

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**



HELİSİN İÇEREN SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİN SARMAL ADIM UZUNLUĞUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ

Danışman

Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından BAP04-A-2024-5381 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ tarafından, **Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR** danışmanlığında hazırlanan “**HELİSİN İÇEREN SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİN SARMAL ADIM UZUNLUĞUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 31.7.2025 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Ender BİÇER Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL Sinop Üniversitesi Sivil Savunma ve İtfaiyecilik Programı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Faik Ahmet SESLİ
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

24/08/2025

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

HELİSİN İÇEREN SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİN SARMAL ADIM UZUNLUĞUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 24.08.2025 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 3 çıkmıştır.

24/08/2025

Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

ÖZET

HELİSİN İÇEREN SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİN SARMAL ADIM UZUNLUĞUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Haziran/2025
Danışman: Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

Sıvı kristal maddeler günümüzde sağlıktan teknolojiye kadar pek çok farklı alanda kullanılmaktadır.

Tez çalışması aşamalı olarak yürütülmüştür. Birinci aşamada; katyonik çift karakterli molekül olan Desilamonyum klorür (DACl)/ Su sistemine ayrı ayrı Amonyum klorür (NH_4Cl), Sodyum klorür (NaCl) ve Potasyum klorür (KCl) eklenerek hazırlanan sıvı kristal sistemlerin yapısı POM cihazında incelenmiştir. Desilamonyum klorür (DACl)/ Amonyum klorür (NH_4Cl)/ Su (H_2O) ve Desilamonyum klorür (DACl)/ Sodyum klorür (NaCl)/ Su (H_2O) karışımından oluşan sıvı kristal sistem nematik disk, Desilamonyum klorür (DACl)/ Potasyum klorür (KCl)/ Su (H_2O) karışımından meydana gelen sıvı kristal sistem nematik silindir türlerindendir.

İkinci aşama; hazırlanan nematik silindir faz ve nematik disk fazlar içine optikçe aktif madde özelliği gösteren helisin bileşiği (salisil aldehit β -D-glikozit) ilavesiyle indüklenmiş kolesterik disk ve indüklenmiş kolesterik silindir faz oluşumu POM cihazında gözlenmiştir. Helisin bileşiğinin mol kesri artırıldığında sarmal adım uzunluğunun kısaldığı yapılan araştırmalar içerisinde yer almıştır. Bu aşamada yapılan bir başka incelemede de mol kesri sabit alındığında sıcaklığın artırılması ile sarmal adım uzunluğunun kısaldığıdır.

Üçüncü aşamada; helisin bileşiğinin amin grubuna bağlı bulunan orto-, meta-, para-flor, klor, brom, iyot halojen bileşiklerinin her biri ile kimyasal tepkime sonucu yeni Schiff bazı bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen yeni Schiff bazı bileşiklerini spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) ile tayin edilmiştir. Yeni Schiff bazı bileşiklerini birinci aşamada hazırlanan nematik disk faz ve nematik silindir faz içine ilave edildiğinde sadece nematik silindir faza indüklenerek sarmal yapı meydana getirdiği görülmüştür. Oluşan kolesterik silindir fazın POM cihazında sarmal adım uzunluğu incelenmiştir. Sentezlenen yeni Schiff bazı bileşiklerinin mol kesri artırıldığında sarmal adım uzunluğu kısalmıştır. Ayrıca mol kesri sabit tutulup sıcaklık değişimleri POM cihazı ile incelendiği zaman sarmal adım uzunluklarında sabit bir artma veya azalmanın meydana gelmediği gözlenmiştir.

Çalışmada sentezlenen yeni Schiff bazı bileşiklerinin In-Siliko-ADME tayinleri yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Helisin, İndüklenmiş kolesterik faz, Nematik disk, Nematik silindir, Kolesterik silindir, Schiff bazı.

ABSTRACT

AN INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HELICIN CONTAINING SCHIFF BASED COMPOUNDS ON THE PITCH

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ
Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry
Master, February/2025
Supervisor: Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

Liquid crystal materials are used in many different areas today, from health to technology.

The thesis study was conducted in stages. In the first stage, a liquid crystal system consisting of decylammonium chloride (DACl), a cationic amphiphilic molecule, ammonium chloride (NH_4Cl), sodium chloride (NaCl), ve potassium chloride (KCl) was prepared and each resulting liquid crystal phase was examined in a POM instrument. The liquid crystal system consisting of the mixtures of decylammonium chloride (DACl)/ammonium chloride (NH_4Cl)/water (H_2O) and decylammonium chloride (DACl)/sodium chloride (NaCl)/water (H_2O) is a nematic disk, while the liquid crystal system consisting of the mixture of decylammonium chloride (DACl)/potassium chloride (KCl)/water (H_2O) is a nematic cylinder.

The second stage involved the formation of induced cholesteric disk ve induced cholesteric cylinder phases by adding the optically active helicine compound (salicyl aldehyde β -D-glucoside) to the prepared nematic cylinder ve nematic disk phases. Studies have shown that increasing the helicine mole fraction shortens the pitch. Another study conducted at this stage also found that, when the mole fraction is kept constant, increasing the temperature shortens the pitch.

In the third step, new Schiff base compounds were formed as a result of chemical reactions between the helicine compound and each of the ortho-, meta-, para-fluorine, chlorine, bromine, ve iodine halogen compounds bound to the aniline compound. The synthesized new Schiff base compounds were determined by spectroscopic methods (UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR). When the new Schiff base compounds were added to the nematic disk ve nematic cylinder phases prepared in the first step, they were observed to induce only the nematic cylinder phase to form a helical structure. The pitch of the formed cholesteric cylinder phase was investigated in a POM device. As the mole fraction of the synthesized new Schiff base compounds increased, the pitch shortened. Furthermore, when the mole fraction was kept constant ve temperature changes were examined in a POM device, it was observed that there was no constant increase or decrease in the helical pitch lengths.

IN-SILIKO ADME determinations of new Schiff base compounds synthesized in the study were made.

Keywords: Helicin, Induced cholesteric phase, Nematic disk, Nematic cylinder, Cholesteric cylinder, Schiff base.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmasında, sabırla ve ilgiyle tüm aşamalarda desteğini yanımda hissettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR'a ve değerli bilgilerinden çokça faydalandığım hocam Prof. Dr. Erbil AĞAR'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvarda çalışmam sırasında desteklerini çokça gördüğüm tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Özellikle teknik çalışmalarda desteklerini gördüğüm Elgun HAMIDOV, Hilal ÇİM ve Sümeyye KIRKINCI YILMAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam sırasında tüm desteğini üzerimde hissettiğim, her anımda yanımda olan güvenini benden esirgemeyen, bu hayattaki en büyük şansım olan eşim Recai GÖKDAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. En büyük teşekkürü ise çalışmalarım sırasında her türlü yanımda olan her çalışma ortamımda çokça destekleri olan sevgili ve canım kızlarım Fatıma Hafsa GÖKDAĞ, Zümra Hansa GÖKDAĞ ve Meyra Hanna GÖKDAĞ'ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki kızlarımsınız.

Tez süresince manevi desteğini gördüğüm babam Hamit Gebiç ve her daim dualarımda olan ve dualarında olduğuna inandığım annem Fatma GEBİÇ'e sevgi ve dualarımı gönderiyorum.

Bu tez çalışmasında katkılarından dolayı BAP04-A-2024-5381 numaralı proje ile destekleyen Ondokuz Mayıs Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ

Uzman Kimya/ Kimya Teknolojisi Öğretmeni

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Sıvı Kristaller	5
2.2. Sıvı Kristallerde Sınıflandırma ve Fazlar	8
2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller	8
2.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller	9
2.2.2.1. Lamel Faz ($L\alpha$)	12
2.2.2.2. Hekzagonal Faz ($H\alpha$)	13
2.2.2.3. Nematik Faz (N)	14
2.2.2.4. Kolesterik Faz (Ch)	16
2.2.2.5. Sarmal Adım Uzunluğu	18
2.2.3. Kiralite	20
2.2.4. Sıvı Kristallerde Manyetik Özellikler	21
2.2.4.1. Sıvı Kristallerde Diyamanyetik Anizotropi	21
2.2.4.2. Sıvı Kristallerdeki Optik Anizotropinin Diyamanyetik Anizotropi ile Arasındaki İlişki	21
2.2.4.3. Lamel Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki	22
2.2.4.4. Hekzagonal Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki	22
2.2.4.5. Nematik Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki	23
2.2.4.6. Kolesterik Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki	25
2.2.4.7. Schiff Bazları	26
2.3. Helisin	27
3. KAYNAK ÖZETLERİ	28
4. MATERYAL VE YÖNTEM	36
4.1. Materyal	36
4.1.1. Kullanılan Cihazlar	36
4.1.2. Kullanılan Kimyasallar	36
4.2. Yöntem	37
4.2.1. Desilamonyum Klorür (DACl) Sentezi	37
4.2.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi	37
4.2.3. FT-IR Spektroskopisi	42
4.2.4. UV-Vis. Spektroskopisi	45
4.2.5. Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR)	45
4.2.6. İn-Siliko ADME	47
4.2.7. Polarize Mikroskop	47

4.2.8. Numunelerin Hazırlanması.....	49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
5.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Karakterizasyonu	51
5.1.1. FT-IR Spektrum Değerlendirmesi	51
5.1.1.1. Bileşik H-2F'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	51
5.1.1.2. Bileşik H-3F'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	53
5.1.1.3. Bileşik H-4F'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	53
5.1.1.4. Bileşik H-2Cl'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	54
5.1.1.5. Bileşik H-3Cl'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	54
5.1.1.6. Bileşik H-4Cl'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	55
5.1.1.7. Bileşik H-2Br'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	55
5.1.1.8. Bileşik H-3Br'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	56
5.1.1.9. Bileşik H-4Br'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	56
5.1.1.10. Bileşik H-2I'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	57
5.1.1.11. Bileşik H-3I'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	57
5.1.1.12. Bileşik H-4I'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi.....	58
5.1.2. UV-Vis Spektroskopik Tekniğinin Uygulanması.....	60
5.1.2.1. Bileşik H-2F'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	61
5.1.2.2. Bileşik H-3F'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	62
5.1.2.3. Bileşik H-4F'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	63
5.1.2.4. Bileşik H-2Cl'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	64
5.1.2.5. Bileşik H-3Cl'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	65
5.1.2.6. Bileşik H-4Cl'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	66
5.1.2.7. Bileşik H-2Br'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	67
5.1.2.8. Bileşik H-3Br'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	68
5.1.2.9. Bileşik H-4Br'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	69
5.1.2.10. Bileşik H-2I'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	70

5.1.2.11. Bileşik H-3I'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	71
5.1.2.12. Bileşik H-4I'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi.....	72
5.1.3. NMR Değerlendirmesi.....	77
5.1.3.1. ¹ H-NMR Değerlendirmesi.....	78
5.1.3.2. ¹³ C-NMR Değerlendirmesi.....	84
5.2. H-2I Schiff Bazının 'In-Siliko' ADME Uygulaması ve Çalışmalarının Değerlendirilmesi	90
5.3. Sıvı Kristal Ortamda Maddelerin İncelenmesi	96
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKÇA.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	117



SİMGELER VE KISALTMALAR

K	: Kelvin
°C	: Santigrat
ADME	: Absorpsiyon Dağılım Metabolizma Atılım
Ar-H	: Aromatik C-H
cm	: Santimetre
Ch	: Kolesterik Faz
Ch _d	: Kolesterik Disk Faz
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Dek	: Dekanol
EFIMM	: (E)-2-(((4-etoksifenil)imino)metil)-4-metilfenol
E. N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
H ₂ O	: Su
Ha	: Hekzagonal Faz
H-2F	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((2-florofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-3F	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((3-florofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-4F	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((4-florofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-2Cl	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((2-klorofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-3Cl	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((3-klorofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-4Cl	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((4-klorofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-2Br	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((2-bromofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-3Br	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((3-bromofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-4Br	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((4-bromofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-2I	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((2-iyodofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol

H-3I	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((3-iyodofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
H-4I	: (2S,3R,4S,5S,6R)-2-(2-((Z)-((4-iyodofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetrahidro-2H-piran-3,4,5-triol
L-ADE	: L-alanin hidroklorür desilester
L α	: Lamel Faz
m-	:meta
mL	: Mililitre
M	: Molekül Kütlesi
nm	: Nanometre
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
Nd	: Nematik Disk Faz
o-	:orto
p-	:para
P	: Sarmal Adım Uzunluğu
POM	: Polarize Mikroskop
ppm	: Milyonda bir
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
β	: Döndürme Gücü
x	: Mol Kesri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Katı, sıvı kristal ve gaz molekülleri	5
Şekil 2.2. Reinitzer'in kullandığı polarize ışık mikroskop	7
Şekil 2.3. Sıvı kristallerin sınıflandırılması	8
Şekil 2. 4. Termotropik sıvı kristal çeşitleri	8
Şekil 2.5. Liyotropik sıvı kristal çeşitleri	9
Şekil 2.6. Sabun molekülü	10
Şekil 2.7. Misel	10
Şekil 2.8. Normal misel.....	11
Şekil 2.9. Ters misel.....	11
Şekil 2.10. Lamel faz	12
Şekil 2.11. Lamel fazın POM cihazında yonca yaprak ve yağimsı çizgiler görüntüsü	12
Şekil 2.12. Hekzagonal faz.....	13
Şekil 2.13. Ters hekzagonal faz	13
Şekil 2. 14. Nematik fazın polarize ışık mikroskopunda görünümü.....	14
Şekil 2.15. Nematik fazın yönlendirilmesi.....	14
Şekil 2.16. (a) Nematik silindir (N_c) (b) Nematik disk (N_d)	15
Şekil 2. 17. (a) Disk ve (b) silindir şeklindeki misellerin z eksenine paralel yönde olan manyetik alana göre sırasıyla dik ve paralel yönelimleri	15
Şekil 2. 18. Çift eksenli nematik fazın gösterimi	15
Şekil 2. 19. Schlieren yapı	16
Şekil 2. 20. Kolesterik faz oluşumu	16
Şekil 2. 21. Kolesterik disk faz	17
Şekil 2. 22. Kolesterik silindirik faz	17
Şekil 2. 23. Kolesterik sıvı kristalin POM cihazında görünümü	18
Şekil 2. 24. Sarmal adım uzunluğu (P)	18
Şekil 2. 25. Sarmal adım uzunluğunun molekülde gösterimi	19
Şekil 2. 26. POM cihazında sarmal adım uzunluğu ölçümü	20
Şekil 2. 27. Kiral bir aminoasidin yapısı.....	20
Şekil 2. 28. Lamel fazın optik ekseninin manyetik alana göre yönelmesini gösteren şematik gösterim	22
Şekil 2. 29. Hekzagonal fazın manyetik alanda yönelmesini gösteren şematik gösterim.....	23
Şekil 2. 30. Nematik disk fazın (N_d) diyamanyetik ($\Delta \chi$) ve optik anizotropi (Δn) işareti.....	23

Şekil 2.31. Nematik disk fazın (N_d^+) diyamanyetik ($\Delta \chi$) ve optik anizotropilerinin (Δn) işaretleri.....	24
Şekil 2.32. Nematik silindir fazın (N_c^+) diyamanyetik ($\Delta \chi$) ve optik anizotropi (Δn) işareti.....	24
Şekil 2.33. Nematik silindir fazın (N_c^-) diyamanyetik ($\Delta \chi$) ve optik anizotropi (Δn) işareti.....	24
Şekil 2.34. Kolesterik fazların (Ch_d^+) manyetik alanda yönlenmelerine göre diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri	25
Şekil 2.35. Kolesterik fazların (Ch_c^+) manyetik alanda yönlenmelerine göre diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri	25
Şekil 2. 36. Helisin	27
Şekil 4.1. DACl sentez tepkimesi	37
Şekil 4. 2. o-X anilin molekülünün helisin ile Schiff bazı oluşum tepkimesi.....	38
Şekil 4. 3. m-X anilin bileşiğinin helisin ile Schiff bazı oluşum tepkimesi.....	38
Şekil 4. 4. p-X anilin bileşiğinin helisin ile Schiff bazı oluşum tepkimesi.....	38
Şekil 4. 5. Atomların simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri.....	42
Şekil 4. 6. Atomların makaslama, sallanma (b) düzlem içi, sallanma (a) düzlem dışı, burulma hareketleri	42
Şekil 4. 7. Titreşim frekansı (cm^{-1}) hesaplanması (Hooke Kanunu).....	43
Şekil 4. 8. Karboksil yapısında konjugasyon	44
Şekil 4. 9. Halka büyüklükleri.....	45
Şekil 4. 10. Polarize mikroskop	48
Şekil 5. 1. Bileşik H-2F'nin FT-IR spektrumu	51
Şekil 5. 2. Helisin bileşiğinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 5. 3. 2-floroanilin bileşiğinin FT-IR spektrumu	52
Şekil 5. 4. Bileşik H-3F'nin FT-IR spektrumu	53
Şekil 5. 5. Bileşik H-4F'nin FT-IR spektrumu	53
Şekil 5. 6. Bileşik 2-Cl'nin FT-IR spektrumu	54
Şekil 5. 7. Bileşik H-3Cl'nin FT-IR spektrumu	54
Şekil 5. 8. Bileşik H-4Cl'nin FT-IR spektrumu	55
Şekil 5. 9. Bileşik H-2Br'nin FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 5. 10. Bileşik H-3Br'nin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 5. 11. Bileşik H-4Br'nin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 5. 12. Bileşik H-2I'nın FT-IR spektrumu	57
Şekil 5. 13. Bileşik H-3I'nın FT-IR spektrumu	57
Şekil 5. 14. Bileşik H-4I'nın FT-IR spektrumu	58
Şekil 5. 15. H-2F UV-Vis spektrumu	61

