıvı kristaller konusuna adanmışken, ikinci dünya savaşının patlak vermesi bu çalışmaların aksamasına sebep olmuştur. 1960'lardan bugüne kadar ise, sıvı kristal alanındaki oldukça hızlı gelişmeler olmuştur. Sıvı kristaller için teknolojik uygulamaların ilk işaretleri ile bu daha da tetiklenmiş ve özellikle çalışmalar günümüzün elektro-optikal display alanına yönelmiştir.

### 2.6.2. Sıvı Kristallik Tanımı

Sıvı kristallik katı ile sıvı arasında maddenin bir formunu teşkil eden bir haldir. Sıvı kristaller katılara özgü kristal hale sahip olurken aynı zamanda da sıvılara özgü olan viskozite gibi özelliklere sahiptir.



Şekil 2.17. Sıvı Kristallerin  $T_1 \rightarrow T_2$  ve  $T_2' \rightarrow T_1'$  Sıcaklık Aralıklarında Eldesi

Sıvı Kristaller yukarıdaki şemada gösterildiği gibi sıcaklık aralıklarında elde edilir  $T_1 \rightarrow T_2$  ve  $T_2' \rightarrow T_1'$  (Şekil 2.17).

T1 ile T2 arasındaki bu ara geçiş hale MEZOFAZ denir. Mezofaz oluşturan moleküllere ise MESOJEN denir. Sıvı Kristal faz terimi ise; birçok organik bileşiğin erimeleri ve katılaşmalarında belirli sıcaklık aralığı içinde meydana gelen moleküller arasında uzun mesafeli düzenlenmenin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bir sıvı kristalin durumu, faz geçişlerinde esas itibarı ile katıdır. Organik sıvı kristaller yüzyıldan beri bilinmektedir ve termotropik sıvı kristaller ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki ana sınıfa bölünmüştür.

### 2.6.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller iki kategoriye ayrılabilir.

- A. Mezofaza sebep olan metoda göre
- B. Moleküllerin şekline göre

#### ▪ Mezofaza Sebep Olan Metoda Göre Sınıflandırma

1. Termotropik sıvı kristaller
  - a) Nematik sıvı kristaller
  - b) Simektik sıvı kristaller
2. Liyotropik sıvı kristaller

#### ▪ Moleküllerin Şekline Göre Sınıflandırma

1. Kalamitik sıvı kristaller(rod-like moleküller)
2. Diskotik sıvı kristaller(disc-like moleküller)
3. Sanidik sıvı kristaller(board-like moleküller)
4. Kübik Mesofazlar
5. Banana Mesofazlar
6. Camsı (Glassy) Mesofazlar

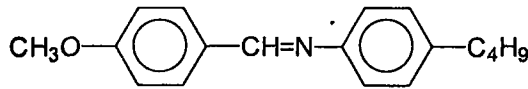
## A. Mezofaza Sebep Olan Metoda Göre Sınıflandırılması

### 1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller ısıtma veya soğutma sonucu faz değiştirirler. Kristal faz ısıtıldığında mezofaza dönüşür (erir) ve daha yüksek bir sıcaklıkta izotropik sıvıya dönüşerek berraklaşır. Bazıları polimorfizm özelliği göstermektedirler, yani bunlar bir çok mezofaz hal gösterirler. Kristal formdan mezofaza dönüşüm “Erime Noktası”, en yüksek mezofazdan izotropik noktaya geçiş ise “Berraklaşma Noktası” diye bilinmektedir [31].

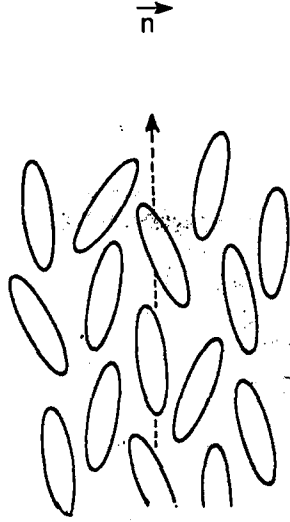
Termotropik mezofazlar hem ısıtma hem de soğutma işleminde (yani termodinamikçe kararlı olduğu zaman) gözlenirse enantiotopik olarak isimlendirilir. Termodinamik açıdan kararlı olamayan mezofazlar kristalizasyon noktasındaki  $\pm$  birkaç derece farkla sadece soğutma prosesinde gözlenirki bu da Monotropik olarak isimlendirilmiştir.

a) **Nematik Sıvı Kristaller:** Nematik yunanca’da iplik anlamındadır ve mikroskop altında ipliksi yapıları tanımlar. Yaklaşık olarak 20.000 nematik sıvı kristal bileşik mevcuttur. En tipik örneği; 4-metoksibenziliden-4’-n-butilanilindir (Şekil 2.18) (MBBA).



Şekil 2.18. 4-metoksibenziliden-4’-n-butilanilin

Düzenli fazda nematikler birbirlerine paralel bir düzen içerisindedirler (Şekil 2.19). Bu düzenleniş (diziliş) yönüne direktör adı verilir ve ( $\vec{n}$ ) ile sembolize edilir.



**Şekil 2.19.** Çubuksu Nematik Fazın Şematik Olarak Görüntüsü

Nematik halde moleküller, uzun moleküler eksen etrafında serbestçe dönerler. Bunların molekül şekilleri düz değildir. Fakat dönebilen bir silindir olarak tanımlanabilir. Bu yüzden nematik sıvı kristallerin teorik modellerinin bir çoğunda moleküller dönebilen silindirlere olarak düşünülürler. Bu moleküler düzenlenme yuvarlak kalem kutusu içerisinde birbirine paralel duran kalemlerin düzenlenmelerine benzetilebilir. Kalemler kaydırılabilir ve ileri geri yuvarlanabilirler, fakat uzun eksenlerinin yönünde birbirlerine paralel kalırlar. Nematik faz içindeki moleküller, molekül içi değişimlerinden dolayı izotropik sıvı kristallere benzer davranış gösterirler. Kristalden nematik faza geçiş (K-N), nematik fazdan izotropik faza geçişe nazaran (N-I) aşağı yukarı on kat daha fazla bir entalpi değişimi gösterir.

Nematik fazların en genel karakteristiği elektrik bir alanda veya manyetik bir alanda yeniden yönlendirilmeleridir. Bu özellik sayesinde sıvı kristaller elektronik gösterge cihazlarında büyük kullanım alanı bulmuştur.

Nematik fazlar, yüksek hareket kabiliyetlerinden dolayı izotropik sıvıların birçoğu gibi düşük viskoziteye sahiptir. Viskozitesi bakımından, onlar berrak sıvı gibidirler, ancak moleküllerin uzun eksenlerinin paralelliklerinden dolayı, nematik sıvı

kristaller optik özellikler, viskozite, elektriksel ve manyetik süsseptibilite, elektriksel ve termal iletkenlik yönü ile anizotropiktir. Moleküllerin paralelliği aynı değildir. Özellikle tek moleküller güçlü sapmalar meydana getirebilir. Diğer bir deyişle; paralellik yüksek sıcaklığa bağlıdır. Düzenlilik parametresi S, sıvı kristaller içinde moleküllerin paralelliğini ölçmek için kullanılan bir birimdir.

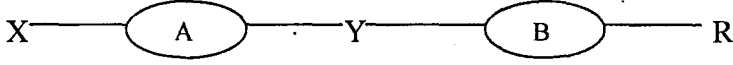
$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \quad (2.15)$$

B, yönlendirici direktör (  $\vec{n}$  ) ve uzun moleküler eksen arasındaki açıdır. İzotropik sıvılarda S "0" dır.

Nematik fazlarda  $S \cong 0.3$  tür ve düşük sıcaklıklarda 0.6 hatta 0.7'ye kadar artar. Kısaca Tipik olarak nematik faz için S değeri  $0.4 < S < 0.7$ 'dir. Nematik faz mezofaz tipinin en düzensiz olanı olmakla birlikte display uygulamalarında en çok kullanılanıdır.

Termotropik özellik gösteren moleküller birbirlerine dispersiyon veya zayıf dipol-dipol kuvvetleriyle tutulmaktadır. Çok zayıf veya çok güçlü oldukları durumlarda sıvı kristal karakter kaybolmaktadır. Bu sebeple termotropik davranış gösteren moleküller çok önemlidir.

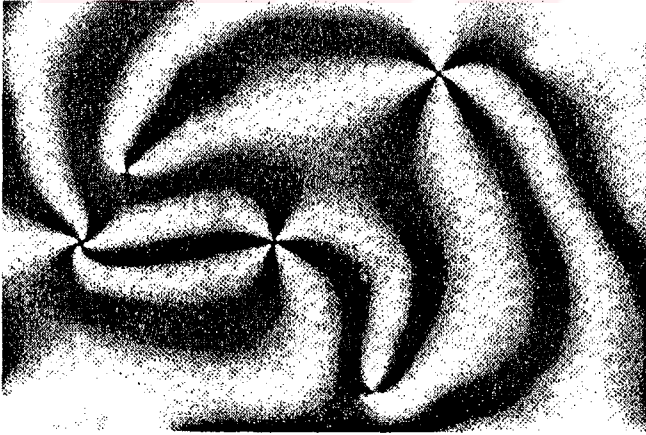
Organik bileşiklerin sıvı kristal karakter göstermeleri için güçlü polarize edici gruplara ihtiyaç vardır. Örneğin; Çubuksu termotropik mezogenlerde aromatik halkalar (A,B Şekil 2.20) esterler veya diğer oksi-(X,Y) veya nitril grupları gibi uzun kırılğan olmayan gruplara ihtiyaç var iken esneklik sağlayıcı n-alkil veya n-alkiloksi uzantısına da (R) ihtiyaç vardır. Çubuk veya disk benzeri yapılar, polarize eden gruplarla beraber moleküler anizotropiyi arttırarak sıvı kristal fazların oluşumunu kolaylaştırır.



**Şekil 2.20.** Çubuksu Termotropik Bir Organik Mezogenin Şematik Gösterimi

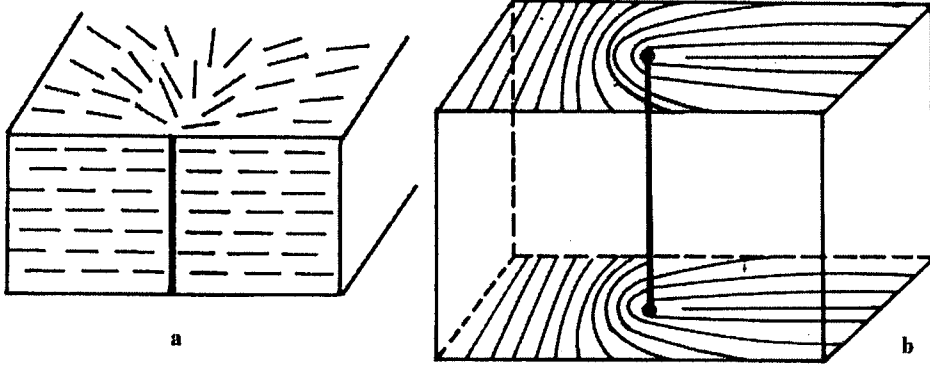
Gösterilen mezofaz yapıların hiçbiri statik değildir. Termotropik mezofazların karakterlerinin belirlenmesi, farklı sıcaklıklarda optik mikroskoplar ile yapılmaktadır. Buna ek olarak Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ve dar açılı X-Işınları taraması da kullanılmaktadır.

Sıvı kristallerin en iyi tespiti iki cam arasına  $\sim 10 \mu\text{m}$  kalınlığında örnek koyarak ve ısıtarak polarize mikroskopa incelemekle yapılır. Sıvı kristallerin yönlenmelerine bağlı olarak farklı görüntüler elde edilir ve bu manzaralara TEKSTÜR denilir. Bu tekstürler karakteristiktir ve sıvı kristal yapıların belirlenmesinde kullanılır. Homojen bir şekilde dizilmiş nematikler bir spesifik tekstür göstermez. Adi cam yüzeyde nematik schlieren tekstür gibi karakteristik tekstürler gözlenebilir (Şekil 2.21). Bu tekstürde koyu karanlık noktalar meydana gelir.



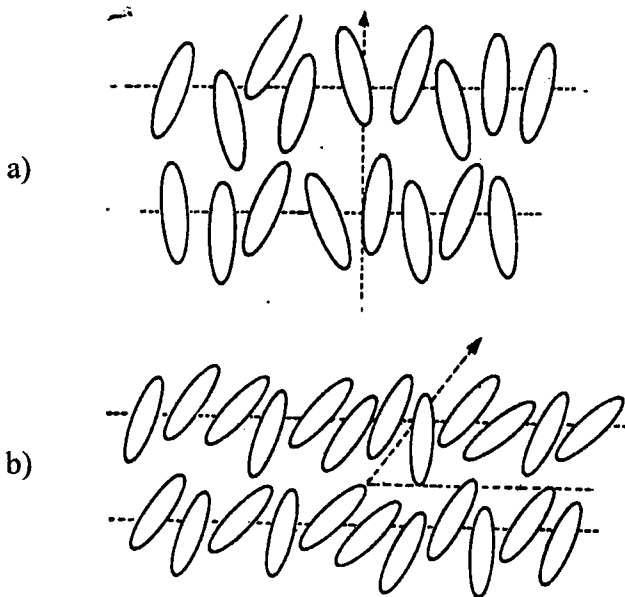
**Şekil 2.21.** Nematik Schlieren Tekstür

Bu noktalar dik olarak yönlendirilmiş bozuk çizgilerin özel bir yansımasıdır. Bunlara Bozunma (Disclination) denir. Katı kristallerde bunlar bilinmezler. Ancak sıvı kristallerde küçük elastik sabit değerlerinden dolayı oldukça yaygın bir durumda bulunabilirler (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Nematik fazlardaki Bozunmalar a şeklinde  $\pi$  bozunmaları, b şeklinde ise  $\pi/2$  bozunmaları

**b) Simektik Sıvı Kristaller:** Simektik Yunanca'da yağ ya da yapışkan madde anlamındadır. Çünkü ilk sıvı kristal fazlar amonyum ve alkali sabunlarda gözlenmiştir. Simektik fazların çok farklı çeşitleri vardır.

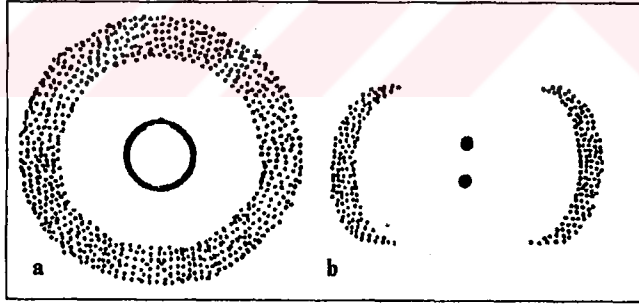


Şekil 2.23. Çubuksu smektik fazların şematik olarak gösterimi; a) Üstte Simektik  $S_A$  fazı, b) Altta Simektik  $S_C$  fazı

Simetik sıvı kristaller farklı tabaka fazları oluşturmaktadırlar ki bu da nematiklere göre çubuksu termotropik mezogenlerde daha ileri derecede bir düzen sağlamaktadır. Bazı fazlarda, moleküller tabakalara dik düzenlenmiştir, bu faz simetik A fazı olarak isimlendirilir ve  $S_A$  ile sembolize edilir (Şekil 2.23 a). Bazı fazlarda ise moleküller belirli bir açıya sahiptir ve bu fazda simetik C olarak isimlendirilir ve  $S_C$  ile sembolize edilir (Şekil 2.23 b).

Simetik A fazın yapısındaki tabakalarda düzenlenmeler hariç moleküller, nematikler gibi bir düzene sahiptir. Yani uzun ve kısa moleküler eksenler etrafında dönme kabiliyetine, difüzyon geçişine ve tabaka içindeki pozisyona göre uzun aralıklı bir düzene sahip değildir.

Simetik A fazının yapısı hakkında temel bilgiler X-ışınları sonuçlarından alınabilir. Bu sonuçlar Deby-Scherrer kamerada X-ışınları diyagramı ile açıklanmıştır. Şekil 2.24'te Simetik A fazının yönlenmiş ve yönlenmemiş örneğinin X-ışınları fotoğrafı görülmektedir.



**Şekil 2.24.** Simetik A fazının X-ışınları Fotoğrafı; a) yönlenmemiş örnek; b) yönlenmiş örnek.

Şekil 2.24'te a) İlk yansıma aşağı yukarı  $\theta = 10^\circ$  lik bir yayılma açısına sahip olan dıştaki bulanık halka ve ikinci yansıma  $\theta = 1.5^\circ$  civarındaki içteki keskin halka olmak üzere iki yansıma olduğunu gösterir. Burada Bragg eşitliği kullanılarak X-ışınları diyagramını değerlendirmek mümkündür.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$\lambda$  = X-ışınları yayılmasının dalga boyu

n = Yansıma sırası

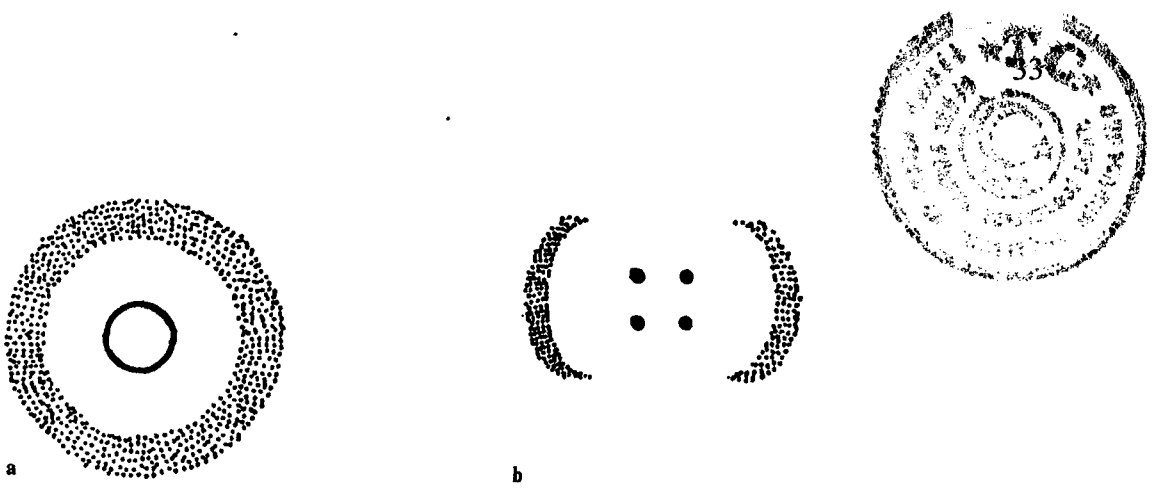
d = geçiş periyodu

Dıştaki yaygın halka moleküllerin tabakalar arası ortalama mesafesine eşdeğer olan 0.4 nm'lik bir geçiş periyoduna uygun iken, içteki keskin yansıma molekül uzunluklarının geçiş periyodunun tabaka kalınlıklarına uygundur. Şekil 2.24 b)'de düzenlenmiş bir numunenin olması halinde, dıştaki halka iki yarım hilale, içteki halka ise iki keskin nokta halinde gözlenir. Simektik A fazında dıştaki yaygın halkanın gözleendiği noktalarda, moleküllerin paralelliği mükemmel değildir. Fakat genelde bu fazda düzenlilik parametresi olan S 0.5 ile 0.8 arasında bir değerdir.

Simektik A fazlarının birçoğunda, tabaka kalınlığı moleküler uzunluktan daha küçüktür. Bu özellik uzun alkil zincirli bileşiklerde bu şekildedir. Bütün geçişlerde olmasa da konformasyonel yapı değişiklikleri gösterir. Bunlar yani eriyen alkil zincirleri, daha az düzenli tüm sıvı kristaller için karakteristiktir. Özellikle güçlü polar gruplar (uzunlamasına siyano veya nitro süstitüentler) içeren bileşiklerde tabaka kalınlıkları tek molekülün uzunluğunu aşabilir. Bu nedenle tabaka yapısı, moleküllerin anti paralel bir şekilde dizilmesi sebebiyle daha düzenli bir hale getirilerek karakterize edilebilir.

Simektik C fazları, simetik A fazları ile büyük bir benzerlik oluşturmaktadırlar. Aralarındaki en önemli fark tabaka içerisinde uzun moleküler eksenlerin belirli bir eğim göstermesidir (Şekil 2.25 b).

Moleküllerin hareket yeteneği simetik A fazlarına benzerdir. Ancak molekülün uzun eksen etrafında dönmesi simetik A fazlarına göre çok daha az engellenir.



**Şekil 2.25.** Simektik C fazının X-ışınları Fotoğrafı; a) yönlenmemiş örnek; b) yönlenmiş örnek.

Şekil 2.24 a ve 2.25 a'da görüldüğü gibi simektik A ve simektik C yönlenmemiş örneklerindeki X-ışınları fotoğraflarında farklılık görülmez. Ancak, yönlenmiş örneklerde yansımanın iki noktasının ortasındaki tabakanın içerisindeki moleküllerin eğilmiş olmasından dolayı iç halka farklıdır ve  $\theta$  açısı ile tabaka kalınlığı ( $d$ ) arasında direkt bir ilişki vardır. Bu ilişki;

$$D = L \cdot \cos \theta$$

$$(L = \text{Molekül uzunluğu})$$

ile açıklanır. Bu eğim açısı büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır ve her iki faz tipinin var olduğu bileşiklerde başlangıç fazından simektik A fazına geçiş azalır.

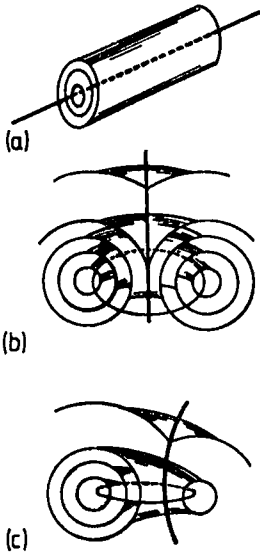
Simektik A ve C fazları çeşitli tekstürler gösterebilirler. Eğer bileşiğin A fazı homotropik ise (bu durumda tabakalar cam tabakaya paraleldir) çarpan polarize ışığın arasında karanlık görünür ve simektik C fazda Schlieren tekstür olarak yer alır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Simektik C Schlieren Tekstür

Bu yapıda tabakalar hala cam plakaya paraleldir. Schlieren ancak alan yönünün güçlü bükülmesiyle görünür. Simektik A fazlar, homotropik tekstürde optikçe tek eksenli olduklarından dolayı çarpan polarize ışık arasındaki ışığı sönmümler. Simektik C fazlar monoklinik simetriden dolayı optikçe çift eksenlidir. Bu yüzden pratikte homotropik tekstürlere sahip olması mümkün değildir.

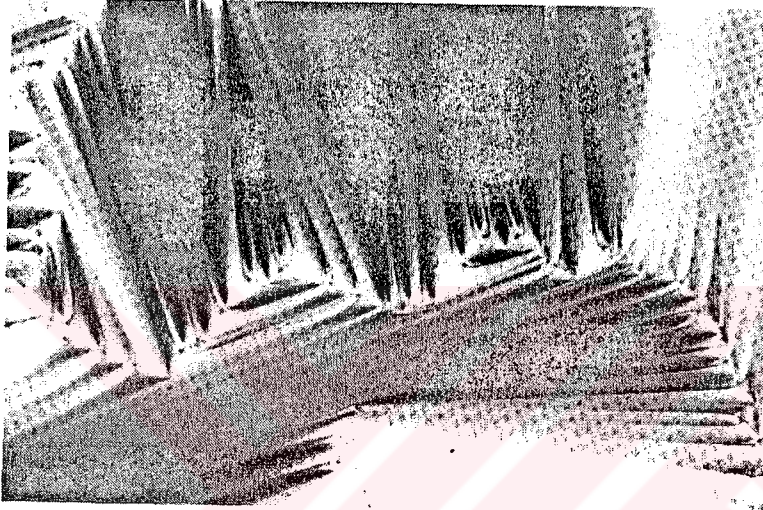
Çoğu durumlarda simektik A faz tabakaları düz değildir, tercihen bükümlüdür (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Simektik A Fazlardaki Bozunmalar

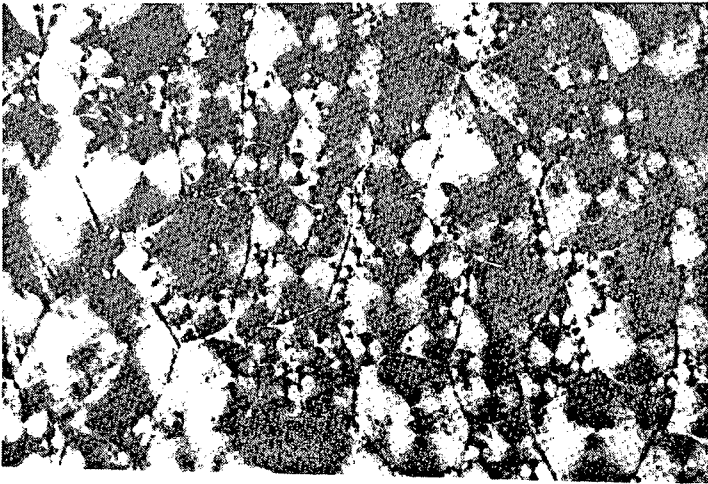
Şekil 2.27'de görüldüğü gibi tabakalar silindirik yapılar meydana getirebilir. Eğer tabakalar kendi kendilerine bükülebilirse ve birkaç tabaka oluşturursa o zaman Şekil 2.27 b'deki çapa yapısı ortaya çıkar. Eğer yapısı az deforme olursa Şekil 2.27'deki c yapısı meydana gelir.

Silindirik yapılardan oluşan tekstürler maksimum deformasyona uğrarsa özel bir düzen meydana gelir. Bu durumda hiperboller fan-şekil denilen yelpaze şeklindeki yapılar halinde bulunabilir (Şekil 2.28).



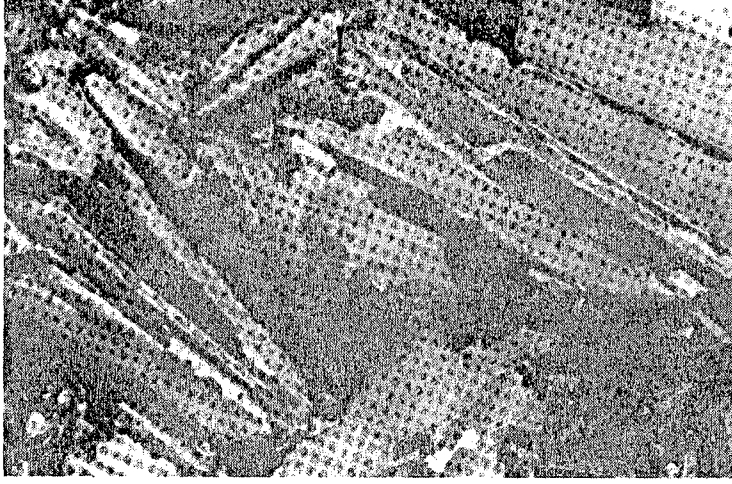
Şekil 2.28. Simektik A (Yelpaze) Tekstürü

Bu yapı Lehmann tarafından bulunmuş olup Friedel tarafından detaylı olarak incelenmiştir. Diğer bir düzenlenme elips şeklindeki poligon tekstürdür (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Simektik A Poligonal Tekstür

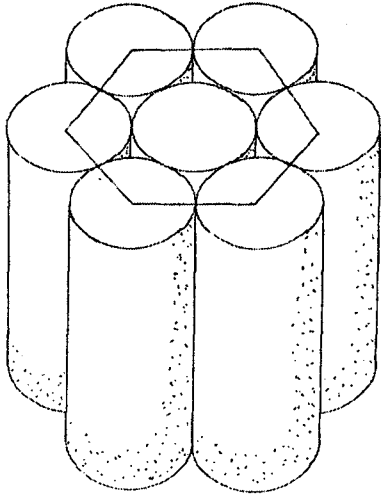
Simektik A ve Simektik C fazları arasındaki yakın ilişkiden dolayı ikisinde fokal konik tekstürler oluştururlar. Ancak, Simektik C fazları eğimli yapılarından dolayı kırık-fan (yelpaze) şeklindedir (Şekil 2.30).



**Şekil 2.30. Simektik C Kırık-Fan (Yelpaze) Tekstüre**

#### **Tabaka içinde düzenli sıralama gösteren simektik B, F, G, ..., M fazları**

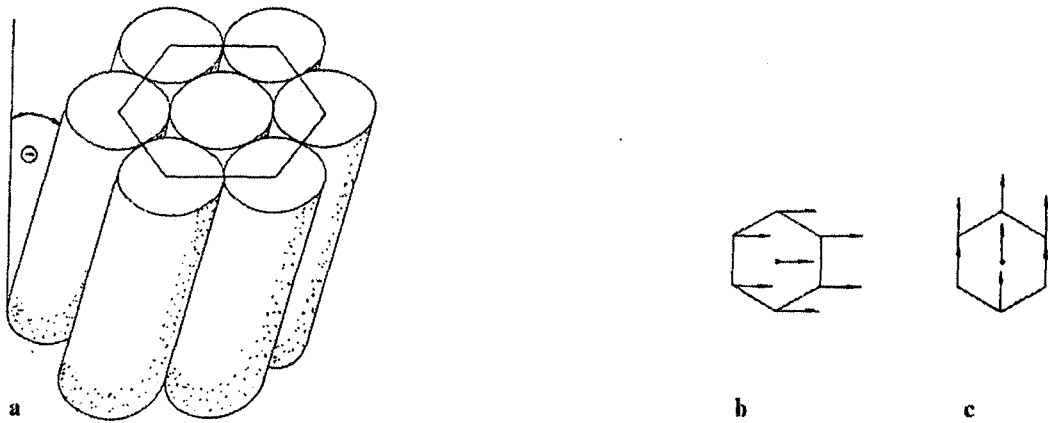
Düzensiz Simektik A ve Simektik C fazlarının aksine tabakalar içinde düzenli simektik faz gösteren bazı faz tipleri vardır. Eğilmiş molekülle diğer çeşitler ve tabaka düzlemine dikey yönelmiş moleküler fazlar mevcuttur. Moleküller bulunduğu konumda eksen etrafında simetrik dönmeye, dikey eksenler etrafında ise serbest dönmeye sahip olmalarından dolayı çeşitli faz tipleri vardır. Ortogonal yapı olması durumunda hegzagonal bir yapıya eğilim gösteren, oldukça yoğun simektik paketler halinde düzenlenmiş moleküller simektik B fazı( $S_B$ ) olarak isimlendirilir (Şekil 2.31).



**Şekil 2.31.** Simektik B fazlarının Yapısı

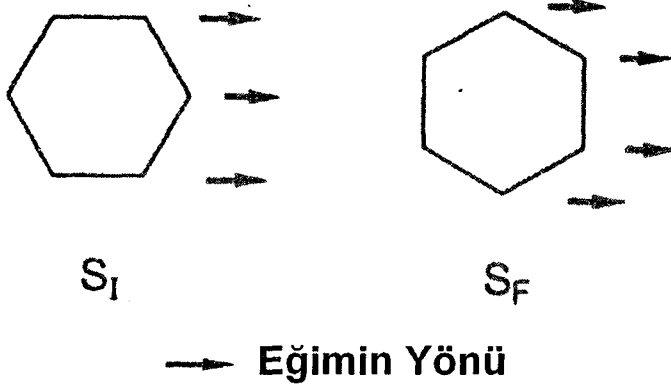
Simektik B fazları ikiye ayrılmıştır. Eğer simektik tabakaların içinde düzen uzun aralıklı karakterlere sahip ise “Simektik B” fazı, aynı zamanda da “Simektik L” fazı olarak da söylenir. “Hekzatik” denilen simektik B faz yalnızca tabakaların içerisinde pozisyonel düzende kısa aralıklı olduğu zaman var olur.

Eğimli yapıların bulunması halinde ise eğimin yönüne ve pozisyonel durumuna bağlı olarak simektik I, F, J, G, M diye birkaç çeşit yapı mümkündür (Şekil 2.32). [32].



**Şekil 2.32.** Eğilmiş Simektik Fazların Yapısı; a) Pseudohekzagonal Yapı, b) Simektik F,G, c) Simektik I, J

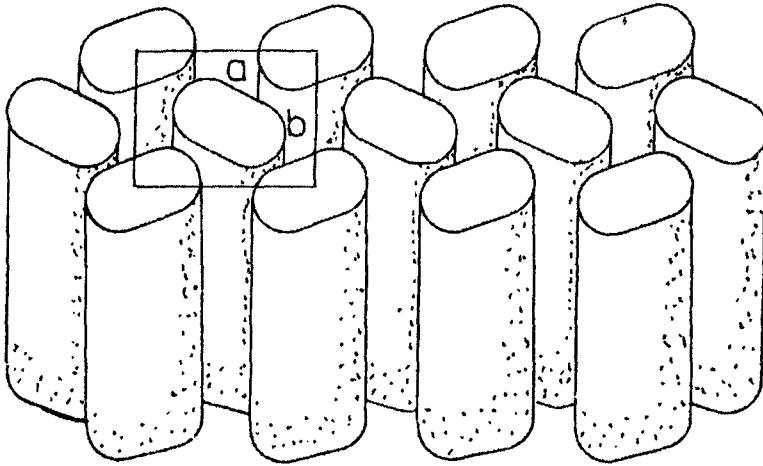
Hegzagonal yapıya sahip  $S_F$  ve  $S_I$  fazlarında sırasıyla hegzagonalin tepe noktasından bir eğim yönüne veya hegzagonalin kenarından bir eğim yönüne sahip bir düzenlenme söz konusudur (Şekil 2.33)[33].