Şekil 5. 16. H-3F UV-Vis spektrumu	62
Şekil 5. 17. H-4F UV-Vis spektrumu	63
Şekil 5. 18. H-2Cl UV-Vis spektrumu	64
Şekil 5. 19. H-3Cl UV-Vis spektrumu	65
Şekil 5. 20. H-4Cl UV-Vis spektrumu	66
Şekil 5. 21. H-2Br UV-Vis spektrumu	67
Şekil 5. 22. H- 3Br UV-Vis spektrumu	68
Şekil 5. 23. H-4Br UV-Vis spektrumu	69
Şekil 5. 24. H-2I UV-Vis spektrumu	70
Şekil 5. 25. H-3I UV-Vis spektrumu	71
Şekil 5. 26. H-4I UV-Vis spektrumu	72
Şekil 5. 27. H-2I biyoyumluluk radarı	90
Şekil 5. 28. 'Boiled Egg' modeli	90

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2. 1. Liyotropik sıvı kristal fazların manyetik alanda yönlenmelerine göre diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri	26
Tablo 4. 1. Kullanılan cihazlar	36
Tablo 4. 2. Kullanılan kimyasal maddeler	36
Tablo 4. 3. Çalışmada kullanılan madde miktarları ve ürün verimi.....	39
Tablo 4. 4. Sentezlenen molekülün yapısı, adı, erime noktası, molekül kütlesi	40
Tablo 4. 6. Karbonil grubu bağlı bazı fonksiyonel grupların frekans değeri.....	44
Tablo 4. 7. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumundaki dalga boyu (nm).....	45
Tablo 4. 8. ¹³ C-NMR spektroskopi çözücü pik değerleri.....	46
Tablo 4. 9. Fonksiyonel grupların ¹ H-NMR spektrum değerleri	46
Tablo 4. 10. Fonksiyonel grupların ¹³ C-NMR spektrum değerleri	47
Tablo 5. 1. Sentezlenen Schiff bazlarında kullanılan halojenlerin FT-IR spektrum değerleri	52
Tablo 5. 2. Schiff bazı maddelerinin FT-IR spektrum değerleri.....	60
Tablo 5. 3. H-2F UV- Vis spektrumu değerleri	61
Tablo 5. 4. H-3F UV-Vis spektrumu değerleri	62
Tablo 5. 5. H-4F UV- Vis spektrumu değerleri	63
Tablo 5. 6. H-2Cl UV- Vis spektrumu değerleri.....	64
Tablo 5. 7. H-3Cl UV- Vis spektrumu değerleri.....	65
Tablo 5. 8. H-4Cl UV- Vis spektrumu değerleri.....	66
Tablo 5. 9. H-2Br UV-Vis spektrumu değerleri	67
Tablo 5. 10. H- 3Br UV-Vis spektrumu değerleri	68
Tablo 5. 11. H-4Br UV-Vis spektrumu değerleri	69
Tablo 5. 12. H-2I UV-Vis spektrumu değerleri	70
Tablo 5. 13. H-3I UV-Vis spektrumu değerleri	71
Tablo 5. 14. H-4I UV-Vis spektrumu değerleri	72
Tablo 5. 15. Asetonitril H-F ve H-Cl UV-Vis spektrumu değerleri	74
Tablo 5. 16. Asetonitril H-Br ve H-I UV-Vis spektrumu değerleri	74
Tablo 5. 17. Etanol H-F ve H-Cl UV-Vis spektrumu değerleri	75
Tablo 5. 18. Etanol H-Br ve H-I UV-Vis spektrumu değerleri.....	75
Tablo 5. 19. Tetrahidrofuran H-F ve H-Cl UV-Vis spektrumu değerleri	76
Tablo 5. 20. Tetrahidrofuran H-Br ve H-I UV-Vis spektrumu değerleri.....	76
Tablo 5. 21. Bileşik H-2F'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	79
Tablo 5. 22. Bileşik H-3F'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	79
Tablo 5. 23. Bileşik H-4F'nin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.....	79

Tablo 5. 24. Bileşik H-2Cl'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	80
Tablo 5. 25. Bileşik H-3Cl'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	80
Tablo 5. 26. Bileşik H-4Cl'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	80
Tablo 5. 27. Bileşik H-2Br'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	81
Tablo 5. 28. Bileşik H-3Br'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	81
Tablo 5. 29. Bileşik H-4Br'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	81
Tablo 5. 30. Bileşik H-2I'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	82
Tablo 5. 31. Bileşik H-3I'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	82
Tablo 5. 32. Bileşik H-4I'nin ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri	82
Tablo 5. 33. Schiff bazlarına ait ^1H -NMR pik değerleri	83
Tablo 5. 34. Bileşik H-2F'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	85
Tablo 5. 35. Bileşik H-3F'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	85
Tablo 5. 36. Bileşik H-4F'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	85
Tablo 5. 37. Bileşik H-2Cl'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	86
Tablo 5. 38. Bileşik H-3Cl'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	86
Tablo 5. 39. Bileşik H-4Cl'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	86
Tablo 5. 40. Bileşik H-2Br'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	87
Tablo 5. 41. Bileşik H-3Br'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	87
Tablo 5. 42. Bileşik H-4Br'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	87
Tablo 5. 43. Bileşik H-2I'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	88
Tablo 5. 44. Bileşik H-3I'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	88
Tablo 5. 45. Bileşik H-4I'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri	88
Tablo 5. 46. Schiff bazlarına ait ^{13}C -NMR pik değerleri	89
Tablo 5. 47. H-2I fizikokimyasal özellikler	90
Tablo 5. 48. H-2I lipofilite	91
Tablo 5. 49. H- 2I suda çözünürlük	91
Tablo 5. 50. H- 2I farmakokinetik özellikleri	91
Tablo 5. 51. H- 2I ilaç benzerliği	91
Tablo 5. 52. H- 2I tıbbi kimyasal özellikler	91
Tablo 5. 53. Fizikokimyasal özellikler	92
Tablo 5. 54. Lipofilite	93
Tablo 5. 55. Suda çözünürlük	93
Tablo 5. 56. Farmakokinetik özellikleri	94
Tablo 5. 57. İlaç benzerliği	94
Tablo 5. 58. Tıbbi kimyasal özellikleri	95

Tablo 5. 59. DACl/ NH ₄ Cl/ Helisin/ H ₂ O sıvı kristal fazın kütlece yüzde derişimlerdeki sarmal uzunlukları.....	97
Tablo 5. 60. DACl/ KCl/ H ₂ O/ Helisin indüklenmiş miselli kolesterik silindir sisteminin sarmal adım uzunluklarının helisin derişimine bağılılığı.	97
Tablo 5. 61. DACl/ NaCl/ Helisin/ H ₂ O sıvı kristal fazın kütlece yüzde derişimlerdeki sarmal uzunlukları.....	97
Tablo 5. 62.%40,76 DACl/ %3,51 NH ₄ Cl/ %51,90 H ₂ O/ %3,83 Helisin derişimlerinde hazırlanan sıvı kristalin farklı sıcaklıklardaki sarmal uzunlukları	99
Tablo 5. 63. %41,04 DACl/ %3,58 NH ₄ Cl/ %52,37 H ₂ O/ %3,01 Helisin derişimlerinde hazırlanan sıvı kristalin farklı sıcaklıklardaki sarmal uzunlukları	99
Tablo 5. 64. DACl/ KCl/ H ₂ O/ (H-F) bileşiminin meydana getirdiğı sıvı kristal ortam	100
Tablo 5. 65. DACl/ KCl/ H ₂ O/ (H-Cl) bileşiminin meydana getirdiğı sıvı kristal ortam	101
Tablo 5. 66. DACl/ KCl/ H ₂ O/ (H-Br) bileşiminin meydana getirdiğı sıvı kristal ortam	102
Tablo 5. 67. DACl/ KCl/ H ₂ O/ (H-I) bileşiminin meydana getirdiğı sıvı kristal ortam	102
Tablo 5. 68. Bazı halojenlerin elektronegatiflik değerleri	103
Tablo 5. 69. Bazı halojen atomların molekül kütleleri.....	103
Tablo 5. 70. DACl/ KCl/ H ₂ O/ (H-2F) (%40,18, %3,47, %52,08, %4,27) kolesterik silindirik fazı sıcaklık ile değişimi.....	104
Tablo 5. 71. DACl/ KCl/ H ₂ O/ (H-3F) (%41,65, %3,94, %52,30, %2,11) kolesterik silindirik fazı sıcaklık ile değişimi.....	104

1. GİRİŞ

Sıvı kristal, adından da anlaşılacağı gibi hem katı hem de sıvı özelliklerin bir arada bulunduğu, sıvılar gibi akışkan, katılar gibi düzenli yapıda olan tersinir özellik gösteren moleküldür. Tersinir özellik gösteren molekül olması; katı halden sıvı hale geçişte meydana gelen homojen yapılı ve karakteristik özelliklerin sistemin tersinir olarak sıvı halden katı hale geçişte kendiliğinden düzenlenme ile tekrar meydana gelmesidir. Bazı bilim insanları sıvı kristal yapıları maddenin katı, sıvı, gaz ve plazma halinden sonraki beşinci hal olarak da kabul edilebileceğini ifade etmektedir. Sıvı kristal maddeler sıvıların ve katı kristal maddelerin fiziksel anizotropilerine sahip çok geniş sistemlerdir (Stephen ve Straley, 1974).

Doğada bulunan çift karakterli moleküllere uzun zincirli alkoller, jelatin, deoksiribonükleik asit, çizgili kaslardaki miyofibriller, iç kulaktaki kıl hücreleri organeller, fosfolipit çift katmanları, hücre zarı yağları, proteinlerin yapısı, polisakkarit ve selüloz türevleri, korneadaki kalojen yapısı örnek verilebilir. Ayrıca kompakt kemiğinde, balık pulunda ve yengeçlerin dış kabuklarında bulunan kitin maddesi, salyangoz salgısı, böcek kanatları, eklem bacaklıların yapısı nötron yıldızlarının dış kabukları, gluten içeren besinler, çift karakterli moleküller için doğal örneklerdir. Çözücü olarak genellikle hidrofilik karakterli su ile beraber oluşturulan çözeltiler çift karakterli moleküllere örnek verilmektedir (Menger ve Ding, 1996; Schröter vd., 1998).

Sıvı kristaller birim yapılarına göre iki ana sınıfa ayrılır. Termotropik ve liyotropik sıvı kristal. Termotropik sıvı kristalde en küçük birim molekül iken liyotropik sıvı kristalde en küçük birim miseldir. Termotropik sıvı kristallerde belirli sıcaklık aralığında oluşumu meydana gelirken liyotropik sıvı kristallerde çift karakterli molekül etkisi ile sıvı kristal oluşumu meydana gelmektedir (Neto ve Salinas, 2005).

Liyotropik sıvı kristallerde ortamın sıcaklığı ve basıncı, çözücünün cinsi ve derişimi yapının farklı türlerinin oluşmasına etki eder. Çift karakterli molekül ve sudan meydana gelen nematik fazın misel şekline göre nematik disk (N_d) ve nematik silindir oluşur (N_c). Nematik fazlara optikçe aktif madde ilavesi indüklenen kolesterik fazın şekline göre kolesterik disk (Ch_d) ve kolesterik silindir (Ch_c) olarak adlandırılır (Singh, 2000).

Liyotropik sistemlerde elektriksel ve manyetik alanda meydana gelen değişimler elektro, manyeto ve termo-optik etkilerin büyük farklılıklarıyla ilişkilidir. Elektriksel

ve manyetik alan hem yapısal hem de akışkanlık da maddesel farklılıklar oluşturur. (Bahadur, 1990).

Termotropik sıvı kristal türü genel olarak teknolojik alet yapımında yaygın olarak kullanılır, liyotropik sıvı kristal türü genel olarak biyoteknolojik alanlarda ilaç etken maddesi ve kozmetik ürün yapımında kullanılır (Bahadur, 1990).

1850 yılından sonra bilimsel olarak keşfedilmeye başlanan sıvı kristaller canlı yapılarda araştırılmaya başlanmış, 1960 yılından sonra da termometre, hesap makinesi, elektronik göstergeli kol ve masa saatleri yapımında kullanılmıştır. İlerleyen zamanda sıvı kristallerle ilgili çalışmaların artması ve polimer maddelerin kullanımının çoğalması sıvı kristal maddelerin kullanıldığı teknolojik aletlerin miktarını ve çeşitliliğini artırmıştır. Mikro devrelerde, çoklu tabaka devre kartlarında, yarı iletken cihazlarda, LCD ekranlara sahip cihazlarda daha net görüntü elde etmek için kullanılmıştır (Bahadur, 1990). 2000 yılından sonra liyotropik sıvı kristal maddeler ilaç yapımında ve akıllı ilaç sisteminin çalışmasında oldukça etkin olarak kullanılmaya başlanmıştır (Khairuddean, 2008).

Sıvı kristal maddenin molekül düzenliliğinin paralel ya da örüntülü olması farklı geometrilerin oluşmasına sebep olmaktadır. Farklı molekül geometrisi sıvı kristal maddenin özelliğinin değişip farklı alanlarda kullanılmasına olanak sağlar. Sıvı kristal yapıları maddeler; UV ışığının geliş açısına göre yanardönerli olarak görsel yapı oluşturur bundan dolayı renklendirici madde olarak kozmetik ve boya sektöründe, seçici yansıtıcı pigmentlerde kullanılır. Sıvı kristal maddenin optik özelliklerinden yararlanılarak farmakoloji, endüstri, temizlik ürünleri, kozmetik alanı, havacılık ve askeri alan, sanayi, sağlık sektörü, elektro-optik devreler, elektronik ekranlar, yazdırılabilir bellekler, sıcaklık ve basınç sensörleri, biyomekanik de kullanılan implantlar, lazer uygulamalı araçlar, akıllı pencere prototipi alanlarında kullanımı bulunur (Neto ve Salinas, 2005).

Son yıllarda yapılan araştırmalarda liyotropik sıvı kristaller, biyobozunur özellikte olması, zehirli etki göstermemesi ve biyo yapışkan özelliği göstermesinden dolayı potansiyel ilaç taşıma sistemi yani akıllı ilaç alanında yaygın olarak incelenmekte ve kullanımı gerçekleştirilmektedir (Khairuddean, 2008). Biyobozunur olma özelliği çok önemlidir çünkü günümüzün en önemli sorunlarından biri olarak söyleyebileceğimiz çevre kirliliği faktörünün önüne geçme anlamında düşünüldüğünde bizlere çok yardımcı olacağı anlaşılmaktadır. Özellikle paketli gıdalardaki ambalajların sıvı kristal özellikteki bir madde ile yapıldığı zaman

biyobozunur atıklar oluşturması daha temiz çevre oluşumunu meydana getirecektir.

Organik maddelerin sentezinde oldukça yaygın kullanılan Schiff bazının eczacılık, tıp, biyolojik sistemler, kozmetik, tarım, boyar maddelerin üretimi, plastik sanayi, uçak sanayi, sıvı kristal teknolojisi, elektronik endüstrisi ve analitik kimya gibi çeşitli alanlarda kullanılan önemli bir bileşik türüdür (Mohapatra ve Kudrat-E-Zahan, 2019).

2000’li yıllardan sonra yapılan alışmalar Schiff bazı bileşiklerinin antibakteriyel, antifungal, antioksidan, antikanser ilaçlarında DNA çalışmalarında, organometalik polimerlerde, katalitik aktivitelere kullanılmıştır (Hassan ve Said, 2020).

Helisin molekülü doğal olarak polihidroksillenmiş yapıda olmasından dolayı antioksidan, antimikrobiyal, antikarsinojenik ve antiinflamatuvar özellik gösteren bitkilerin yapısında olduğu yapılan araştırmalarda görölmüştür. Helisin molekülünün ilaç, gıda ve kozmetik sektöründe de kullanımı yaygındır (Shi vd., 2024).

Schiff bazlarının genel olarak renkli özelliği izotrop sistemlerde renkli özöcülerin oluşturulmasında, UV-Vis spektrumunda absorplama güçlerinin yüksek olmasından dolayı $\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ geçişlerinin gözlenmesini sağladığından spektroskopik olarak yapı tayininde yardımcı olmaktadır.

Tez çalışmasının amacı; katyonik çift karakterli molekül olan Desilamonyum klorür (DACl) / Su sisteminde ayrı ayrı Amonyum klorür (NH_4Cl), Sodyum klorür (NaCl) ve Potasyum klorür (KCl) kullanılarak hazırlanan sıvı kristal fazların yapıları POM cihazında belirlenmiştir. Desilamonyum klorür (DACl)/ Amonyum klorür (NH_4Cl) / Su (H_2O) ve Desilamonyum klorür (DACl)/ Sodyum klorür (NaCl) / Su (H_2O) karışımı oluşan sıvı kristal sistem nematik disk faz, Desilamonyum klorür (DACl)/ Potasyum klorür (KCl) / Su (H_2O) karışımından meydana gelen sıvı kristal sistem nematik silindir faz yapısında meydana gelmiştir.

Hazırlanan nematik silindir ve nematik disk fazlar içine optikçe aktif madde özelliği gösteren helisin bileşiği (salisil aldehit $\beta\text{-D}$ -glikozit) ilave edilerek oluşan kolesterik disk ve kolesterik silindir faz oluşumu POM cihazında incelenerek sarmal adım uzunluğu belirlenmiştir. Schiff bazı maddelerinin önemi göz önüne alınarak helisin bileşiği ile anilin bileşiğine bağlı bulunan o-, m-, p-flor, klor, brom, iyot halojen bileşiklerinin her biri ile kimyasal tepkime sonucu yeni Schiff bazı bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen optikçe aktif Schiff bazı bileşikleri spektroskopik yöntemler (UV-Vis, FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

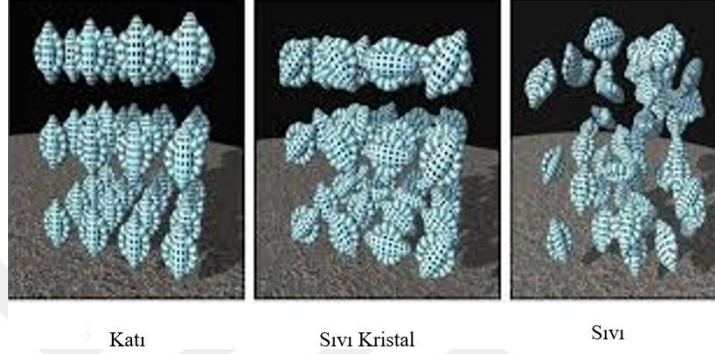
In-Siliko ADME uygulaması ile meydana gelen yeni Schiff bazı maddelerinin ilaç benzeri özelliklerine bakılmıştır. Özellikle çalışmada kullanılan helisin ilaç benzeri özellikleri bilinmesinden dolayı Schiff bazı bileşikleri ile kıyaslama yapılmıştır.

Yapılan araştırmalarda helisin bileşiğinin ve Schiff bazı bileşiklerinin kullanım alanlarının geniş olması helisin bileşiğinden meydana gelen Schiff bazı bileşiklerinin hangi alanlarda kullanılabileceğini görmek merak ve ilgi uyandırmıştır. Bununla birlikte yapılan literatür çalışmalarında, liyotropik sıvı kristallerde nematik fazdan kolesterik faza indüklenmede optikçe aktif bileşik olarak Schiff bazları seçilirken mevcut tez çalışmasında kullanılan helisin bileşiğinin optikçe aktif bileşik olma özelliğinden yararlanılmıştır. Optikçe aktif bir maddeyi yeni Schiff bazı maddesinin eldesi için kullanmak da ne tür yeniliklerin meydana geleceği konusunda oldukça merak uyandırdığından çalışma disiplinli ve dikkatli şekilde yürütülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sıvı Kristaller

Maddenin katı, sıvı, gaz ve plazma olmak üzere dört farklı hali vardır. Katı madde ısıtılırsa, kristal katılar için belli bir erime noktası vardır ve sıvılaşma meydana gelir. Bazı maddelerde ise katı ve sıvı hal arasında direkt geçiş sıcaklığı olmayan durum gözlenir. Bu tür maddelerde katı ve sıvı hal arasındaki bu durum mezofaz (arafaz) olarak tanımlanır ve bu madde türüne sıvı kristal denir.



Şekil 2.1. Katı, sıvı kristal ve gaz molekülleri

Maddenin katı halinde moleküller uzun, konumsal ve yönelimsel düzenlemelere sahipken, maddenin sıvı halinde moleküller sadece kısa düzenlemelere ve hareketliliğe sahiptirler. Sıvı kristal fazda ise moleküller katı fazdaki düzenlenmenin bir kısmını ve sıvı fazdaki bazı hareketlilik özelliklerinin bir miktarını kaybeder. Sıvı moleküllerdeki gibi yayılma ancak belli bir dereceye kadar yönelimsel düzeni koruyarak oluşur ve bununla birlikte de konumsal düzeni belirli bir miktar değiştirmezler. Bu durum sıvı kristallerde katı ve sıvı fazın bazı karakteristik özelliklerini göstermesine neden olur.

Sıvı kristallerin fiziksel görünüşleri; viskoz, jelatimsi şeklinde olup, sıcaklığı artarken saydam hale geçerek sıvılara benzer. Genel olarak sıvı kristal halden izotrop sıvı hale geçiş $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığını kapsar (Çakırtaş, 2014). Katı kristallerde yönelim düzeni, ışığın kırılması ve yansıması sıvı kristal yapılarda da gözlenen durumdur.

1990 yılında yapılan çalışmada, sıvı kristallerin polarize ışıktaki çift kırılma özelliğine sahip olduğunu, girişim renkleri verebildiğini göstermiştir. Sıvı kristal maddeler üzerine düşen ışığa göre spektrumdaki renk tayfını sergiler ve absorpsiyonda gösterdiği renklerin tersinir dönüşümlerini emisyonunda gösterir. Bu durum sıvı kristallerin tersinir olduğunu ve özelliklerinin ölçülen yöne bağlı olduğunu ifade eder (Bahadur, 1990).

Sıvı kristal maddenin bulunması yaklaşık 200 yıl öncesine dayanmasına rağmen bu malzemelerin önemi uzun çalışmalar sonucu 100 yıl sonra anlaşılmıştır.

Sıvı kristal maddenin eldesi milattan önceki yıllara dayanan geçmişi yağlardan sabunu elde etmekle kendini gösterse de sıvı kristallerin yapısal özellikleri zamanın düşüncelerine göre ters gelmiş ve kabul edilmemiş olması bilimsel açıklamaları daha geç zamana bırakılmasına neden olmuştur. Tarihte pek çok çalışma alanında sıvı kristal yapı görülmesine rağmen deneysel çalışmalardaki hata ya da katı sıvı geçişlerinde gözlenen bir durum olarak ifade edilmekle kalmıştır.

19. yy. ortalarında Virchow, Mettenheimer, Valentin başta olmak üzere pek çok bilim insanının sinir lifleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda sinir liflerinin esnek ve akışkan şekiller oluşturduğunu, polarize ışık altında farklı optiksel davranışlar sergilediklerini görmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada gördükleri farklı davranışlar sıvı kristal fazı ilk kez gözlemlenmelerinden dolayı yeni bir yapı olarak belirtememişlerdir (Collings, 2002; Gray vd., 2009; Hird vd., 2001; Hoogboom vd., 2007).

1888 yılında Avusturyalı bir botanikçi olan Friedrich Reinitzer, Graz üniversitesinde çalışırken sıvı kristalleri keşfetmiştir (Mitov, 2014). Reinitzer'in deneyi havuçlardan kolesterolü ekstrakte (özütme) ederek, kimyasal formülü belirlemeyi ve birçok hayvan hücresinde görülen kolesterolün bitkilerdeki ile tamamen aynı yapıda olup olmadığını saptamayı amaçlıyordu. Maddelerin basit formülleri ve erime noktaları gibi fiziksel özellikleri tam olarak saptandığında kimyasal olarak da tanımlanabileceği düşünülüyordu.

Reinitzer çalışmasında farklı bir sonuç daha keşfetti. Kolesterol benzoatın diğer bileşikler gibi erimediğini iki farklı erime noktasına sahip olduğunu gördü. Maddede ısıtma ve soğutma gibi tersinir işlemlerin tekrar edildiğini "çift erime" geçişinin sergilendiği gözlemlendi. Çalışmada kullanılan madde 145,5 °C de katıdan bulanık sıvıya, 178,5 °C de ise berrak sıvıya dönüşmekteydi. Ayrıca bu olayın tersinir olduğunu gözlemlediğinde yani ısıtınca bulanıktan berrak olan durum soğutulunca ise berraklıktan bulanıklığa doğru bir geçişin olduğunu ve bu geçişler sırasında herhangi bir bozulmanın meydana gelmediğini göstererek sonuçları 3 Mart 1888'de Viyana Kimya topluluğunun aylık toplantısında sunmuştur. Fakat bu sonuçlar kimsenin dikkatini çekmemiş hatta bu durumu oldukça basit bir katıdan sıvıya geçiş yani erime gibi bir durum olarak ifade etmişlerdir. Özellikle sıvı kristal ile ilgili sonuçları hiç ilgi görmemiştir (Gray vd., 2009; Mitov, 2014, 2017; Reinitzer, 1888) .

1907 yılında Reinitzer bu olağan dışı olayın aydınlatılması için Alman fizikçi

Otto Lehmann ile görüşmüştür. Otto Lehmann ışık ile kristal yapılarının birbirlerine olan etkileri üzerinde çalışan, kristal optiği konusunda uzmanlaşmış bilim insanıdır. Lehmann bu durumu sezgisel olarak sıvıların optiksel özelliklerinin birbirine paralel yönlenmiş moleküllere bağlı olduğu sonucuna varmıştır. Hem sıvı hem de katının özelliklerini gösteren bu yeni maddeyi ‘‘sıvı kristal (LC= liquid crystal)’’ şeklinde tanımlamıştır (Reinitzer, 1888).



şekil 2.2. Reinitzer'in kullandığı polarize ışık mikroskop

Herhangi bir kimyasal bileşiğin molekül yapısı hakkında araştırma yapmak ve sıvı kristal davranışını bulmak amacıyla 1900 yılından sonra Almanya Halle niversitesinde kimyager Daniell Variender tarafından sistematik bir çalışma başlatılmıştır.

1968’de bilim adamları ilk sıvı kristal madde gösterisini sunmuşlardır. Reinitzer’in keşfinin ardından 10 yıl sonra yaklaşık 15 bileşiğin sıvı kristal gibi davrandığı anlaşılmıştır.

1935 itibariyle yaklaşık 1 100 sıvı kristal madde sentezlenmiştir. Bugün sıvı kristal özelliklerine sahip olduğu bilinen 50 000’den fazla bileşik ve karışım sentezlenmiş olduğu bilinmektedir.

1890’a kadar araştırılmış tüm sıvı kristal maddeler doğadan izole edilmiş maddelerdir.

İlk sentetik sıvı kristal olan p-Azoksianisol Gatterman ve Ritschke tarafından üretilmiştir.

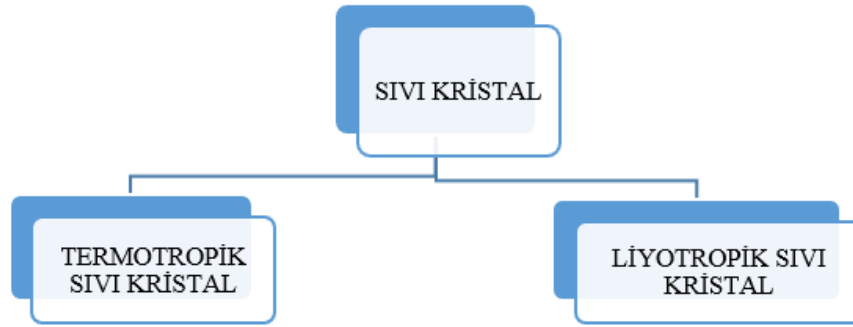
Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan sıvı kristaller olağanüstü özellik ve davranışları sayesinde ve özellikle sıvı kristal göstergelerdeki (LC-Displays) ticari ilgi ve önemleri nedeni ile üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı ve ilginin arttığı bir alan

olmuştur.

Sıvı kristaller ile ilgili araştırmalara bakıldığında 19. yüzyılın başlarında açıklanması çok zor olan yapı 21. yüzyılda oldukça geniş kullanım alanına sahip olan sıvı kristal duruma geçmiştir. Bu durumun ortaya çıkması dünyada Sıvı Kristal Kongresi ile ve yapılan deneysel çalışmaların artması ile kendini göstermiştir.

2.2. Sıvı Kristallerde Sınıflandırma ve Fazlar

Sıvı kristal maddeler 2 türdür. Termotropik sıvı kristal ve liyotropik sıvı kristaldir (Şekil 2. 3).

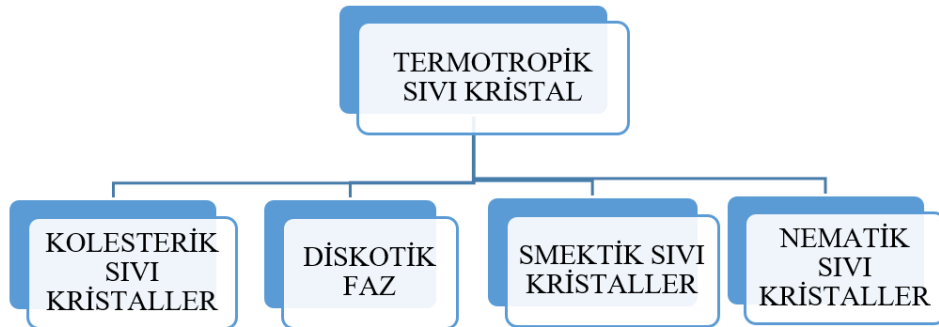


Şekil 2.3. Sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristal; sıcaklıkla oluşum gösteren tek bileşenli maddelerdir.

Termotropik sıvı kristallerde en küçük birim moleküldür. Genel olarak molekül yapıları aromatik halkalar bulundurmasından dolayı sert, uzun ve çubuksu yapıya sahiptir. Ayrıca molekül yapılarında bulunan polar gruplardan dolayı kalıcı dipoller oluşturur (Neto ve Salinas, 2005).

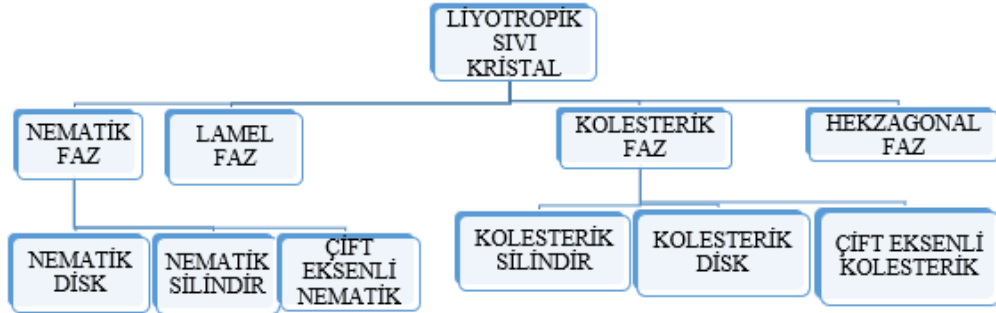


Şekil 2. 4. Termotropik sıvı kristal çeşitleri

Termotropik sıvı kristaller dört çeşittirler; kolesterik sıvı kristal, smektik sıvı kristal, diskotik ve nematik sıvı kristallerdir (Şekil 2. 4) (Neto ve Salinas, 2005; Turgut

ve Karacan, 2022). Bir sıvı kristal materyalde bu fazların sadece birisi görülebileceği gibi birden çok faz da gözlenebilir. Bu sınıflandırma belirli sıvı kristal fazlardaki moleküllerin düzenlenmesi ve molekül dizilimine dayanmaktadır.

2.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

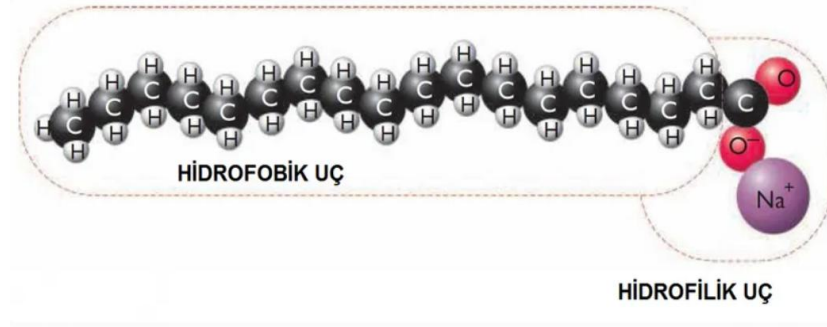


Şekil 2.5. Liyotropik sıvı kristal çeşitleri

Liyotropik sıvı kristaller çift karakterli iki veya daha fazla bileşenden meydana gelir (A. M. F. Neto ve Salinas, 2005). Yüksek polariteye sahip yüzey aktif malzemeler çift karakterli (*amfifil*) kutuplu moleküllerdir (Hiltrop, Hasse, ve Stegemeyer, 1994). Bir ucunda hidrofobik (suyu sevmeyen) apolar bir grup diğer ucunda ise hidrofilik (suyu seven) polar bir grubun uygun sıcaklık ve derişim altında hidrofilik çözücülerde düzenli yapı oluşturması sonucu polimoleküler yapı olarak liyotropik sıvı kristal maddeler meydana gelir (Çakırtaş, 2014; H Epik, 1995; Guo vd., 2010; Neto ve Salinas, 2005; Singh, 2000).

Çift karakterli moleküller; anyonik, katyonik, zwitteriyonik, iyonik olmayan çift karakterli moleküller, (Schröter vd., 1998) deterjanlar, anelitler, yüzey aktif cisimleri (Menger ve Littau, 1991), sert spiro tensitler gibi karmaşık moleküller örnekleridir (Menger ve Ding, 1996).