Şekil 2.33. Simetrik F ve Simetrik I'nın Şematik Diyagramı

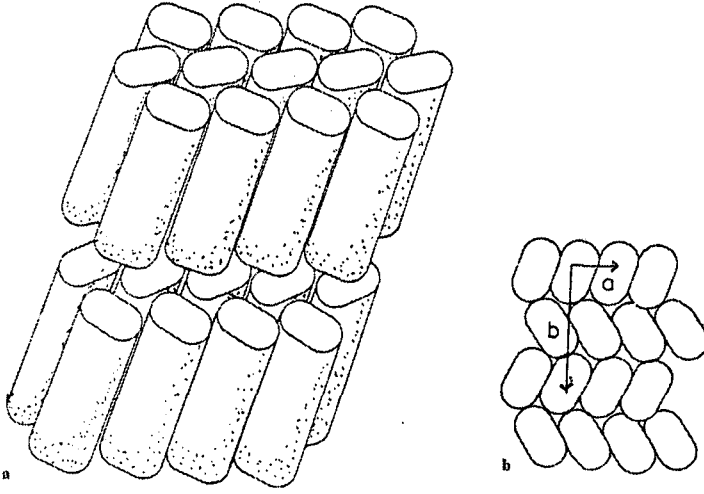
Simetrik fazların hepsinde, uzun moleküler eksenler etrafında serbest dönme yapabilir ve bu eğimli faz tipleri içindeki yapılar, simetrik B içinde hegzagonal karaktere, L fazı içinde ise pseudohegzagonal karaktere sahiptir.

Uzun eksenlerin güçlü dönmelerinin engellenmesinden dolayı çapraz yapılar meydana gelir. Bu yapılar simetrik E diye adlandırılan çapraz yapının ortogonal çeşididir (Şekil 2.34).



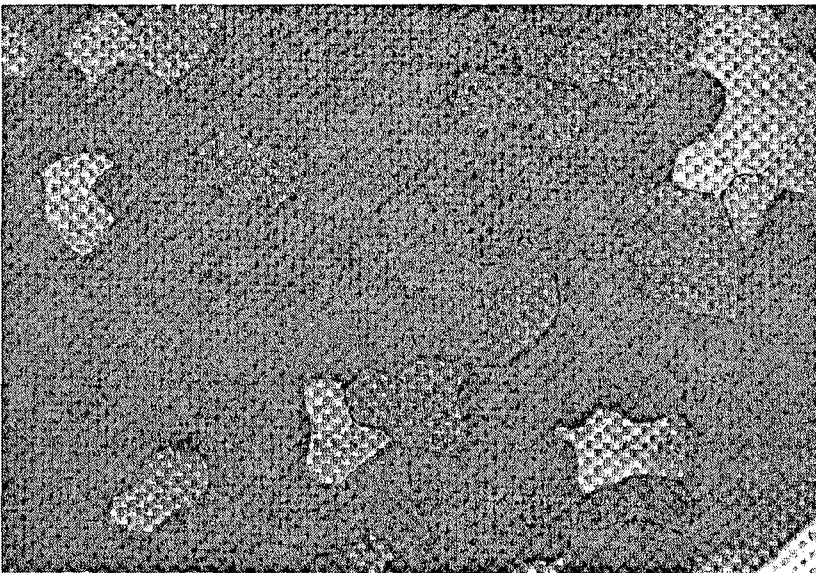
Şekil 2.34. Simetrik E Fazların Yapısı

Eğimli çapraz yapının Simektik H ve Simektik K olmak üzere iki çeşidi vardır (Şekil 2.35).



**Şekil 2.35.** Çapraz Yapılı Eğimli Simektik Fazların Yapısı. a) Perspektif Bakış Açısından, b) Üstten a-b düzlemindeki görünüşü.

Düzenlenmiş simektik Fazlar bir çok farklı testürler gösterirler. Bu tekstürlerin bazıları tipiktir ve faz tiplerinin belirlenmesinde kullanılabilir. Ancak, mikroskopta katı kristal yapısına benzeyen spesifik olmayan tekstürler de vardır. Mozaik tekstür düzenli simektikler içinde en yaygın olanıdır (Şekil 2.36).



**Şekil 2.36.** Düzenli Simektik Fazlar İçinde Mozaik Tekstür Görüntüsü

Mozaik tekstür tek renkli olan küçük kümelerden oluşmuştur. Ancak, komşu kümeler genellikle farklı renklidir. Bu durum farklı kristallenme düzenlerinde küçük sıvı single kristalleri belirtir. Mozaik tekstürler metallere, minerallere ve diğer malzemelerin katı kristallerinin resimlerine benzerdir. Bazı eğilmiş faz tipleri Schlieren tekstürü meydana getirebilir (Şekil 2.37).

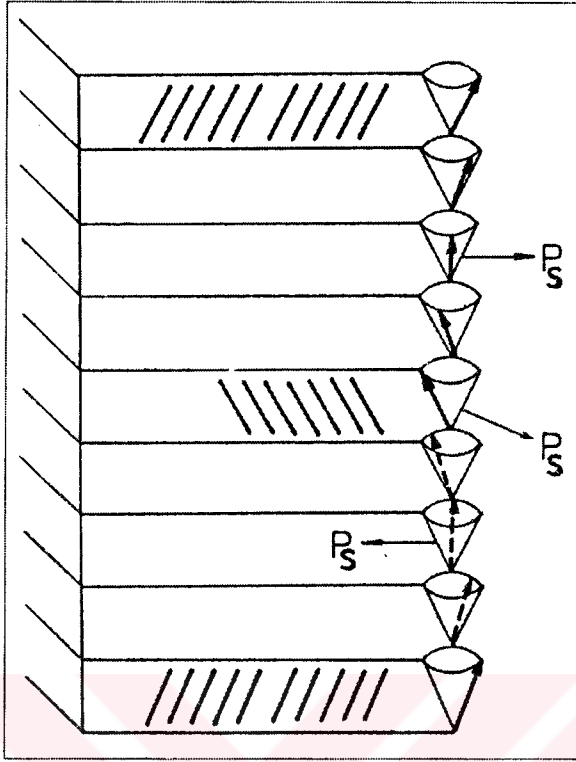


**Şekil 2.37.** Simektik I Schlieren Tekstür

Elastik sabitlerinin yüksek değerinde olmasından dolayı kristal katıların içerisinde bu tür değişimlerin olması mümkün değildir. Bazı düzenlenmiş simektikler sıvı kristaller için tipik olduğu düşünülen fokal konik tekstürlerin çeşitlerini gösterirler. Bu tekstürlere örnek olarak simektik F verilebilir.

### **Kiral Bileşiklerin Simektik Fazları**

Bir çok kiral bileşik farklı tipte simektik fazları oluşturabilir. Bu faz tiplerinin bazıları (tabaka içindeki moleküllerin ortogonal düzenlenmeleri ile tüm fazlar) kiral olmayan bileşikler tarafından oluşturulmuş fazlar gibi aynı yapıya ve özelliklere sahiptir. Kiral bileşiklerden türetilmiş simektik faz tipinin en önemlisi kiral olmayan bileşiklerin simektik C faz tipine benzeyen C\* ile tanımlanan şeklidir (şekil 2.38).



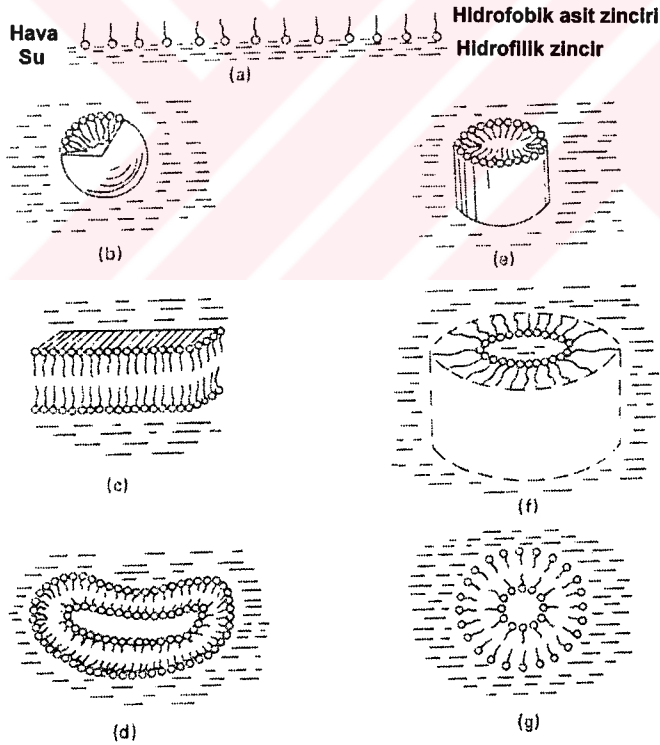
**Şekil 2.38.** Kiral Simektik C Fazın Yapısı.  $P_s$  eğik düzleme dikey ve tabaka düzlemine paralel olan simektik faz tabakasında kendi kendine oluşan polarizasyonun yönünü ifade eder.

Moleküller tabaka içinde eğik durumdadır. Tabaka düzlemi üzerindeki eğimin yönü bir tabakada sağa ise bir sonraki tabakada sola olacak şekilde döner, böylece tabakaların bükülmüş düzenleri ortaya çıkar. C ile  $C^*$  fazlarının ilişkisi kolesterik nematik fazlara benzer.  $C^*$  fazlarda, uzun eksenler etrafında moleküllerin dönmesi bir dereceye kadar engellenmiştir. Bu engellenmenin sebebi, fazların sahip oldukları ferroelektrik özelliklerden dolayıdır.

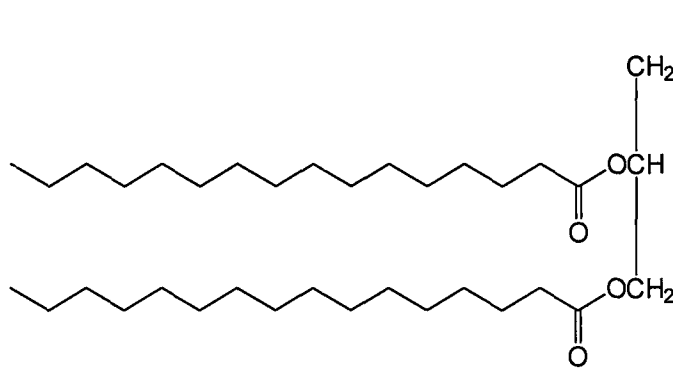
## 2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Belirli organik maddelerin (amfifillerin) polar(hidrofilik) ve/veya polar olmayan (hidrofobik) çözücülerde çözülmeleri liyotropik sıvı kristal sistemleri meydana getirir. Termotropik sıvı kristallerden farklı olarak, liyotropik sıvı kristal sistemler yalnızca sıcaklıkla değil, aynı zamanda belirli konsantrasyon aralığında da

mezomorfik özelliklere sahiptirler. Termotropik sıvı kristallerde en küçük birim molekül iken, liyotropik sıvı kristallerde en küçük birim miseller olarak isimlendirilir. Amfifilik moleküllerin çözücü de yani suda çözünmeyen uzun bir hidrokarbon zinciri yada suda çözünen bir hidrofilik yada iyonik grubu [örneğin desilamonyum klorür ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ )] vardır. Bu tür moleküller bir elektrolit veya uzun hidrokarbon zincirli bir alkanol (dekanol) yada her ikisinin eklenmesiyle sıvı kristal fazları oluşturmaktadır. Miselli sıvı kristallerin yapısı biyolojik hücre zarına model oluşturmaları [34] ve teknolojide çok kullanılmaları sebebiyle oldukça fazla dikkat çekmektedir [35]. Fosfolipidler de amfifilik moleküllere örnek olarak verilebilen bileşikler arasındadır. Bu moleküller 14-18 karbon atomuna sahip uzun hidrokarbon zincirleri, azot ve fosfor atomları içeren polar (hidrofilik) bir gruba sahip iki kısımdan oluşmaktadır. Şekil 2.39'da amfifilik moleküllerin liyotropik mezomorfik yapıda düzenlenmeleri gösterilmiştir.  $\alpha$ -Cephalin'in (fosfatidiletanolamin) formül yapısı amfifilik moleküllere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.40)[36].



**Şekil 2.39.** Amfifilik moleküllerin liyotropik mezomorfik yapıda düzenlenmeleri; (a) Hava-Su yüzeyinde monolayer, (b) Küresel, (c) Suda Lamellar faz, (d) Bir misel boyunca lamellar faz, (e) Hekzagonal Faz (Su içinde yağ), (f) Hekzagonal Faz (yağ içinde su), (g) Karşılıklı silindirik düzen.



Şekil 2.40.  $\alpha$ -Cephalin

## B. Moleküllerin Şekline Göre Sınıflandırma

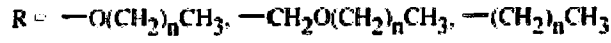
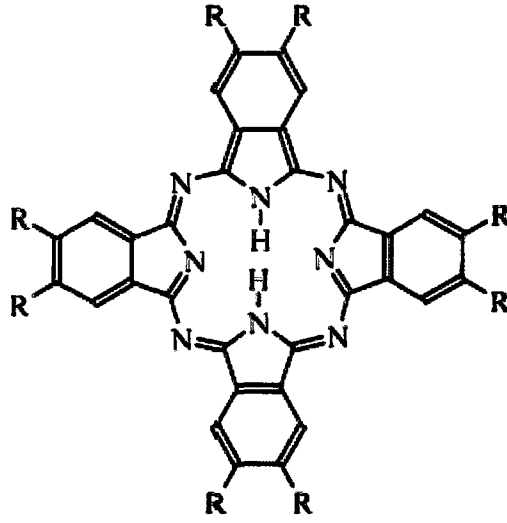
### 1. Kalamitik Sıvı Kristaller

Kalamitik sıvı kristaller nematik simektik ve kolesterik yapıları içermektedir.

### 2. Diskotik Sıvı Kristaller

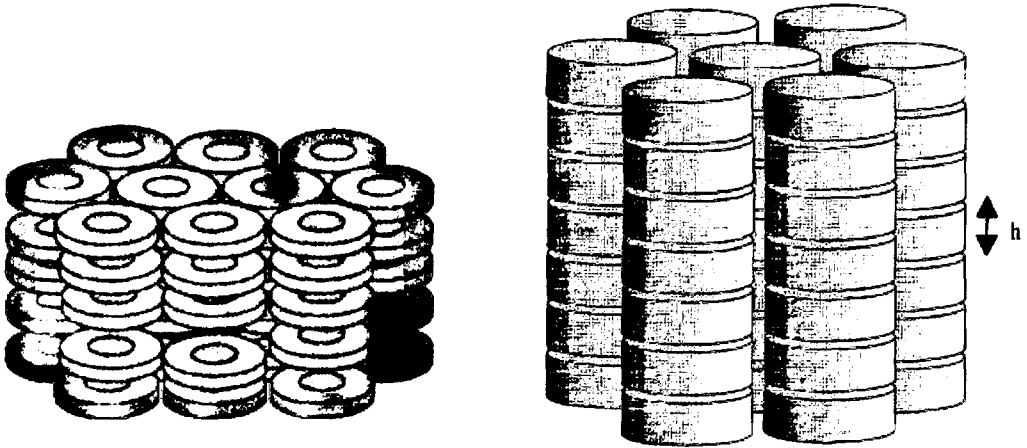
Disk şeklindeki termotropik sıvı kristal moleküllerin sentezi 1977 yılına dayanmaktadır (37). Diskotik sıvı kristaller. Nematik, Kolonlar ve Lamellar olmak üzere üç farklı sınıfta tanımlanır.

Diskotik nematik fazlar 1977 yılı öncesinde, petrol kalıntılarının pirolizi ile elde edilen karışımlarda gözlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır. Diskotik nematik fazlar disk şeklindeki moleküllerdir ve bunlar uzun sıralar şeklinde dizilmişlerdir. Son yıllarda sentezlenmiş olan diskotik moleküllerin büyük çoğunluğunu ftalosiyanın molekülleri oluşturmaktadır. Daha çok ftalosiyanın çekirdeği etrafına süstitüe olmuş yapılarında periferel pozisyonda dört, altı veya sekiz karbon atomuna sahip zincirlerden oluşmuş yapılar örnek olarak verilebilir [38] (Şekil 2.41).

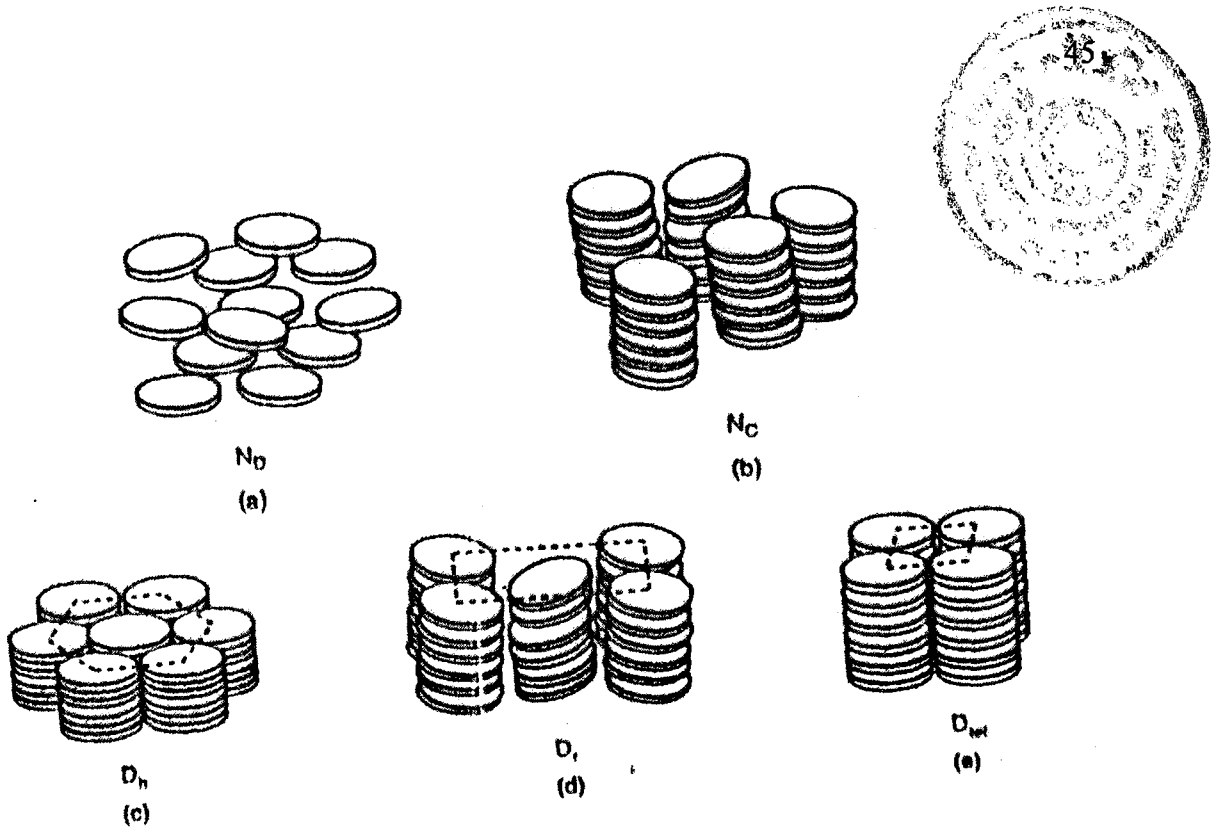


Şekil 2.41. Ftalosiyanın Molekülü

Nematik Kolonlar fazlarda, disk şeklindeki moleküllerin üst üste istiflenmesi sonucu Şekil 2.42’de gözlenen kolumnlar yapılar oluşmuştur. Bu istiflenme sonucu moleküller arası mesafe düzenli veya düzensiz şekilde olabilmektedir. Buna göre de hegzagonal düzenli kolonlar, hegzagonal düzensiz kolonlar v.b. olarak isimlendirilmektedir. Ayrıca kolonlar tetragonal veya hegzagonal düzende istiflenebilirler [39] (Şekil 2.43).



Şekil 2.42. Diskotik Kolonlar Fazların Yapısı

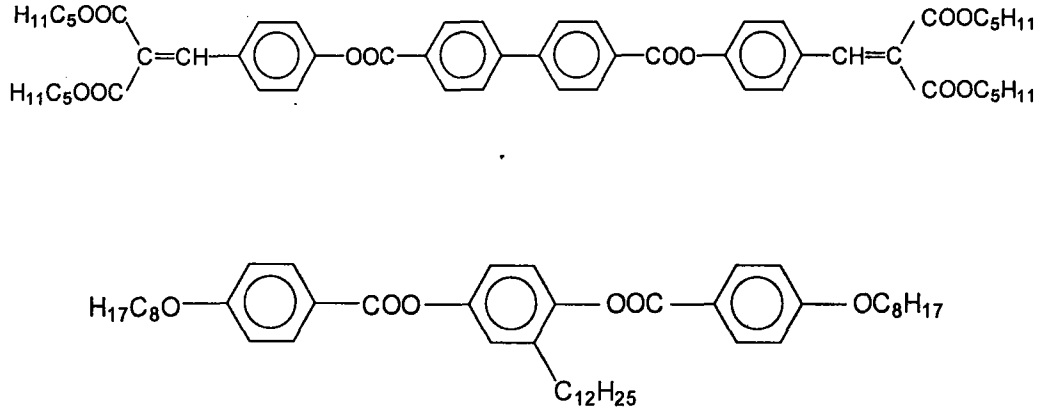


**Şekil 2.43.** Diskotik Kolonlar Fazlarının Faz Yapıları; a) Nematik Diskotik ( $N_D$ ), b) Nematik Kolonlar ( $N_D$ ), c) Diskotik Hekzagonal ( $D_h$ ), d) Diskotik Rektangular ( $D_r$ ), e) Diskotik Tetragonal ( $D_{tet}$ )

Lameller diskotik fazlar, moleküllerin simetrik yapıya benzer şekildeki düzenlenmesi ile oluşur. Bu moleküller tabaka içerisinde belirli bir eğim gösterir [40].

### 3. Sanidik Sıvı Kristaller

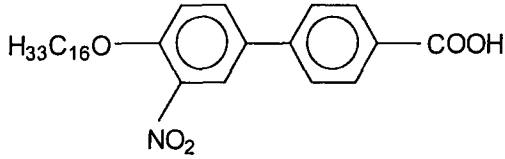
Bu çeşit moleküller prizmatik bloklar şeklinde tanımlanmıştır. Ana eksenin büyüklüğüne bağlı olarak, bu moleküller çubuk şeklinde veya disk şeklindeki moleküllerden türemiştir. Sanidik fazlar ilk olarak polimerik sıvı kristallerde gözlenmiştir. Şekil 2.44’de sanidik sıvı kristal özellik gösteren moleküllere örnekler görülebilir.



Şekil 2.44. Sanidik Sıvı Kristal Moleküller

#### 4. Kübik Mesofazlar

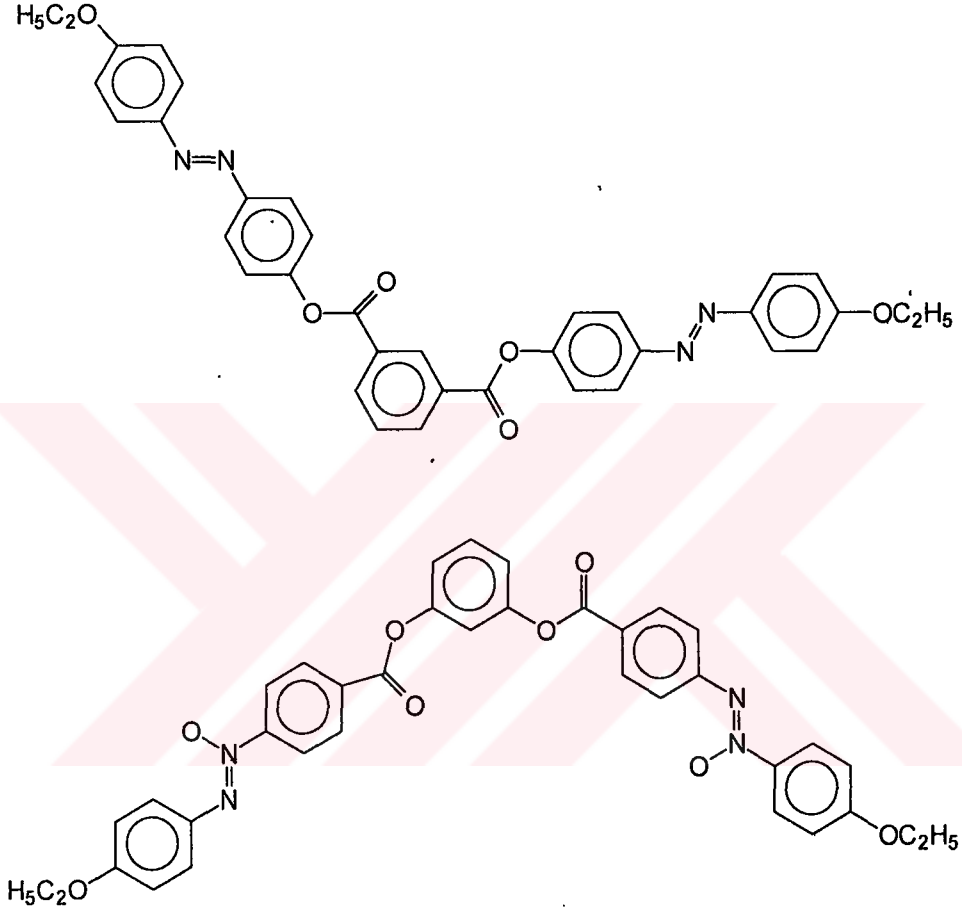
Kübik mesofaz özelliği gösteren çubuk şeklinde bir çok bileşik vardır. Katı halde, kübik simetrik kristaller, küresel şekilli kafes üniteleri ile oluşturulabilir. Bu yüzden çubuk şeklindeki bileşiklerde kübik mesofazların oluşumu ne şekilde olduğu bulunamamıştır. Şekil 2.45'te kübik mesofaz özelliği gösteren molekül gösterilmiştir.



Şekil 2.45. Kübik Mesofaz Özellik Gösteren Moleküller

## 5. Banana Mesofazlar

Vorlander ve çalışma arkadaşları bükülmüş bir yapıya sahip olan molekül yapıları ile bazı sıvı kristaller sentezlemişlerdir (Şekil 2.46).



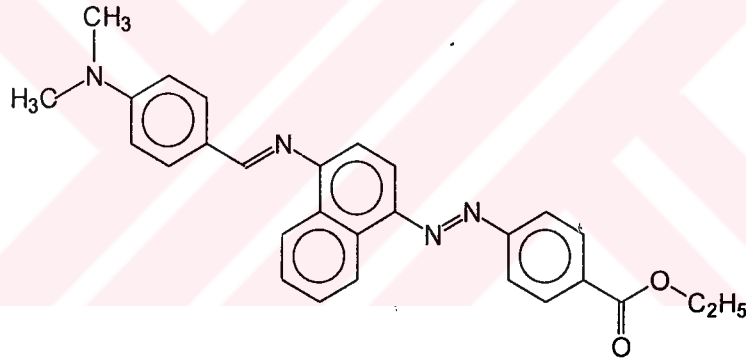
**Şekil 2.46.** Banana Mesofaz Özellik Gösteren Moleküller

1996 yılında Takezoe ve çalışma arkadaşları diaminli banana şekilli bileşiklerini incelediler. Bu bileşiklerin kiral olamamasına rağmen üzerlerine elektrik alan uygulandığı zaman ferroelektrik anahtarlama yaptığı tespit edilmiştir. Bu oluşumun moleküllerin bükülmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu simetrik fazlar B fazları diye isimlendirilen fazların özel bir grubunu oluşturur. Bu konu bir çok grup tarafından aktif bir şekilde araştırılmaktadır.

## 6. Camsı (Glassy) Mesofazlar

1924 yılında Vorlender “reçineler” veya “sarı vernikler” olarak isimlendirilen camsı (glassy) sıvı kristalleri açıklamıştır. Bu açıklamasında moleküler yapılar ve camsı hal arasındaki ilişkiyi de ifade etmiştir. Dallanmış bileşikler, naftalen, fenantren, orto veya meta substitüe benzen gibi aromatik halka türevleri glassy fazların oluşumunda önemli bir etmendir.

Özellikle 1926 yılında Kuhrmann ve 1931 yılında Baentsch’in doktora tezlerinde bir çok camsı faz tanımlanmıştır. Şekil 2.47’de ki molekül, aşağı yukarı oda sıcaklığında camsı geçişlerin meydana geldiği durumlara örnek olarak verilmiştir.



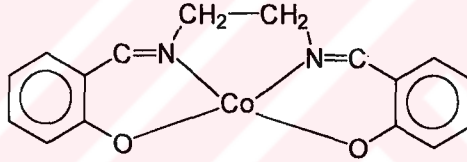
Şekil 2.47. Camsı Mesofaz Özellik Gösteren Molekül

Camsı fazlar optik komponentler ve termoelektrooptik depolayıcı diskplayer için kullanılabilecek malzemeler arasındadır.

### 3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR



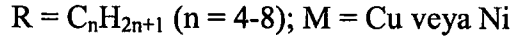
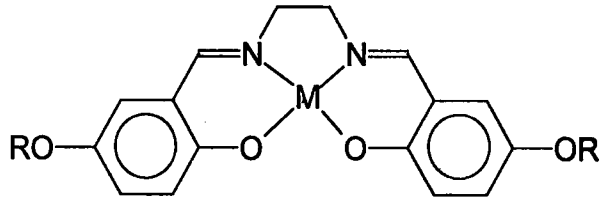
*Schiff* bazları ilk defa 1933 yılında U.SCHIFF tarafından primer aminler ile aldehid ve ketonların reaksiyonundan elde edilmiştir. Genel olarak, aktif karbonil grubu içeren bileşikler ile primer aminlerin kondenzasyonu sonucu elde edilen *Schiff* bazları; ilaç, boya, kozmetik, polimer ve pestisidlerin üretiminde çeşitli özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmışlardır. Ayrıca Pfeiffer bu bileşiklerin özellikle kobalt (II) komplekslerinin [1] hava ile teması sonucu kırmızımsı renkten siyaha dönen N,N'-Etilenbis-(salisilideniminato)kobalt(II) yani kosalen bileşiklerini tanımladıktan sonra, 1938 yılında da Tasumaki [2] tersinir şekilde havadan oksijeni absorplayan bu kompleksler üzerine çalışmıştır. Daha sonraları da Calvin ve çalışma arkadaşları ikinci dünya savaşı sonlarına doğru saf oksijen elde etmek amacıyla kosalen ve türevlerini kullanmaya başlamışlardır [3, 41-46] (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kosalen Bileşiği

Bu çalışmaları takip eden yıllarda yeni molekül yapıları ve şekillerinin tasarlanması, çeşitlendirilmesi ve merkezlerine metal konulması sonucu bu konu ile ilgili bir çok sayıda koordinasyon bileşiği oluşturulmuştur. 1888 yılında ilk olarak keşfedilen sıvı kristallik özelliğin, *Schiff* bazı metal komplekslerine uyarlanması ile yeni bir uygulama alanı daha bulunmuştur. Böylece çok sayıda metal içeren ve sıvı kristal özellik gösteren moleküller sentezlenmeye başlanmış olup aktif bir araştırma alanı oluşturulmuştur [47-56].

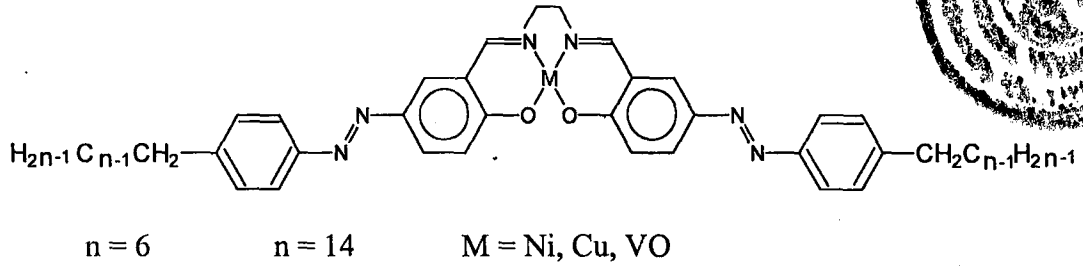
Organik kimyadaki bileşiklerden yapıların aksiyallliğini bozmayan grupların *Schiff* bazı komplekslerine katılması sonucu simetrik faz özelliği gösteren moleküller sentezlenmiştir [57] (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Alkiloksi Gruplar İçeren *Schiff* Bazı Kompleksleri

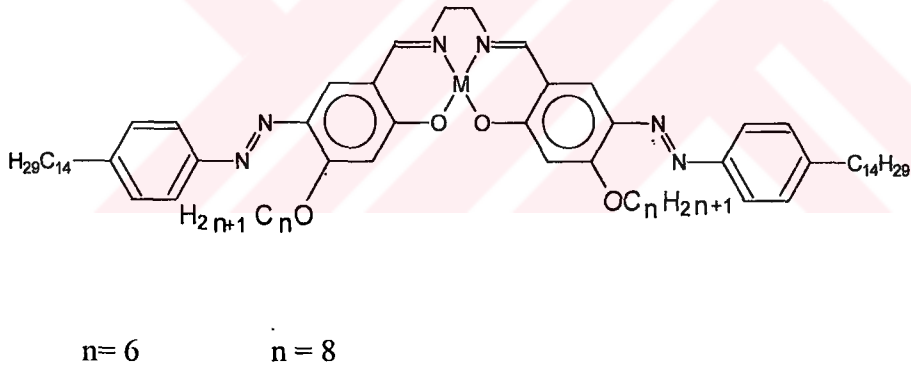
Özellikle, çubuksu molekül yapılarına yan grup olarak ilave edilmiş olan uzun alkil zincirleri geleneksel sıvı kristallik sınıfının dışında bir yapının oluştuğunu ispätlamıştır. Ayrıca, bu yapıların mesofaz-izotropik geçiş sıcaklıkları, normal çubukumsu yapıdaki moleküllerin izotropik sıcaklıklarından daha düşüktür [57]. Böylece, bu konuya ilgi artmaya başlamıştır.