Liyotropik sıvı kristallerin oluşması için polar bileşiklerin çözücü molekülleri ile güçlü bir etkileşim içinde olması gerekir. Bu tür sıvı kristallerin en iyi bilinen örnekleri alkali maddelerin su ile oluşturdukları karışımlardır (Hiltrop vd., 1994).



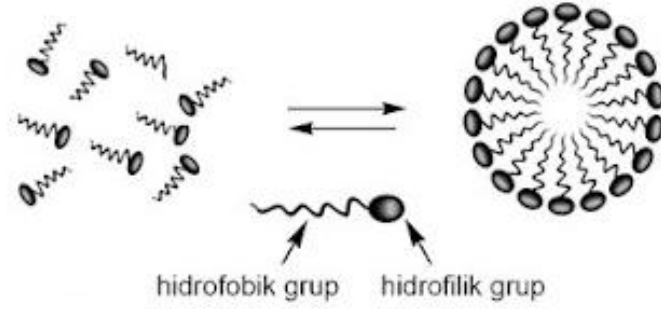
Şekil 2.6. Sabun molekülü

Sabun molekülünde polar bir uç ve apolar bir gövde olan hidrokarbon zinciri içerdiğinden dolayı su ile meydana getirdiği çözelti liyotropik sıvı kristal özellik göstermektedir (Şekil 2. 6). Uygun derişimli hazırlanan sabunlu su çözeltisinde sabun molekülü suda çözünme gösterdiğinde, apolar uçlar polar uç olan sudan uzaklaşarak serbest enerjinin en düşük olduğu halde düzenlenmektedir. Bu etkileşim misel olarak ifade edilir (Şekil2.7) (Epik, 1995). Misel oluşumunda fiziksel bir bağ vardır ve bundan dolayı kimyasal olarak kovalent bağ ya da iyonik bağdan söz edilemez. Bu fiziksel etkileşimlerin ana kaynağı van der Waals etkileşimleri yanında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimine dayanmaktadır. Bu yapıların farklı düzenlenmesinin sebebi ise termodinamik etkileşimden kaynaklanmaktadır. (Neto ve Salinas, 2005).



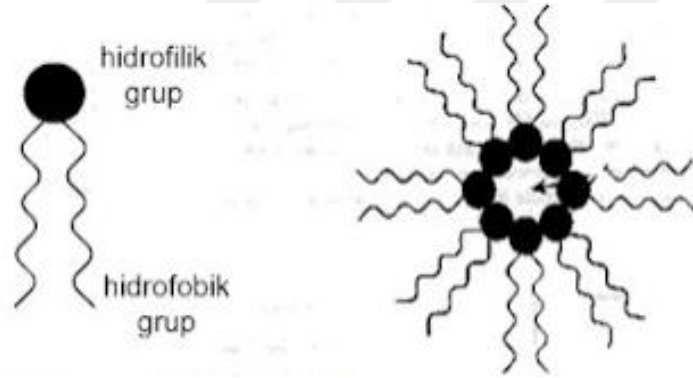
Şekil 2.7. Misel

Liyotropik sıvı kristallerin oluşumunda düşük derişimli çift karakterli maddeler yer alabilirken derişimi yükseltildiğinde, bir noktada kritik misel derişimine ulaşılır. Çift karakterli molekül misel halinde toplanmaya (agregasyon) başlar ve bu noktada bağımsız çift karakterli molekül ile termodinamik denge oluşmuştur. Çözelti seyreltildiğinde misellerin biçimi değişir, çift karakterli molekül derişimi artırıldığında yeniden ortaya çıkar. Kritik misel derişiminin üstünde çift karakterli molekül madde fazlasının tümü miseller şeklindedir (Şekil 2. 8).



Şekil 2.8. Normal misel

Çift karakterli molekül miktarı artması ile artık çözünme olayı değişir ve benzer benzeri çözer ilkesinden yararlanarak artık derişimi artmış olan çift karakterli molekülün apolar (hidrofob) ucu kenarlarda, suyun polar (hidrofil) ucu ise ortada kalacak şekilde ters misel oluşumu meydana gelir (Şekil 2. 9).



Şekil 2.9. Ters misel

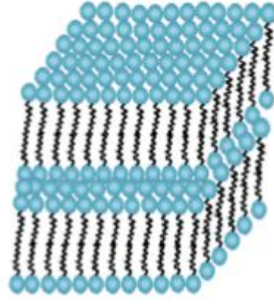
Liyotropik sıvı kristalde faz değişiminin oluşması için ise en büyük etkenin derişim olduğu görülür. Derişim yanında, sıcaklık, basınç, pH gibi etkenler liyotropik sıvılarda faz değişimini etkiler (Dierking ve Neto, 2020; Wan vd., 2018).

Liyotropik sıvı kristallerin yapısal ve fiziksel özellikleri, liyotropik sıvı kristal sistemin bileşenlerinin sayısı, bileşenlerinin türü ve bileşenlerinin derişimindeki değişimlerle farklılaşır.

Liyotropik sıvı kristal sistem uygulamalarının yapılabilmesi için sistemlerin faz hallerinin incelenmesi, liyotropik ve termotropik faz geçişleri belirlenerek faz diyagramlarının kurulması ve sahip oldukları sıvı kristalin fiziksel özelliklerinin araştırılması çok önemlidir. Çünkü her bir farklılaşma sıvı kristalin farklı alanlarda kullanılmasına neden olacaktır.

2.2.2.1. Lamel Faz ($L\alpha$)

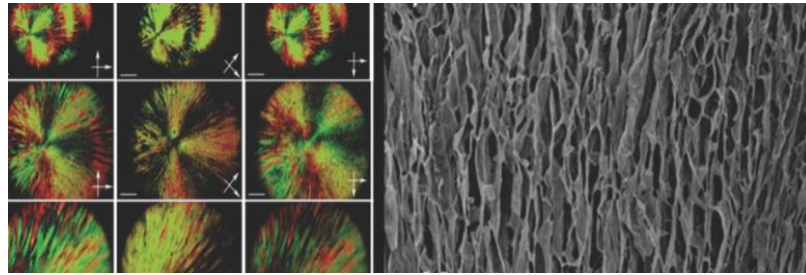
Bu faza yapraklı faz da denir. Bu yapıda tabakalar arası hareketlidir. $L\alpha$ ile gösterilir. L lameli α ise hidrokarbon zincirinin faz içinde esnekliğini belirtir. Katmanlar arasında su molekülleri bulunmaktadır. Bu katmanlar birbirine eşit uzunlukta konumlanmaktadır ve bir boyutlu konumsal düzene sahiplerdir (Şekil 2.10) (Mely ve Charvolin, 1977).



Şekil 2.10. Lamel faz

Lamel faz hekzagonal faza göre daha düşük viskoziteye sahiptir. $L\beta$ ise Lamel faz da esnek olmayan yapıları göstermektedir.

Lamel faz polarize mikroskopta karakteristik bir görüntüye sahiptir (Şekil 2. 11). Bunun nedeni termodinamik olarak dayanıklı ve optik olarak anizotrop sistemler olmasıdır. Polarize mikroskopta incelenmesinde yonca yapraklı (coarse mozaik) şekiller ya da yağimsı çizgiler (oilystreak) gözlenir (Lavrentovich ve Kleman, 2001).

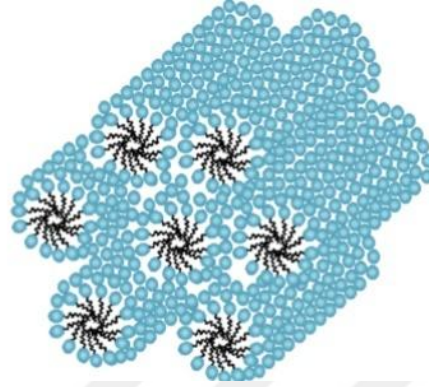


Şekil 2.11. Lamel fazın POM cihazında yonca yaprak ve yağimsı çizgiler görüntüsü

2.2.2.2. Hekzagonal Faz (H₀)

Lamel fazın su miktarı veya sıcaklığı artırılarak hekzagonal faz elde edilir.

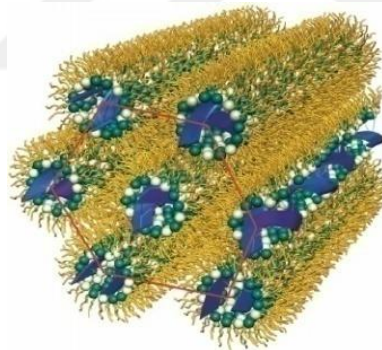
Hekzagonal faz sonsuz uzunlukta çubuk şeklinde misellerin kümeleşmesi ile oluşur (Şekil 2. 12).



Şekil 2.12. Hekzagonal faz

Hekzagonal faz iki çeşittir. Hekzagonal ve ters hekzagonal faz olarak gruplandırılmaktadır.

Ters misellerin sonsuz uzunlukta bir araya dizilmesi ile meydana gelen yapıya ters hekzagonal faz denir (Şekil 2. 13).



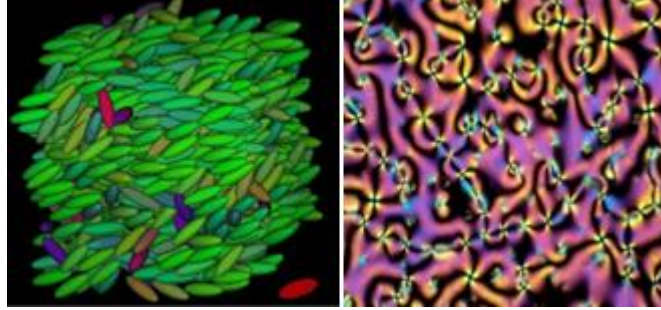
Şekil 2.13. Ters hekzagonal faz

Hekzagonal fazda baş gruplar silindirin yüzeyini oluşturan polar kısımlardır. Kuyruk kısmı ise apolar moleküllerden meydana gelen kısımlardan oluşur ve silindirin içini doldurur. Bu yapılar birbirlerini su molekülleri ile ayırırlar.

Hekzagonal fazın özelliği yapıda su oranı yüksek olmasına rağmen viskoz bir fazdır (Singh vd., 2015).

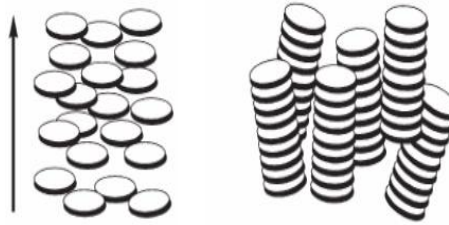
2.2.2.3. Nematik Faz (N)

Liyotropik sıvı kristal faz çeşitlerinden nematik faz (N) ilk olarak 1967 yılında Lawson ve Flautt'un sodyum ile n-Desil-1-oktaetilsülfanat karışımının özelliklerinin araştırılması ile görülmüştür (Weigert, 1996).



Şekil 2. 14. Nematik fazın polarize ışık mikroskopunda görünümü

Uzun mesafe yönelimsel düzenin bulunduğu ancak konumsal düzenin olmadığı (Şekil 2.15) izotrop faza en yakın fazdır (Neto ve Salinas, 2005). Tercih edilen yön nematik yönlendirici diye adlandırılan birim vektör ile tanımlanır. Nematik fazda moleküller, diğer moleküllerin paralel düzenlenmesini bozmadan hareket etmeleri bu fazın akışkanlığının fazla olduğunu gösterir. Bu durumda izotrop faza ne kadar yakın olduğunu doğrular (Collings, 2002).



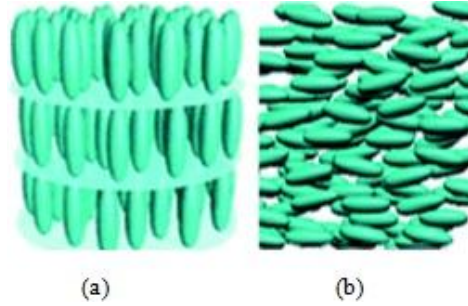
Şekil 2.15. Nematik fazın yönlendirilmesi

Nematik sıvı kristaller geniş derişim aralığından olmasından dolayı yaygın olarak kullanılırlar (Collings ve Patel, 1997).

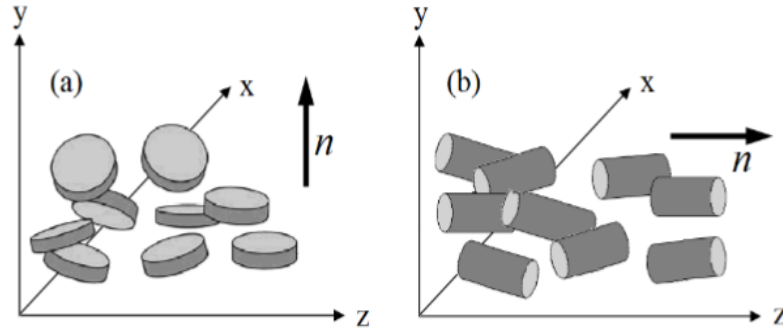
Nematik sıvı kristalde misel oluşumu için, iyonik çift karakterli maddenin tamamlayıcı iyonu ile çözeltiye eklenen elektrolit maddenin iyonu arasındaki elektrostatik Coulomb kuvvetini engellemesi gerekmektedir. Misel yüzeyinde çift karakterli molekülün paketlenme oranına etki ederek farklı nematik fazların kararlı olmasını sağlayabilmektedir. Etkileşim sonucu faz yapıları kontrol edilerek farklı nematik fazların meydana gelmesi sağlanır (Acımış ve Akpınar, 2003).

Nematik faz şekillerinden dolayı nematik disk (N_d) (Şekil 2. 16. (b)) , nematik

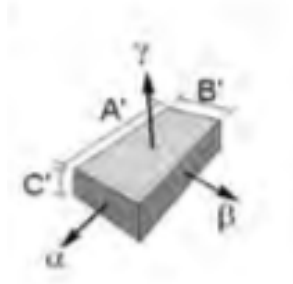
silindir (N_c) (Şekil 2. 16. (a)) ve çift eksenli nematik faz (Şekil 2. 18.) (N_{bx}) olmak üzere üç çeşit bulunur (Collings ve Patel, 1997; Yu ve Saupe, 1980).



Şekil 2.16. (a) Nematik silindir (N_c) (b) Nematik disk (N_d)



Şekil 2. 17. (a) Disk ve (b) silindir şeklindeki misellerin z eksenine paralel yönde olan manyetik alana göre sırasıyla dik ve paralel yönlenmeleri



Şekil 2. 18. Çift eksenli nematik fazın gösterimi

Nematik sıvı kristal polarize ışık mikroskopta Schlieren (iplik yapı) olarak adlandırılan yapı halinde gözlenir (Şekil 2. 19) (Demus, 1975).

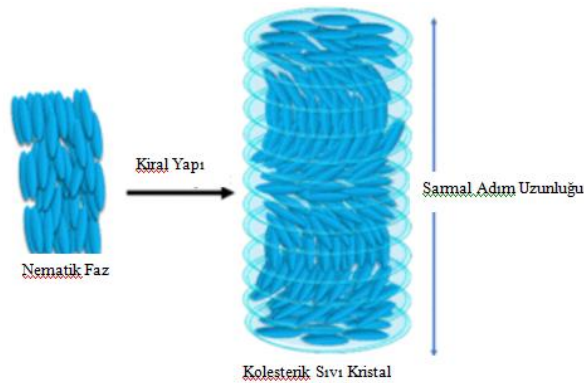


Şekil 2. 19. Schlieren yapı

Nesrullajev ve Oktik'in sıcaklık ile nematik disk faz, nematik silindir faz, çift eksenli nematik faz arasındaki geçişlerde optik anizotropi etkisi araştırmışlardır. Optik anizotropi işareti misel moleküllerinin yönelmesi ile farklılık oluşturur. Farklılıklar pozitif ve negatif şeklindedir. Nematik disk faz da optik anizotropi pozitif iken, nematik silindir fazda optik anizotropi negatiftir. Bundan dolayı nematik disk faz ve nematik silindir fazlarda polarize ışık mikroskop altında gözlenmesinde farklılık oluşturur. Nematik disk faz optik anizotropi pozitif olduğundan mikroskopta renksiz, nematik silindir faz optik anizotropi negatif olduğundan mikroskopta renkli gözlenir (Nesrullajev ve Oktik, 2006).

2.2.2.4. Kolesterik Faz (Ch)

En karmaşık liyotropik faz çeşitlerinden olan kolesterik faz; nematik faza optikçe aktif molekül eklenerek elde edilebildiği gibi direkt optikçe aktif çift karakterli molekül kullanılarak da kolesterik faz hazırlanabilir. Nematik faz içine optikçe aktif madde eklenmesiyle oluşan faza kiral nematik faz ya da indüklenmiş kolesterik faz denir (Zhang vd., 2011; Zhang vd., 2012).



Şekil 2. 20. Kolesterik faz oluşumu

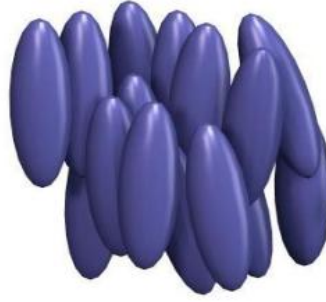
Kolesterik sıvı kristal hazırlanılması sırasında çift karakterli molekül optikçe aktif olduğunda ‘gerçek miselli kolesterik faz’ oluşur. 1980 yılında Acımiş ve Reeves tarafından L-alanin hidroklorür desil ester kullanılarak ilk gerçek miselli kolesterik faz

elde edilmiştir (Acimis ve Reeves, 1980). Gerçek kolesterik fazlarda kullanılan optikçe aktif molekül kendiliğinde indükleme gücüne sahiptir ve sarmal yapı oluşturur.