1997 yılında M. Ghedini ve çalışma arkadaşları 2-Hidroksi-5-(4-n-alkil)fenilazobenzaldehid'in 1,3-diaminopropan ve 1,3-diamino-2,2-dimetilpropan ile reaksiyonu sonucu ele geçen *Schiff* bazları ve komplekslerinin mezogenik özelliklerini incelemişlerdir[58] (Şekil 3.3). Bu molekülün diamin ve alkil zincir uzunluklarının artması sonucu erime noktalarının 211°C'dan 120°C'a düştüğü gözlenmiştir.



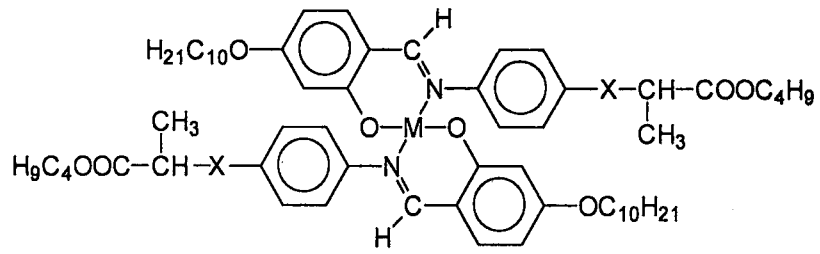
**Şekil 3.3** N,N'-bis[2-hidroksi-5-(4'-n-alkil)fenilazobenziliden]alkildiamin Bileşiğinin Kompleksleri

1999 yılında da M. Ghedini ve arkadaşları N,N'-salisilidendiamin yapısı üzerine süstitüe olmuş bis[5-(p-n-tetradesilfenilazo)] ve simetrik şekilde iki alifatik zincirin ilave edilmesiyle elde edilen salisilidendiamin ligandlarının serisi üzerine sentez çalışmaları yapmışlardır. Yine bu çalışma içerisinde moleküle Ni(II) metalinin ilave edilmesiyle ortaya çıkan yapının spektroskopik ve mezomorfik özelliklerini de incelemişlerdir[59] (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4** Bis[4-(n-alkiloksi)-5-(p-n-tetradesilfenilazo)]-substitüe(N,N'-Salisilidendiaminato)Nikel(II) Kompleksi

J.L. Serrano ve çalışma arkadaşları, kiral yapıya sahip bis(salisilidenanilin) metal komplekslerinin [(Copper(II), Oxovanadyum(IV) ve paladyum(II))] ferroelektrik ve mesogenik özelliklerini incelemişlerdir. Bu moleküllerin daha çok  $S_c$  (simetrik C) faz özelliğini gösterdiğini tespit etmişlerdir [60] (Şekil 3.5).



M = Cu(II), VO(IV), Pd(II)

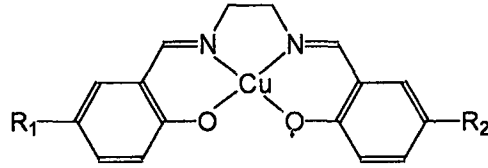
X = -CH=CH-COO

-COO

-O

**Şekil 3.5** Bis(salisilidenanilin) Metal Kompleksleri

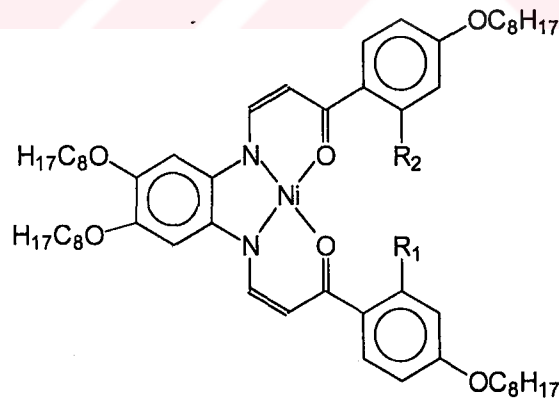
R. Paschke ve E. Sinn'de yine salisiliden bileşiklerinin asimetric olanları üzerine çalışmalar yapmiş ve yan gruplarında asimetric süstitüe gruplar içeren moleküllerin erime sıcaklıklarının düştüğünü gözlemlemişlerdir [61] (Şekil 3.6).



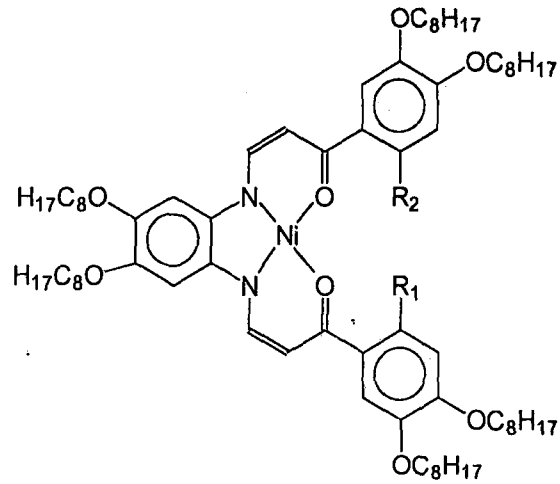
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

**Şekil 3.6** N,N'-Bis(5-alkilsalisiliden)etilen-diaminato-Cu(II) Kompleksleri

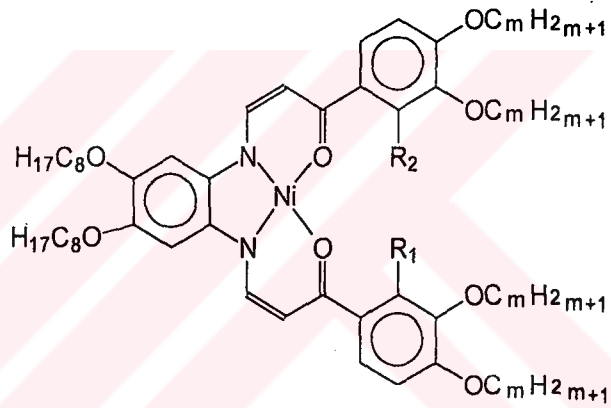
U.Pietrasik ve çalışma arkadaşlarının 2002 yılında yapmış oldukları bir çalışma ile *Schiff* bazlarının sıvı kristal özelliklerinin incelenmesinde daha bakır kalmış olan diskotik faz özelliğini incelemiştir. Çalışmanın temel yapısını tetradental cis-enaminoketon Ni(II) komplekslerinin farklı 3 seride moleküler şekilleri oluşturmuştur [62] (Şekil 3.7).



**Seri I**



Seri II

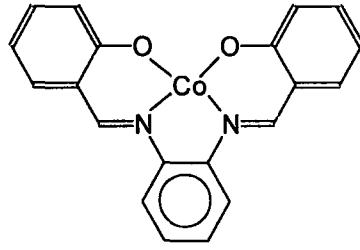


Seri III

$R_1$	H	OH	OH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
$R_2$	H	H	OH	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OH	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>

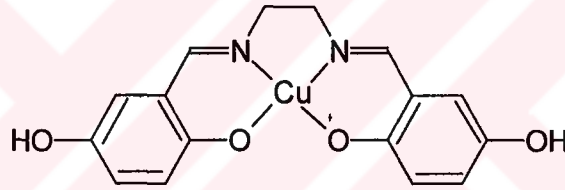
Şekil 3.7 Tetradental cis-Enamino Ni(II) Kompleksleri

Tüm bu sıvı kristal çalışmaları yanında 1993 yılında E. Vianello N,N'-1,2-Fenilenbis(salisilideniminato)Kobalt(II) kompleksini sentezlemiş ve molekülün elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir [63] (Şekil 3.8).

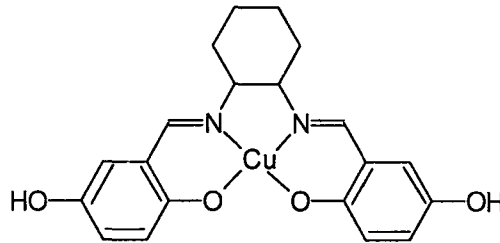


**Şekil 3.8** N,N'-1,2-Fenilenbis(salisilideniminato)Kobalt(II) Kompleksini

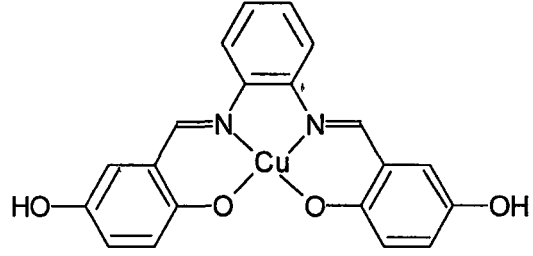
Yine 1999 yılında yukarıda bahsedilen konu kapsamında M.A. Halcrow ve çalışma arkadaşları da tetradentahidrokinon içeren *Schiff* bazı komplekslerini elektrokimyasal açıdan incelemişlerdir [64] (Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11).



**Şekil 3.9** N,N'-Bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminoethanato Cu(II) Kompleksi

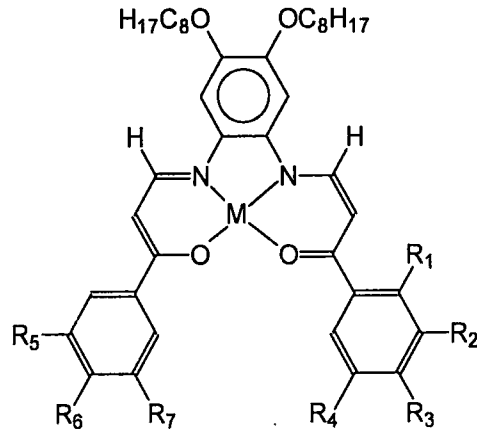


**Şekil 3.10** N,N'-Bis(2,5-dihidroksibenziliden)-trans-1,2-diaminosikloheksanato Cu(II) Kompleksi



**Şekil 3.11** N,N'-Bis(2,5-dihidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenato Cu(II) Kompleksi

1998 yılında Adam Krowczynski ve çalışma arkadaşları substitüe grup olarak alkoksi zincirleri takılmış ve hem kalamitik hem de kolonlar faz sıvı kristal özelliği gösteren bileşikler tanımlamışlardır. Aşağıda şekli verilmiş olan hem oksijen hem de azot atomları ile mono nükleer çekirdekten oluşmuş Enaminoketon bileşiğinin Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenerek sıvı kristal özellikleri incelenmiştir[65]. (Şekil 3.12).

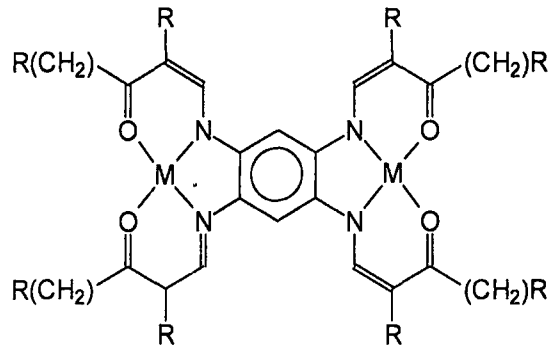


M = Cu(II), Co(II), Ni(II)

- I**      $R_3 = OC_nH_{2n+1}$               $R_7 = OC_mH_{2m+1}$   
 $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$
- II**      $R_3 = OC_8H_{17}$               $R_7 = C_3H_7$   
 $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$
- IV**      $R_1 = R_3 = R_7 = O C_3H_7$   
 $R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = H$
- V**      $R_1 = R_4 = R_7 = O C_3H_7$   
 $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = H$
- VI**      $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = O C_3H_7$   
 $R_2 = R_4 = R_6 = H$
- VII**      $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_7 = O C_3H_7$   
 $R_4 = R_6 = H$
- VIII**      $R_1 = R_2 = R_3 = R_6 = R_7 = O C_3H_7$   
 $R_4 = R_5 = H$
- IX**      $R_1 = R_2 = R_3 = OC_nH_{2n+1}$   
 $R_5 = R_6 = R_7 = OC_mH_{2m+1}$   
 $R_4 = H$

Şekil 3.12 Enaminoketon Kompleksleri

1995 yılında Adam Krowczynski merkez atomu olarak diamanyetik veya paramanyetik metal içeren binükleer komplekslerin mezomorfik özelliklerini incelemiştir [66].



M = Cu(II), Ni(II)

Şekil 3.13 Binükleer Metalomezojen Sıvı Kristaller



## 4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

**Tablo 4.1.** Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Dodekanol	Merck Ltd.	803462	Sentez İçin, 98 %
Dekanol	Fluka Ltd.	30608	Sentez İçin, 97 %
Oktanol	Merck Ltd.	820931	Sentez İçin, 99 %
p-toluen sülfonil klorür	Merck Ltd.	808326	Sentez İçin, 98 %
Pridin	Riedel Ltd.	33638	Sentez İçin, 99.5 %
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	822286	Susuz, min 99.0 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106050	Ekstra Saf, 97 %
HCl		100319	Teknik, 32 %
Kategol	Merck Ltd.	822261	Sentez İçin, 98 %
İzopropanol	Merck Ltd.	818766	Sentez İçin, 99.5 %
Potasyum tersiyer bütilat	Merck Ltd.	804918	Sentez İçin, 98 %
Fosfor penta oksit	Merck Ltd.	100570	Sentez İçin, 98 %
Orto-fosforik asit	Merck Ltd.	100563	Sentez İçin, 85 %
Asetik asit	Merck Ltd.	100062	Sentez İçin, 98 %
Asetik anhidrit	Merck Ltd.	822278	Sentez İçin, 98.5 %
Glasiyel asetik asit	Merck Ltd.	100183	Sentez İçin, 100 %
Sülfirik asit	Carlo Erba Ltd.	100732	Sentez İçin, 96 %
Hidrojen peroksit	Merck Ltd.	107209	Sentez İçin, 35 %
Sodyum meta bisülfid	Merck Ltd.	106528	Sentez İçin, 97 %
Sodyum karbonat		106393	Teknik
Sodyum hidroksit	Merck Ltd.	106469	Sentez İçin, 99 %
Triflor asetik asit	Aldrich Ltd.	T6220-0	Sentez İçin, 99 %
Heksametilentetraamin	Merck Ltd.	818712	Sentez İçin, 98 %
Metanol	Teknik	Teknik	Teknik, 95 %
Etanol	Teknik	Teknik	Teknik, 95 %
Nitrik asit	Fluka Ltd.	07006	Sentez İçin, 65 %
Nitrik asit	Merck Ltd.	100441	Sentez İçin, 100 %
Palladyum aktif kömür	Merck Ltd.	807104	Sentez İçin, 10 %
Palladyum(II)asetat	Fluka Ltd.	76044	Sentez İçin, 99 %

Bakır(II)asetat	Fluka Ltd.		Sentez İçin, 47 % Pd
Silikajel	Merck Ltd.		0.063-0.200 mm

**Tablo 4.2.** Bu Çalışmada Kullanılan Spektroskopik Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer 983	TÜBİTAK-MAM
NMR Spektrofotometresi	Bruker 500 / 200 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG Zabspec-FAB	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan- polIsıtma Ünitesi: Linkam TMS 93 Soğutma Ünitesi: Linkam LNP	GYTE
Isıtma ve Soğutma Ünitesi	Hotstage Linkam TMS 93/Heating, LNP/Cooling	GYTE
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	Perkin-Elmer DSC-7	TÜBİTAK-MAM
X-Işınları Difraktometresi	Rigaku KristallofleX Diffractometer (D <sub>max</sub> 2200)	GYTE

## 5. DENEYSEL BÖLÜM

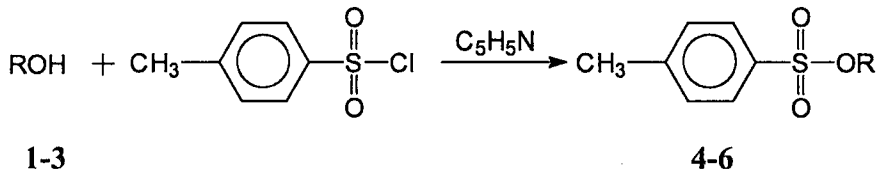
### 5.1. Genel İşlemler

Reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra içinden argon geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak saflaştırıldılar.

**Perasetik Asit Hazırlanması :** 250 ml'lik bir balona 30 ml buzlu asetik asit konur ve karıştırılarak 0.35 ml derişik  $H_2SO_4$  ilave edilir. Bu karışıma oda sıcaklığında 100 ml % 30'luk  $H_2O_2$  katılarak dengeye gelmesi için 4-5 gün bekletilir. Böylece elde edilen yaklaşık % 9'luk perasetik asit karanlık bir yerde saklanmalı ve bir hafta içerisinde kullanılmalıdır.

## 5.2. Deneyler

### 5.2.1. Tosil Türevlerinin Sentezi [67,68]

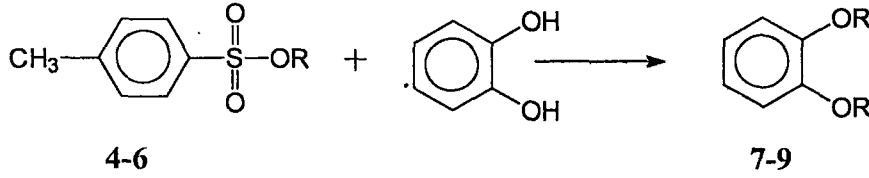


- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 1  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 2  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 3

1-3 (0.5 mol), 80 ml Piridin ile birlikte 500 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna konular ve karıştırılmaya başlanır. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosu ile soğutulur. 81.2 ml piridinde çözülmüş olan 104.72 g (0.548 mol) p-toluen sülfonil klorür reaksiyon ortamının sıcaklığı 2 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon, sıcaklığı 20 °C'yi geçmeyecek şekilde 2 saat daha karıştırılır. Daha sonra karışım içerisinde 55 ml %32'lik HCl ve buzlu su bulunan behere yavaş yavaş ve iyice karıştırılarak dökülür. Beyaz renkli katılar oluşur. Piridinin tamamını uzaklaştırmak için 50 ml %32'lik HCl daha ilave edilir. Oluşan beyaz renkli katılar süzülür ve soğuk su ile yıkanır ve vakumda yapılan süzme işlemi ile su tamamen uzaklaştırılır. Oluşan katı madde 300 ml metanol içerisinde 25-30 °C'ye ısıtılarak çözülür ve bir gece soğutma dolabında bırakılır. Beyaz katı madde petrol eterinden yeniden kristallendirilir [67]. Elde edilen ürünlerin (4-6) beklenen ürünler oldukları IR ile yapılan incelemelerle belirlendi.

	Erime Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
4	20-25 °C	95	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S
5	20-25 °C	96	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S
6	25 °C	87	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> S

### 5.2.2. 1,2-Dialkoksibenzenlerin Sentezi [69]

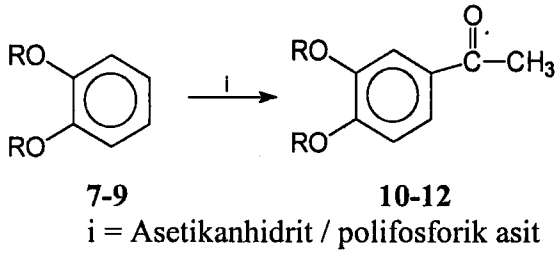


- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, **4**  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, **5**  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, **6**

20 g (0.182 mol) katekol 100 ml kuru izopropanolde üç boyunlu bir balon içerisinde argon atmosferi altında çözülür. Üzerine 40.72 g (0.362 mol) potasyum tersiyer bütilatın 250 ml kuru izopropanoldeki süspansiyonu katılır. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra **4-6** (0.363 mol) 400 ml kuru izopropanolde çözülerek 3 saat içinde yavaş yavaş ilave edilir. Argon altında karışan reaksiyon geri soğutucu altında 48 saat kaynatılır. Daha sonra karışımda oluşmuş olan katılar süzülerek ayrılır. Süzüntü soğutma dolabında soğutulur. Katı madde çöker. Oluşan katı madde süzülerek ayrılır. İnce tabaka kromatografisinde maddenin safsızlık içerdiği belirlendiğinden, madde metanole alınıp aktif kömürle kaynatılır ve süzülür. Süzüntü soğutma dolabına konularak kristallenmeye bırakılır. Oluşan beyaz renkli kristaller süzülüp, kurutma tabancasında 30-40 °C'de kurutulur. Elde edilen ürünlerin (**7-9**) yapısı; IR, Elementel Analiz, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.

	Erime Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
<b>7</b>	25 °C	20	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>
<b>8</b>	32 °C	28	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>
<b>9</b>	47 °C	40	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>

### 5.2.3. 1,2-Dialkoksi- 4-Asetilbenzen Türevlerinin Sentezi



- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, **7**  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, **8**  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, **9**

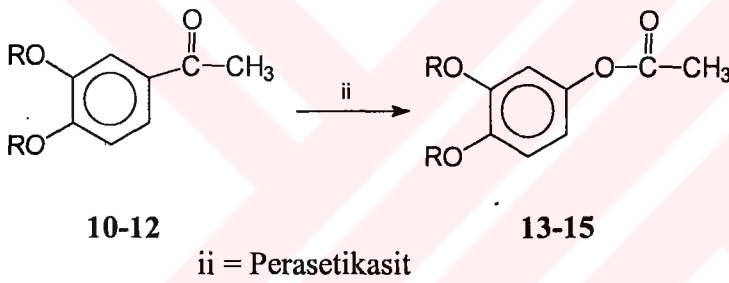
11.48g ( 0.081 mol) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 100 ml'lik balona argon atmosferinde mümkün olduğu kadar hızlıca konulur ve üzerine 6 ml % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilave edilir(ısınma meydana gelir). Güçlü bir magnetle iyi bir karıştırma sağlanarak yağ banyosunda 120 °C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldıktan sonra karıştırmaya devam edilerek yavaş yavaş soğutulur. 90 °C'nin altında viskozitenin artması sebebiyle karıştırma zorlaşır. Bu elde edilen polifosforik asit bir sonraki işlem için hemen kullanılır. Viskoziteyi düşürerek karıştırmayı kolaylaştırmak amacıyla 2.6 ml asetik asit ilave edilir ve 45 °C'ye kadar soğutulur. 0.78 ml asetik anhidrit ilave edilip iyice karıştırılan 45 °C'deki karışıma, 7-9'un (7.83 x 10<sup>-3</sup> mol) 10 ml asetik asitteki süspansiyonu yavaş yavaş ilave edilir. Reaksiyon 120 °C'de 2 gün karıştırılır. Bu sırada karışımın rengi kahverengiye yakın turuncu olur.

Reaksiyon sonunda polifosforik asidin polimerizasyonunu bozmak için bu karışım, 7 g buz + 7 g su karışımı üzerine dökülür, karıştırılarak sarı-kırmızı renkli çözelti elde edilir. Karışım diklormetan ile çalkalanır ve ürün diklormetan fazına geçer. Organik faz, suyla, % 5'lik karbonat çözeltisi ve tekrar suyla yıkanır, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur. İnce tabaka kromatografisinde maddenin safsızlık içerdiği belirlendiğinden diklormetan, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Kalan madde metanole alınıp aktif kömür ile kaynatılır ve süzülür. Çöken madde süzülür ve soğuk metanol ile yıkanır. Beyaz renkli madde 35-40 °C'de kurutulur. Madde hegzan,

diklormetan ve sıcak metanolde çözünür. Elde edilen ürünlerin (10-12) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

	Erime Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
10	55 °C	77	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$
11	60 °C	76	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_3$
12	66 °C	73	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}_3$

#### 5.2.4. 1,2-Dialkoksi-4-Asetoksibenzenlerin Sentezi



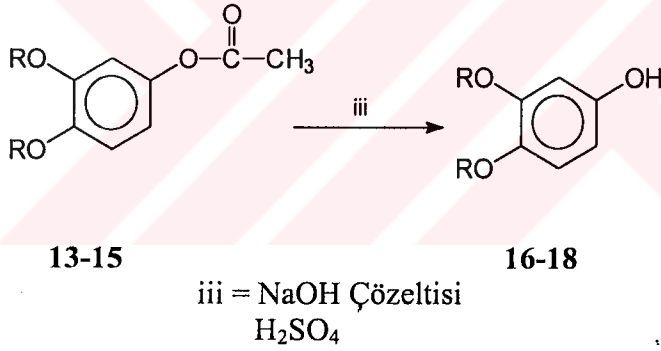
R = -  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , 10  
 -  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , 11  
 -  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ , 12

10-12 ( $5.11 \times 10^{-3}$  mol) 100 ml'lik balonda 11 ml asetik asitte çözülür. 120 °C'ye ısıtılan bu çözeltiye 8.2 ml % 9'luk perasetik asit damla damla ilave edilir ve 3 saat daha bu sıcaklıkta karıştırılır. Bu sırada renk kırmızıya doğru koyulaşır. Reaksiyonu daha fazla devam ettirmek ürün veriminin azalmasına sebep olur. Reaksiyon sonunda, perasetik asit fazlasını bozmak için buzla soğutulan karışıma yavaş yavaş 2.8 g (0.01 mol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'in 11.5 ml sudaki çözeltisi ilave edilir. Çözelti diklormetan ile çalkalanır ve madde organik faza alınır. Diklormetan fazı su, % 5'lik sodyum karbonat çözeltisi ve tekrar su ile çalkalanır,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. Diklormetan fazı döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır ve kırmızımtırak bir yağ halinde olan ürünün ince tabaka kromatografisi ile kontrolü yapılır. Kirli olduğu

tespit edilen maddeye Kolon kromatografisi uygulanır (Silikajel; n-Hegzan : Diklormetan; 5 : 2) ve saflaştırılan madde beyaz kristaller halinde elde edilir. Madde hegzan, diklormetan ve sıcak metanolde çözünür. Elde edilen ürünlerin (13-15) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

	Erieme Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
<b>13</b>	45 °C	40	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$
<b>14</b>	50 °C	49	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_4$
<b>15</b>	55 °C	43	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}_4$

### 5.2.5. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksilbenzenlerin Sentezi



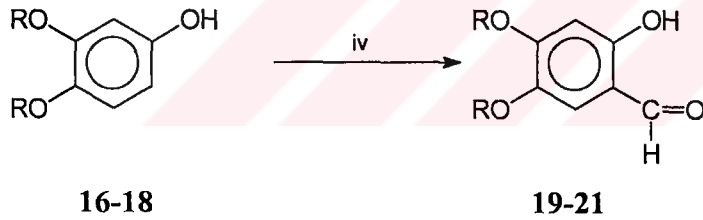
- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, **13**  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, **14**  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, **15**

**13-15** ( $4.95 \times 10^{-3}$  mol) 50 ml'lik 2 boyunlu balona konur ve balon 50-60 °C'daki yağ banyosu üzerine yerleştirilir. 20 ml % 10'luk NaOH çözeltisi damlatma hunisine konur. Çözelti içinden 5 dakika süreyle azot gazı geçirildikten sonra damlatma hunisi balona takılır. İçinden azot gazı geçirilen ve karıştırılan balona NaOH çözeltisi 5 dakika içerisinde ilave edilir. Bu sırada ester çözülür ve karıştırmaya aynı sıcaklıkta ve azot atmosferinde 3 saat devam edilir. Reaksiyon

sonunda karışım buzlu su banyosunda soğutulur ve azot atmosferinde bu karışıma 7.5 ml % 25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damla damla 10 dakika içerisinde pH ≈ 2 olacak şekilde ilave edilir. 15 dakika daha karıştırılmaya devam edilir. Oluşan çökelti süzülür, seyreltik sülfat asiti ile yıkanır. Beyaz kristaller halinde 4'Hidroksibenzo alkanlar elde edilir. Bu maddeler hekzan, diklormetan ve sıcak metanolde çözünür. Elde edilen ürünlerin (16-18) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

	Erime Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
16	65 °C	90	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>
17	70 °C	89	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>
18	75 °C	89	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> O <sub>3</sub>

### 5.2.6. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksi-5-formil Benzenlerin Sentezi



iv = Hekzametilentetramin / CF<sub>3</sub>COOH

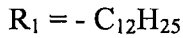
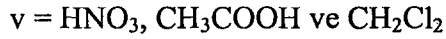
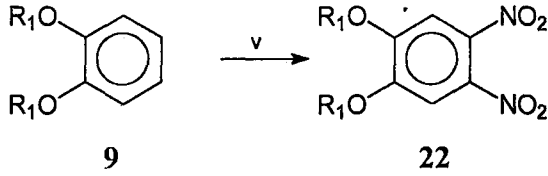
- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 16  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 17  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 18

1.62 g (4.4 x 10<sup>-3</sup> mol) heksametilentetramin ve 16-18 (5.11 x 10<sup>-3</sup> mol) 50 ml'lik 2 boyunlu balona konur. İçinden azot gazı geçirilerek 4.2 ml CF<sub>3</sub>COOH ilavesi ile çözülür. Geri-soğutucu altında 100-110 °C'de azot atmosferi altında 45 dakika karıştırılır. Koyu kahverengi olan viskoz çözelti oda sıcaklığına soğutulur. Soğumuş olan bu çözeltiye 13 ml 4 M'lık HCl ilave edilir ve 15 dakika

daha karıştırılır. Çözelti daha sonra  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile çalkalanır ve organik faz ayrılır. Mevcut organik faz tekrar 13 ml 4 M'lık HCl, 13 ml doymuş tuzlu su çözeltisi ile çalkalanıp organik faz ayrılır ve susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. İnce tabaka kromatografisinde maddenin safsızlık içerdiği belirlendiğinden diklormetan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Kirli olduğu tespit edilen maddeye kolon kromatografisi uygulanır (Silikajel; n-Hekzan : Diklormetan; 5 : 2) ve saflaştırılan madde sarı kristaller halinde elde edilir. Madde heksan, diklormetan ve sıcak metanolde çözünür. Şekil (5.6). Elde edilen ürünlerin (19-21) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

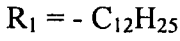
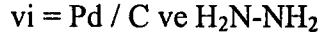
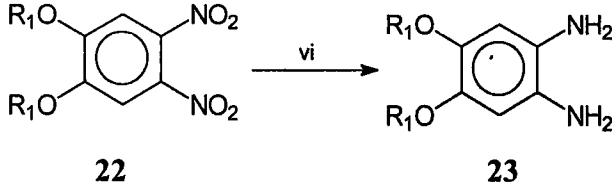
	Erime Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
<b>19</b>	57 °C	26	$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_4$
<b>20</b>	69 °C	27	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$
<b>21</b>	75 °C	16	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{O}_4$

### 5.2.7. 1,2 Didodesiloksi 4,5-dinitrobenzen Sentezi



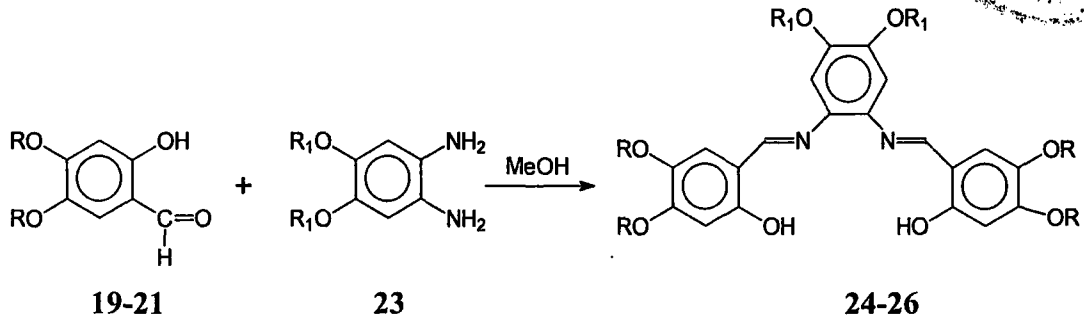
9 (0.020 mol) bileşiği 140 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ve 140 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  'de çözülür. Karışım  $15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulur, üzerine 20 ml % 65'lik  $\text{HNO}_3$  damlatılır. Karışım yarım saat  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılır. Sonra karışım  $15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulur. Soğutulmuş olan karışımın üzerine 50 ml % 100'lük  $\text{HNO}_3$  yavaş yavaş damlatılır. Karışım oda sıcaklığında 3 gün boyunca karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra oluşan sarı renkli karışım suya dökülür ve diklormetan ile çalkalanarak madde organik faza çekilir. Organik faz nötrleştirilmek amacıyla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile pH'sı 7 olana kadar çalkalanır. Ele geçen sarı renkli çözelti  $\text{NaCl}$  çözeltisi ve su ile çalkalandıktan sonra  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulur. Sarı renkli süzüntünün diklormetanı, döner buharlaştırıcıda kısmen uzaklaştırılır ve üzerine aseton ilavesiyle ısıtılarak madde çözülür ve kristallendirilir. Çökmüş olan madde süzülür ve soğuk aseton ile yıkanır. Sarı renkli madde  $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'da kurutulur. Madde diklormetan, metanol ve sıcak aseton içerisinde çözünür. Şekil (5.7).  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{N}_2$ ; Verim : 9.5 g (% 88). Elde edilen ürünün (22) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