Kolesterik faz çeşitleri (C_h); kolesterik silindirik faz (Şekil 2.22) (Ch_c), kolesterik disk faz (Şekil 2. 21) (Ch_d) ve çift eksenli kolesterik faz (Ch_b) (Radley ve Saupe, 1978).



Şekil 2. 21. Kolesterik disk faz

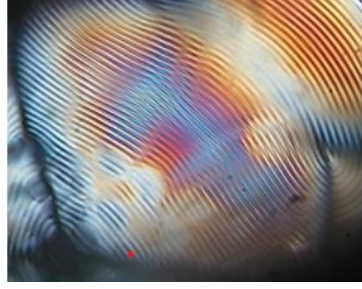


Şekil 2. 22. Kolesterik silindirik faz

Radley ve Saupe hazırladığı kolesterik fazların optikçe çevirme gücünü polarize ışık mikroskopta incelerken Sodyum dodesil sülfat/ dekanol/ tartarik asit/ su ve Amonyum desil sülfat/ amonyum sülfat/ dekanol/ su ve brusin sülfat/ desilamonyum klorür/ kolesterol/ su çözeltilerinde brusin sülfat çözeltisinde indükleme gücünün en yüksek olduğunu, tartarik asit çözeltisinde en düşük olduğunu belirlemiştir (Radley ve Saupe, 1978).

1983 yılında elde edilmiş kolesterik sıvı kristallerin dış etkenlerden etkilenmesi Lasic tarafından bulunmuştur. Sodyum D-N-Lauril serinat (D-LSK) ve Sodyum L-N-Laurilalanin aminoasitlerinin çift karakterli molekül/ elektrolit/ su sisteminde meydana getirdiği karışımın elektriksel alan, manyetik alan, sıcaklık, derişim, basınç faktörlere bağlı olarak nematik faza dönüştükleri ya da misel geometrisine bağlı olarak sarmal yapının değiştiğini tespit etmiştir (Lasič vd., 1983).

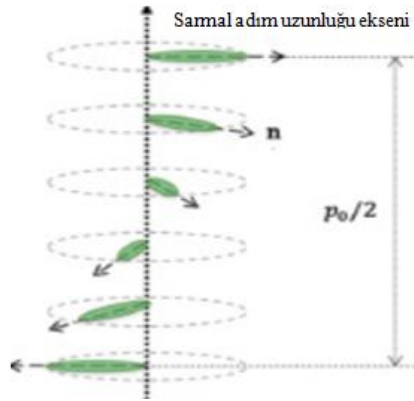
Kolesterik sıvı kristaller polarize ışık mikroskopta parmak izi (fingerprint) ya da Grandjean yapısını oluştururlar (Şekil 2.23).



Şekil 2. 23. Kolesterik sıvı kristalin POM cihazında görünümü

2.2.2.5. Sarmal Adım Uzunluğu

Kolesterik sıvı kristal fazda her ne kadar molekül katman halinde düzlenirse de uzunlamasına eksenleri düzlemde yer alır ve tercih edilen yönleri katmandan katmana belirli miktarda sarmal oluşturacak şekilde dönüş yapar. Sarmal dönüşler 2π kadar dönerek başlangıç konumlarına geri gelmektedir. Sarmalın ekseninde üç benzer düzenlenme gözlenir. Bu üç benzer düzenlenme arasındaki uzaklık ise sarmal adım uzunluğu (P) olarak adlandırılmaktadır (Dierking vd., 1995).



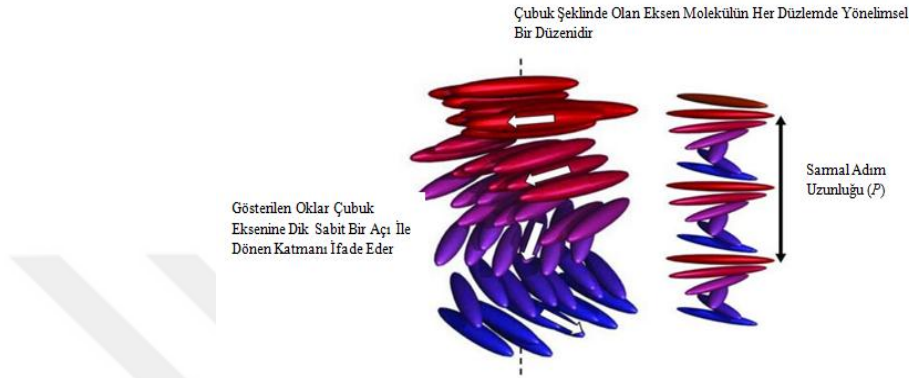
Şekil 2. 24. Sarmal adım uzunluğu (P)

Liyotropik sıvı kristallerde kısmen ya da tamamen molekül kiralitesinden kaynaklanan bir sarmal yapı meydana gelmektedir. Nematik sıvı kristal faza az miktarda optikçe aktif madde eklendiğinde ve birbiri ile sarmal yapı oluşturabilecek şekilde yani misellerin yönlenmesi meydana gelmiş durumda konumlandırılabilirse kolesterik sıvı kristal faz elde edilebilir. Sarmal yapı kolesterik sıvı kristaller için karakteristik bir özelliktir. Bundan dolayı gerçek kolesterik fazlarda ve indüklenmiş nematik kolesterik fazlarda optikçe aktif bir maddenin ilavesi ile sarmal yapı meydana gelir (Mitov, 2017).

Kolesterik fazın sarmal adım uzunluğu eşit dalga boyu ve görünür bölgede ışık geçiriyorsa renkli görüntüler oluşur. Polarize ışık mikroskop ile bakıldığında

sıcaklığın yansıyan ışığın dalga boyunda farklılık gösterdiği görülür (Luckhurst ve Sluckin, 2015).

Sarmal adım uzunluğuna etki eden faktörler sıcaklık, konuk molekülün yapısal etkileşimi, ev sahibi fazın yapısal etkileşimi ve kiral molekülün derişimidir (Acımıs vd., 1998; Luckhurst ve Sluckin, 2015; Nesrullajev ve Oktik, 2007).



Şekil 2. 25. Sarmal adım uzunluğunun molekülde gösterimi

Liyotropik sıvı kristal türlerinden kolesterik veya indüklenmiş nematik kolesterik fazlar optikçe aktif molekülün etkisi ile sarmal döndürme gücü meydana getirmektedir.

Sarmal döndürme gücünü veren bağıntı;

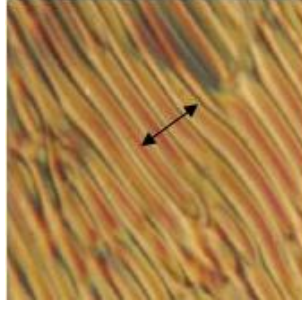
$$\beta = (Px)^{-1} \text{ şeklindedir (De Gennes ve Prost, 1993)}$$

P : sarmal adım uzunluğu

β : sarmal döndürme gücü (htp)

x : optikçe aktif maddenin mol kesri

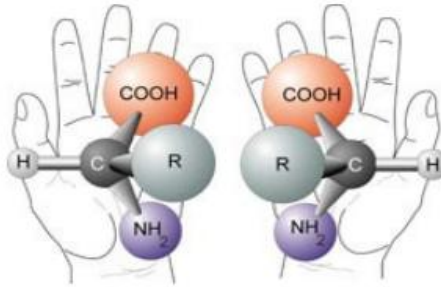
Kiral molekülün sarmal adım uzunluğuna etkisinin nasıl olacağı hakkında yorum yapmak mümkün değildir. Deneysel kurallar mevcut olsa da makroskobik faz kiralitesi ile moleküler kiralite arasındaki bağıntı hala çözülememiştir. Bu durum deney sonucunda sarmal adım uzunluklarının yapıdan kaynaklanan farklılıklar oluşturabileceğini göstermektedir (Mitov, 2012).



Şekil 2. 26. POM cihazında sarmal adım uzunluğu ölçümü

2.2.3. Kiralite

Kiral; kendisinin ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan yapıya denir. Anlam olarak yunanca *cheir* "el" kelimesi demektir. Sağ ve sol elin üst üste çakışmaması bu durumun en güzel açıklama hali diyebiliriz. Kiral moleküller asimetrik merkez atomuna sahiptirler. Bileşik ve bileşiğin sahip olduğu ayna görüntüsü olan bileşik birbirinden farklıdır ve bu bileşiklere enantiyomer denir. Kiral molekülün en önemli yapısal özelliği sp^3 hibritleşmesi yapmış olan karbon atomuna dört farklı grubun bağlanmış olmasıdır.



Şekil 2. 27. Kiral bir aminoasidin yapısı

Enantiyomerlerin yapıları aynı olmasından dolayı hemen hemen hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri aynıdır. Fakat enantiyomerlerin polarize ışık karşısında davranışları farklıdır. Düzlem polarize ışık tek bir enantiyomer içeren çözeltiden geçirilirse, ışığın polarizasyon düzlemi ya sağa doğru ya da sola doğru çevrilir. Düzlem polarize ışık polarizasyon düzlemini çevirirse bileşik optikçe aktiftir (Collings, 2002).

Kiralite sıvı kristaller için çok önemlidir. Bunun sebebi kiral bir molekül sayesinde sıvı kristal madde kolesterik sıvı kristal hale dönüşür.

Schiff bazları (azometin) türevleri azo bağlantı gruplarına benzerdir. Bu grubun sıvı kristallerde çok çeşitli şekilleri kullanılmıştır. Bu bileşikler ilk sentezlenen kiral nematik materyallerdir. İki halkalı azometin bileşikler diğer azometin bileşiklerine

göre daha düşük termal kararlılığa sahiptir. Bu bileşikler kiral nematik faz özelliği gösterir. Sıvı kristal faz aralığı daraldığında değişiklik gösterebilir (Demus vd., 1998).

2.2.4. Sıvı Kristallerde Manyetik Özellikler

2.2.4.1. Sıvı Kristallerde Diyamanyetik Anizotropi

Diyamanyetizma maddelerin manyetik özelliklerindendir. Tüm elektronlar orbitallere çiftleşmiş (zıt spinli) olarak yerleştiğinde bu maddelere diyamanyetik madde denir. Bu tür maddeler manyetik alan tarafından itilirler.

Manyetik alana yerleştirilen madde manyetize olur (mıknatıslanır). Manyetizasyon (M), manyetik momentin (μ) birim hacme (v) oranıdır.

$$M = \mu / v$$

Manyetizasyonun manyetik alan şiddetine oranı (B) manyetik duyarlılığı (susceptibility) diyamanyetizmayı (χ) verir (Boden, Radley, ve Holmes, 1981).

$$\chi = M / B$$

χ_1 sıvı kristallerde diyamagnetizmanın manyetik alana dik, χ_{11} ise paralel olarak ölçülen bileşenleridir ve bunlar arasındaki fark diyamanyetik anizotropiyi ($\Delta \chi$) verir.

$$\Delta \chi = \chi_{11} - \chi_1$$

şeklinde verilir.

Sıvı kristal ortamlarda diyamanyetik anizotropilerin işareti, sıvı kristali oluşturan bileşenlere göre farklılık göstermesinden dolayı değişebilir. $\Delta \chi > 0$ olan bir faz uygun bir bileşen eklenmesiyle $\Delta \chi < 0$ yapılabilir ya da tam tersi durum da meydana gelebilir. Diyamanyetik anizotropinin işaretinin değişmesi; sıvı kristali oluşturan çift karakterli bileşiğin baş grubunun misel nasıl yerleştiği ile ilgilidir. Sıvı kristalde misel oluşturan madde elektrolit ya da alkanol olması durumunda misel biçiminin yapısını değiştirmektedir dolayısıyla da hidrokarbon zincirinin manyetik alanda farklı yönelmesine neden olmaktadır (Forrest, Reeves, ve Robinson, 1981).

2.2.4.2. Sıvı Kristallerdeki Optik Anizotropinin Diyamanyetik Anizotropi ile Arasındaki İlişki

Diyamanyetik anizotropi ($\Delta \chi$) ve optik anizotropi (Δn) ele alınarak sıvı kristallerin manyetik ve elektrik alanlardaki yönelmeleri incelenebilir. Bu durum liyotropik sıvı kristallerin kullanımının farklılaşmasını teorik olarak ispatlamaya yardımcı olur. Liyotropik sıvı kristallerde, diyamanyetik anizotropinin ($\Delta \chi$) işaretinin optik anizotropinin işareti ile terstir (Acımuş ve Akpınar, 2003). Optik anizotropi (Δn)

sıvı kristallerin optik eksen boyunca ölçülen kırılma indisine dayanır. (Δn) çift kırınım olayı ile belirlenir. Çift kırınım, polarize ışığın anizotrop kristalden geçtikten sonra farklı hızlarda ve yönlerde iki ışığa (olağan ve olağanüstü ışık) ayrılmasıdır. Olağan ve olağanüstü ışıkların hızları birbirinden farklı olduğundan kırılma indisleri de farklıdır. Optik anizotropi (Δn) formülüdür.

$$\Delta n = n_{11} - n_1$$

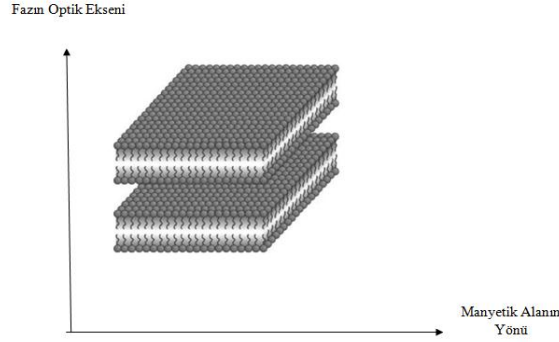
n_{11} : sıvı kristalin optik eksene paralel yöndeki kırılma indisi

n_1 : dik yöndeki kırılma indisi

Optik anizotropinin işareti de diyamanyetik anizotropideki gibi sıfırdan büyük ($\Delta n > 0$) veya küçük ($\Delta n < 0$) olabilir.

2.2.4.3. Lamel Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki

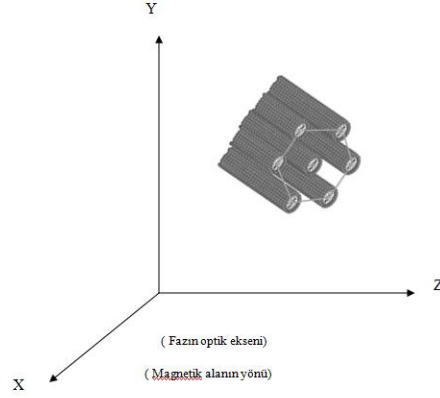
Lamel fazların diyamanyetik anizotropisi $\Delta \chi < 0$ olduğu için optik ekseni manyetik alana dik olarak yönlenir. Optik anizotropisi ise sıfırdan büyüktür ($\Delta n > 0$). İki cam arasında yönlendirilmiş lamel fazda sıvı kristalin optik ekseni mikroskop camının yüzeyine dik olarak yönlenir.



Şekil 2. 28. Lamel fazın optik ekseninin manyetik alana göre yönlenmesini gösteren şematik gösterim

2.2.4.4. Hekzagonal Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki

Hekzagonal fazda, optik eksen manyetik alana paralel olarak yönlenir. $\Delta \chi > 0$, $\Delta n < 0$ dır. İki cam arasında yönlendirilmiş hekzagonal fazda sıvı kristalin optik ekseni mikroskop camına paralel olarak yönlenir (Nesrullajev ve Oktik, 2007)

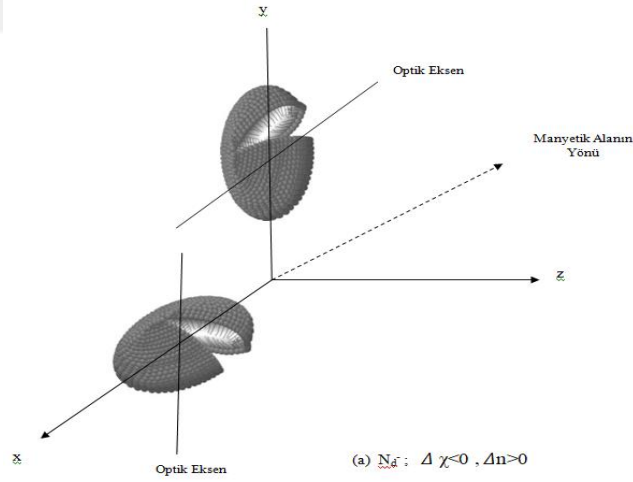


Şekil 2. 29. Hekzagonal fazın manyetik alanda yönelmesini gösteren şematik gösterim

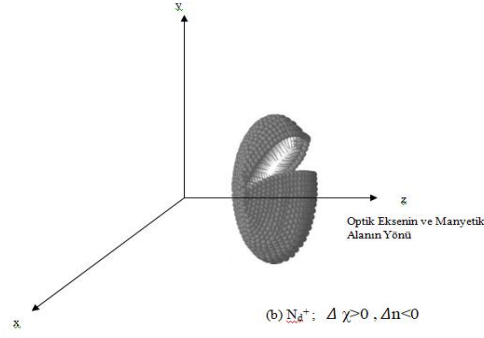
2.2.4.5. Nematik Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki

Nematik fazlar da diyamanyetik anizotropilerine göre sınıflandırılabilir;

Nematik disk faz (N_d): Manyetik alanda yönelmelerine göre N_d^- ve N_d^+ olarak iki tiptir. N_d^- fazında (-) işareti sıvı kristalin optik ekseninin manyetik alanın yönüne dik, N_d^+ fazında (+) işareti ise sıvı kristalin optik ekseninin manyetik alanının yöne paralel olarak yönlendiğini gösterir.