### 5.2.8. 1,2 didodesiloksi 4,5 diaminobenzen Sentezi



**22** (0.010 mol) bileşiği 150 ml kuru etanol içerisinde argon altında çözülür. Üzerine 0.3 g % 10 luk palladyum aktif karbon ilave edilir. Geri soğutucu altında ve argon atmosferinde kaynatılmaya başlanır. Kaynama esnasında geri soğutucunun üzerinden damlatma hunisi ile 18.9 ml % 100'lük hidrazin hidrat damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 1 gece kaynatılır. Argon atmosferi altında, mavi bant süzgeç kağıdından süzülen madde, etanolün soğuması sonucu beyaz kristaller halinde çöker. Çöken bu amin bileşiği argon atmosferi altında sinterli filtreden süzülür. Ürün çok çabuk bozunduğundan argon atmosferi altında buzdolabında muhafaza edilir. Diamin bileşiği, diklormetan, THF ve metanolde çözünür. C<sub>30</sub> H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Verim: 3 g (% 63). Elde edilen ürünün (**23**) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

## 5.2.9. Schiff Bazlarının Sentezi



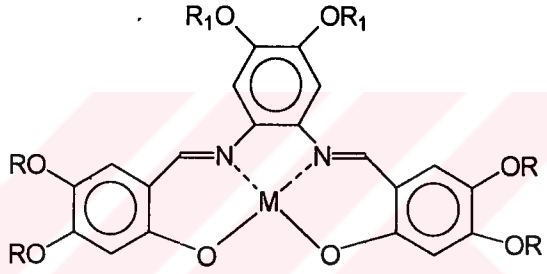
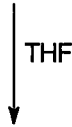
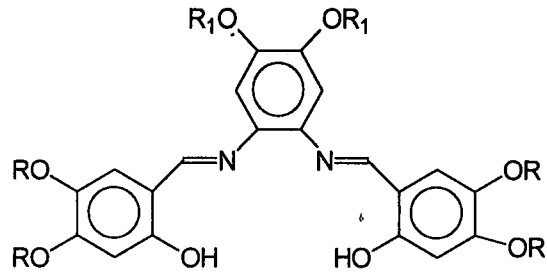
$R_1 = -C_{12}H_{25}$

$R = -C_8H_{17}$ , **19**  
-  $C_{10}H_{21}$ , **20**  
-  $C_{12}H_{25}$ , **21**

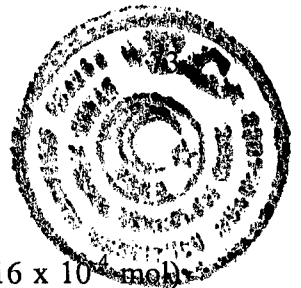
**23** ( $2 \times 10^{-3}$  mol), 30 ml kuru metanol içerisinde argon atmosferinde ısıtılarak çözülür. Üzerine 26 ml kuru ve sıcak metanolde çözülmüş **19-21** ( $1.02 \times 10^{-3}$  mol) damlatma hunisi ile damlatılarak ilave edilir. Reaksiyon  $65^\circ C$ 'da ısıtılarak karıştırılır ve turuncu çökeltiler oluşmaya başlar. 2 saat sonra reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. (Silikajel; n-hegzan :  $CH_2Cl_2$ ; 5:2 ) Başlangıç maddesi kalmamış ise oluşan çökeltiler süzülür, alkol ile yıkanır. Ele geçen ürüne kolon kromatografisi uygulanır (Silikajel; n-Hegzan: Diklormetan; 5 : 2) ve saflaştırılan madde sarı kristaller halinde elde edilir. Madde hegzan, diklormetan ve THF'de çözünür. Elde edilen ürünün (**24-26**) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

	Erime Noktası	Verim (%)	Kapalı Formül
<b>24</b>	$130^\circ C$	65	$C_{76}H_{128}O_8N_2$
<b>25</b>	$135^\circ C$	66	$C_{84}H_{144}O_8N_2$
<b>26</b>	$141^\circ C$	66	$C_{92}H_{160}O_8N_2$

### 5.2.10. Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi



	R <sub>1</sub>	R	M
<b>24</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-
<b>25</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-
<b>26</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-
<b>24a</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cu <sup>2+</sup>
<b>24b</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Pd <sup>2+</sup>
<b>25a</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cu <sup>2+</sup>
<b>25b</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Pd <sup>2+</sup>
<b>26a</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cu <sup>2+</sup>
<b>26b</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Pd <sup>2+</sup>



### 5.2.10.1. Bakır Komplekslerinin Sentezi (24a, 25a, 26a)

24-26 ( $1.15 \times 10^{-4}$  mol) 15 ml THF da çözülür. Üzerine 0.024 g ( $1.16 \times 10^{-4}$  mol)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın 5 ml THF'deki çözeltisi ilave edilir. Yağ banyosunda 45 dakika kaynatılır. THF, döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldıktan sonra madde çöker, üzerine metanol ilave edilerek kaynatılır ve bu işleme, metanol süzüntüsü renksiz oluncaya kadar devam edilir. Koyu kahverengi kristaller halinde bakır kompleksi elde edilir. Madde (24a, 25a, 26a) diklormetan ve THF'de çözünür. Elde edilen ürünlerin (24a, 25a, 26a) yapısı; İR, Elementel Analiz ve Kütle spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

	Verim (%)	Kapalı Formül
24a	42	$\text{C}_{76}\text{H}_{126}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cu}$
25a	44	$\text{C}_{84}\text{H}_{142}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cu}$
26a	45	$\text{C}_{92}\text{H}_{158}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cu}$

### 5.2.10.2. Palladyum Komplekslerinin Sentezi (24b, 25b, 26b)

24-26 ( $4.17 \times 10^{-5}$  mol) 6 ml THF da çözülür. Üzerine 0.009 g ( $4.21 \times 10^{-5}$  mol)  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  5 ml THF'deki içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Yağ banyosunda 45 dakika kaynatılır. THF, döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldıktan sonra madde çöker, üzerine metanol ilave edilerek kaynatılır ve bu işleme metanol süzüntüsü renksiz oluncaya kadar devam edilir. Koyu kırmızı kristaller halinde Palladyum kompleksi elde edilir. Madde (24b, 25b, 26b) diklormetan ve THF'de çözünür. Elde edilen ürünlerin (24b, 25b, 26b) yapısı; IR, Elementel Analiz, Kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

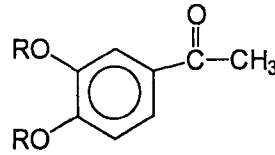
	Verim (%)	Kapalı Formül
<b>24b</b>	42	$C_{76}H_{126}O_8N_2Pd$
<b>25b</b>	47	$C_{84}H_{142}O_8N_2Pd$
<b>26b</b>	44	$C_{92}H_{158}O_8N_2Pd$



## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. 1,2-Dialkoksi- 4-Asetilbenzen Türevleri

10-12 Bileşiklerinin (Şekil 6.1) IR Spekturumu, kütle spektrometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



10-12

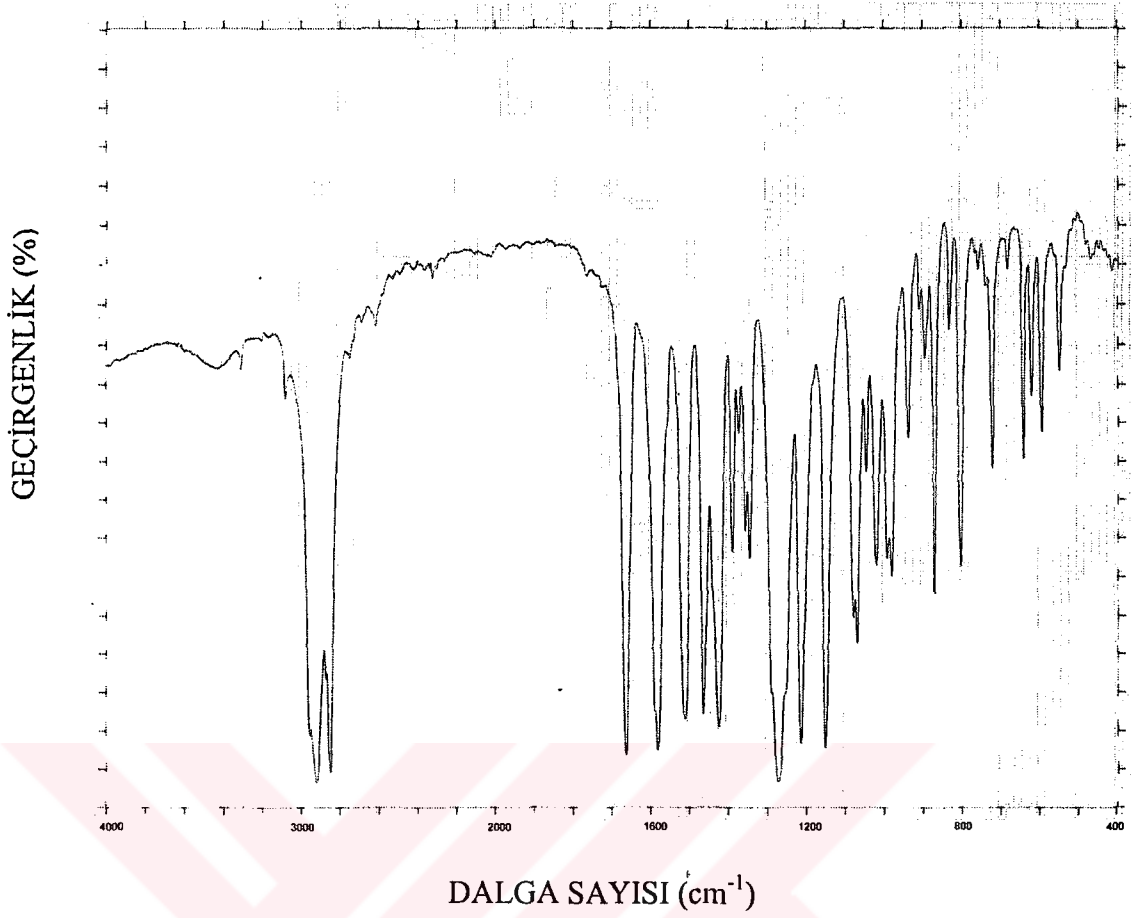
- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 10  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 11  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 12

Şekil 6.1. 1,2-Di Alkoksibenzenler ile Asetik Asit ve Polifosforik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan 10-12 Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (10-12) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.1).

Tablo 6.1. 10-12 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

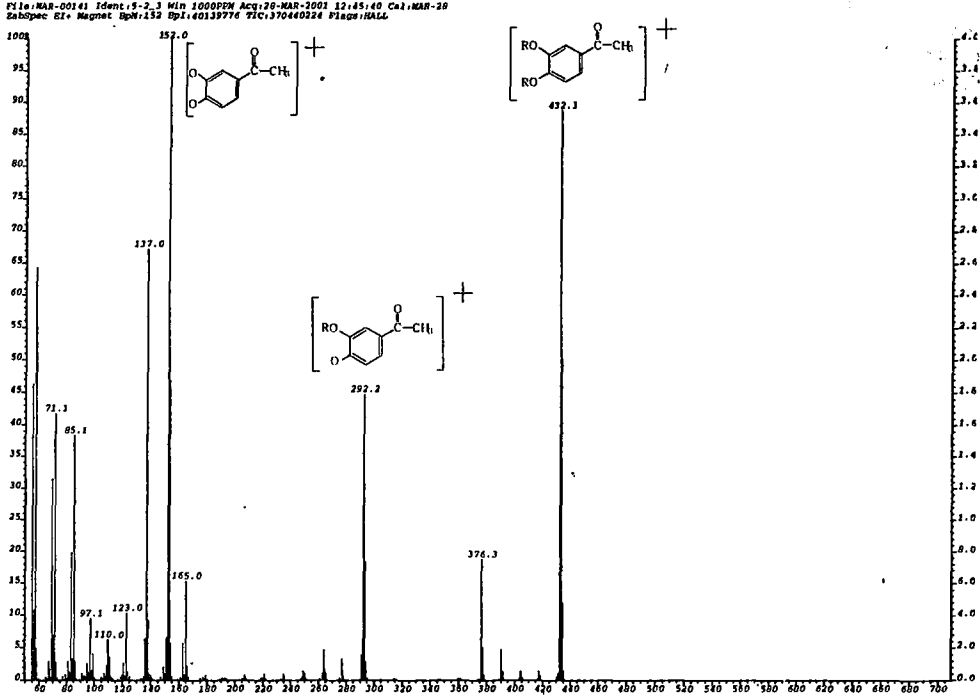
Element (%)	10			11			12		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	76.31	10.63	-	77.86	11.87	-	78.80	11.38	-
<b>Hesaplanan</b>	76.54	10.71	-	77.72	11.18	-	78.63	11.55	-



**Spektrum 6.1. 11 Bileşğinin IR Spektrumu**

11 Bileşğinin IR spektrumunda (Spektrum 6.1)  $3040\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmeleri,  $2820\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri,  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin ve kuvvetli C=O titreşimine ait karakteristik bant,  $1500\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri,  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi,  $1260\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi,  $720\text{-}810\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'lara ait düzlem içi eğilmeleri gözlenmiştir.

10 ve 12 bileşiklerinin IR spektrum değerleri de 11 bileşğinin IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.



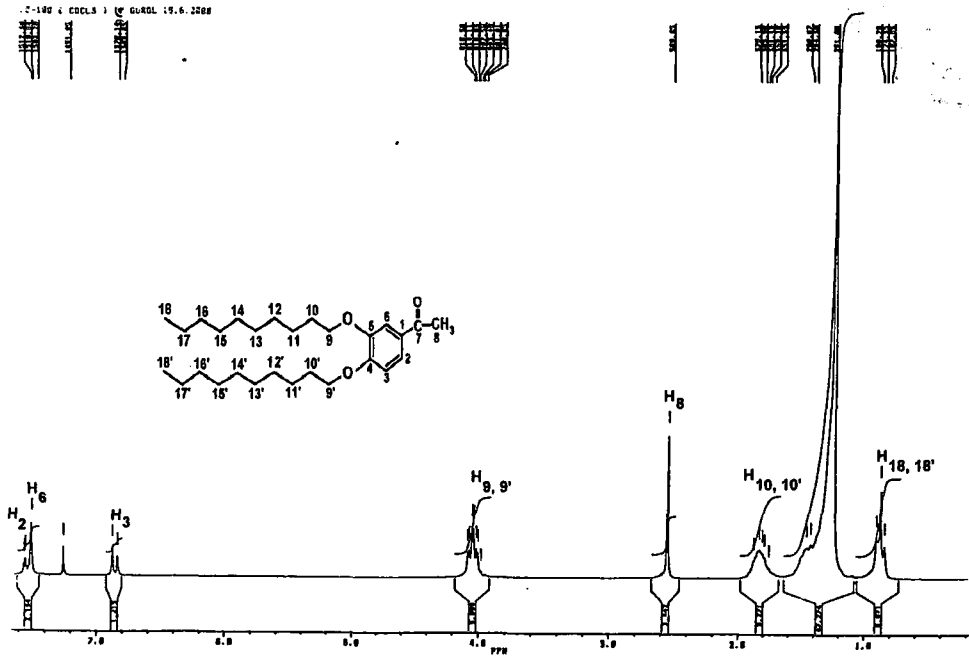
**Spektrum 6.2. 11 Bileşığının Kütle Spektrumu**

**MS EI (Elektron İmpact) m/z : 10 bileşığıne ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  376.2 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu bir  $C_8H_{17}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M-C_8H_{17}]^+$  ait 264.1 (% 50) , moleküler iyondan ikinci bir  $C_8H_{17}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M-(C_8H_{17})_2]^+$  ait 152.0 (% 100), moleküler iyondan iki  $C_8H_{17}$  grubu ve bir  $CH_3$  grubunun ayrılması ile yani  $[M-(C_8H_{17})_2CH_3]^+$  ait 137.0 (% 73)'de pik gözlenmiştir.**

**MS EI (Elektron İmpact) m/z : 11 bileşığıne ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  432.3 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu bir  $C_{10}H_{21}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M-C_{10}H_{21}]^+$  ait 292.2 (% 45), moleküler iyondan ikinci bir  $C_{10}H_{21}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M-(C_{10}H_{21})_2]^+$  ait 152.0 (% 100), moleküler iyondan iki  $C_{10}H_{21}$  grubu ve bir  $CH_3$  grubunun ayrılması ile yani  $[M-(C_{10}H_{21})_2CH_3]^+$  ait 137.0 (% 68)'de pik gözlenmiştir (Spektrum 6.2).**

**MS EI (Elektron İmpact) m/z : 12** bileşğine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  488.4 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu bir  $C_{12}H_{25}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-C_{12}H_{25}]^+$  ait 320.2 (% 9), moleküler iyondan ikinci bir  $C_{12}H_{25}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-(C_{12}H_{25})_2]^+$  ait 152.0 (% 76), moleküler iyondan iki  $C_{12}H_{25}$  grubu ve bir  $CH_3$  grubunun ayrılması ile yani  $[M-(C_{12}H_{25})_2CH_3]^+$  ait 137.0 (% 23)'de pik gözlenmiştir.





**Spektrum 6.3.** 11 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

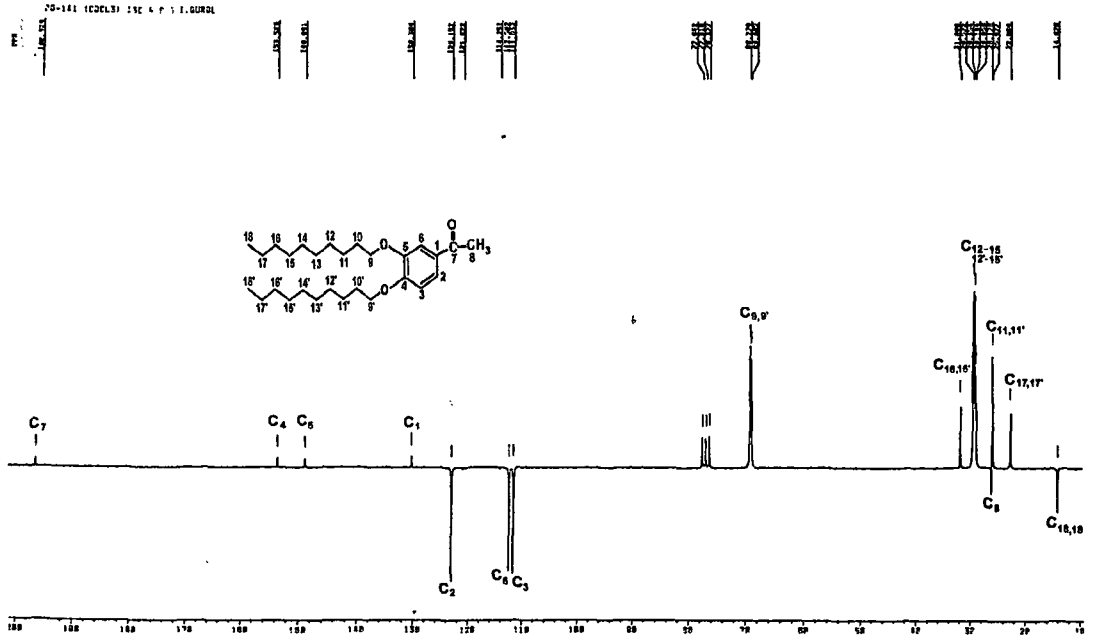
11 Bileşiği  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Spektrum 6.3) incelendiğinde,  $\delta = 0.84\text{-}0.90$  ppm'deki pik alkil grubundaki  $\text{CH}_3$  protonlarına ait olup, komşu karbonda bulunan iki protondan dolayı üçe yarıldığı ve integrallerinin de altı protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.25\text{-}1.45$  ppm'deki pikler 28 adet  $\text{CH}_2$  grubunun protonlarına ait olup bir pik topluluğu olarak gözlenmiştir.  $\delta = 1.75\text{-}1.87$  ppm'deki pik 10 ve 10' no'lu protonlara ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan dolayı beşe yarılmış ve integral hesapları sonucunda 4 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 3.98\text{-}4.08$  ppm'deki pik 9 ve 9' no'lu protonlara ait olup benzen üzerindeki asetil grubunun etkilemesinden dolayı farklı yerlerde 2 triplet vermiş ancak bu tripletler birbirlerinin içine girmiş halde gözlenmiş olup integral hesabı sonucu dört protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 2.55$  ppm'deki 8 no'lu protonlara ait pikler ise komşu karbon atomu üzerinde proton olmayışı sebebiyle tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 3 protona tekabül ettiği gözlenmiştir.  $\delta = 7.50\text{-}7.56$  ppm'deki pikler 2 nolu C atomu üzerindeki proton 3 nolu C atomu üzerindeki protonla orto eşleşmesi ( $J_o = 8$  Hz) sonucu ikiye yarılmış olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül etmektedir. Ayrıca 6 nolu C atomu

zerindeki proton, 2 nolu C atomu üzerindeki protonla meta elemesi ( $J_m = 2$  Hz) sonucu yarılı olup 6 nolu C atomu üzerindeki protonla aynı yerde gözlenmiştir. 3 numaralı C atomu üzerindeki proton 2 nolu C atomu üzerindeki protonla orto elemesi ( $J_o = 8$  Hz) sonucu ikiye yarılı olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül ettiği grlmtir.

10 ve 12 Bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir. 11 bileşiğinin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıtır.

Tablo 6.2. 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin Kloroform İçerisinde Alınmış olan <sup>1</sup>H NMR Spektrum verileri

Madde No	Ar-H	OCH <sub>2</sub>	O=C-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
10	7.56-7.50 (d, 1H) 6.88-6.84 (d, 1H) 7.50 (s, 1H)	4.08-4.00 (m, 4H)	2.57 (s, 3H)	1.83-1.76 (m, 4H)	1.30-1.18 (m, 20H)	0.88-0.85 (t, 6H)
11	7.56-7.50 (d, 1H) 6.87-6.84 (d, 1H) 7.50 (s, 1H)	4.08-3.98 (m, 4H)	2.55 (s, 3H)	1.87-1.75 (m, 4H)	1.45-1.25 (m, 28H)	0.90-0.84 (t, 6H)
12	7.56-7.51 (d, 1H) 6.88-6.84 (d, 1H) 7.51 (s, 1H)	4.08-4.00 (m, 4H)	2.55 (s, 3H)	1.87-1.76 (m, 4H)	1.45-1.25 (m, 36H)	0.90-0.84 (t, 6H)



**Spektrum 6.4.** 11 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrumu

11 Bileşiği  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR (Attach Proton Test) spektrumu (Spektrum 6.4) incelendiğinde,  $\delta = 14.09$  ppm'de  $\text{CH}_3$  karbon atomuna ait pik,  $\delta = 22.68, 25.99, 29.06, 29.18, 29.38, 29.64$  ve  $31.92$  ppm'lerde  $\text{CH}_2$  karbon atomlarına ait pikler,  $\delta = 26.16$  ppm'de 8 nolu karbon atomunun piki,  $\delta = 69.23$  ppm'de 9 ve 9' nolu karbon atomlarına ait pik, yapılan teorik hesaplamalar sonucunda sırasıyla  $\delta = 111.63$  ppm'de 3 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 112.53$  ppm'de 6 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 123.16$  ppm'de 2 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 130.28$  ppm'de 1 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 148.85$  ppm'de 5 nolu karbon atomunun ait pik,  $\delta = 153.54$  ppm'de 4 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 196.79$  ppm'de 7 nolu karbon atomuna ait pik gözlenmiştir.

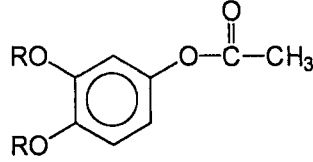
10 ve 12 Bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir. 11 bileşiğinin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

Tablo 6.3. 10, 11 ve 12 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-C=O	C <sub>Ar</sub>	Ar-CH	OCH <sub>2</sub>	OC-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
10	198.40	153.54	123.16				
		148.85	112.53	69.30-69.08	26.16	31.92-22.68	14.09
		130.28	111.68				
11	196.79	153.46	123.16				
		148.85	112.53	69.23-69.06	26.16	31.92-22.68	14.09
		130.28	111.63				
12	196.81	153.54	123.16				
		148.85	112.40	69.23-69.02	26.16	31.92-22.69	14.10
		130.28	111.56				

## 6.2. 1,2-Dialkoksi-4-Asetoksibenzenler

13-15 Bileşiklerinin (Şekil 6.2) IR Spekturumu, kütle spektrometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



13-15

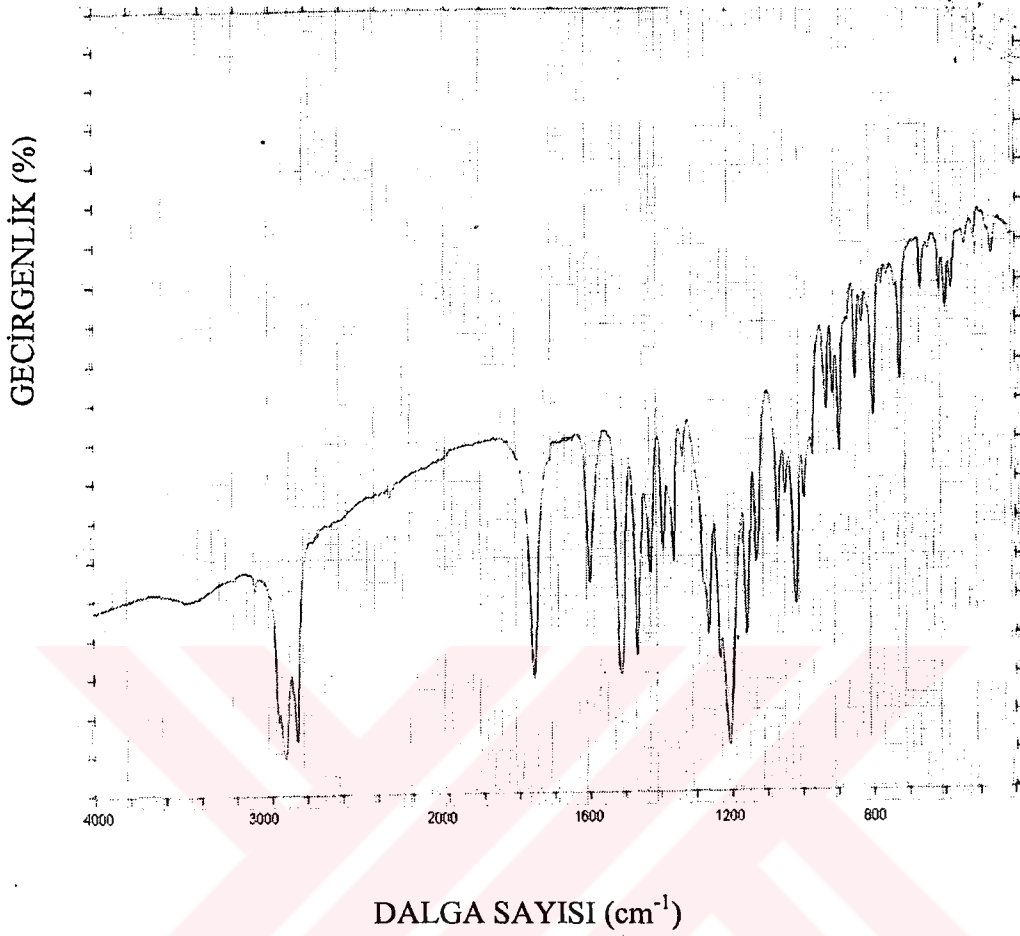
- R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 13  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 14  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 15

Şekil 6.2. 1,2-Dialkoksi- 4-Asetilbenzenler ile Asetik Asit ve Perasetik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan 13-15 Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (13-15) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.4).

Tablo 6.4. 13-15 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

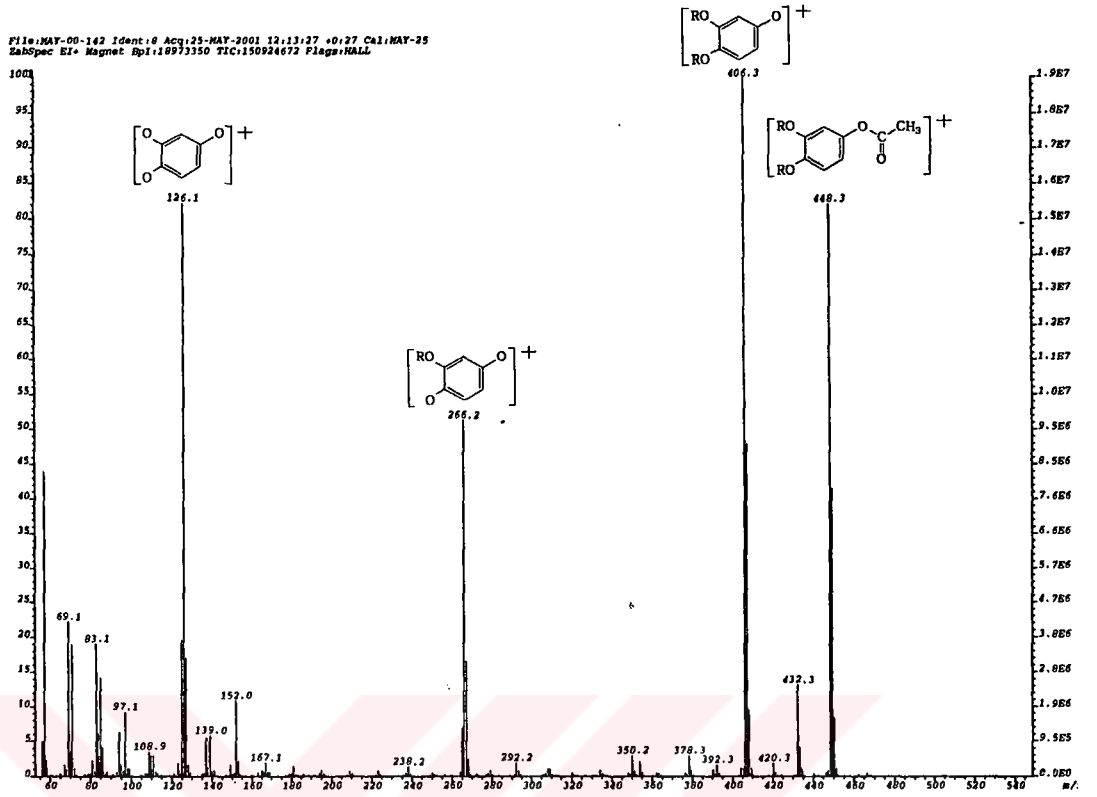
Element (%)	13			14			15		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	73.43	10.24	-	74.48	10.91	-	74.92	11.04	-
<b>Hesaplanan</b>	73.45	10.27	-	74.90	10.78	-	74.90	11.78	-



**Spektrum 6.5. 14 Bileşiğinin IR Spektrumu**

14 Bileşiğinin IR spekturumunda (Spektrum 6.5) 3040  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmeleri, 2820-2980 $\text{cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri, 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin ve kuvvetli C=O titreşimine ait karakteristik bant 1750  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. 1500-1580 $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri, 1460  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri, 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 1260  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi, 720-810  $\text{cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmesi gözlenmiştir.

13 ve 15 Bileşiklerinin IR spektrum değerleri de 14 bileşiğinin IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.

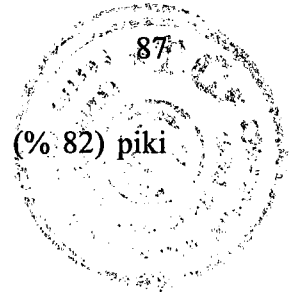


Spektrum 6.6. 14 Bileşğinin Kütfe Spektrumu

MS EI (Elektron İmpact) m/z : 13 Bileşğine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  392.5 (% 39); moleküler iyondan C türü bir kopma sonucu  $COCH_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonca yani  $[M-COCH_3]^+$ 'e ait 350.4 (% 100), moleküler iyondan  $COCH_3 + (C_8H_{17})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonca yani  $[M-COCH_3 + (C_8H_{17})]^+$ 'e ait 238.3 (% 46), moleküler iyondan  $2(C_8H_{17}) + COCH_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonca yani  $[M- 2(C_8H_{17}) + COCH_3]^+$ 'e ait 126.1 (% 79) piki gözlenmiştir.

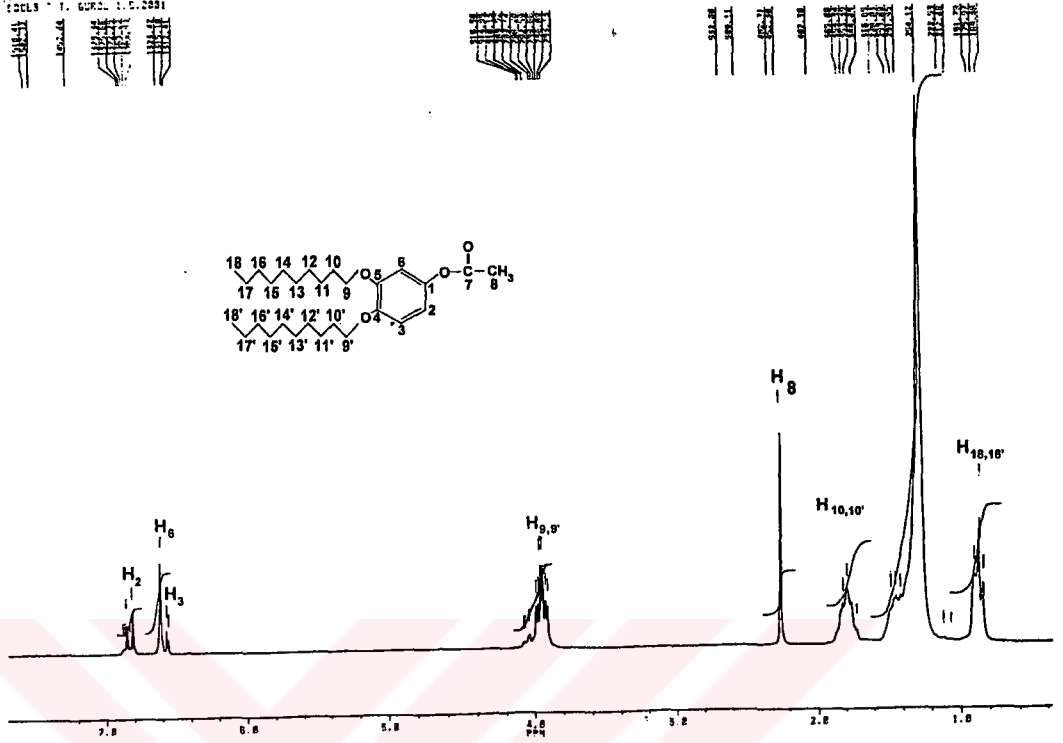
MS EI (Elektron İmpact) m/z : 14 Bileşğine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  448.3 (% 84); moleküler iyondan C türü bir kopma sonucu  $COCH_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonca yani  $[M-COCH_3]^+$ 'e ait 406.3 (% 100), moleküler iyondan  $COCH_3 + (C_{10}H_{21})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonca yani  $[M-COCH_3 + (C_{10}H_{21})]^+$ 'e ait 266.2 (% 52), moleküler iyondan  $2(C_{10}H_{21}) + COCH_3$  grubunun

ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M - 2(C_{10}H_{21}) + COCH_3]^+$ 'e ait 126.1 (% 82) piki gözlenmiştir (Spektrum 6.6).



**MS EI (Elektron İmpact) m/z : 15** Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  504.4 (% 74); moleküler iyondan C türü bir kopma sonucu  $COCH_3$ , grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M - COCH_3]^+$ 'e ait 462.4 (% 100), moleküler iyondan  $COCH_3 + (C_{12}H_{25})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M - COCH_3 + (C_{12}H_{25})]^+$ 'e ait 294.2 (% 31), moleküler iyondan  $2(C_{12}H_{25}) + COCH_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M - 2(C_{12}H_{25}) + COCH_3]^+$ 'e ait 126.1 (% 89) piki gözlenmiştir.





**Spektrum 6.7. 14 Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu**

14 Bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu (Spektrum 6.7) incelendiğinde,  $\delta = 0.85-0.91$  ppm'deki pik alkil grubundaki  $\text{CH}_3$  protonlarına ait olup, komşu karbondan bulunan iki protondan dolayı üçe yarıldığı ve integrallerinin de altı protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.27-1.44$  ppm'deki pikler 28 adet  $\text{CH}_2$  grubunun protonlarına ait olup bir pik topluluğu olarak gözlenmiştir.  $\delta = 1.72-1.82$  ppm'deki pik 10 ve 10' no'lu protonlara ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan dolayı beşe yarılmış ve integral hesapları sonucunda 4 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 3.91-3.99$  ppm'deki pik 9 ve 9' no'lu protonlara ait olup komşu karbonlardaki protonlardan dolayı üçe yarılmaması gerekir iken benzen üzerindeki asetil grubundan dolayı 2 triplet olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu dört protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 2.26$  ppm'deki 8 no'lu protonlara ait pikler ise komşu karbon atomu üzerinde proton olmayışı sebebiyle tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 3 protona tekabül ettiği gözlenmiştir.  $\delta = 6.86-6.81$  ppm'deki pikler 2 nolu C atomu üzerindeki proton 4 nolu



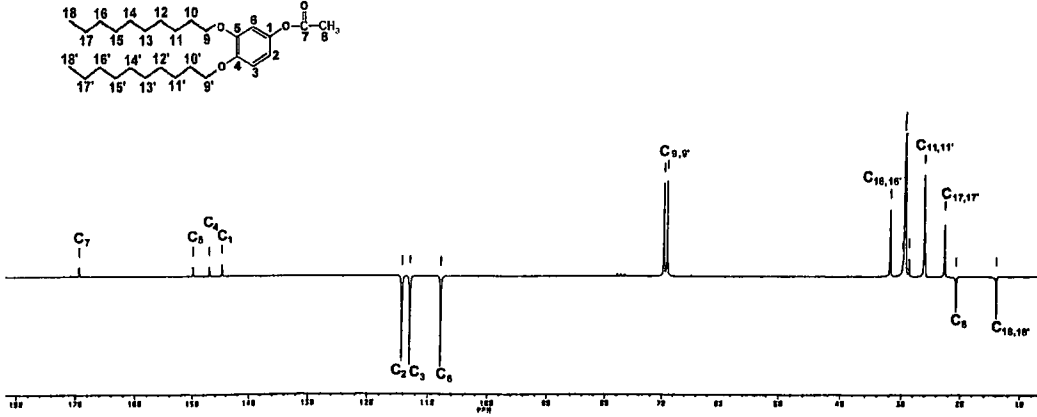
C atomu üzerindeki protonla orto eşleşmesi ( $J_o = 8$  Hz) sonucu ikiye yarılmış olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül etmektedir. Ayrıca 6 nolu C atomu üzerindeki proton, 2 nolu C atomu üzerindeki protonla meta eşleşmesi ( $J_m = 2$  Hz) sonucu 3 nolu C atomu üzerindeki protonla aynı yerde gözlenmiştir. 3 numaralı C atomu üzerindeki proton 2 nolu C atomu üzerindeki protonla orto eşleşmesi ( $J_o = 8$  Hz) sonucu ikiye yarılmış olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül ettiği görülmüştür.

13 ve 15 Bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR değerleri Tablo 6.5'de verilmiştir. 14 Bileşiğinin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.



Tablo 6.5. 13, 14 ve 15 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan <sup>1</sup>H NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-H	OCH <sub>2</sub>	O=C-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
13	6.81-6.77 (d, 1H) 6.59-6.52 (d, 1H) 6.60 (s, 1H)	3.98-3.88 (m, 4H)	2.20 (s, 3H)	1.80-1.55 (m, 4H)	1.42-1.26 (m, 20H)	0.86-0.82 (t, 6H)
14	6.86-6.81 (d, 1H) 6.60-6.56 (d, 1H) 6.61 (s, 1H)	3.99-3.91 (m, 4H)	2.26 (s, 3H)	1.82-1.72 (m, 4H)	1.44-1.27 (m, 28H)	0.91-0.85 (t, 6H)
15	6.79-6.75 (d, 1H) 6.54-6.50 (d, 1H) 6.54 (s, 1H)	3.93-3.84 (m, 4H)	2.20 (s, 3H)	1.76-1.65 (m, 4H)	1.37-1.19 (m, 36H)	0.84-0.78 (t, 6H)



**Spektrum 6.8.** 14 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrumu

14 Bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR (Attach Proton Test) spektrumu (Spektrum 6.8) incelendiğinde,  $\delta = 14.12$  ppm'de  $\text{CH}_3$  karbon atomuna ait pik,  $\delta = 22.70, 26.02, 29.16, 29.36, 29.61, 29.64$  ve  $31.92$  ppm'lerde  $\text{CH}_2$  karbon atomlarına ait pikler,  $\delta = 22.69$  ppm'de 8 nolu karbon atomunun piki,  $\delta = 69.61-69.19$  ppm'de 9 ve 9' nolu karbon atomlarına ait pik, yapılmış olan teorik hesaplamalar sonucunda sırasıyla  $\delta = 107.62$  ppm'de 6 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 112.33$  ppm'de 3 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 114.62$  ppm'de 2 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 144.44$  ppm'de 1 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 146.88$  ppm'de 6 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 149.72$  ppm'de 5 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 169.62$  ppm'de 7 nolu karbon atomuna ait pik gözlenmiştir.

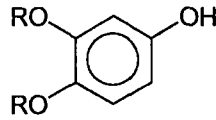
13 ve 15 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR değerleri Tablo 6.6'de verilmiştir. 14 Bileşiğinin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

Tablo 6.6. 13, 14 ve 15 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-C=O	C <sub>Ar</sub>	Ar-CH	OCH <sub>2</sub>	OC-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
13	149.72	114.19					
	169.14	146.90	112.88	69.65-69.07	22.60	31.79-22.60	13.94
		144.60	107.82				
14	149.72	114.62					
	169.62	146.88	112.33	69.61-69.19	22.69	31.92-22.70	14.12
		144.44	107.62				
15	149.74	114.22					
	169.78	146.90	112.90	69.83-69.21	22.69	31.93-22.70	14.11
		144.47	107.68				

### 6.3. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksilbenzenler

16-18 Bileşiklerinin (Şekil 6.3) IR Spekturumu, kütle spektrometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



16-18

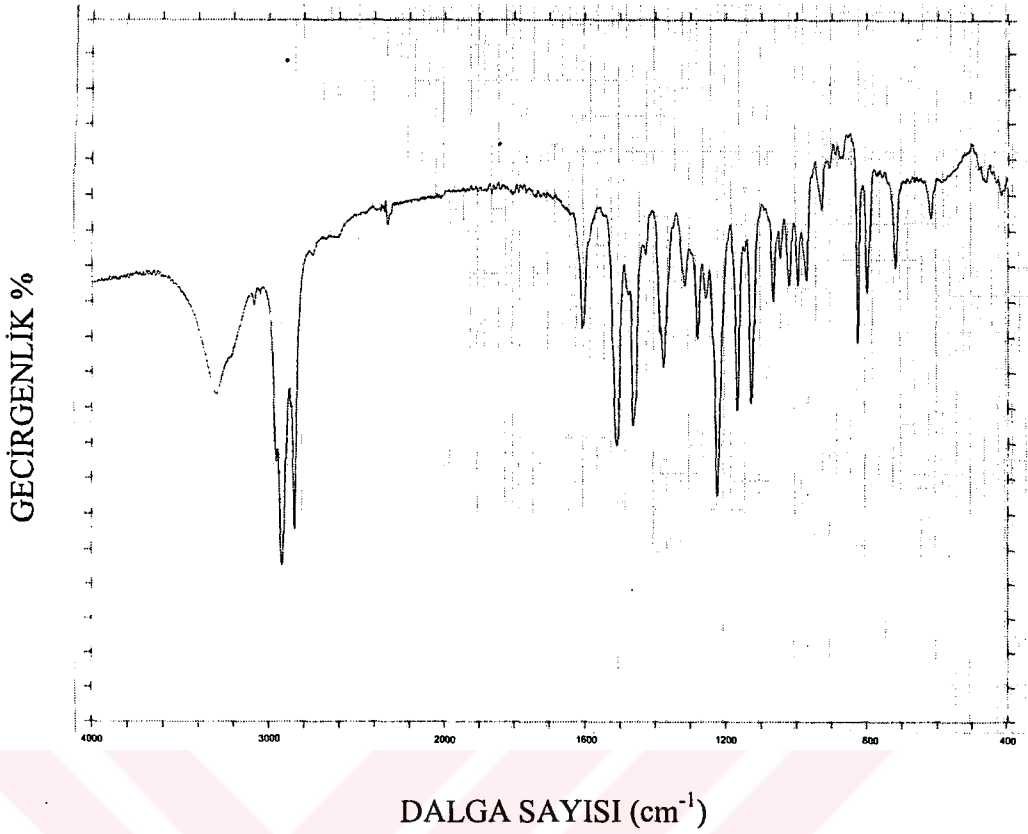
R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 16  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 17  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 18

Şekil 6.3. 1,2-Dialkoksi-4-Asetoksibenzenler ile NaOH (%10'luk) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%25'lik) Reaksiyonu Sonucu Oluşan 16-18 Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (16-18) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.7).

Tablo 6.7. 16-18 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

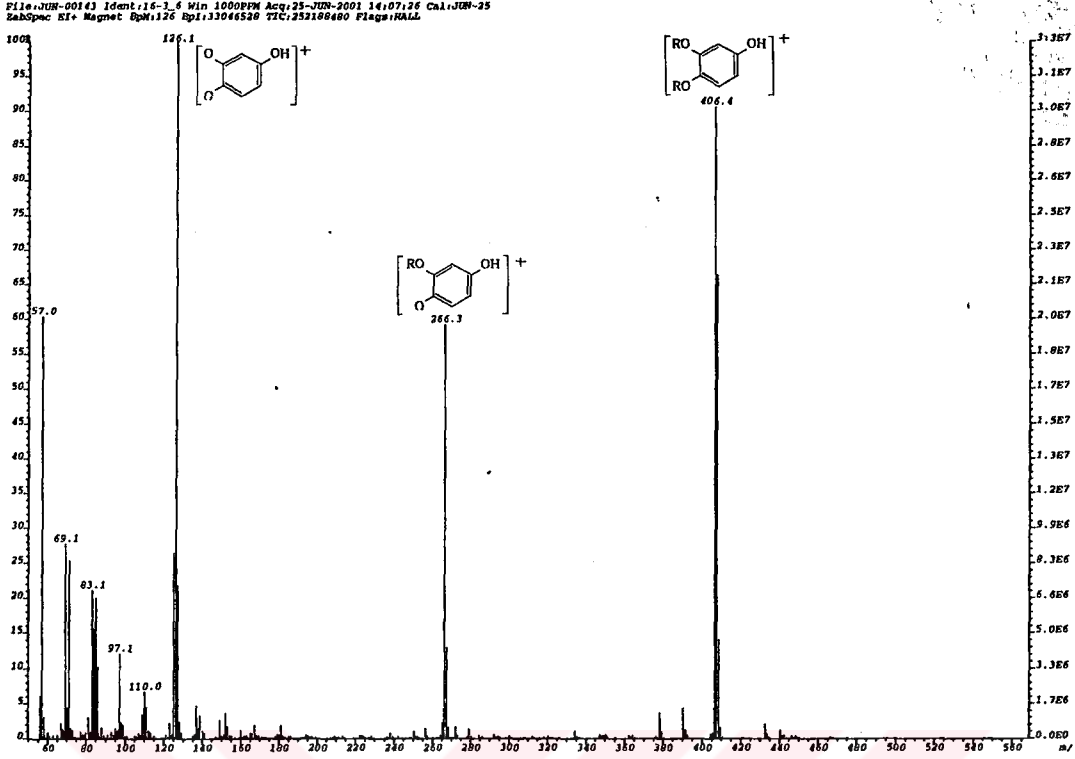
Element (%)	16			17			18		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	75.03	10.68	-	76.12	11.34	-	77.79	11.05	-
<b>Hesaplanan</b>	75.38	10.93	-	76.79	11.40	-	77.86	11.76	-



**Spektrum 6.9. 17 Bileşiminin IR Spektrumu**

17 Bileşiminin IR spektrumunda (Spektrum 6.9)  $3040\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmeleri,  $2820\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri gözlenmiş olup,  $1750\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin ve kuvvetli C=O titreşimine ait karakteristik bant kaybolmuştur.  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş ve kuvvetli yeni bir bant meydana gelmiş olup OH titreşimine aittir.  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri,  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi,  $1260\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi,  $810\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmesi gözlenmiştir.

16 ve 18 Bileşiklerinin IR spektrum değerleri de 17 bileşiminin IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.



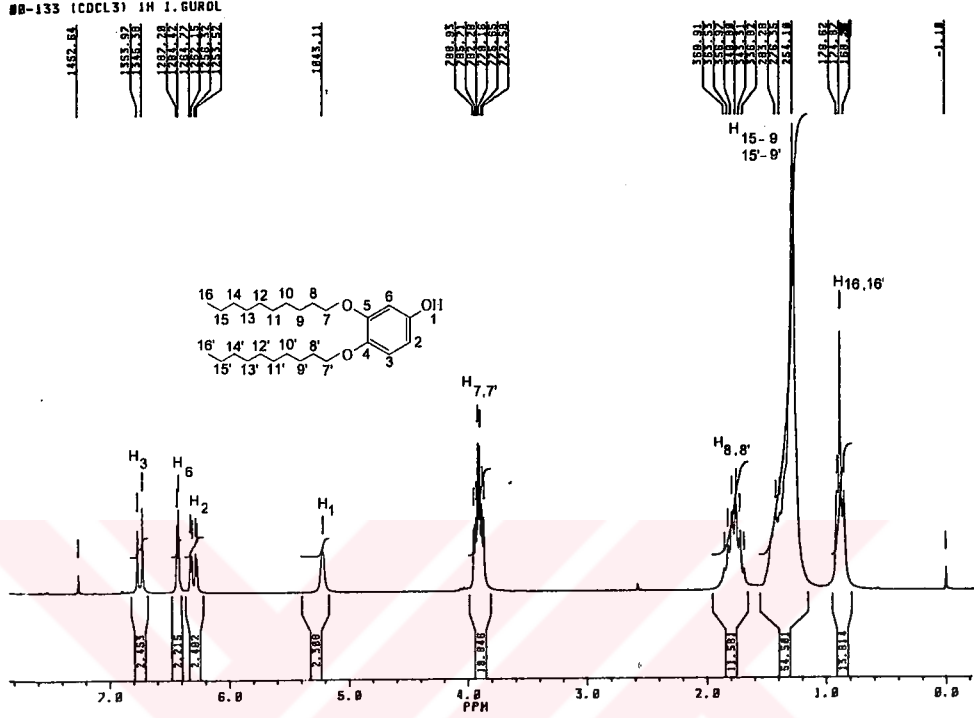
Spektrum 6.10. 17 Bileşğinin Kütle Spektrumu

MS EI (Elektron İmpact) m/z : 16 Bileşğine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  350.4 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_8H_{17}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon ya da  $[M-C_8H_{17}]^+$ 'e ait 237.1 (% 60), moleküler iyondan  $2(C_8H_{17})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon ya da  $[M-2(C_8H_{17})]^+$ 'e ait 122.0 (% 98) piki gözlenmiştir.

MS EI (Elektron İmpact) m/z : 17 Bileşğinee ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  406.2 (% 95) ; moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_{10}H_{21}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon ya da  $[M-C_{10}H_{21}]^+$ 'e ait 266.2 (% 58), moleküler iyondan  $2(C_{10}H_{21})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon ya da  $[M-2(C_{10}H_{21})]^+$ 'e ait 126.0 (% 100) piki gözlenmiştir (Spektrum 6.10).

MS EI (Elektron İmpact) m/z : 18 Bileşğine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  462.4 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_{12}H_{25}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon ya da  $[M-C_{12}H_{25}]^+$ 'e ait 294.2 (% 40), moleküler iyondan

$2(C_{12}H_{25})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M - 2(C_{12}H_{25})]^+$ 'e ait 126.0 (% 96) piki gözlenmiştir.



**Spektrum 6.11. 17 Bileşiğinin  $^1H$  NMR Spektrumu**

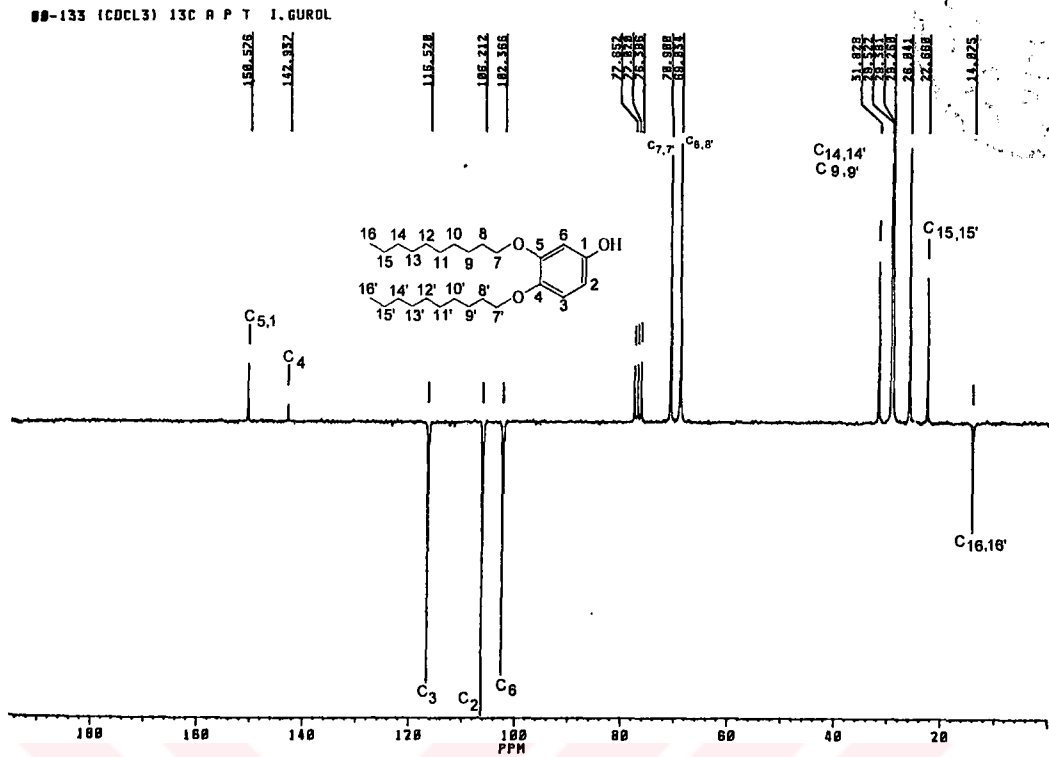
17 Bileşiğinin  $CDCl_3$  içinde alınan  $^1H$  NMR spektrumu (Spektrum 6.11) incelendiğinde,  $\delta = 0.84-0.90$  ppm'deki pik R grubunun ucundaki  $CH_3$  protonlarına ait olup, komşu karbondan bulunan iki protondan dolayı üçe yarıldığı ve entegrallerinin de altı protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.26-1.43$  ppm'deki pikler 28 adet  $CH_2$  grubunun protonlarına ait olup pik topluluğu olarak gözlenmiştir.  $\delta = 1.68-1.86$  ppm'deki pik 8 ve 8' no'lu protonlara ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan dolayı beşe yarılmış ve integral hesapları sonucunda 4 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 3.88-3.96$  ppm'deki pik 7 ve 7' no'lu protonlara ait olup komşu karbonlardaki protonlardan dolayı üçe yarılmış gerekir iken benzen üzerindeki asetil grubunun meta ve para pozisyonundaki etkilemesinden dolayı farklı yerlerde 2 triplet vermiş ancak bu tripletler birbirlerinin içine girmiş halde gözlenmiş olup integral hesabı sonucu dört protona tekabül ettiği tespit

edilmiştir.  $\delta = 6.26-6.32$  ppm'deki pikler 2 nolu C atomu üzerindeki proton 3 nolu C atomu üzerindeki protonla orto eşleşmesi ( $J_o = 8$  Hz) sonucu ikiye yarılmış olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül etmektedir. Ayrıca  $\delta = 6.43-6.44$  ppm'deki 6 nolu C atomu üzerindeki proton 2 nolu C atomu üzerindeki protonla meta eşleşmesi ( $J_m = 2$  Hz) sonucu yarılmış olup 1 nolu C atomu üzerindeki protonla aynı yerde gözlenmiştir.  $\delta = 6.73-6.77$  ppm'deki 3 numaralı C atomu üzerindeki proton 2 nolu C atomu üzerindeki protonla orto eşleşmesi ( $J_o = 8$  Hz) sonucu ikiye yarılmış olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül ettiği görülmüştür.

16 ve 18 Bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir. 17 bileşiğinin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

Tablo 6.8. 16, 17 ve 18 Bileşiklerinin Dötoro Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^1\text{H}$  NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-H	Ar-OH	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
16	6.76-6.72 (d, 1H)	5.21 (s, 1H)	3.94-3.86 (m, 4H)	1.85-1.68 (m, 4H)	1.41-1.27 (m, 20H)	0.90-0.84 (t, 6H)
	6.43-6.41 (s, 1H)					
	6.32-6.28 (d, 1H)					
17	6.77-6.73 (d, 1H)	5.20 (s, 1H)	3.96-3.88 (m, 4H)	1.86-1.68 (m, 4H)	1.43-1.26 (m, 28H)	0.90-0.84 (t, 6H)
	6.44-6.43 (s, 1H)					
	6.32-6.26 (d, 1H)					
18	6.77-6.73 (d, 1H)	5.20 (s, 1H)	3.96-3.88 (m, 4H)	1.83-1.68 (m, 4H)	1.43-1.26 (m, 36H)	0.90-0.84 (t, 6H)
	6.44-6.42 (s, 1H)					
	6.32-6.26 (d, 1H)					



**Spektrum 6.12. 17 Bileşiminin <sup>13</sup>C (APT) NMR Spektrumu**

17 Bileşiminin CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>13</sup>C (APT) NMR (Attach Proton Test) spektrumu (Spektrum 6.12) incelendiğinde,  $\delta = 13.71$  ppm'de CH<sub>3</sub> karbon atomuna ait pik,  $\delta = 22.31, 26.07, 29.01, 29.50, 29.65$  ve  $31.55$  ppm'lerde CH<sub>2</sub> karbon atomlarına ait pikler,  $\delta = 68.58-70.63$  ppm'de 7 ve 7' nolu karbon atomlarına ait pik, yapılmış olan teorik hesaplamalar sonucunda sırasıyla  $\delta = 101.96$  ppm'de 6 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 105.95$  ppm'de 2 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 116.22$  ppm'de 3 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 142.17$  ppm'de 4 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 150.58$  ppm'de 5 ve 1 nolu karbon atomlarına ait pik gözlenmiştir.

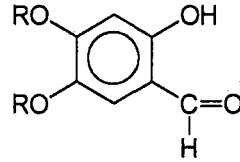
16 ve 18 Bileşiklerinin <sup>13</sup>C (APT) NMR değerleri Tablo 6.9'de verilmiştir. 17 bileşiminin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

**Tablo 6.9. 16, 17 ve 18 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrum Verileri**

Madde No	$\text{C}_{\text{Ar}}$	Ar-CH	$\text{OCH}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$
16	150.58	116.53	70.90-69.03	31.83-22.66	14.07
	142.94	106.21			
		102.37			
17	150.58	116.22	70.63-68.58	31.55-22.31	13.71
	142.17	105.95			
		101.96			
18	150.75	116.82	70.97-69.00	32.63-22.86	14.04
	142.73	106.30			
		102.40			

## 6.4. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksi-5-formil Benzenler

19-21 Bileşiklerinin (Şekil 6.4) IR Spekturumu, kütle spektrometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



19-21

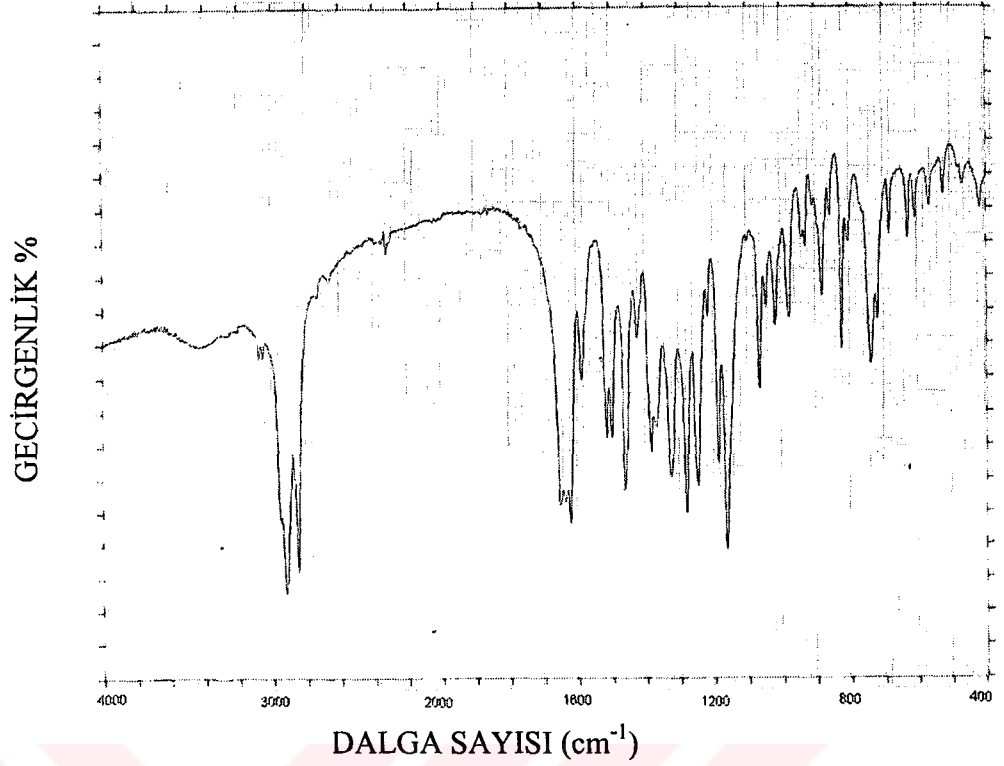
- R = -  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , **19**  
 -  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ , **20**  
 -  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ , **21**

Şekil 6.4. 1,2-Dialkoksi-4-Hidroksilbenzenler,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ve Hekzametilen tetramin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan 19-21 Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (19-21) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.10).

Tablo 6.10. 19-21 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

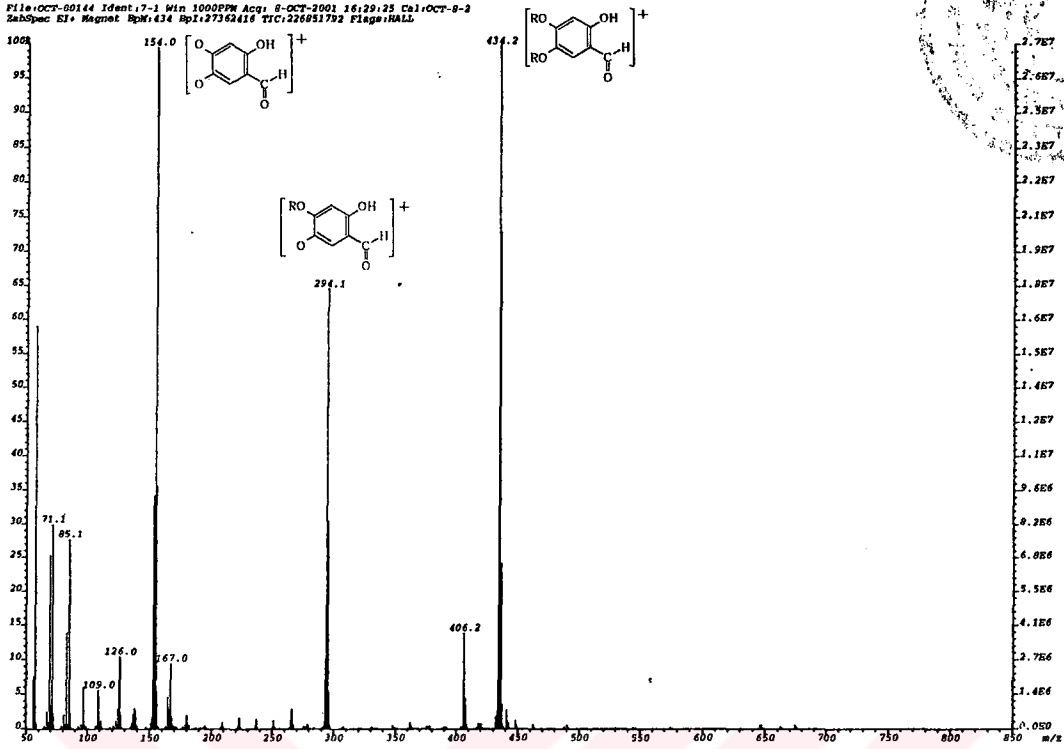
Element (%)	19			20			21		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	72.92	10.13	-	74.19	10.85	-	75.21	11.60	-
<b>Hesaplanan</b>	72.98	10.12	-	74.61	10.67	-	75.87	11.09	-



**Spektrum 6.13. 20 Bileşinin IR Spektrumu**

20 Bileşinin IR spektrumunda (Spektrum 6.13)  $3040\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmeleri,  $2820\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri,  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş ve kuvvetli bir bant olan O-H titreşimine ait karakteristik bant,  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O titreşimine ait karakteristik bant,  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri,  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi,  $1260\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi,  $720\text{-}810\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmesi gözlenmiştir.

19 ve 21 Bileşiklerin IR spektrum değerleri de 20 Bileşinin IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.