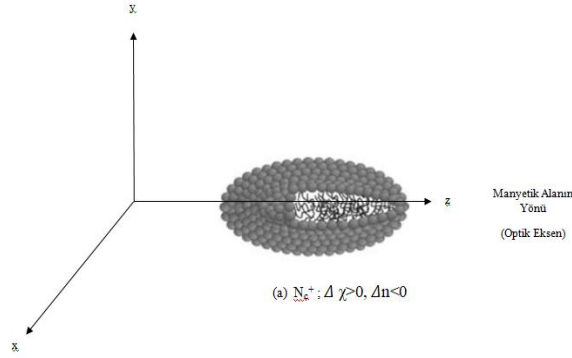


Şekil 2. 30. Nematik disk fazın (N_d^-) diyamanyetik ($\Delta\chi$) ve optik anizotropi (Δn) işareti

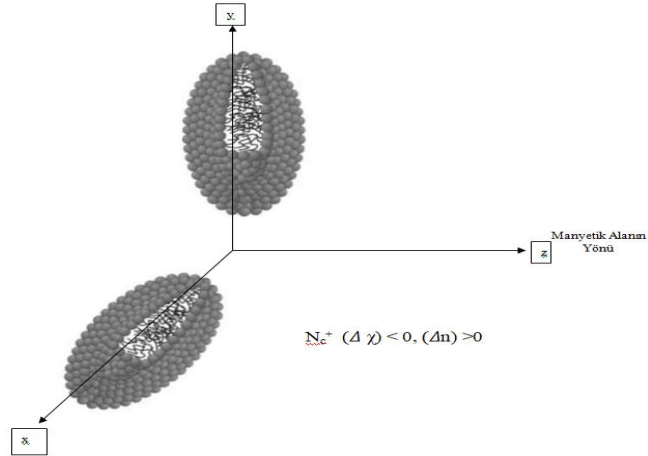


Şekil 2.31. Nematik disk fazın (N_d^+) diyamanyetik ($\Delta\chi$) ve optik anizotropilerinin (Δn) işaretleri

Nematik silindirik fazda diyamanyetik anizotropilerine göre N_c^+ ve N_c^- olarak sınıflandırılır. N_c^- fazında sıvı kristalin optik eksenini manyetik alanın yönüne dik, N_c^+ fazında ise sıvı kristalin optik eksenini manyetik alanın yönüne paralel olarak yönlenir.



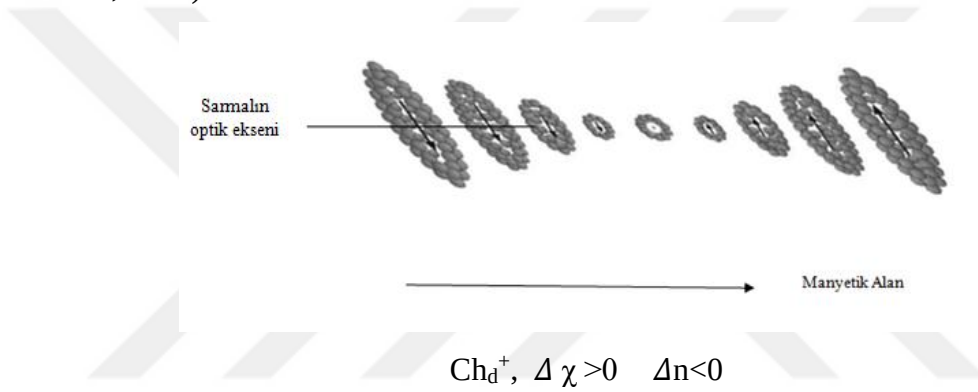
Şekil 2.32. Nematik silindir fazın (N_c^+) diyamanyetik ($\Delta\chi$) ve optik anizotropi (Δn) işareti



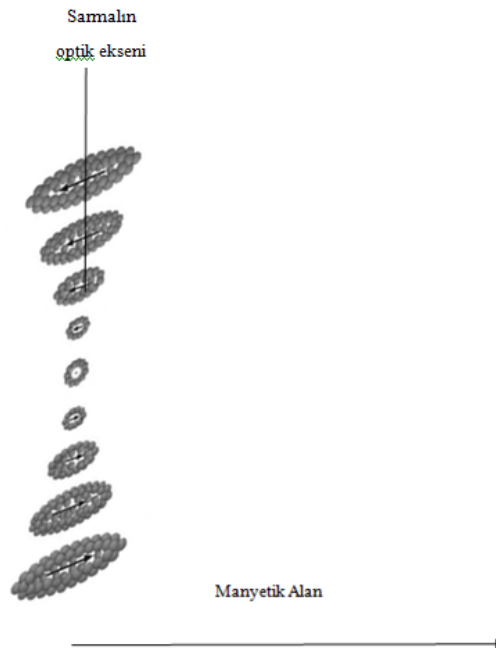
Şekil 2.33. Nematik silindir fazın (N_c^-) diyamanyetik ($\Delta\chi$) ve optik anizotropi (Δn) işareti

2.2.4.6. Kolesterik Fazların Optik Anizotropi ve Diyamanyetik Anizotropi Arasındaki İlişki

Kolesterik fazlar da manyetik alanda yönlenmelerine göre kolesterik disk Ch_d , kolesterik silindirik Ch_c , kolesterik çift eksenli faz Ch_{bx} olarak ayrılırlar. Kolesterik disk fazda, sarmalın eksenini manyetik alana paralel olarak yönlenirken fazı oluşturan misellerin (disklerin) optik eksenleri manyetik alana dik kalır. Fazın diyamanyetik anizotropisi $\Delta\chi > 0$ dır. Dolayısıyla optik anizotropisi $\Delta n < 0$ olur. Aynı şekilde kolesterik silindirik fazda (Ch_c) sarmalın eksenini manyetik alana dik olarak yönlenirken, silindirlerin optik eksenini manyetik alana paralel kalır. Ch_c fazın diyamanyetik anizotropisi $\Delta\chi < 0$ ve optik anizotropisi de $\Delta n > 0$ dır (Nesrullajev ve Oktik, 2007).



Şekil 2.34. Kolesterik fazların (Ch_d^+) manyetik alanda yönlenmelerine göre diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri



Şekil 2.35. Kolesterik fazların (Ch_c^+) manyetik alanda yönlenmelerine göre diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri

Kolesterik disk faz manyetik alana konulduğunda kolesterik çizgiler düzenli hale gelir. Kolesterik silindirik faz da ise, manyetik alan uygulandığında kolesterik çizgiler bozunur, yani manyetik alan etkisiyle kolesterik silindirik faz nematik faza geçer (Akpınar vd., 2013).

Liyotropik sıvı kristallerin diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri (Tablo 2. 1.) (Akpınar vd., 2013).

Tablo 2. 1. Liyotropik sıvı kristal fazların manyetik alanda yönelmelerine göre diyamanyetik ve optik anizotropilerinin işaretleri

Faz tipi	Diyamanyetik anizotropi	Optik anizotropi
	$\Delta\chi$	Δn
Lamel faz (L)	-	+
Hekzagonal faz	+	-
Nematik disk faz (N_d)	-	+
Kolesterik disk faz (Ch_d)	+	-
Nematik silindirik faz (N_c)	+	-
Kolesterik silindirik faz (Ch_c)	-	+

2.2.4.7. Schiff Bazları

Schiff bazı ilk olarak 1869 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından keşfedilmiştir (Schiff, 1864).

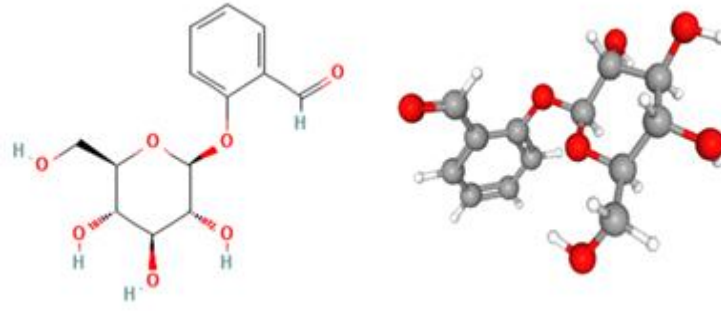
Schiff bazları, karbon ve azot atomlarını bağlayan bir çift bağın varlığıyla karakterize edilen, çok çeşitli alkil veya aril gruplarının bağlanmasıyla çok farklılık meydana getiren geniş bir bileşik grubudur.

Schiff bazı maddeleri aldehit veya ketonların primer aminlerle kondenzasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Yapılarında $-C=N-$ bulundurdıklarından dolayı “imin” ya da “azometin” bileşikleri olarak adlandırılmaktadır (Moss vd., 1995).

Schiff bazı, $R_1-R_2-C=N-R_3$ genel formülüyle gösterilmektedir. R_1-R_2 ve/veya R_3 alkil veya aril sübstitüentlerdir. Aldehit ve ketonların miktarlarına ve yapılarına bağlı olarak çok çeşitli Schiff bazı elde etmek mümkündür (Manassen, 1970).

Schiff bazı bileşikleri antibakteriyel, antifungal, antitüberküloz, antiinflamatuvar, antikanser, anti tümör etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Mohapatra ve Kudrat-E-Zahan, 2019).

2.3. Helisin



Şekil 2. 36. Helisin

Şekil 2.27’de gösterilen molekül yapısına sahip olan helisin bileşiğinin özel adı Salisilaldehit- β -D-Glikozit, Iupac adı 2-(((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihidroksi-6-(hidroksimetil) tetrahidro-2H-piran-2-il) oksibenzaldehit. Aldehit yapısında bulunan helisin optikçe aktif bir maddedir. Erime noktası 178⁰C ve molekül kütlesi 284,26 g/mol. Oluşumunun doğal yollardan meydana gelmesi helisinin elde edilmesinin kolaylığını ve bunun sonucu olarak pek çok alanda kullanım alanlarının denenmesi için uygun ortam oluşturmasını sağlamıştır. Yapılan araştırmalarda badem ve söğütün yapısında bulunan kimyasallardan sentezlenen β -D- glukozit glukohidrolaz maddesinin içerisindeki salisin, salisil glukozite laboratuvar ortamında dönüştürülür. Saligen bileşiğinin glikozidi olan salisin bileşiği söğüt türlerinde bulunmaktadır. (Pridham ve Young, 1967).

Helisin bileşiğinin güçlü antibakteriyel, antimutajenik, antimikrobiyal, antikarsinogenik etkisi olduğu yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. Helisin bileşiğinin çok yönlü özelliklerinin olması yeni tedavi edici (*teröpatik*) ve analitik araçların geliştirilmesinde oldukça etkin olacağını bize göstermektedir (Shi vd., 2024).

3. KAYNAK ÖZETLERİ

1922 yılında Friedel' in çalışması nematik fazlar üzerine belirli miktarlarda optikçe aktif madde ilavesi gerçekleşince kolesterik fazlara geçişin meydana geldiğini ve kolesterik fazların optikçe döndürme gücünün arttığını belirtmiştir (Sackmann vd., 1967).

1937 yılında Pfeiffer'in organik kimya da koordinasyon bileşiklerin yapısında ligant olarak kullanılması ile araştırmalar önem kazanmıştır (Sacconi, Ciampolini, Maggio, ve Cavasino, 1962). Bu önemi günümüzü de kapsayarak boya, ilaç, plastik gibi endüstri sektöründe oldukça yaygın kullanılmasının yanı sıra kimya, biyokimya, tıp, eczacılık, biyolojiyi içeren sağlık sektöründe de kullanımı görülmektedir. Özellikle sağlık sektöründe yapılan çalışmalarda Schiff bazının antiseptik, antibakteriyel, antidiyabetik, antikanser, antifungal, antiinflamatuvar (İltihap (*inflamasyon*) giderici), antioksidan ilaç üretimlerinde oldukça fazla kullanıldığı görülmektedir (Chaudhary ve Mishra, 2017; Hodnett ve Dunn, 1970; Ritter vd., 2009).

1978 yılında Radley ve Saupe indüklenmiş kolesterik faz sistemlerinde optikçe aktif moleküllerin madde miktarlarının sarmal adım uzunluğuna etkisini incelemiştir. Radley çalışmasında optikçe aktif madde olarak D-tartarik asit, brusin sülfat ve kolesterol kullanılmıştır. D-tartarik asitin sarmal adım uzunluğunu artırdığını, brusin sülfat'ın sarmal adım uzunluğunu kısalttığını gözlemlemiştir (Radley ve Saupe, 1978).

1980 yılında Yu ve Saupe Sodyumdesilsülfat/ dekanol/ su sisteminin sıvı kristaller fazları arasındaki geçişlerini incelemiştir. Üçlü karışımın nematik fazda düşük sıcaklıkta negatif diyamanyetik ve pozitif optik anizotropiye sahip olduğunu yüksek sıcaklıkta pozitif diyamanyetik anizotropi ve negatif optik anizotropiye sahip olduğunu mikroskop altında incelemiştir. Çalışmada üçlü karışım içine kiral molekül ilavesi ile nematik faz kolesterik faza geçişi gözlenmiş ve kolesterik fazında manyetik alan ile değişiminin sıcaklık etkisiyle silindirik fazların oluşturduğunu ifade etmişlerdir (Yu ve Saupe, 1980).

Kolesterik fazlarla yapılan çalışmalarda elektro optik ve termotropik özellikleri incelenmiştir. Esterlerin sıvı kristallerde kolesterik özellik gösterdiklerini fakat kararsız olmaları sebebi ile kararlı bir kolesterik fazın nematik faz üzerine optikçe aktif madde ilavesi ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sıcaklık ve derişimin kolesterik fazlar üzerinde etkisini incelemiştir (Chilaya, 1981).

1987 yılında Neto ve Helene'nin çalışması kolesterik fazlardaki sarmal adım uzunluklarını incelemektir. Potasyum laurat /dekanol/ döteryum oksit liyotropik sıvı kristal sistemine optikçe aktif madde olan brusin sülfat ilavesi yapılarak indüklenmiş kolesterik faz meydana getirilmiş ve optikçe aktif maddenin derişiminin artırılması ile sarmal adım uzunluğu kısaldığı gözlenmiştir (Neto ve Helene, 1987).

1989 yılında Huque' nin liyotropik sıvı kristal ortama optikçe aktif molekülün eklenmesiyle meydana gelen indüklenmiş kolesterik fazın sarmal adım uzunluğu ölçüldüğünde uzun ya da kısa olmasının miselin yapısı ile ilgili olduğunu belirtmiştir (Huque, 1989).

1990 yılında Dornish ve Pettersen biyokimyasal ilaç çalışmalarında aromatik aldehitler, glikozit salisil aldehit ve cis- diklorodiaminplatin tarafından kanserli hücre üzerinde etkisi araştırılmış ve helisin bileşğinin hücreleri inaktivite etkisinden koruduğu ve miktarının çok az kullanılmasına rağmen inaktivite yeteneğinin çok fazla olduğu tespit edilmiştir (Dornish ve Pettersen, 1990).

1996 yılında Gök'ün yaptığı çalışmada nematik disk ve nematik silindir fazlar hazırlanarak onlardan indüklenen kolesterik disk ve kolesterik silindir fazların sarmal adım uzunlukları incelenmiştir. Çalışmada nematik disk fazı kolesterik disk faza indükleyen optikçe aktif madde R-hekzahidromandelik asit, nematik silindir fazı kolesterik silindir faza indükleyen optikçe aktif madde L-mandelik asittir. POM cihazı ile yapılan çalışmada nematik disk fazdan indüklenen kolesterik disk faz sisteminin nematik silindirden indüklenen kolesterik silindir faz sisteminin sarmal adım uzunluğundan daha uzun olduğu gözlenmiştir. Sarmal adım uzunluğunun değişimini L-mandelik asitin benzen halkasına yani aromatik halkaya sahip olması, R-hekzahidromandelik asitin ise sikloheksan halkasının yani alifatik yapıda olması aromatik yapıların misel içine daha kolay yerleştiğini ve bundan dolayı sarmal adım uzunluğunu kısalttığını ifade etmiştir (Gök, 1996)

1996 yılında Foti ve 2000 yılında Pietta yaptığı çalışmalarda helisin yapısında bulunan flavonoid ve fenolik glikozitler gibi doğal polihidroksillenmiş fenolik bileşikler, antioksidan aktiviteleri antimikrobiyal, antikarsinojenik ve antiinflamatuvar özelliklerinden dolayı yaygın kullanılan bitkiler arasında yer aldıkları tespit edilmiştir. Bu çalışma 2007 yılında Katsaura ve arkadaşları tarafından revize edilmiş ve ayrıca fizikokimyasal olarak da incelemeye alınmıştır (Katsoura vd., 2007).