**Spektrum 6.14. 20 Bileşiginin Kütle Spektrumu**

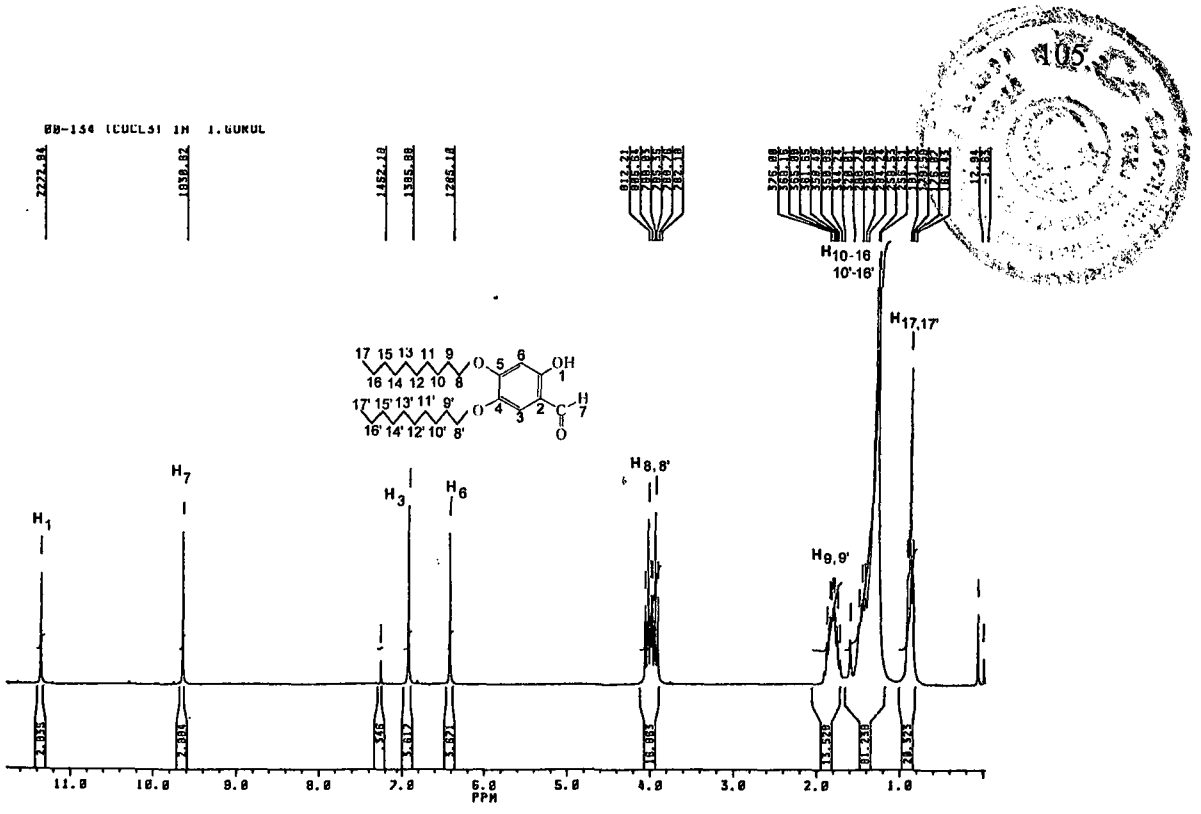
**MS EI (Elektron İmpakt) m/z :** 19 Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  378.1 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_8H_{17}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-C_8H_{17}]^+$ 'e ait 266.1 (% 74), moleküler iyondan  $2(C_8H_{17})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-2(C_8H_{17})]^+$ 'e ait 154.0 (% 89) piki gözlenmiştir.

**MS EI (Elektron İmpakt) m/z :** 20 Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  434.2 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_{10}H_{21}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-C_{10}H_{21}]^+$ 'e ait 294.1 (% 64), moleküler iyondan  $2(C_{10}H_{21})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-2(C_{10}H_{21})]^+$ 'e ait 154.0 (% 98) piki gözlenmiştir (Spektrum 6.14).

**MS EI (Elektron İmpakt) m/z :** 21 Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  490.4 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_{12}H_{25}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyon yani  $[M-C_{12}H_{25}]^+$ 'e ait 322.2 (% 33), moleküler iyondan

$2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun yani  $[\text{M} - 2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})]^+$ 'e ait 154.0 (% 74) piki gözlenmiştir.



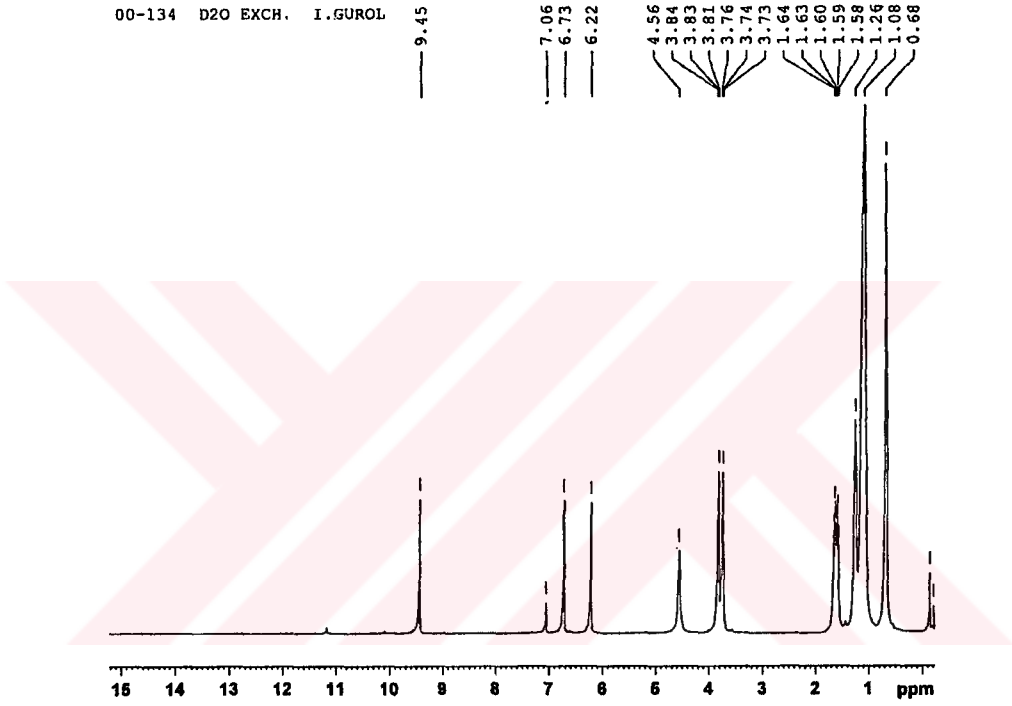


**Spektrum 6.15. 20 Bileşığının <sup>1</sup>H NMR Spektrumu**

20 Bileşığının CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu (Spektrum 6.15) incelendiğinde,  $\delta = 0.84-0.91$  ppm'deki pik alkil grubunun ucundaki CH<sub>3</sub> protonlarına ait olup, komşu karbondaki bulunan iki protondan dolayı üçe yarıldığı ve integrallerinin de altı protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.27-1.50$  ppm'deki pikler 28 adet CH<sub>2</sub> grubunun protonlarına ait olup pik topluluğu olarak gözlenmiştir.  $\delta = 1.72-1.88$  ppm'deki pik 9 ve 9'no'lu protonlara ait olup komşu karbonlarda bulunan dört protondan dolayı beşe yarılmış ve integral hesapları sonucunda 4 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 3.91-4.06$  ppm'deki pik 8 ve 8' no'lu protonlara ait olup komşu karbonlardaki protonlardan dolayı üçe yarılmış ve integral hesabı sonucu dört protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 6.42$  ppm'deki pik 6 nolu C atomu üzerindeki protonun komşu karbon atomları üzerinde bir proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül etmektedir. Ayrıca  $\delta = 6.93$  ppm'deki 3 nolu C atomu üzerindeki protonun komşu karbon atomu üzerinde bir proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 1 protona tekabül etmektedir. 7 nolu C atomu

üzerindeki proton  $\delta = 9.65$  ppm'de tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı 1 protona tekabül etmektedir. 1 nolu C atomu üzerindeki OH piki  $\delta = 11.34$  ppm'de tekli pik olarak gözlenmiş olup  $D_2O$  ilavesinden sonra alınan spektrumda OH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir (Spektrum 6.16).

19 ve 21 Bileşiklerinin  $^1H$  NMR değerleri Tablo 6.11'de verilmiştir. 20 bileşiğinin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

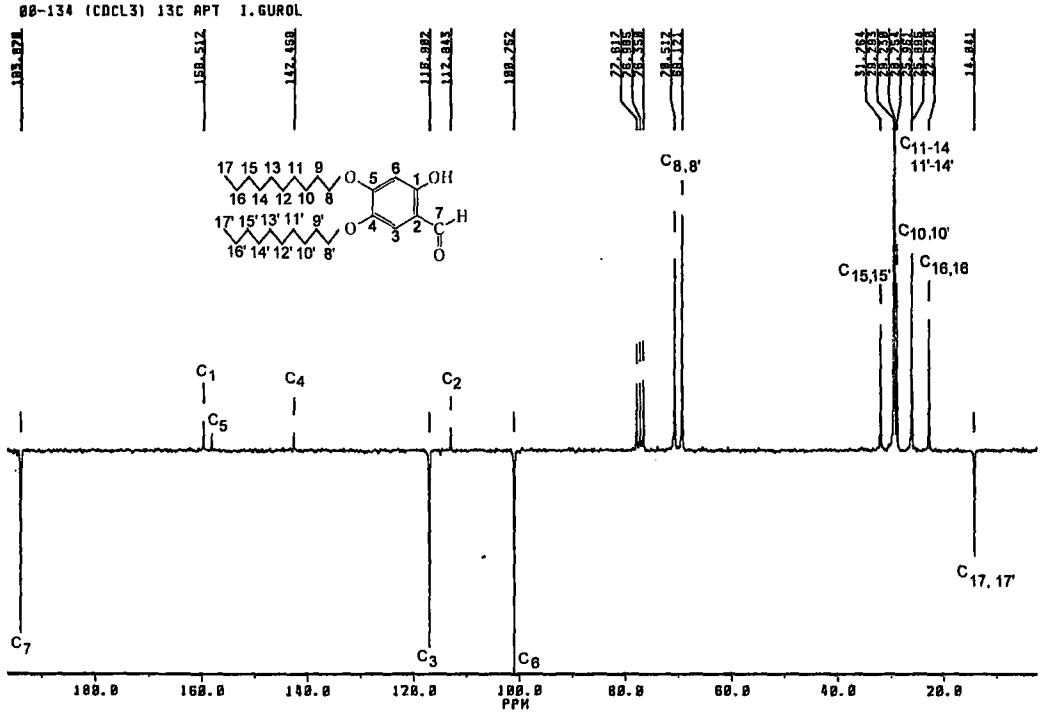


Spektrum 6.16. 20 Bileşiğinin Değişimi Yapılmış  $D_2O$   $^1H$  NMR Spektrumu

Tablo 6.11. 19, 20 ve 21 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^1\text{H}$  NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-OH	Ar-COH	Ar-H	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
19	11.36 (s, 1H)	9.65 (s, 1H)	6.92 (s, 1H) 6.42 (s, 1H)	4.06-3.91 (m, 4H)	1.88-1.72 (m, 4H)	1.60-1.28 (m, 20H)	0.91-0.85 (t, 6H)
20	11.34 (s, 1H)	9.65 (s, 1H)	6.93 (s, 1H) 6.42 (s, 1H)	4.06-3.91 (m, 4H)	1.88-1.72 (m, 4H)	1.50-1.27 (m, 28H)	0.91-0.84 (t, 6H)
21	11.37 (s, 1H)	9.65 (s, 1H)	6.92 (s, 1H) 6.42 (s, 1H)	4.06-3.91 (m, 4H)	1.91-1.72 (m, 4H)	1.45-1.26 (m, 36H)	0.90-0.84 (t, 6H)





**Spektrum 6.17. 20 Bileşığının <sup>13</sup>C (APT) NMR Spektrumu**

20 Bileşığının CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>13</sup>C (APT) NMR (Attach Proton Test) spektrumu (Spektrum 6.17) incelendiğinde,  $\delta = 14.07$  ppm'de CH<sub>3</sub> karbon atomuna ait pik,  $\delta = 22.88, 25.93, 26.01, 28.79, 29.35, 29.60$  ve  $31.92$  ppm'lerde CH<sub>2</sub> karbon atomlarına ait pikler,  $\delta = 69.19$  ve  $70.70$  ppm'de 8 ve 8' nolu karbon atomlarına ait pik, yapılmış olan teorik hesaplamalar sonucunda sırasıyla  $\delta = 100.88$  ppm'de 6 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 112.74$  ppm'de 2 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 117.70$  ppm'de 3 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 142.45$  ppm'de 4 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 158.01$  ppm'de 5 nolu karbon atomuna ait pik,  $\delta = 159.61$  ppm'de 1 nolu karbon atomuna ait pik  $\delta = 193.67$  ppm'de 7 nolu C atomuna ait pik gözlenmiştir.

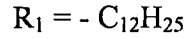
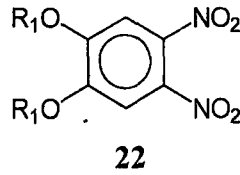
19 ve 21 Bileşiklerinin <sup>13</sup>C (APT) NMR değerleri Tablo 6.12'de verilmiştir. 20 bileşığının değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

**Tablo 6.12.** 19, 20 ve 21 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-COH	C <sub>Ar</sub>	Ar-CH	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
19	193.87	159.51	116.90	70.51	22.62-31.76	14.04
		157.48	100.75	69.12		
		142.46				
		112.84				
20	193.67	159.61	117.70	70.70	22.88-31.92	14.07
		158.01	100.88	69.19		
		142.45				
		112.74				
21	193.90	159.54	116.92	70.53	22.67-31.92	14.10
		158.01	100.78	69.15		
		142.49				
		112.87				

### 6.5. 1,2 Didodesiloksi 4,5-dinitrobenzen

Literatürlerde [69] sentezi bulunan **22** bileşiminin (Şekil 6.5) IR Spekturumu ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

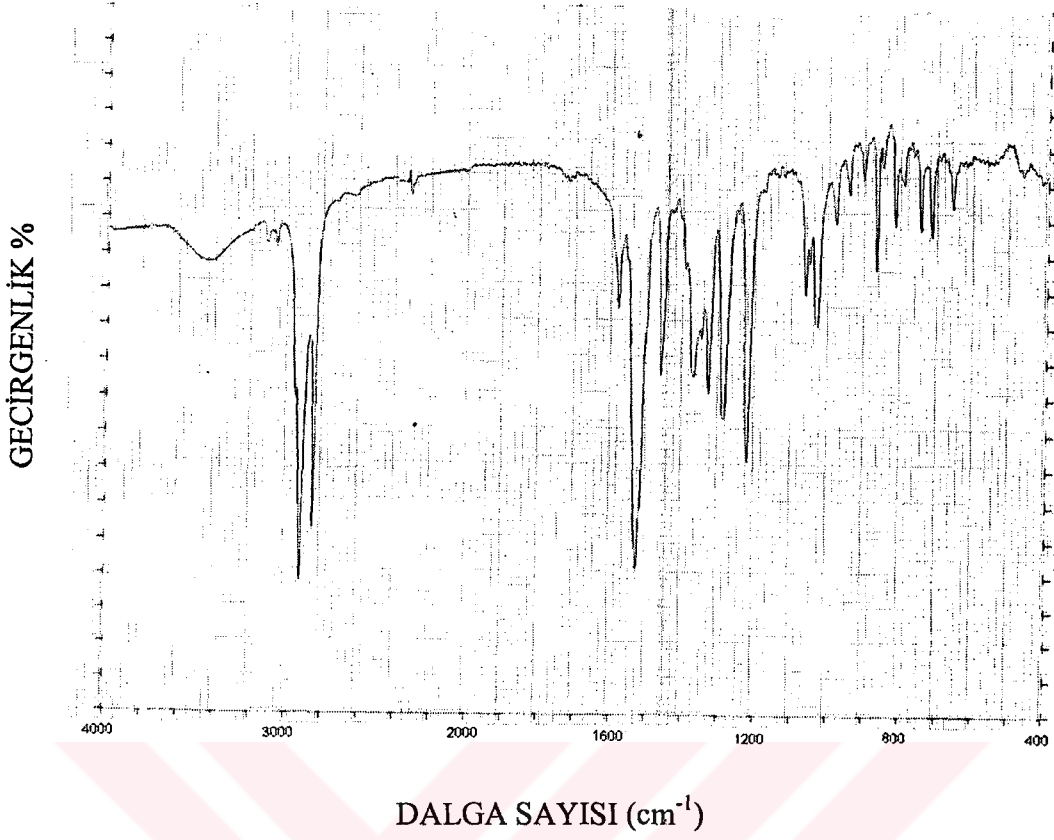


**Şekil 6.5.** 1,2 Didodesiloksibenzenin,  $CH_3COOH$  ve  $CH_2Cl_2$  içerisinde  $HNO_3$  ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan dinitro Bileşiğine (**22**) ait Yapı

Bu bileşik (**22**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.13).

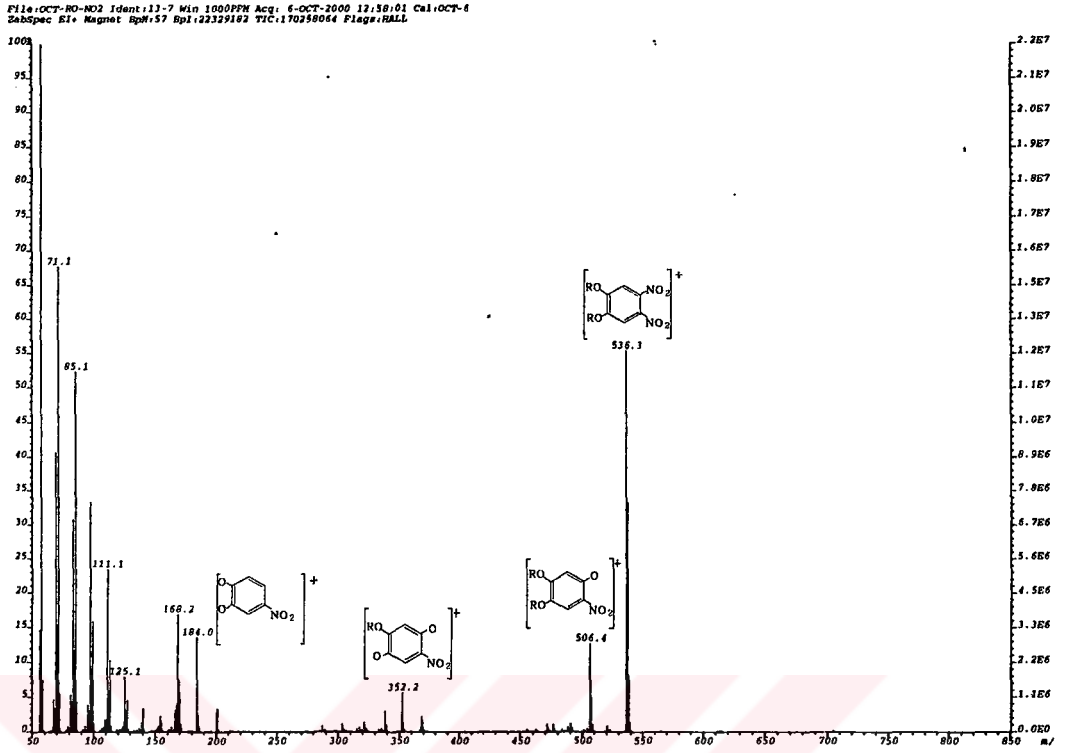
**Tablo 6.13.** **22** Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element (%)	R= C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		
	C	H	N
<b>Bulunan</b>	66.90	9.23	5.15
<b>Hesaplanan</b>	67.13	9.76	5.22



**Spektrum 6.18. 22 Bileşiğinin IR Spektrumu**

22 Bileşiğinin IR spektrumunda (Spektrum 6.18) 3040 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmeleri, 2820-2980 cm<sup>-1</sup>'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri, 1360 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli NO<sub>2</sub> gerilmeleri, 1500 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C gerilmeleri, 1469 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri gözlenmiştir.



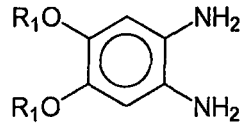
**Spektrum 6.19. 22 Bileşığının Kütle Spektrumu**

**MS EI (Elektron İmpact) m/z :** 22 Bileşığıne ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  536.3 (% 55); moleküler iyondan  $[NO]^+$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 506.4 (% 14), moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $NO+C_{12}H_{25}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun yani  $[M-NO+C_{12}H_{25}]^+$ 'e ait 352.2 (% 8), moleküler iyondan  $NO+2(C_{12}H_{25})^+$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun yani  $[M-NO+2(C_{12}H_{25})]^+$ 'e ait 184.0 (% 16) piki gözlenmiştir (Spektrum 6.19).

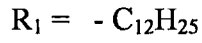
Bileşik daha önceden sentezlenmiş bir madde olduğu için  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektrumları alınmamıştır.

## 6.6. 1,2 Didodesiloksi 4,5-diaminobenzen

Literatürlerde [69] sentezi bulunan **23** bileşiğinin (Şekil 6.6) kütle spektrumu ölçümünden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

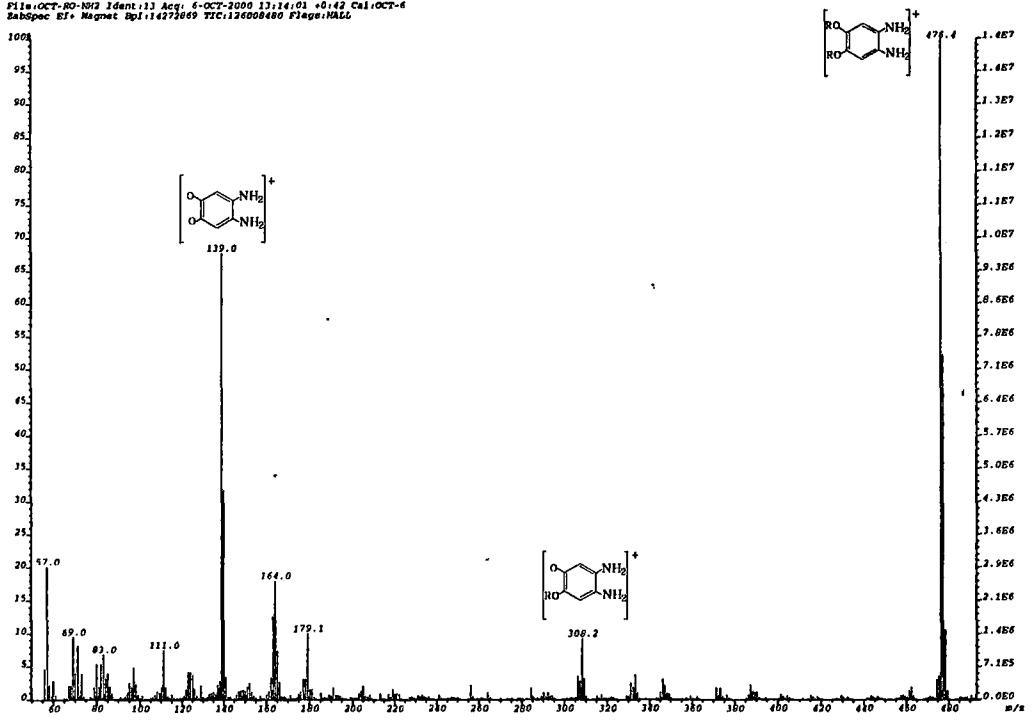


**23**



**Şekil 6.6.** 1,2 Didodesiloksi 4,5 dinitrobenzen, Pd/C ve H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>'ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan **23** Bileşiğine ait Yapı

Bu bileşik (**23**) literatürde daha önceden sentezlenmiş olduğu için elementel analiz, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR ölçümleri yapılmamıştır.

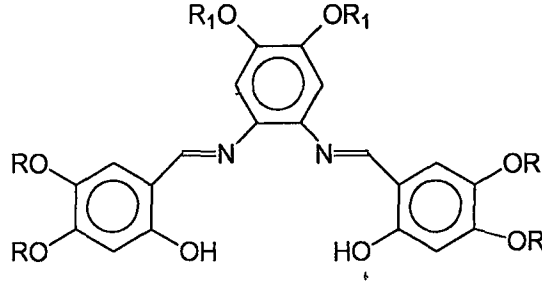


**Spektrum 6.20. 23 Bileşğinin KütLe Spektrumu**

**MS EI (Elektron İmpact) m/z :** 23 Bileşğine ait moleküler iyon piki  $[M]^+$  476.4 (% 100); moleküler iyondan  $A_5$  türü bir kopma sonucu  $C_{12}H_{25}$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M-C_{12}H_{25}]^+$ 'e ait 308.1 (% 11), moleküler iyondan  $2(C_{12}H_{25})$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonu yani  $[M-2(C_{12}H_{25})]^+$ 'e ait 139.0 (% 69) piki gözlenmiştir (Spektrum 6.20).

## 6.7. Schiff Bazları

24-26 Bileşiklerinin (Şekil 6.7) IR Spekturumu, kütle spektrometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



24-26

R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, **24**  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, **25**  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, **26**

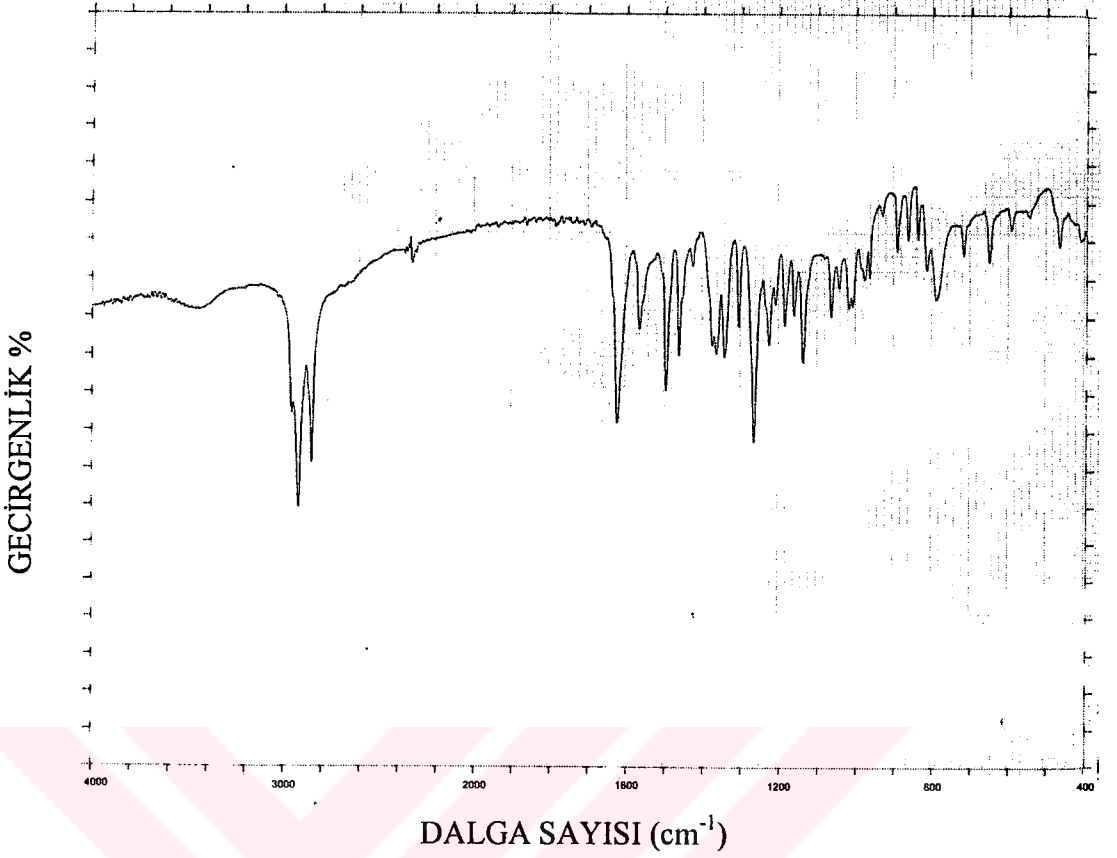
R<sub>1</sub> = - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Şekil 6.7. 19-21 ile 23 Nolu maddelerin MeOH'da Reaksiyonu Sonucu Oluşan 24-26 Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (24-26) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.14).

Tablo 6.14. 24-26 Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

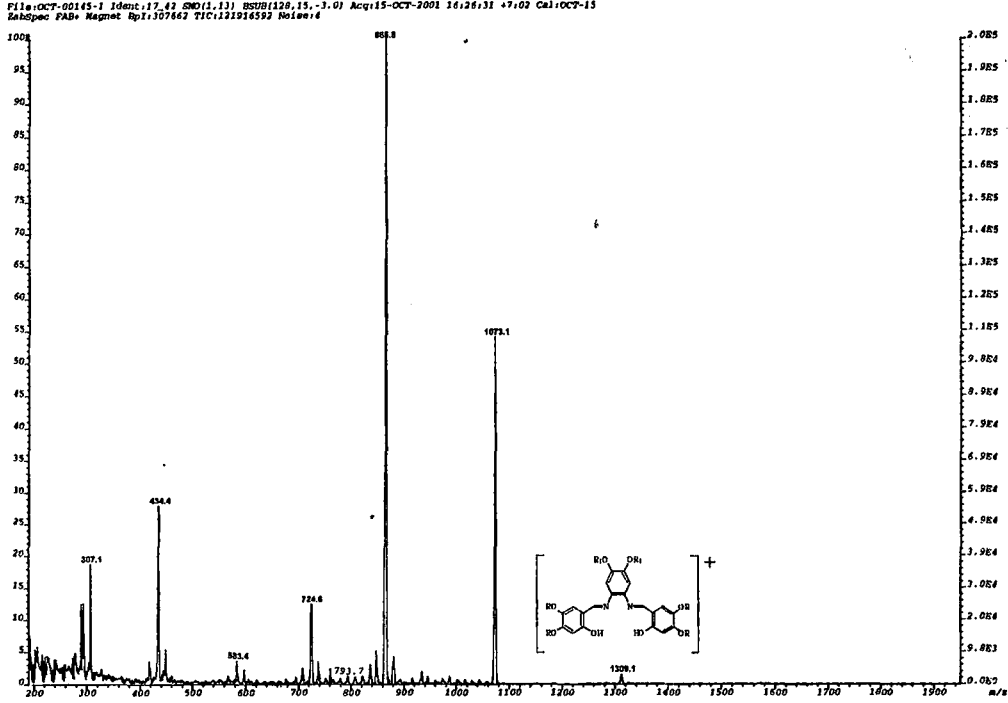
Element (%)	24			25			26		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	73.20	10.27	3.34	76.91	10.95	1.97	77.62	11.27	1.97
<b>Hesaplanan</b>	73.10	10.37	3.33	77.01	11.08	2.14	77.69	11.34	1.97



**Spektrum 6.21. 25 Bileşığının IR Spektrumu**

25 Bileşığının IR spektrumunda (Spektrum 6.21)  $2820-2980\text{cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri,  $3300\text{cm}^{-1}$ 'de geniş ve kuvvetli bir bant olan O-H titreşimine ait karakteristik bant,  $1635\text{cm}^{-1}$ 'deki C=O titreşimine ait karakteristik bandın kaybolup  $1625\text{cm}^{-1}$ 'de C=N titreşim bandının gözlenmiş olması beklenen yapı ile uyumludur.  $1500-1600\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri,  $1460\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri,  $1380\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi,  $1260\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi,  $720-810\text{cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmesi gözlenmiştir.

24 ve 26 Bileşiklerin IR spektrum değerleri de 25 bileşığının IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.

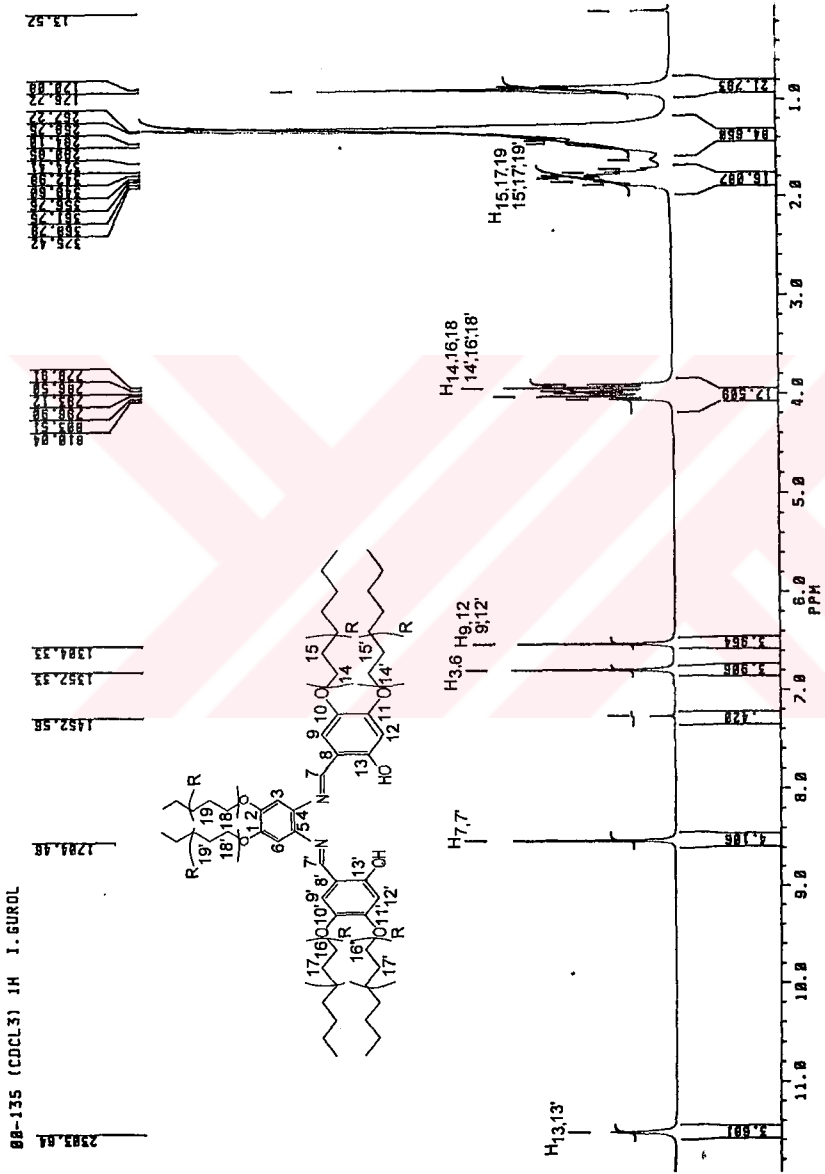


### Spektrum 6.22. 25 Bileşinin Kütle Spektrumu

MS EI (FAB) m/z : 24 Bileşine ait moleküler iyon piki  $[M+1]^+$  1197.1 (% 80) pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

MS EI (FAB) m/z : 25 Bileşine ait moleküler iyon piki  $[M+1]^+$  1309.1 (% 89) pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 6.21).

MS EI (FAB) m/z : 26 Bileşine ait moleküler iyon  $[M+1]^+$  1422.4 (% 52) pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



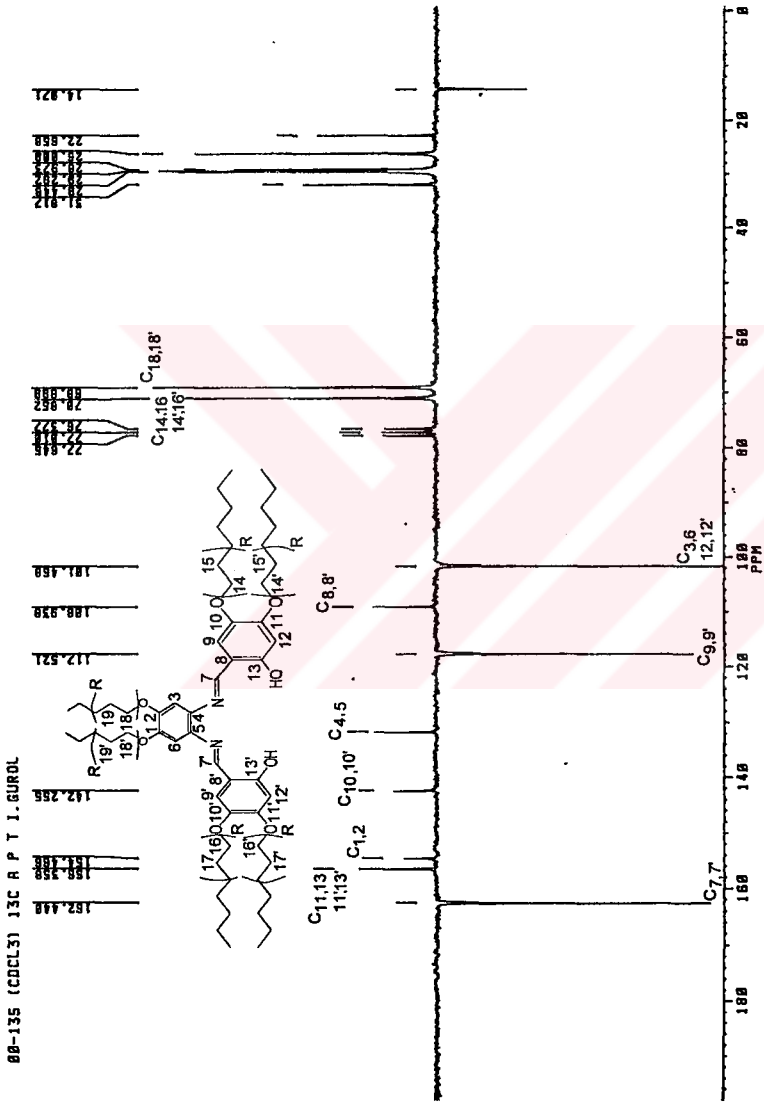
Spektrum 6.23. 25 Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

23 Bileşiminin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde,  $\delta = 0.84-0.91$  ppm'deki pik alkil grubundaki  $\text{CH}_3$  protonlarına ait olup, komşu karbonunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarıldığı ve integrallerinin de on sekiz protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.27-1.45$  ppm'deki pikler 92 adet  $\text{CH}_2$  grubundaki protonlara ait olup toplu bir pik olarak gözlenmiş ve integralinden doksan iki protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.58-1.84$  ppm'deki pikler 15, 15', 17, 17' ve 19,19' no'lu protonlara ait olup multipler olarak gözlenmiş ve integral hesapları sonucunda 12 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 3.90-4.05$  ppm'deki pikler 14, 14', 16, 16' ve 18,18' no'lu protonlara ait olup multipler olarak gözlenmiş ve integral hesapları sonucunda 12 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 6.52$  ppm'deki pik 9, 9' ve 12, 12' nolu C atomu üzerindeki protonların komşu karbon atomları üzerinde bir proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 4 protona tekabül etmektedir. Ayrıca  $\delta = 6.78$  ppm'deki 3 ve 6 nolu C atomu üzerindeki protonların komşu karbon atomu üzerinde proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 2 protona tekabül etmektedir. 7 ve 7' nolu C atomları üzerindeki protonlar  $\delta = 8.52$  ppm'de tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı 2 protona tekabül etmektedir. 13 ve 13' nolu C atomları üzerindeki OH pikleri  $\delta = 11.49$  ppm'de tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı 2 protona tekabül etmektedir.  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesinden sonra alınan spektrumda OH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.

24 ve 26 Bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR değerleri Tablo 6.15'de verilmiştir. 25 Bileşiminin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

**Tablo 6.15.** 24, 25 ve 26 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^1\text{H}$  NMR Spektrum Verileri

Madde No	Ar-OH	N=CH	Ar-H	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
24	11.51 (s, 2H)	8.52 (s, 2H)	6.78 (s, 2H) 6.52 (s, 4H)	4.05-3.90 (m, 12H)	1.88-1.62 (m, 12H)	1.45-1.29 (m, 76H)	0.88-0.85 (t, 18H)
25	11.49 (s, 2H)	8.52 (s, 2H)	6.78 (s, 2H) 6.52 (s, 4H)	4.05-3.90 (m, 12H)	1.84-1.58 (m, 12H)	1.45-1.27 (m, 92H)	0.91-0.84 (t, 18H)
26	11.52 (s, 2H)	8.52 (s, 2H)	6.78 (s, 2H) 6.52 (s, 4H)	4.05-3.90 (m, 12H)	1.84-1.74 (m, 12H)	1.58-1.26 (m, 108 H)	0.87-0.84 (t, 18H)



Spektrum 6.24. 25 Bileşinin <sup>13</sup>C (APT) NMR Spektrumu

**25** Bileşiminin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR spektrumu (Spektrum 6.24) incelendiğinde,  $\delta = 14.07$  ppm'de  $\text{CH}_3$  karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 22.66, 26.00, 28.98, 29.33, 29.46, 29.57$  ve  $31.90$  ppm'lerde  $\text{CH}_2$  karbon atomlarına ait pikler,  $\delta = 68.91$  ve  $70.89$  ppm'de 14, 14', 16, 16' ve 18, 18' nolu karbon atomlarına ait pikler, yapılmış olan teorik hesaplamalar sonucunda sırasıyla  $\delta = 101.49$  ppm'de 3 ve 6 nolu karbon atomuna ait pikler,  $\delta = 108.95$  ppm'de 8 ve 8' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 117.59$  ppm'de 9 ve 9' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 133.17$  ppm'de 4 ve 5 nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 142.27$  ppm'de 10 ve 10' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 154.49$  ppm'de 1 ve 2 nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 156.37$  ppm'de 11, 11' ve 13, 13' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 162.43$  ppm'de 7 ve 7' nolu C atomuna ait pik gözlenmiştir.

**24** ve **26** Bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR değerleri Tablo 6.16'de verilmiştir. **25** Bileşiminin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

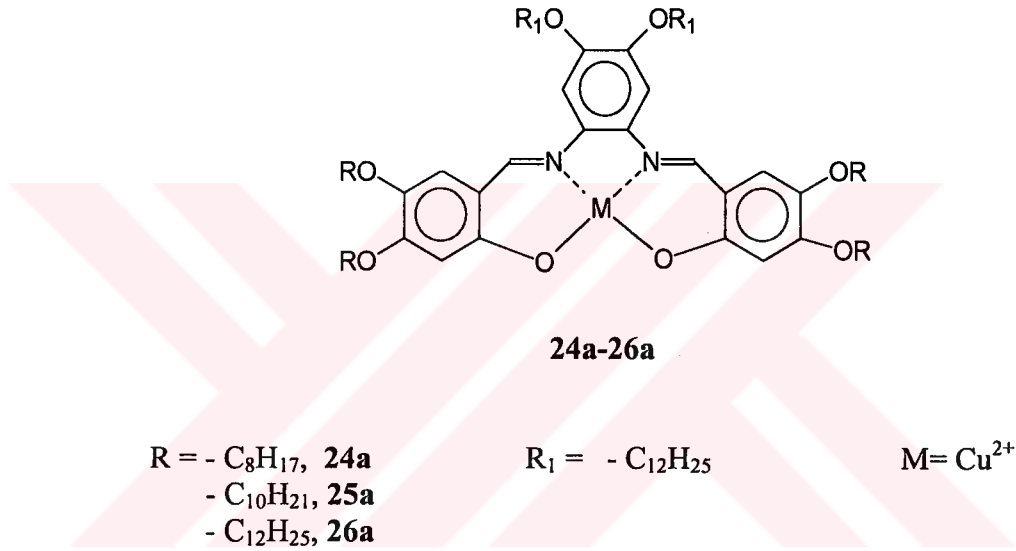
Tablo 6.16. 24, 25 ve 26 Bileşiklerinin Dötero Kloroform İçerisinde Alınmış olan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrum Verileri

Madde No	N=CH	C <sub>Ar</sub>	Ar-CH	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
24	162.44	156.36				
		154.47	101.46	68.90	22.66-31.82	14.07
		142.26	117.52	70.85		
		132.80				
25	162.43	156.37				
		154.49	101.49	68.91	22.66-31.90	14.07
		142.27	117.59	70.89		
		133.17				
26	162.18	156.12				
		153.24	101.23	70.63	22.41-31.66	13.82
		142.02	117.33	68.65		
		132.90				
108.69						

## 6.8. Schiff Bazı Kompleksleri

### 6.8.1. Bakır Kompleksi

24a-26a Bileşiklerinin (Şekil 6.8) IR Spekturumu, kütle spektrometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

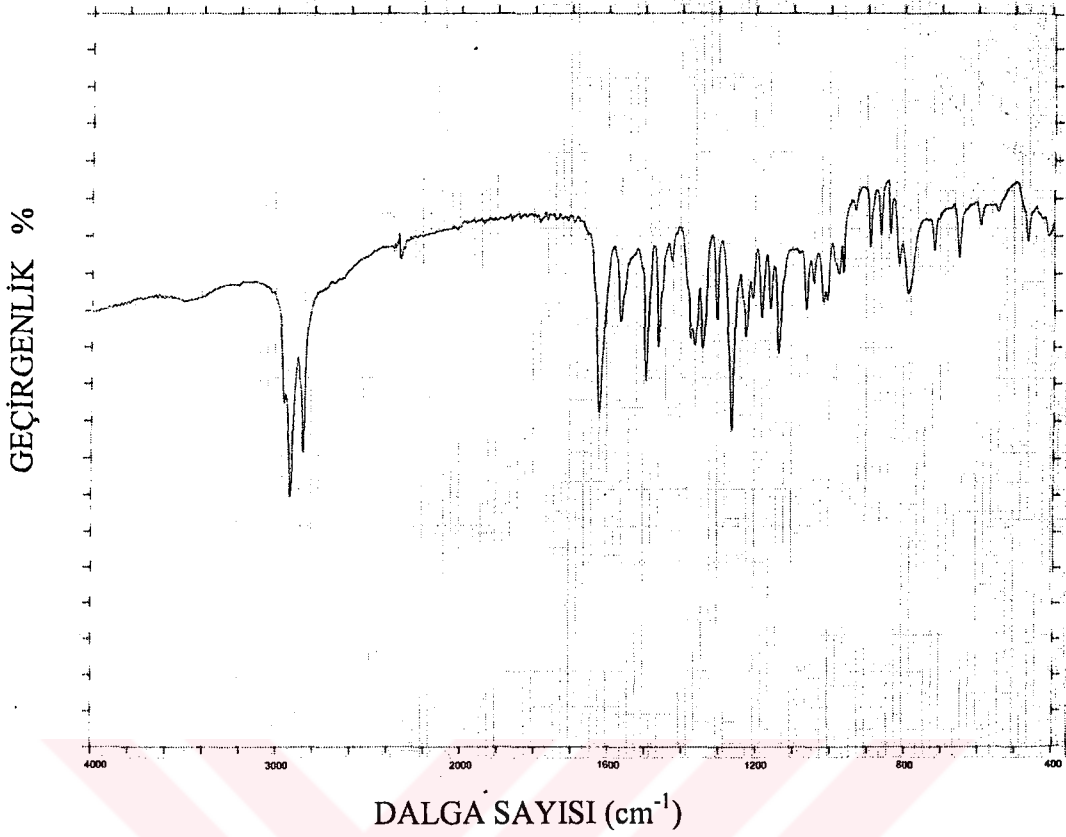


**Şekil 6.8.** 24-26 ile Bakır (II) asetat dihidrat'ın THF'de Reaksiyonu Sonucu Oluşan 24a-26a Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (24a-26a) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.17).

**Tablo 6.17.** 24a-26a Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element (%)	24a			25a			26a		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	71.39	9.45	2.24	73.34	9.36	1.98	74.05	10.45	1.79
<b>Hesaplanan</b>	72.36	10.07	2.22	73.55	10.44	2.04	74.47	10.73	1.89



**Spektrum 6.25. 25a Bileşiğinin IR Spektrumu**

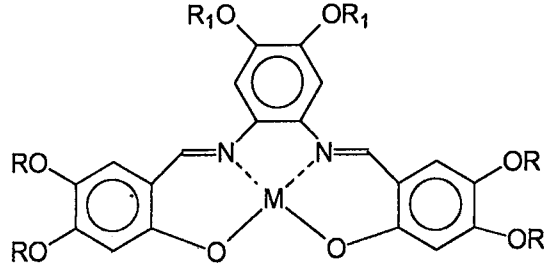
25a Bileşiğinin IR spektrumunda (Spektrum 6.25) 3040  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmeleri, 2820-2980  $\text{cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri gözlenmiştir. 24-26 nolu maddelerde gözlenmiş olan 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş ve kuvvetli bir bant olan O-H titreşimine ait karakteristik bant, 25a Bileşiğinde kaybolmuştur. 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri, 1460  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri, 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 1260  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi, 810-720  $\text{cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmesi gözlenmiştir.

24a ve 26a Bileşiklerinin IR spektrum değerleri de 25a Bileşiğinin IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.



## 6.8.2. Palladyum Kompleksi

**24b-26b** Bileşiklerinin (Şekil 6.9) IR Spekturumu, kütle spektrometresi, elementel analiz,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



**24b-26b**

R = - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, **24b**  
 - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, **25b**  
 - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, **26b**

R<sub>1</sub> = - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

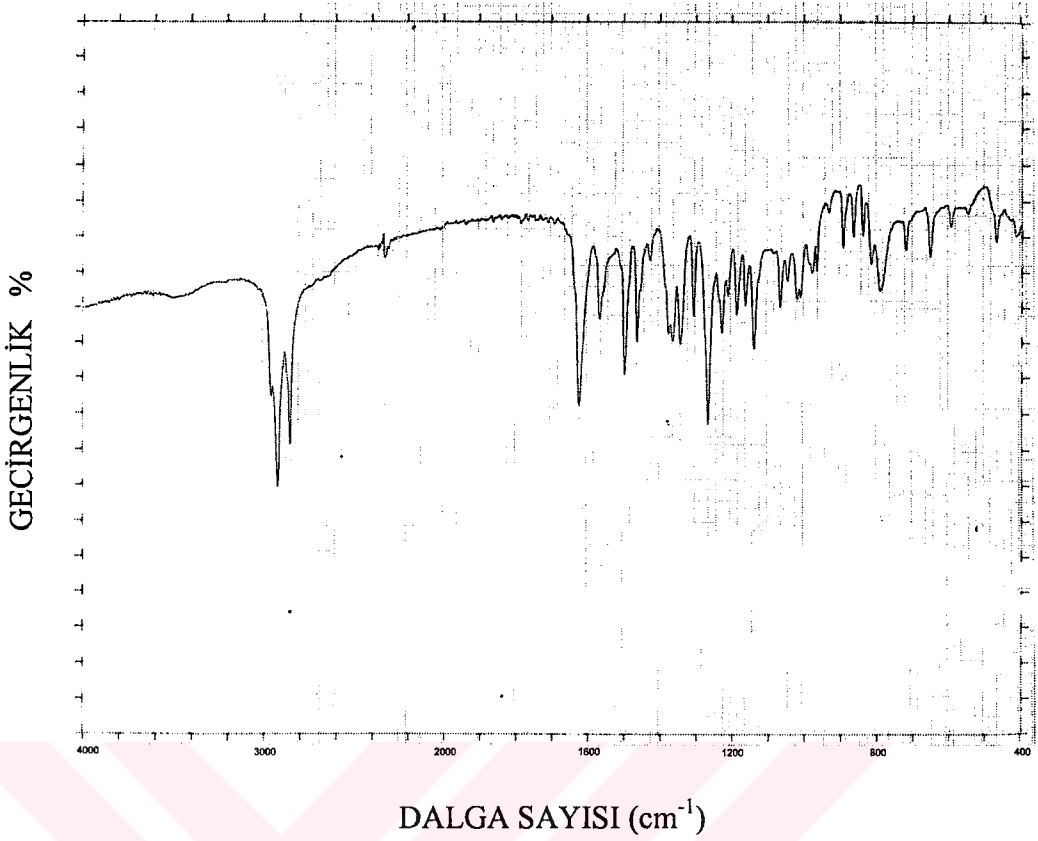
M= Pd<sup>2+</sup>

**Şekil 6.9.** 24-26 Paladyum (II) asetat monohidrat'ın THF'de Reaksiyonu Sonucu Oluşan **24b-26b** Bileşiklerine ait Yapı

Bu bileşikler (**24b-26b**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir (Tablo 6.18).

**Tablo 6.18.** **24b-26b** Bileşiklerine Ait Elementel Analiz Sonuçları

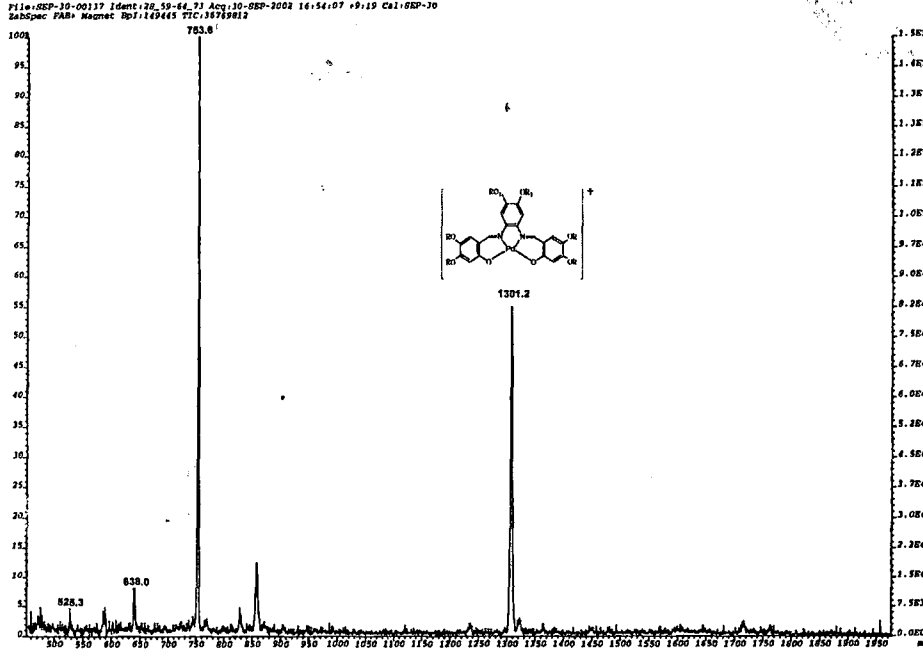
Element (%)	<b>24b</b>			<b>25b</b>			<b>26b</b>		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
<b>Bulunan</b>	69.93	9.70	2.10	71.00	10.11	1.95	72.13	10.17	1.82
<b>Hesaplanan</b>	70.09	9.75	2.15	71.33	10.12	1.98	72.38	10.43	1.83



**Spektrum 6.27. 25b Bileşiğinin IR Spektrumu**

**25b** Bileşiğinin IR spektrumunda (Spektrum 6.27)  $3040\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmeleri,  $2820\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik C-H gerilmeleri gözlenmiştir. **24-26** nolu maddelerde gözlenmiş olan  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş ve kuvvetli bir bant olan O-H titreşimine ait karakteristik bant, **25b** nolu maddede kaybolmuştur.  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri,  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_3$  alifatik C-H düzlem içi eğilmesi,  $1260\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilmesi,  $810\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmesi gözlenmiştir.

**24b** ve **26b** Bileşiklerinin IR spektrum değerleri de **25b** Bileşiğinin IR spektrum değerleri ile çok benzer çıktığından burada ayrıca verilmemiştir.

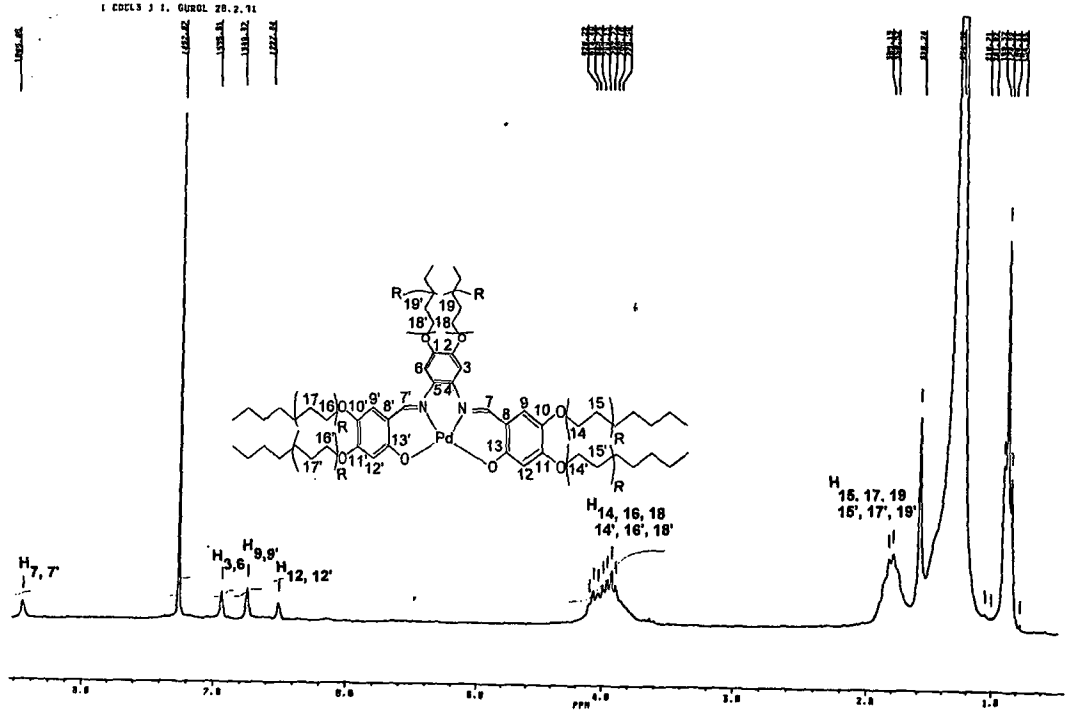


### Spektrum 6.28. 24b Bileşiginin Kütle Spektrumu

MS EI (FAB) m/z : 24b Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M+1]^+$  1301.2 (% 55) pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir

MS EI (FAB) m/z : 25a Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M+1]^+$  1413.4 (% 70) pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 6.26).

MS EI (FAB) m/z : 26a Bileşigine ait moleküler iyon piki  $[M+1]^+$  1527.0 (% 70) pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Spektrum 6.29. 25b Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

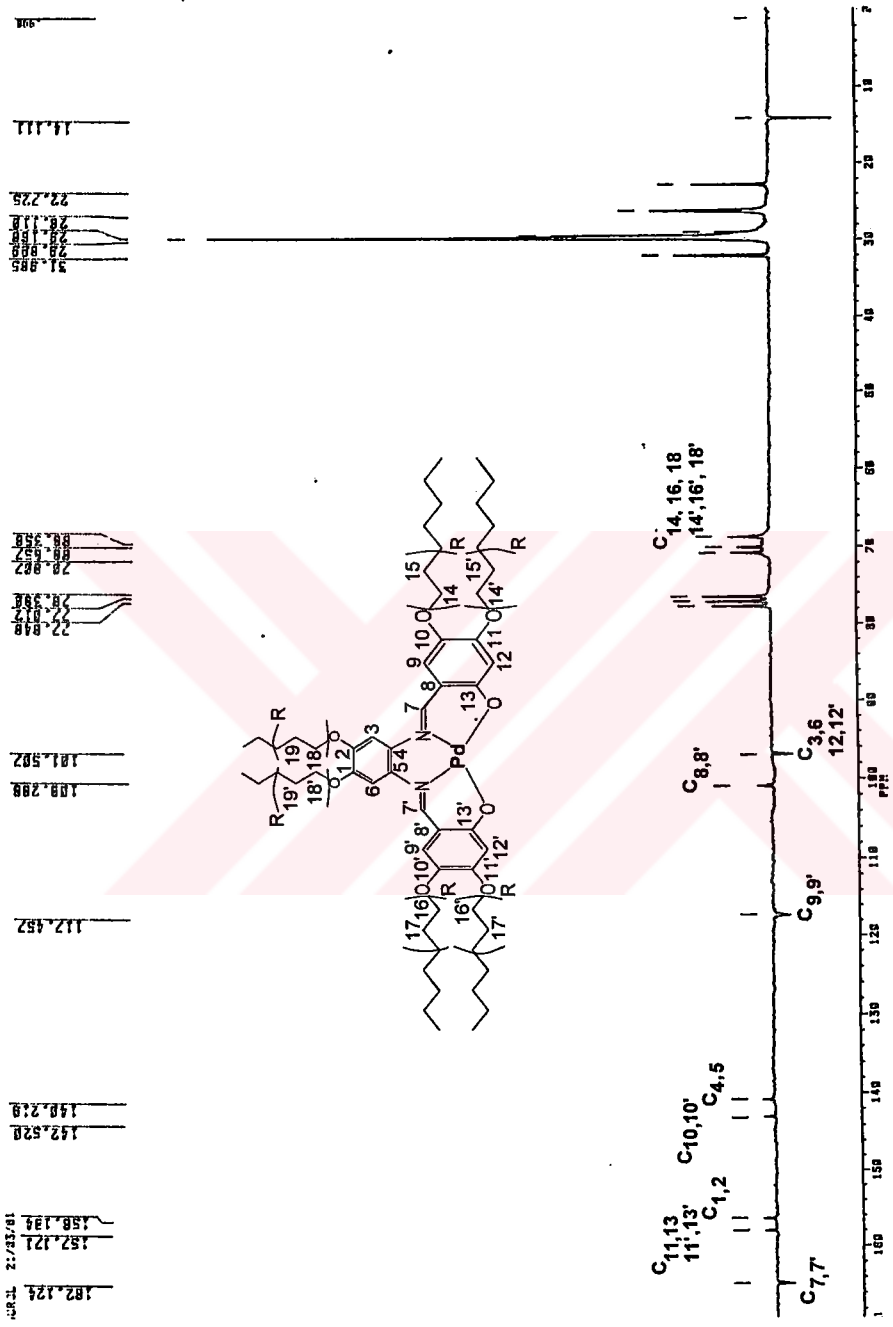
25b Bileşiminin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Spektrum 6.29) incelendiğinde,  $\delta = 0.88-0.90$  ppm'deki pik alkil grubundaki  $\text{CH}_3$  protonlarına ait olup, komşu karbonunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarıldığı ve integrallerinin de on sekiz protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.26-1.48$  ppm'deki pikler 92 adet  $\text{CH}_2$  grubundaki protonlara ait olup toplu bir pik olarak gözlenmiş ve integralinden doksan iki protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 1.68-1.82$  ppm'deki pikler 15, 15', 17, 17' ve 19,19' no'lu protonlara ait olup multipler olarak gözlenmiş ve integral hesapları sonucunda 12 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 3.37-4.00$  ppm'deki pikler 14, 14', 16, 16' ve 18,18' no'lu protonlara ait olup multipler olarak gözlenmiş ve integral hesapları sonucunda 12 protona tekabül ettiği tespit edilmiştir.  $\delta = 6.54$  ppm'deki 12, 12' nolu C atomu üzerindeki protonların komşu karbon atomları üzerinde bir proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 2 protona tekabül etmektedir.  $\delta = 6.63$  ppm'deki pik 9, 9' C atomu üzerindeki protonların komşu karbon atomları üzerinde proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 2 protona tekabül etmektedir. Ayrıca  $\delta = 6.83$  ppm'deki 3 ve 6 nolu C atomu

üzerindeki protonların komşu karbon atomu üzerinde bir proton olmadığından dolayı tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı sonucu 2 protona tekabül etmektedir. 7 ve 7' nolu C atomları üzerindeki protonlar  $\delta = 8.68$  ppm'de tekli pik olarak gözlenmiş olup integral hesabı 2 protona tekabül etmektedir. 25 nolu maddede gözlenmiş olan 13 ve 13' nolu C atomları üzerindeki  $\delta = 11.49$  ppm'deki OH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir.

24b ve 26b Bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR değerleri Tablo 6.19'de verilmiştir. 25b değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

Tablo 6.19. 24b, 25b ve 26b Bileşiklerinin Dötro Kloroform içerisinde Alınmış olan  $^1\text{H}$  NMR Spektrum verileri

Madde No	N=CH	Ar-H	OCH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
24b	8.67 (s, 2H)	7.64 (s, 2H) 6.67 (s, 2H) 6.54 (s, 2H)	4.01-3.74 (m, 12H)	1.82-1.68 (m, 12H)	1.53-1.28 (m, 76H)	0.88-0.86 (t, 18H)
25b	8.68 (s, 2H)	7.83 (s, 2H) 6.63 (s, 2H) 6.54 (s, 2H)	4.00-3.37 (m, 12H)	1.84-1.68 (m, 12H)	1.48-1.26 (m, 92H)	0.90-0.88 (t, 18H)
26b	8.62 (s, 2H)	7.15 (s, 2H) 6.78 (s, 2H) 6.74 (s, 2H)	4.10-3.90 (m, 12H)	1.82-1.79 (m, 12H)	1.58-1.26 (m, 108H)	0.90-0.85 (t, 18H)



Spektrum 6.30. 25b Bileşiminin <sup>13</sup>C (APT) NMR Spektrumu

**25b** Bileşiminin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR spektrumu (Spektrum 6.30) incelendiğinde,  $\delta = 14.11$  ppm'de  $\text{CH}_3$  karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 22.72, 26.11, 29.17, 29.90$  ve  $31.97$  ppm'lerde  $\text{CH}_2$  karbon atomlarına ait pikler,  $\delta = 68.36$  ve  $70.81$  ppm'de 14, 14', 16, 16' ve 18, 18' nolu karbon atomlarına ait pikler, yapılmış olan teorik hesaplamalar sonucu sırasıyla  $\delta = 101.51$  ppm'de 3 ve 6 nolu karbon atomuna ait pikler,  $\delta = 108.29$  ppm'de 8 ve 8' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 117.46$  ppm'de 9 ve 9' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 140.22$  ppm'de 4 ve 5 nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 142.52$  ppm'de 10 ve 10' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 156.13$  ppm'de 1 ve 2 nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 157.17$  ppm'de 11, 11' ve 13, 13' nolu karbon atomlarına ait pik,  $\delta = 162.12$  ppm'de 7 ve 7' nolu C atomuna ait pik gözlenmiştir.

**24b** ve **26b** Bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR değerleri Tablo 6.16'de verilmiştir. **25b** Bileşiminin değerleri ile benzer olması nedeniyle tekrar yorumlanmamıştır.

Tablo 6.20. 24b, 25b ve 26b Bileşiklerinin Dötero Kloroform içerisinde Alınmış olan  $^{13}\text{C}$  (APT) NMR Spektrum verileri

Madde No	N=CH	C <sub>Ar</sub>	Ar-CH	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
24b	156.98	101.35	68.35	22.70-31.97	14.20	
	156.05	117.03	69.97			
	142.52					
25b	140.20			22.72-31.90	14.11	
	108.13					
	157.17	101.51	68.36			
	156.13	117.46	70.81			
26b	142.52			22.70-31.66	14.06	
	140.22					
	108.29					
	157.92	101.71	68.40			
26b	156.25	118.23	70.01	22.70-31.66	14.06	
	142.72					
	140.31					
26b	108.53			22.70-31.66	14.06	





## 6.9. Komplekslerin Mezomorfik Davranışları

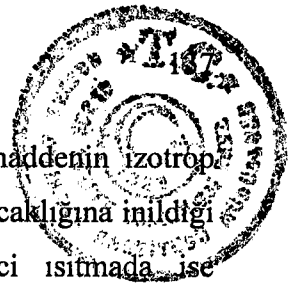
**24a, 25a, 26a, 24b, 25b** ve **26b** komplekslerinin sıvı kristal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), polarize mikroskop ve toz X-ışını difraktometresi ile incelendi.