1998 yılında Acımış' ın yaptığı çalışmada DACl/ NH₄Cl/ H₂O lamel faz sistemine kolesteril-2-etoksietilkarbonat ve L-mandelik asit ilave edilerek indüklenmiş

kolesterik faz elde edilmiştir. Elde edilen fazda sıcaklık değiştirilerek sarmal adım uzunluğunun değişimi incelenmiş ve sıcaklık arttıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığı tespit edilmiştir. Durum hakkında yorum da şu şekilde ifade edilmiştir; en iyi sarmal adım uzunluğunun oda sıcaklığında meydana geldiğini sıcaklık arttıkça misel şeklinin bozulup parmak izi dokusunun farklı bir yapı aldığı şeklindedir. Ayrıca çalışmaya optikçe aktif mandelik asidin rasemik karışımı DL-mandelik asit ilavesi yapılmıştır. Bir de çalışmada ayrı olarak L-serin hidroklorür desilesterden ve rasemik karışımı olan DL-serin hidroklorür desilesterden meydana gelen gerçek rasemik fazlar hazırlanmış ve misel içinde bulunan hidrofob kısmın sarmal adım uzunluğuna etkisi incelenmiştir. Yapılan polarize mikroskop ölçümü sonucunda sıcaklık arttıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığını gözlemlemişlerdir (Acımiş vd., 1998).

1999 yılında Belicchi ve arkadaşları tarafından helisin etanollü ortamda tiyosemikarbazid ile tepkimeye girerek kristaller elde edilmiş meydana gelen kristaller CuSO_4 ile kompleksleşmesi sonucunda salisilaldehit tiyosemikarbazon ortaya çıkmıştır. Yapılan biyolojik testler sonucu insan lösemik hastalığında U937 üzerinde in vitro test edilmiştir (Akkawi vd., 1999).

1999 yılında Ferrari ve arkadaşları helisin ile ilgili çalışmalar yapmışlar ve bu çalışmalar sonucunda helisin bileşiğinin yapısından dolayı biyolojik aktivitelere sahip olduğunun mümkün olduğu görülmüştür. Bunlar, antiviral, antibakteriyel, antitümör ilaçların kullanımında yer aldığı belirtilmiştir (Ferrari vd., 1999).

2001 yılında Dörfler ve Görgens'in yaptığı çalışmada hegzadesilamonyum bromür ($\text{C}_{16}\text{Me}_2\text{EABr}$) / n-dekanol (DeOH) / H_2O nematik disk (N_d) sistemine optikçe aktif bileşik olan R-1,1'-binaftalein-2,2'-diil-hidrojenfosfat (BDP) eklenerek indüklenmiş kolesterik disk faz (Ch_d) meydana getirilmiştir. BDP nin derişiminin değişmesi ile sarmal adım uzunluğunun orantılı olarak değiştiği ifade edilmiştir. Çalışmada X-ışını kırınım tekniğinden faydalanılarak yapının derişim ile değişimini karakteristik olarak gözlemlemişlerdir. Gözlem sonucunda optikçe aktif madde olan BDP' nin derişiminin artması ile sarmal adım uzunluğunun kısaldığının yapının disk fazdan küresel yapılara dönüştüğü belirlenmiştir (Dörfler vd., 2001).

2003 yılında Acımiş ve Akpınar tarafından yapılan misel boyutu ve misel biçiminin incelenmesi çalışmasında sabit derişim ve sabit sıcaklıkta kütle yoğunluğu ölçümleri ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen ilk bulgu kolesterik fazların oluşumu sırasında nematik faz ve optikçe aktif madde arasında meydana gelen zayıf etkileşimler sonucunda hidrofilik ve hidrofobik etkileşimlerin oluşması dikkat

çekmiştir ve bu durumda misellerin boyutuna etki ettiği ifade edilmiştir. Çalışmanın devamında ikinci bulgu olarak ise misel şekiller üzerine kiral nematik ve akiral nematik yapıların etkileri de incelenmiş olup meydana gelen kolesterik yapılarda aynı şekilde kütle yoğunluğu farkına bakılarak indüklenmiş nematik fazlar ile kiral olanlar arasında ayırım yapmanın mümkün olduğu ifade edilmiştir (Acımuş ve Akpınar, 2003; Akpınar vd., 2013).

2007 yılında Nesrullajev'in yaptığı çalışmada kolesterik yapılarda sarmal adım uzunluğunun eklenen optikçe aktif maddenin derişimi ile ilgili olduğunu ve derişim arttıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığı, döndürme gücünün uzadığı ifade edilmiştir (Nesrullajev ve Oktik, 2007).

2007 yılında Katsoura, Polydera, Katapodis, Kolisis ve Stamatis yaptığı çalışmada helisin gibi doğal polihidroksillenmiş bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Çalışmada hidroksil fonksiyonlarının alifatik moleküllerle asilasyonu (yapıdan hidrojen molekülünün ayrılıp yerine alifatik bileşiklerin bağlanması) yoluyla sınırlı şekilde özelliklerin değiştirilmesi ve lipofilik ortamlarda asillenmiş polidikrosi bileşiklerinin çözünürlüklerinin artması fizikokimyasal özelliklerini değiştirmiştir. Bu durum doğal bileşiklerin seçici asilasyonu, antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri gibi biyolojik aktivitelerini ve farmakolojik özelliklerini artırabilmiştir (Katsoura vd., 2007) .

2009 yılında Masalcı ve Kazancı yaptığı çalışma TTAB/ su ikili faz ve TTAB/ su/ dekanol üçlü faz sistemi karşılaştırmalı olarak polarize mikroskop ile belirlenmiştir. Liyotropik fazda meydana gelen nematik disk (N_d), nematik silindir (N_c), nematik çift eksenli faz (N_{bx}), hekzagonal faz, lamel faz görüntülerinde sıvı kristal fazların oluşumunda etki eden bileşenlerin yapısal özelliklerinden kaynaklanan bir durum olduğu görülmüştür. Yapısal özellik düzen ve simetriden kaynaklanan farklılıkların etkisinin öneminden bahsetmiştir (Masalci ve Kazanci, 2009).

2015 yılında Kumari ve arkadaşlarının helisin (Salisilaldehit β -D Glikozit) bileşiği söğüt ağacından ekstra edilen salisin maddesinin oksidasyonu ile elde edilmiştir. Helisin yapısının kiral ve hidrofilik özelliklerinin bulunması amin ve aminoalkollerin tanımlanması gibi çeşitli uygulamalar için gerekli özellikleri sağladığı da belirlenmiş olup helisinin oluşturduğu Schiff bazı bileşiklerinin güçlü antibakteriyel ve antimutajenik özellik göstermesi dikkatleri çekmiştir (Kumari vd., 2015).

2015 yılında Kumari, Divya ve Sachin yaptığı çalışmada helisin maddesinin amino grubu ile gerçekleştirdiği tepkimeler enantiyomerik olarak incelenmiştir (Kumari vd., 2015).

2016 yılında yapılan bir çalışmada Rosaceae bitkisinde helisin bileşiğinin (salisilaldehit β -D glikozit) maddesinin anti-inflamatuvar ve analjezik ilaçlarda yaygın olarak kullanıldığını deneysel olarak ifade etmiştir (Julkunen-Tiitto ve Virjamo, 2016; Nile vd., 2021).

2018 yılında Alaman'nın çalışmasında katyonik ve anyonik çift karakterli moleküllerin oluşturduğu nematik disk fazlar üzerine optikçe aktif madde ilavesi ile sarmal adım uzunlukları incelenmiştir. Katyonik çift karakterli moleküllerin meydana getirdiği bileşimler Desilamonyum klorür (DACl)/ Sodyum sülfat (Na_2SO_4) / H_2O / Dekanol, anyonik çift karakterli moleküllerin meydana getirdiği bileşimler Sodyum dodesil sülfat (SDDS)/ Sodyum sülfat (Na_2SO_4) / H_2O / Dekanol karışımlarında derişim artırıldığında sarmal adım uzunluğunun kısaldığını yalnızca fark olarak katyonik çift karakterin meydana getirdiği sıvı kristal faz sarmal adım uzunluğunun anyonik çift karakterli molekülün meydana getirdiği sarmal adım uzunluğundan daha kısa olduğu ifade edilmiştir. Sarmal adım uzunluğunda kısa olması optikçe aktif madde olarak eklenen mandelik asidin misel şeklinin bozmasına ve çift karakterli molekülün yapısının etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca Alaman çalışmasında katyonik ve anyonik çift karakterli moleküllerin içine ilave edilen optikçe aktif madde ile meydana gelen indüklenmiş kolesterik disk fazların sıcaklığın sarmal adım uzunluğuna etkisini incelemiş ve sıcaklık arttıkça sarmal adım uzunluğunun arttığı ve sıcaklığın misel yapısını bozmadığı gözlemlemiştir. Bunun nedeninin çift oluşturma etkisinin ve sarmal adım uzunluğunun artmasının misellerin birbirinden uzaklaşmasına bağlamıştır (Alaman, 2018).

2019 yılında Akpınar yaptığı kolesterik fazlar üzerindeki çalışmada iyonik yüzey aktif maddelerin tek eksenli ve çift eksenli faz geçişleri ile farklı kolesterik fazların durum üzerindeki etkisi incelenmiştir. Potasyum alkonatlar ile hazırlanan sıvı kristal faz üzerine kiral olarak burisin maddesinin ilavesi ile meydana gelen faz diyagramları incelenmiş olup sonuç olarak ilave edilen uzun alkil zincirli yüzey aktif maddelerinin kolesterik disk faz (Ch_d) ve kolesterik çift eksenli faz (Ch_b) oluşturduğunu ve tek eksenli fazdan çift eksenli faza geçişin düşük sıcaklıklara kadar kaydığını göstermiştir (Akpınar, 2019).

2020 yılında Kestek'in yaptığı çalışmada anyonik ve katyonik çift karakterli

molekül içeren yapılarda helisin maddesinin ilavesi ile meydana gelen sarmal adım uzunluklarının değişimi incelenmiştir. Çalışmada katyonik çift karakterli molekül olarak dodesilamonyum klorür (DDACl) ve anyonik çift karakterli molekül olarak sodyum dodesil sülfat (SDeS) kullanılmıştır. Katyonik ve anyonik çift karakterli moleküllerden elde edilen nematik disk (N_d) fazlara optikçe aktif madde olan helisin ilavesi ile indüklenmiş kolesterik disk fazlar (Ch_d) oluşturulmuştur. Optikçe aktif madde olan helisin bileşiğinin derişimi artırılarak sarmal adım uzunlukları polarize mikroskop altında incelenmiş ve derişim arttıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığı her iki sistemde gözlenmiştir. Katyonik çift karakterli moleküllerdeki sarmal adım uzunluğunun anyonik çift karakterli moleküllerdeki sarmal adım uzunluğundan daha kısa olduğunu ve bu durumun çift karakterli molekül tipine ve onun helisin ile meydana getirdiği karışımda misel şeklinin bozması ile ilgili olduğunu belirtmiştir (Kestek, 2020).

2021 yılında Ögütçü ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada p-toluidin ve o-toluidin maddelerinin helisin ile meydana getirdiği yeni Schiff bazı bileşiklerini incelemişlerdir. Helisin bileşiğinin kiral ve hidrofil özelliğinin olması amin ve amino alkollerin tanınma tepkimesinde kullanılabileceğini bulmuşlardır. Meydana gelen yeni Schiff bazı bileşiğinin kanser karşıtı olduğunu anti oksidan aktivitelere, insan servikal kanser (HeLa) hücreleri üzerindeki antiproliferatif etkilerinin ve çeşitli patojenik mikroorganizmalara karşı çok iyi antimikrobiyal, antimitojenik aktiviteye sahip olduğunu ifade etmişlerdir (Ögütçü vd., 2021)

2022 yılında Tanaydın'ın yaptığı çalışmada anyonik çift karakterli molekül olan sodyum dodesil sülfat (SDeS)/ Dekanol/ H_2O / $NaSO_4$ ile hazırlanan nematik disk ve üzerine ilave edilen optikçe aktif madde L-Alanin hidroklorür monodesilesterin (L-ADE) ilavesi ile indüklenen kolesterik disk fazların sarmal adım uzunluğuna etkisini incelenmiştir. Optikçe aktif madde olan L-ADE'nin derişiminin artmasıyla sarmal adım uzunluğunun kısaldığını polarize mikroskop ile gözlenmiştir. Ayrıca çalışmada hazırlanan kolesterik fazlar üzerine Schiff bazı bileşiklerinin ilavesi yapılarak nematik disk fazın bozularak kolesterik disk faza dönüşmediği gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artırıldıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığı gözlenmiştir. Tanaydın ayrıca Sodyum dodesil sülfat (SDeS)/ Dekanol/ H_2O ile hazırlanan nematik silindirik faza optikçe aktif L-Alanin hidroklorür monodesilesterin (L-ADE) ilavesi yapıldığında indüklenmiş kolesterik silindirik faz meydana gelmiştir. Optikçe aktif madde derişimi artırılarak misel biçiminin bozulmadığını ancak misellerin birbirinden uzaklaşmasının

sonucu olarak sarmal adım uzunluğunun uzadığını ifade etmiştir (Tanaydın, 2022).

2023 yılında yapılan çalışmada helisin yapısındaki glikozit bağının etkisinden bahsedilmiş olup belli enzimler tarafından seçilerek hidrolize olduğunu göstermiştir. Bu durumdan yola çıkarak enzim- substrat ilişkisi göz önüne alınarak, belli enzimlere uygun substrat oluşturması nedeni ile helisin içerikli problemlerin kullanılabileceği ifade edilmiştir (Kim vd., 2023).

2023 yılında Tatlıdil'in çalışması anyonik çift karakterli molekül olan sodyumdodesilsülfatın (SDeS)/ sodyum sülfat (Na_2SO_4) / alkanol(hekzanol, oktanol, dekanol) / H_2O nematik disk fazlar üzerine optikçe aktif madde olan R-Mandelik asit (MA) eklenerek indüklenmiş kolesterik faz sistemleri oluşturulmuştur. Bileşimde bulunan alkanollerin çözünen elektron verici yapı olmasından dolayı yapıda akıcılığın arttığını ifade etmiştir. Ayrıca optikçe aktif madde olan MA'nın sarmal adım uzunluğunu kısalttığı gözlenmiştir (Tatlıdil, 2023)

2023 yılında Hamidov'un yaptığı çalışmada katyonik yüzey aktif madde olan oktil amonyum klorür (OACl)/ Amonyum klorür (NH_4Cl) / H_2O ile hazırlanan nematik disk fazlara optikçe aktif bir madde olan sakkaroz ilavesi ile indüklenmiş kolesterik disk fazlar elde edilmiştir. Optikçe aktif madde olan sakkarozu derişimi artırıldıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığı gözlenmiştir (Hamidov, 2023).

Meral ve Ağar'ın liyotropik sıvı kristaller üzerinde yaptığı çalışmada metal atomları ile hazırlanan Schiff bazı bileşiklerinin sarmal adım uzunlukları mikroskop altında incelenmiştir. Liyotropik sıvı kristal faz elde edilen desilamonyum klorür/ amonyum klorür/ su üçlü sistemine optikçe aktif molekül olan L-alanin desil ester ilave edilerek sarmal adım uzunluklarına bakılmıştır. Anizotropide herhangi değişikliğe neden olmadan sarmal adım uzunluklarının artırdığını gözlemlemişlerdir (Meral ve Ağar, 2024).