### 6.9.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

Toz olarak ele geçmiş olan **24a, 25a, 26a, 24b, 25b** ve **26b** kompleksleri  $-25^{\circ}\text{C}$ 'dan  $250^{\circ}\text{C}$  'a kadar  $5^{\circ}\text{C}$  / dakikalık bir hız ile ısıtıldı. **24a, 25a** ve **26a** kompleksleri için faz geçiş sıcaklığı ve entalpi değişimi gözlenmedi. **24b** kompleksi için ilk ısıtma da  $110^{\circ}\text{C}$ 'de ( $\Delta H = 10.93$  kJ/mol) ve  $240^{\circ}\text{C}$ 'de ( $\Delta H = 39.01$  kJ/mol) iki endotermik pik gözlemlendi. Bunlardan  $110^{\circ}\text{C}$ 'deki pik erime noktasını gösterirken,  $240^{\circ}\text{C}$ 'deki pik izotrop olduğu berraklaşma noktasını gösterir. 1. Soğutmada  $238^{\circ}\text{C}$ 'de maddenin izotrop halden sıvı kristal hale geçişi ( $\Delta H = 39.01$  kJ/mol) gözlemlendi. Oda sıcaklığına inildiği halde sıvı kristal halden kristal hale geçiş gözlenmemiştir. İkinci ısıtmada ise ( $5^{\circ}\text{C}$  / dakikalık) sadece  $240^{\circ}\text{C}$ 'de bir endotermik geçiş gözlemlendi. Bu pik berraklaşma noktasıdır.

Toz olarak ele geçmiş olan **25b** kompleksi için ilk ısıtma da  $112^{\circ}\text{C}$ 'de ( $\Delta H = 10.83$  kJ/mol) ve  $231^{\circ}\text{C}$ 'de ( $\Delta H = 38.52$  kJ/mol) iki endotermik pik gözlemlendi. Bunlardan  $112^{\circ}\text{C}$ 'deki pik erime noktasını gösterirken,  $231^{\circ}\text{C}$ 'deki pik izotrop olduğu berraklaşma noktasını gösterir. 1. Soğutmada  $228^{\circ}\text{C}$ 'de maddenin izotrop halden sıvı kristal hale geçişi ( $\Delta H = 38.52$  kJ/mol) gözlemlendi. Oda sıcaklığına inildiği halde sıvı kristal halden kristal hale geçiş olmamıştır. İkinci ısıtmada ise ( $5^{\circ}\text{C}$  / dakikalık) sadece  $231^{\circ}\text{C}$ 'de bir endotermik pik gözlemlendi. Bu pik berraklaşma noktasına tekabül eder.

Toz olarak ele geçmiş olan **26b** kompleksi için ilk ısıtma da  $117^{\circ}\text{C}$ 'de ( $\Delta H = 9.10$  kJ/mol) ve  $210^{\circ}\text{C}$ 'de ( $\Delta H = 35.07$  kJ/mol) iki endotermik pik gözlemlendi. Bunlardan  $117^{\circ}\text{C}$ 'deki pik erime noktasını gösterirken,  $210^{\circ}\text{C}$ 'deki pik izotrop



olduğu berraklaşma noktasını gösterir. 1. Soğutmada 208°C’de maddenin izotrop halden sıvı kristal hale geçişi ( $\Delta H = 35.01$  kJ/mol) gözlemlendi. Oda sıcaklığına inildiği halde sıvı kristal halden kristal hale geçiş olmamıştır İkinci ısıtmada ise (5°C / dakikalık) 210°C’de sadece bir endotermik pik gözlemlendi. Bu pik berraklaşma noktasıdır.

Yapılan DSC incelemeleri sonucunda **24a**, **25a** ve **26a** kompleksleri için -25°C ile 250°C arasında bir pik gözlenmemiş olması dikkat çekicidir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda DSC piklerinin gözlenmemesi komplekslerin oldukça düşük geçiş entalpisine sahip olduğunu ve diskotik yapıdaki kolonlar fazların oldukça düzensiz olduğunu göstermektedir [71].

**24b**, **25b** ve **26b** kompleksleri için faz geçiş sıcaklıkları Tablo 6.21’de verilmiştir. Alkil zincir uzunlukları artarken izotrop noktalarının düşüyor olması **24b**, **25b** ve **26b** kompleksleri için dikkat çekicidir. Bunun asıl sebebi ise uzun alkil zincirlerinin oluşturduğu dispersif etkidir.

**Tablo 6.21.** **24b**, **25b** ve **26b** Bileşiklerinin Faz Geçiş Sıcaklıkları(°C) ve Entalpi ( $\Delta H$ ) Değişimleri (kJ/mol)

Bileşik	Geçiş	T (°C)	$\Delta H$ ( kJ/mol )
<b>22b</b>	K- $CoI_h$	110	10.93
	$CoI_h$ -I	240	39.01
<b>23b</b>	K- $CoI_h$	112	10.83
	$CoI_h$ -I	230	38.52
<b>24b</b>	K- $CoI_h$	117	9.10
	$CoI_h$ -I	210	35.07

## 6.9.2. Polarize Mikroskop Ölçümleri

**24a** kompleksini polarize mikroskopta 15 °C'den 5 °C / dakika hızla ısıtmaya başladığında madde 169 °C'de kristal halden izotrop hale geçti. Kompleksin izotrop halini netleştirmek amacıyla 176°C'ye kadar ısıtma işlemine devam edildi. İzotropik sıvı 176 °C'den itibaren 5 °C / dakika olacak şekilde yavaş yavaş soğutulmaya başladığında 162 °C'de fan tipi tekstür gözlemlendi. Bu yapının literatürlerde belirtildiği gibi [71-74, 62] diskotik hegzagonal mezofaz yapısına (CoI<sub>h</sub>) uygun olduğu görüldü. Bu madde soğutulmaya devam edildiğinde kristal hale geçmeden aynı görüntüsünü oda sıcaklığında da muhafaza etmektedir.

**25a** ve **26a** kompleksleri için de polarize mikroskopta yapılan inceleme sonucunda benzer tekstür görüntüleri elde edilmiştir.

**25b** kompleksini polarize mikroskopta 15 °C'den 5 °C / dakika hızla ısıtmaya başladığımızda madde 230 °C'de kristal halden izotrop hale geçti. Bu izotropik sıvı 240 °C'den itibaren 5 °C / dakika olacak şekilde yavaş yavaş soğutulmaya başladığında 179 °C'de meşe yaprağına benzer fan tipi tekstür gözlemlendi. Bu yapının literatürlerde belirtildiği gibi [71-74, 62] diskotik hegzagonal mezofaz yapısına (CoI<sub>h</sub>) uygun olduğu görüldü. Bu madde soğutulmaya devam edildiğinde kristal hale geçmeden aynı görüntüsünü oda sıcaklığında da muhafaza etmektedir (Şekil 6.10).



**Şekil 6.10.** 25b Bileşiğinin 25°C’de Polarize Mikroskop altındaki Tekstür Görüntüsü (Büyütme x 25)

Yapılan kompleks incelemeleri sonucunda, alkiloksi zincirindeki karbon sayısı arttıkça erime noktasının düştüğü gözlemlendi. Zincir sayısı aynı kalırken erime noktası aralığının 240°C ile 169°C arasında değişmesi metal etkisinin olduğunun bir ispatıdır. Örneğin; 24a ile 24b komplekslerinde alkiloksi zincirindeki karbon sayıları aynı olmasına rağmen erime noktaları arasındaki fark 10°C’dir.

25b ve 26b kompleksleri içinde polarize mikroskopta yapılan inceleme sonucunda da benzer tekstür görüntüleri elde edilmiştir.

### 6.9.3. X-Işınları ile Ölçümler

24a kompleksinin X-ışını verileri Tablo 6.22'de verilmiştir.

**Tablo 6.22** 24a Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri

Pik No	Aralık (Å)		Oran	Kafes Sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan		
1	23.11	23.11	1	<b>a = 26.68</b>
2	14.28	13.36	$\sqrt{3}$	
3	11.56	11.55	$\sqrt{4}$	
4	8.91	8.73	$\sqrt{7}$	
5	7.49	7.70	$\sqrt{9}$	
6	6.82	6.67	$\sqrt{12}$	
7	6.37	6.41	$\sqrt{13}$	
8	4.43	-		

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlenmeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 26.68Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band  $2\theta = 20$  ( $d = 4.43$  Å)'da gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yapının diskotik hegzagonal mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alkil zincirlerini ifade eden difüze bandın yayvan çıkmış olması yapının düzenli kolonlar (CoI<sub>h</sub>) şeklinde dizilmemiş olduğunu ve yapının diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar (CoI<sub>hd</sub>) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

**Tablo 6.23. 24b Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri**

Pik No	Aralık (Å)		Oran	Miller İndisleri	Kafes Sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan			
1	27.76	27.76	1	100	<b>a = 32.09</b>
2	16.31	16.05	$\sqrt{3}$	110	
3	13.63	13.88	$\sqrt{4}$	200	
4	11.12	10.49	$\sqrt{7}$	210	
5	9.04	9.25	$\sqrt{9}$	300	
6	8.02	8.01	$\sqrt{12}$	220	
7	7.26	7.70	$\sqrt{13}$	310	
8	4.43	-			

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 32.09Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band ( $d = 4.43 \text{ Å}$ )'da gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yapının diskotik hegzagonal mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alkil zincirlerini ifade eden difüze bandın keskin çıkmış olması yapının düzenli kolonlar ( $\text{Col}_h$ ) şeklinde dizilmiş olduğunu ve yapının diskotik hegzagonal düzenli kolonlar ( $\text{Col}_{ho}$ ) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

**Tablo 6.24. 25a Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri**

Pik No	Aralık (Å)		Oran	Miller İndisleri	Kafes Sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan			
1	26.65	26.65	1	100	<b>a = 30.81</b>
2	15.26	15.40	$\sqrt{3}$	110	
3	13.31	13.32	$\sqrt{4}$	200	
4	10.25	10.07	$\sqrt{7}$	210	
5	7.73	7.69	$\sqrt{12}$	220	
6	4.52	-			

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 30.81Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band ( $d = 4.52 \text{ Å}$ )'da gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yapının diskotik hegzagonal mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alkil zincirlerini ifade eden difüze bandın yayvan çıkmış olması yapının düzensiz kolonlar ( $Col_h$ ) şeklinde dizilmiş olduğunu ve yapının diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar ( $Col_{hd}$ ) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 6.25. 25b Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri

Pik No	Aralık (Å)		Oran	Miller İndisleri	Kafes Sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan			
1	30.88	30.88	1	100	<b>a = 35.70</b>
2	17.53	17.85	$\sqrt{3}$	110	
3	15.43	15.44	$\sqrt{4}$	200	
4	10.25	10.29	$\sqrt{9}$	300	
5	8.41	8.56	$\sqrt{13}$	310	
6	4.32	-			

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 35.70Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band ( $d = 4.32 \text{ Å}$ )'da gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yapının diskotik hegzagonal mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alkil zincirlerini ifade eden difüze bandın keskin çıkmış olması yapının düzenli kolonlar ( $Col_h$ ) şeklinde dizilmiş olduğunu ve yapının diskotik hegzagonal düzenli kolonlar ( $Col_{ho}$ ) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

**Tablo 6.26.** 26a Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri

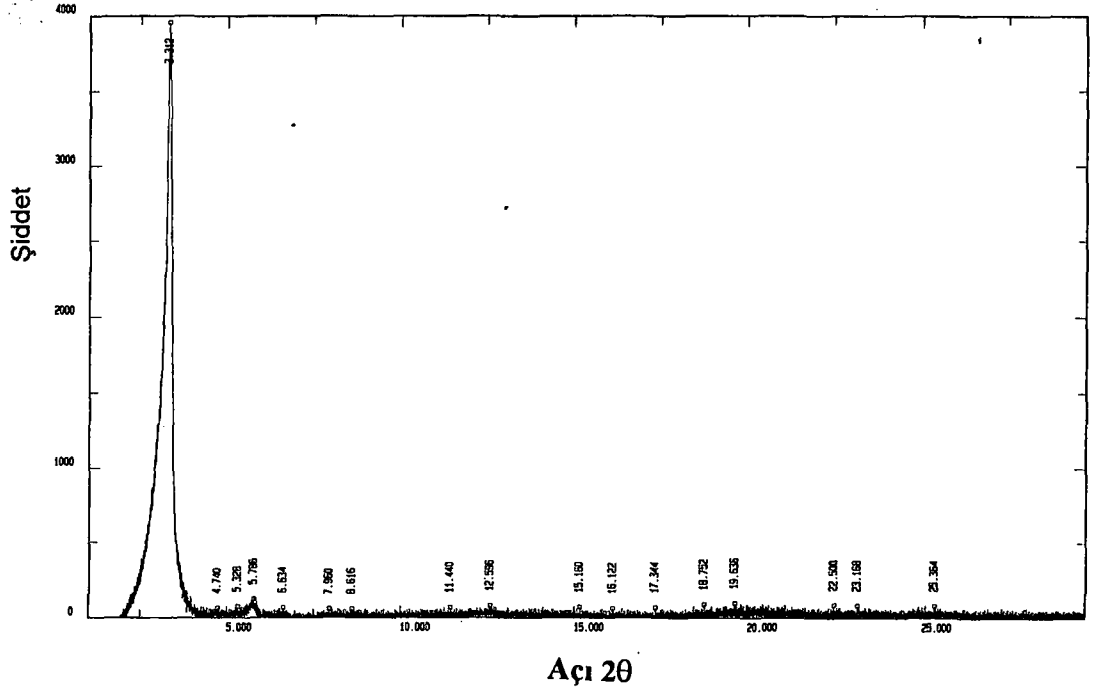
Pik No	Aralık (Å)		Oran	Miller İndisleri	Kafes Sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan			
1	29.54	29.54	1	100	<b>a = 34.15</b>
2	16.93	17.08	$\sqrt{3}$	110	
3	14.53	14.77	$\sqrt{4}$	200	
4	4.32	-			

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 34.15Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band ( $d = 4.32 \text{ Å}$ )'da gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yapının diskotik hegzagonal mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alkil zincirlerini ifade eden difüze bandın yayvan çıkmış olması yapının düzensiz kolonlar ( $\text{Col}_h$ ) şeklinde dizilmiş olduğunu ve yapının diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar ( $\text{Col}_{hd}$ ) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

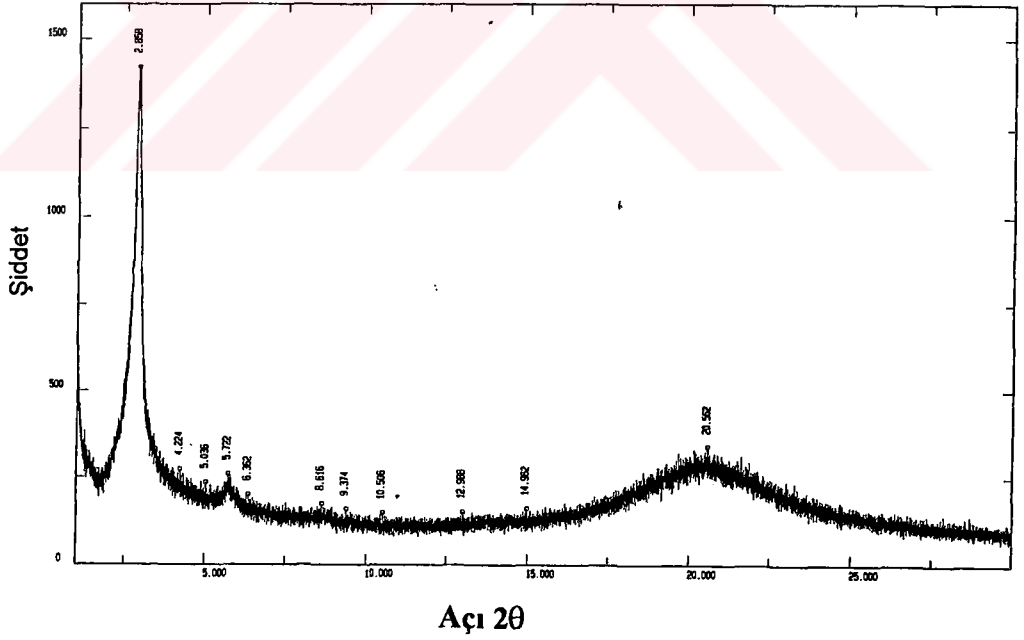
**Tablo 6.27. 26b Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri**

Pik No	Aralık (Å)		Oran	Kafes Sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan		
1	35.31	35.31	1	<b>a = 40.82</b>
2	19.49	20.41	$\sqrt{3}$	
3	17.11	17.66	$\sqrt{4}$	
4	11.81	11.77	$\sqrt{9}$	
5	10.20	10.19	$\sqrt{12}$	
6	4.29	-		

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi  $40.82\text{Å}$ 'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band  $2\theta = 20$  ( $d = 4.29 \text{ Å}$ )'da gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yapının diskotik hegzagonal mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca alkil zincirlerini ifade eden difüze bandın keskin çıkmış olması yapının düzenli kolonlar ( $\text{Col}_h$ ) şeklinde dizilmiş olduğunu, ve yapının diskotik hegzagonal düzenli kolonlar ( $\text{Col}_{ho}$ ) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.



Spektrum 6.31. 26a Kompleksinin X-ışını Kırınımı Görüntüsü



Spektrum 6.32. 25b Kompleksinin X-ışını Kırınımı Görüntüsü

X-ışınları kırınımları tablolarında (Tablo 6.21, Tablo 6.22, Tablo 6.23, Tablo 6.24, Tablo 6.25 ve Tablo 6.26) verilen düzlemler arası mesafe değerleri ( $d$ ) birbirlerine oranlandığında  $1 (d_0 / d_0)$ :  $1/\sqrt{3} (d_0 / d_1)$ :  $1/\sqrt{4} (d_0 / d_2)$ :  $1/\sqrt{7} (d_0 / d_3)$ :  $1/\sqrt{9} (d_0 / d_4)$ :  $1/\sqrt{12} (d_0 / d_5)$ :  $1/\sqrt{13} (d_0 / d_6)$  şeklinde olduğu görülmüştür. X-ışınları spektrumundaki piklerin ve tablolarda verilen değerlerin bu orana uyması moleküllerin hegzagonal kolonlar fazda istiflendiğini göstermektedir. Ayrıca spektrumların  $2\theta = 20$  civarında gözlenen piklerin belirgin olmaları hegzagonal istiflenmenin düzenli olduğunu gösterir iken belirgin olmaması düzensiz olduğunu göstermektedir. Hegzagonal bir sistemde kolonlar rarası mesafe ( $a$ )  $a = 2d_0 / \sqrt{3}$  bağıntısı kullanılarak hesaplanır **25b** Bileşiği için bu işlem çözüldüğünde;

$$a = 2d_0 / \sqrt{3}$$

$$a = 2 \times 30.88 / 1.73$$

$$a = 35.70 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

Ayrıca kolonlar rarası mesafe Miller İndisleri ( $h,k,l$ ) kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla da hesaplanabilir [75]

$$1 / d^2 = 4/3 [(h^2 + hk + k^2 / a^2)]$$

Yine **25b** Bileşiği için tabloda verilen değerleri kullanarak kolonlar arası mesafe ( $a$ ) hesaplanacak olursa;

$$d = 30.88, h = 1 \text{ ve } k = 0 \text{ için; (Miller İndisleri 100)}$$

$$1/d^2 = 4/3 [(h^2 + hk + k^2 / a^2)]$$

$$1/(30.88)^2 = 4/3 [(1^2 + 1 \times 0 + 0^2/a^2)]$$

$$1/ (30.88)^2 = 4/3 a^2$$

$$a^2 = 1271.43$$

$$a = 35.66 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

$d = 17.53$ ,  $h = 1$  ve  $k = 1$  için; (Miller İndisleri 110)

$$1/d^2 = 4/3 [(h^2 + hk + k^2 / a^2)]$$

$$1/(17.53)^2 = 4/3 [(1^2 + 1 \times 1 + 1^2/a^2)]$$

$$1/ (17.53)^2 = 12/3 a^2$$

$$a^2 = 1229.20$$

$a = 35.06 \text{ \AA}$  olarak bulunur.

$d = 17.53$ ,  $h = 2$  ve  $k = 0$  için; (Miller İndisleri 200)

$$1/d^2 = 4/3 [(h^2 + hk + k^2 / a^2)]$$

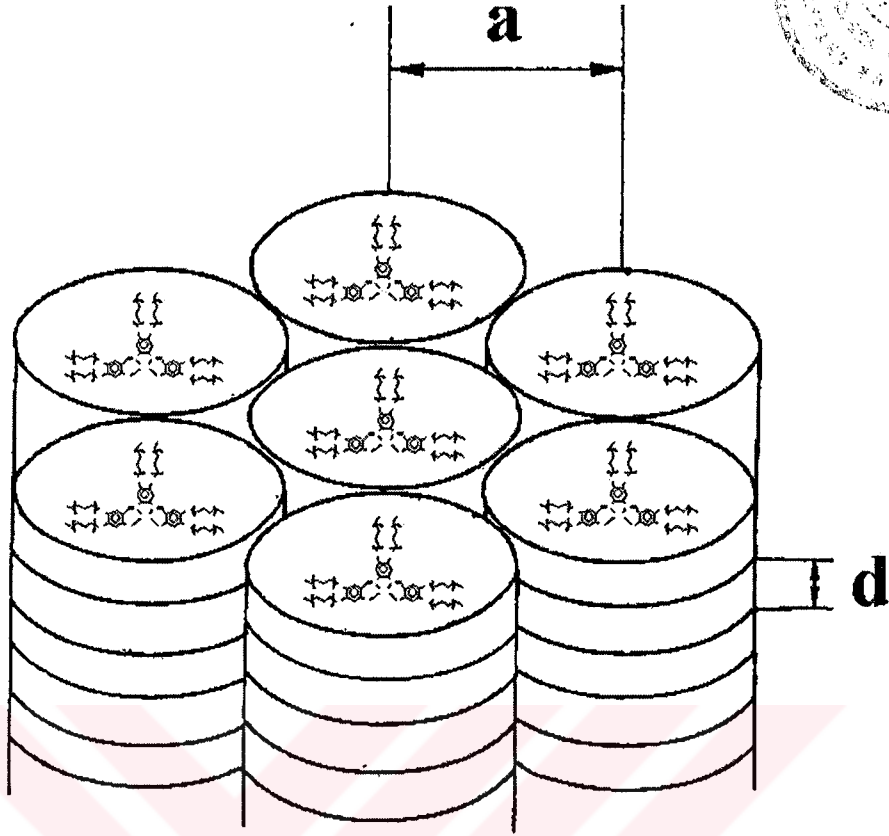
$$1/(15.43)^2 = 4/3 [(2^2 + 2 \times 0 + 0^2/a^2)]$$

$$1/ (15.43)^2 = 16/3 a^2$$

$$a^2 = 1269.79$$

$a = 35.63 \text{ \AA}$  olarak bulunur.

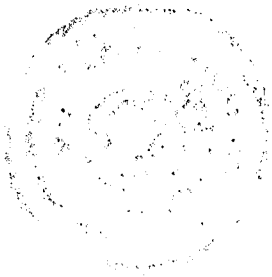
Tabloda verilen diğer  $d$  değerleri için de bu formül çözülmüşse her bir  $d$  değeri için yaklaşık olarak kolonlar arası mesafeler hesaplanabilir. Kolonlar ve diskler arası mesafe Şekil 6.11'de görülmektedir.



**Şekil 6.11.** Hegzagonal Kolomnar Mezofazda Oluşan Disklerin İstiflenmesi  
( $a$ = Kolonlar arası mesafe,  $d$  = Düzlemler arası mesafe)

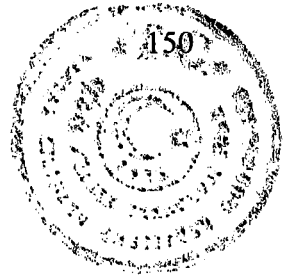
Bu çalışmada sentezlenen ve sıvı kristal özellik gösteren *Schiff* Bazı komplekslerinin (24a, 25a, 26a, 24b, 25b, 26b) 30 °C'de alınan X-ışınları kırınım ölçümlerinden ve Polarize mikroskop görüntülerinden elde edilen veriler neticesinde oda sıcaklığında da sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığı ve civarında sıvı kristal oluşturan bu moleküllerden düzenli ince filmler elde edilecek ve bu sayede de oldukça duyarlı birer kimyasal sensör algılayıcı malzemesi olmaları sağlanacaktır. Ayrıca, oda sıcaklığında az sayıda olan metallomezojen bileşiklerine bu çalışmada sentezlenen bileşikler ile yenileri eklenmiş olmaktadır.



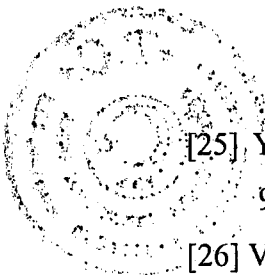
10

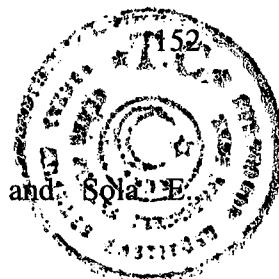




## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Pfeiffer P., Breith E., Lübbe E. And Tsumaki T. *Liebigs Ann.*, 1933, 503, 84.
- [2] Tsumaki T., *Bull. Chem. Soc. Japon*, 1938, 13, 252.
- [3] Harle O.L. and Calvin M., *J.Am.Chem.Soc.*, 1946, 68, 2612.
- [4] Bailes R.H. and Calvin M., *J.Am.Chem.Soc.*, 1947, 69, 1886.
- [5] Zishen, W., Zigi, G., Zhenhuan, Y., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1990, 3, 335.
- [6] Teleb, S.M., Sadeek, S.A., Nour, E.M., *Spectroscopic Letters*, 1993, 1, 169.
- [7] Pedersen C.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 1967, 89, 7017.
- [8] Gül A., Okur A. İ., Cihan A., Tan N. And Bekaroğlu Ö., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1986, 16, 871.
- [9] Bıçak N., Doktora Tezi, İ.T.Ü. Kimya Fak., 1980
- [10] Yazıcı A., Karabağ E.T., İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi, 1998
- [11] Sylvan E. F., *J. Org. Chem.*, 1964, 29(11), 3323.
- [12] Isagai R., Isagai K., *Nippan Kagaku Zasshi*, 1967, 88(12), 1292.
- [13] Nimitz, J., S., *Experiment in Organic Chemistry, from microscale to macroscale*, Prentice Hall, 1991
- [14] Uyar T.: *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, 1998, 9. Baskı
- [15] Erturan, S., Yalçın M., Cankurtaran H., Kunt G., XI Kimya Kongresi, Kongre Özet Kitabı, 494, 1997
- [16] Othmer K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second edition, 1968, 16, 795.
- [17] Wöhrle D. and Bohlen H., *Macromol Chem.*, 1986, 187, 2081.
- [18] Cimerman Z., Kiralj R., Gaic N., *Journal of Molecular Structure*, 1994, 323, 7.
- [19] Rao R.K.C., Aneetha H., Sriniva S. B., *Polyhedron*, 1994, 13(18), 2659.
- [20] Ayad M. I., Salam S. A., Mabrouk H. E., *Thermochimica Acta*, 1991, 189, 65.
- [21] Mahmoud R. M., El-Hayt T. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, 42, 349.
- [22] Erk B. and Baran Y., *Chimica Acta Turcica*, 1990, 18.
- [23] Mala N. R., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1995, 25(9), 1529.
- [24] Syamal A. and Singhal O. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, 43(11), 2821.

- 
- [25] Yüksel M. Bekaroğlu Ö., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1982, 12(7), 911.
- [26] Valderrama M., Scotti M., Prati E., *Bol. Soc., Chil. Quim.*, 1985, 30(4), 167.
- [27] Brodley F., Christen D., *U. S.*, 5,281-578-(C1.514-6; A61 K37/14), 25 Jan. 1994, 885.
- [28] Okur A.İ. and Bekaroğlu Ö., *Bull. Tech. Univ.*, 1981, 34(2), 34.
- [29] Sharma P., Handa K., Ducey R., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1996, 26(7), 1219.
- [30] Reinitzer F., *Monatsh. Chem.*, 1888, 9, 421; An English translation was published in *Liq. Cryst.*, 1989, 5, 7.
- [31] Giroud –Godquin A. M. and Maitlis P. M., *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 402.
- [32] Stegemeyer H., Guest Ed., Baumgartel H., Franck E.U. and Grunbein W., *Liquid Crystals.*, Springer: New York (1994).
- [33] Bruce W. D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2983.
- [34] Sergan T and Kelly J., *Liq. Cryst.*, 2000, 27 (1), 1481.
- [35] Goodby J.W., *Liquid Crystals and Life Liq. Cryst.*, 1998, 24(1), 25.
- [36] Othmer K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second edition, 1968, 14, 395.
- [37] Chandrasekhar S., Sadashiva B.K. and Suresh K.A., *Pramana* 9, 1977, 471.
- [38] a) Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D. and Weber P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5245 b) Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F. and Zugenmaier P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 338, 75, c) Dabak S., Ahsen V., Heinemann F. and Zugenmaier P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, 348, 111 d) Gürek A.G., Durmus M. and Ahsen V., *XIV. Conference on Liquid Crystals: Chemistry, Physics and Applications Proceeding of SPIE*, 2000, Poland, 4759, 1.
- [39] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* A14 VCH, 359.
- [40] Guillon D., *Structure and Bonding.*, 1999, 95.
- [41] M. Calvin, et. Al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2254.
- [42] Barcelow C.H. and Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2257.
- [43] Wilmarth W.K., Aranoff S. and Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2263.
- [44] Calvin M. and Barcelow C.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2267.
- [45] Hugbes E.W., Wilmarth W.K. and Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2273.



- [46] Bailes R.H. and Calvin M., *J. Am.Chem.Soc.*, 1947, 68, 1886.
- [47] Espinet P., Esteruelas, M.A., Oro L.A., Serrano J.L. and Solà J.E., *Coord.Chem.Rev.*, 1992, 117, 215.
- [48] Bruce D.W. *In Inorganic Materials*, 2nd ed.; Bruce D.W., D. O'hare D.; Eds.; Wiley:Chichester, U.K., 1996, Chapter 8.
- [49] Hudson S.A. and Maitlis P.M., *Chem Rev.*, 1993, 93, 861.
- [50] Serrano, J.L. Ed., *Metallomesogens*; VCH: Weinheim, Germany, 1996.
- [51] Oriol L. and Serrano J.L., *Adv. Mater.*, 1995, 7, 348.
- [52] Giroud-Godquin, A.M., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 180, 1481.
- [53] Donnio B., Bruce D.W., *Struct. Bonding, (Liquid Crystals II)*, 1999, 95, 193.
- [54] Espinet P., *Gold Bull.*, 1999, 32, 127.
- [55] Collison S. and Bruce D.W., *In Transition Metals in Supramolecular Chemistry*; Sauvage J.P., Ed.; Wiley: Chichester, U.K., 1999, chapter 7.
- [56] Bruce D.W., *Adv.Inorg.Chem.*, 2001, 52, 151.
- [57] (EDs: Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H. W., Vill V.)W. Weissflog *in Handbook of Liquid Crystals*, vol.2B, Wiley-WCH, Weinheim, 1998.
- [58] Aiello I., Ghedini M., Neve F. and Pucci D., *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2107.
- [59] Aiello I., Ghedini M., La Deda M., Pucci D. and Francescangeli O., *Eur.J.Inorg.Chem.*, 1999, 1367.
- [60] Iglesias R., Marcos M., Serrano J. L. and Sierra T., *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2611.
- [61] Paschke R., Balkow D. and Sinn E., *Inorg. Chem.*, 1949, 2002, 41.
- [62] U. Pietrasik, j. Szydłowska, A. Krowczyński, D. Pocięcha, E. Gorecka and D. Guilan, *J.Am.Chem.Soc.*, 2002, 124, 8884.
- [63] Isse A. A., Gennaro A. and Vinello E., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2091.
- [64] Charles E.H., L. Chia M. L., Rothery J., Watson E. L., McInnes E. J. L., Farley R. D., Bridgeman A. J., Mabbs F. E., Rowlands C. C. And Halcrow M. A., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2087.
- [65] Krowczyński A., Szydłowska J, Pocięcha D., Przedmojski J. and Gorecka E., *Liq.Cryst.*, 1998, 25(1), 117.
- [66] Pyzuk W., Krowczyński A., Chen L., Gorecka E., and Bickczantsev I., *Liq.Cryst.*, 1995, 19(5), 675.
- [67] Wollins J. D, *Inorganic Experiments*, WILEY-VCH, 1994, 143



- [68] Horning E.C., *Org. Synth.*, Vol 3., John Wiley and Sons, New York, 366, 1955
- [69] Gumus G. and Ahsen V., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, Vol. 348, 167, 2000
- [70] Antonisse M. M. G., Snellink-R vel B. H. M., Yigit J., Engbersen J. F. J. and Reinhoudt D. N., *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 9034.
- [71] Lai C.K., Pang Y., Tsai C., *J. Mat. Chem.*, 1998, 8, 2605-2610.
- [72] Isse A.A., Gennaro A. And Vianello E., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2091.
- [73] Wenz G., *Makromol.Chem., Rapid Commun.*, 1985, 6, 577.
- [74] Zheng H., Lai C.K. and Swager T.M., *Chem. Mater.*, 1994, 6, 101.
- [75] Simon J. and Bassoul P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2: Leznoff C.C., Lever A. B. P., Eds.; VCH Publishers: New York, 1993; 223.



## ÖZGEÇMİŞ



İlke GÜROL 1968 yılında İstanbul'da doğdu.1985 yılında Kadıköy Kazım İşmen Lisesi'nden mezun oldu. 1990 Haziran döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1991 Haziran ayından itibaren TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü'nde araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir. 1996 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansını tamamlamıştır. 1996 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda doktora başlamıştır.