2024 yılında yapılan araştırmalarda helisin maddesinin antiinflamatuvar ve analjezik ilaçlarda aygın olarak kullanıldığını göstermiştir (Sun vd., 2024)

Mevcut tez çalışmasında katyonik çift karakterli molekül olan desil amonyum klorür (DACl)/ Amonyum klorür (NH_4Cl) / H_2O karışımından nematik disk (N_d) fazına ve katyonik çift karakterli molekül olan desil amonyum klorür (DACl)/ Potasyum klorür (KCl) / H_2O karışımından nematik silindir faz meydana getirilmiştir. Nematik silindir ve nematik disk fazlar üzerine optikçe aktif madde özelliği gösteren helisin bileşiği (salisilaldehit β -D glikozit) ilavesi ile indüklenmiş kolesterik disk ve indüklenmiş kolesterik silindir fazlar elde edilmiştir. Elde edilen bu fazlar POM cihazı

ile sarmal adım uzunlukları ölçülmüştür. Ayrıca tezde çalışmasında sabit derişim tutularak sıcaklık artırılması sonucu sarmal adım uzunluğunun değişimi incelenmiştir. Başka bir çalışma tekniği olarak da sarmal adım uzunluğunun değişimini sabit sıcaklık altında derişim değiştirilerek ölçülmüştür. Tez çalışması içeriğinde helisin bileşinin o-, m-, p- F, Cl, Br, I halojenleri ile meydana getirdiğı optikçe aktif Schiff bazı bileşikleri hazırlanan nematik disk faz ve nematik silindir faza ilave edilerek indüklenmenin oluşması incelenmiştir. Çalışmada mevcut nematik disk fazların sentezlenen yeni Schiff bazı bileşikleri ile indüklenme meydana getirmediğı sadece nematik silindir faz ile indüklenmiş kolesterik silindirik faz meydana getirdiğı gözlenmiştir. Ayrıca indüklenen kolesterik fazda iki farklı çalışma ortamı oluşturularak inceleme yapılmıştır. İlk olarak sıcaklık sabit tutularak mol kütlesi değişimi ile sarmal adım uzunluklarının etkisi incelendi, ikinci olarak mol kütlesi sabit tutularak sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun değişimi incelenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Cihazlar

Tablo 4. 1. Kullanılan cihazlar

Erime noktası cihazı	Electrothermal-IA9200
Santrifüj	Centurion
Terazi	Gec Avery
Su Banyosu	Clifton
Isıtıcı	Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS31
Polarize Işık Mikroskop	Nikon Eclipse E400 POL
Isı Tablası	Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS31
Fotoğraf Makinesi	Nikon Digital Camera Coolpix X 5000
FT-IR Spektrometresi	Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spektrometresi
UV-Vis. Spektrometresi	Thermo Scientific
Erime noktası cihazı	Electrothermal-IA9200
Santrifüj	Centurion

4.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Tablo 4. 2. Kullanılan kimyasal maddeler

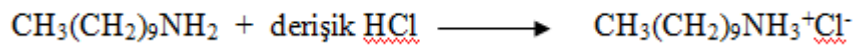
Helisin (Salisilaldehit-D-glikozit)	(Kati, TCI, > %98.0)
o-floro anilin (2-kloro anilin)	(Sıvı, Fluka, 250 mL, %98)
m-floro anilin (3-kloro anilin)	(Sıvı, Fluka, 250 mL, %95)
p-floro anilin (4-kloro anilin)	(Kati, Merck)
o-kloro anilin (2-floro anilin)	(Sıvı, Acros, %99)
m-floro anilin (3-floro anilin)	(Sıvı, Fluka, %97)
p-floro anilin (4-floro anilin)	(Sıvı, Merck, %98)
o-bromo anilin (2-bromo anilin)	(Kati, Fluka)
m-bromo anilin (3-bromo anilin)	(Sıvı, Fluka, %97)
p-bromo anilin (4-bromo anilin)	(Kati, Fluka)
o-iyodo anilin (2-iyodo anilin)	(Kati, Aldrich, %98)
m-iyodo anilin (3-iyodo anilin)	(Sıvı, Alfa Aesar)
p-iyodo anilin (4-iyodo anilin)	(Kati, Merck)
Etanol	(ISOLAB)
Metanol	(Merck > %99)
Asetonitril	(Merck)
Amonyum klorür	(ISOLAB)
Potasyum klorür	(ISOLAB)
Desilamin	(Fluka, %98)
Hidroklorik asit	(Riedel-deHaën, %37 Extra pure)
Petrol eteri	(Dalta, Extra pure)
Sodyum sülfat	(Merck, Extra pure)
Saf su	
Amonyum klorür	(ISOLAB)

4.2. Yöntem

4.2.1. Desilamonyum Klorür (DACl) Sentezi

Liyotropik sıvı kristal özelliğinin temelinde olması gereken çift karakterli molekül olarak DACl bileşiği kullanıldı. DACl bileşiğinin sentezleme işleminde Desilamin hidroklorik asit ile nötralleştirildi. Nötralleşme işleminden sonra ele geçen Desilamonyum klorür petrol eteri ve metanol ile saflaştırıldı. Sentezde petrol eteri: metanol (10:1) oranında kullanıldı. Elde edilen Desilamonyum klorür 10 °C’de buzdolabında kristallendirildi.

Meydana gelen kimyasal tepkime denklemi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

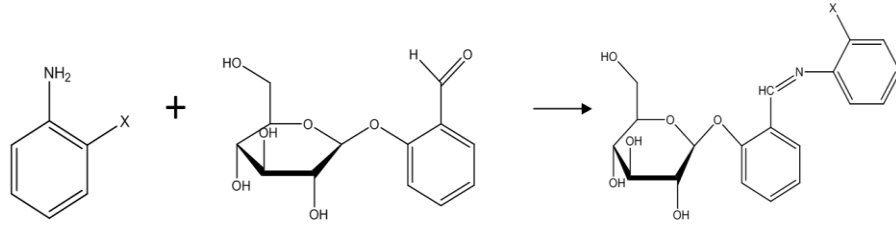


Şekil 4.1. DACl sentez tepkimesi

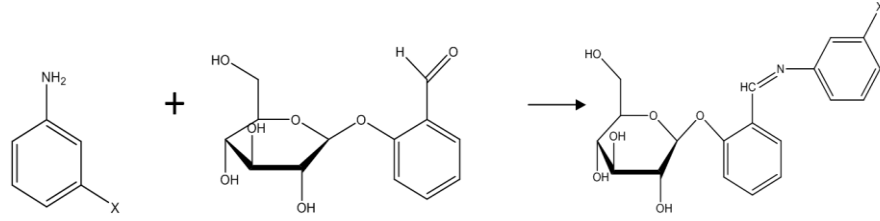
4.2.2. Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi

100 mL lik balon içinde (0,025 g) 0,18 mmol helisin ve 0,013 mmol o-floro anilinin halojeni karıştırılarak üzerlerine 10 mL etanol (EtOH) ilavesiyle çözünme gerçekleştirildi. Elde edilen çözelti 20 saat geri soğutucu altında 185 °C’de kaynatıldı. Tepkimenin gerçekleştirildiği balon oda ısısında soğuyana kadar bekletildi. Safsızlıklardan arındırmak için süzgeç kâğıdı ile süzülerek oda ısısında buharlaştırılmaya bırakıldı. Buharlaşma sonucu oluşan katı maddenin ürün miktarı tartılarak gerekli denklemler kullanılarak yüzde ürün verimi hesaplandı. Sentezlenen maddenin erime noktası Electrothermal-IA9200 cihazı ile tespit edildi.

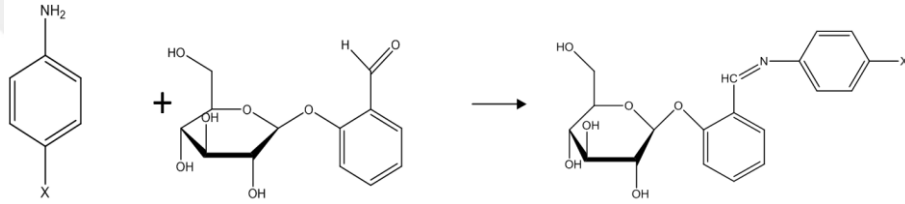
Diğer sentezlenen maddeler de aynı yöntemle elde edilmiştir.



Şekil 4. 2. o-X anilin molekülünün helisin ile Schiff bazı oluşum tepkimesi



Şekil 4. 3. m-X anilin bileşiğinin helisin ile Schiff bazı oluşum tepkimesi



Şekil 4. 4. p-X anilin bileşiğinin helisin ile Schiff bazı oluşum tepkimesi

Şekil 4. 2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te anilin molekülünün o-, m-, p- halojeni helisin bileşiği ile meydana getirdiği yeni Schiff bazı maddesinin oluşumu genel olarak gösterildi. Tepkimede X atomu yerine F, Cl, Br, I atomlarının bulunduğu bileşikler kullanıldı.

Bileşikler adlandırılırken kolaylık olması için o-floro anilin ile meydana getirilen yeni Schiff bazı bileşiğine H-2F, m-floro anilin ile meydana getirilen yeni Schiff bazı bileşiğine H-3F, p-floro anilin ile meydana getirilen yeni Schiff bazı bileşiğine H-4F olarak adlandırıldı. Aynı ifadeler o, m, p- kloro, bromo, iyodo halojenürleri içinde kullanılarak aynı tür adlandırma yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan helisin bileşiği ve ligant olarak kullanılan bileşik miktarları mol ve gram olarak, elde edilen ürün verimi ise yüzde olarak Tablo 4. 3. de verilmiştir.

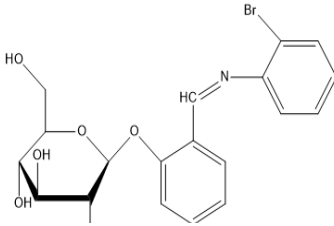
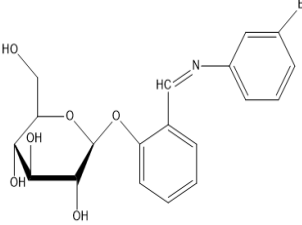
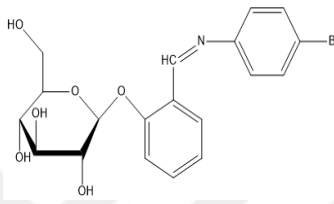
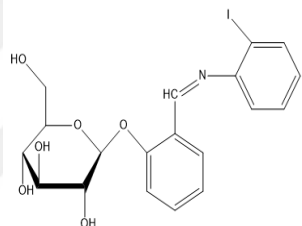
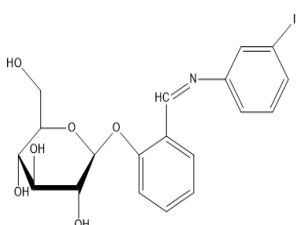
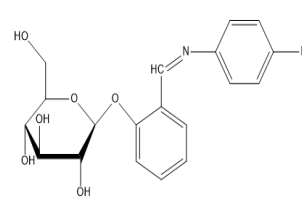
Tablo 4. 3. Çalışmada kullanılan madde miktarları ve ürün verimi

No	Ligant adı	Helisin (mol)x10 ⁴	Helisin (gram)	Ligant (mol)x10 ⁴	Ligant (gram)	Verim (%)
1	o-floro anilin	3,9	0,1108	3,9	0,1471	68
2	m-floro anilin	3,8	0,1080	3,8	0,1434	65
3	p-floro anilin	3,5	0,0994	3,5	0,1320	77
4	o-kloro anilin	3,8	0,1089	3,8	0,0484	65
5	m-kloro anilin	3,9	0,1108	3,9	0,0497	41
6	p-kloro anilin	3,5	0,0994	3,5	0,0446	53
7	o-bromo anilin	4,7	0,1336	4,7	0,2059	32
8	m-bromo anilin	3,8	0,1080	3,8	0,1665	51
9	p-bromo anilin	3,2	0,0909	3,2	0,1402	43
10	o-iyodo anilin	4,5	0,1279	4,5	0,2183	45
11	m-iyodo anilin	4,6	0,1307	4,6	0,2232	44
12	p-iyodo anilin	3,8	0,1089	3,8	0,1844	70

Tablo 4.4. ve Tablo 4.5. de sentezlenen yeni Schiff bazlarının IUPAC adı, molekül yapısı, erime noktaları ve molekül kütlesi verilmiştir.

Tablo 4. 4. Sentezlenen molekülün yapısı, adı, erime noktası, molekül kütlesi

Ligant	Schiff Bazı Bileşiği	Sentezlenen Bileşiğin Yapısı	Sentezlenen Bileşiğin Adı	E. N. (°C)	M (g/mol)
Floro anilin	H-2F		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((2-florofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran-	97	377,37
	H-3F		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((3-florofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran-3,4,5-triol	110	
	H-4F		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((4-florofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran-3,4,5-triol	115	
Kloro anilin	H-2Cl		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((2-klorofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran-3,4,5-triol	120	393,82
	H-3Cl		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((3-klorofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran-3,4,5-triol	110	
	H-4Cl		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((4-klorofenil)imino)metil)fenoksi)-6-(hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran-3,4,5-triol	115	

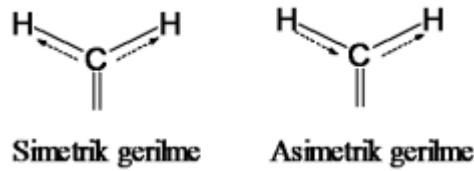
Bromo anilin	H-2Br		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((2- bromofenil)imino)metil)fenoksi)-6- (hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran- 3,4,5-triol	120	
	H-3Br		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((3- bromofenil)imino)metil)fenoksi)-6- (hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran- 3,4,5-triol	80	438,27
	H-4Br		(2S,3R,4S,5S,6R) -2-(2-((Z)-((4- bromofenil)imino)metil)fenoksi)-6- (hidroksimetil)tetr ahidro-2H-piran- 3,4,5-triol	115	
İyodo anilin	H-2I		(2R,3S,4S,5R,6S) -2- (hidroksimetil)6- (2-((Z)-((2- iyodofenil)imino) metil)fenoksi)tetr ahidro-2H-piran- 3,4,5-triol	95	
	H-3I		(2R,3S,4S,5R,6S) -2- (hidroksimetil)6- (2-((Z)-((3- iyodofenil)imino) metil)fenoksi)tetr ahidro-2H-piran- 3,4,5-triol	80	485,27
	H-4I		(2R,3S,4S,5R,6S) -2- (hidroksimetil)6- (2-((Z)-((4- iyodofenil)imino) metil)fenoksi)tetr ahidro-2H-piran- 3,4,5-triol	134	

4.2.3. FT-IR Spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi, ışık ışınları ile kullanılan numune arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen spektroskopik yöntemlerdendir. $4000-667\text{cm}^{-1}$ arasındaki alanda titreşim ve dönmeye ait enerji değişikliği için gerekli olan ışınların absorplanması sonucu oluşan pikler gözlenir. Elektromanyetik spektrumun $4000-1500\text{cm}^{-1}$ arasındaki bölge fonksiyonel grupların varlığında meydana gelen titreşimlerin yer aldığı bölgedir. 800cm^{-1} bölgesine de parmak izi bölgesi denir.

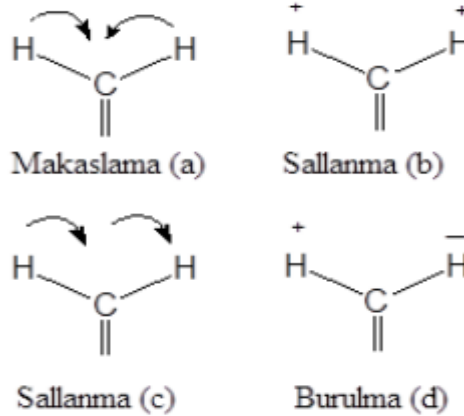
IR spektrumunda iki çeşit titreşimden bahsedilir. Bunlar gerilme ve eğilme titreşimleridir.

Gerilme titreşimleri; İki atomun ortak eksenleri boyunca birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketleridir.



Şekil 4. 5. Atomların simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri

Eğilme titreşimleri; atomlar arası bağ açılarının farklılaşması sonucu oluşan, makaslama, düzlem dışında sallanma, düzlem içinde sallanma ve burulma olarak dört çeşittir.



Şekil 4. 6. Atomların makaslama, sallanma (b) düzlem içi, sallanma (a) düzlem dışı, burulma hareketleri

IR spektrumunda bağ frekansını veren formül Hooke kanunu ile hesaplanabilir. Bağın gerilme titreşimine uygun enerji bulunduğunda absorplanması nedeni ile frekansın bilinmesi şartı ile gözlenecek bandın yeri bulunur.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}}}$$

Şekil 4. 7. Titreşim frekansı (cm⁻¹) hesaplanması (Hooke Kanunu)

$\bar{\nu}$ =titreşim frekansı (cm⁻¹)

c=ışık hızı (3×10¹⁰ cm/s)

f=bağ kuvveti değişmez

M_x ve M_y atomların kütlesi (g)

Titreşim frekansı hesaplanırken daha kesin sonuçlar için Hooke kanunu yanında bağ kuvveti de dikkate alınmalıdır. Örneğin H-F bağı C-H bağından daha yüksek bir frekansta absorpsiyon yapar: H-F, 4138 cm⁻¹ (2,42μ), C-H 2862 cm⁻¹ (3,49μ) (Akash ve Rehman, 2020).

IR spektroskopisini etkileyen faktörler;

Hidrojen Bağı, elektronik etkiler (indüktif ve mezomerik etki), konjugasyon, halka büyüklüğü etkisidir.

Hidrojen Bağı: Moleküller arası hidrojen bağı molekül içi hidrojen bağına göre daha yayvan, dalga boyu kısa ve dalga sayısı fazladır.

FT-IR spektrumunda alkol (ROH), O-H 4000-3500 cm⁻¹, karboksilli asit (RCOOH) O-H 3500-3000 cm⁻¹ dalga boyudur.

Elektronik Etkiler (İndüktif ve Mezomerik Etki)

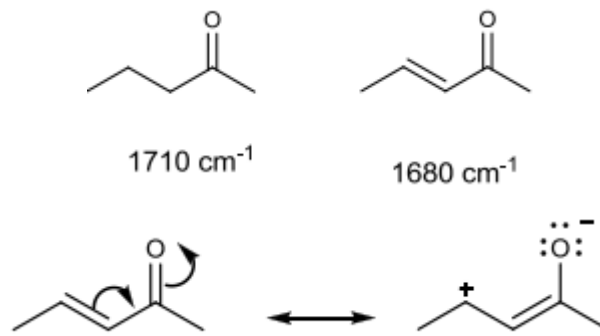
İndüktif Etki: Moleküle bağlı olan atomların δ bağının etkisiyle moleküldeki elektronları itme veya çekme etkilerinden dolayı oluşur.

Mezomerik Etki: Bağlı grup ya da atomların n elektronları veya π- bağlarının elektron vermesi veya alması sebebi ile oluşur. Bağ kuvveti azalırsa bağa ait frekanslar azalır, bağ kuvveti artarsa bağa ait frekanslar artar (Erdik, 2008).

Tablo 4. 5. Karbonil grubu bağı bazı fonksiyonel grupların frekans değeri

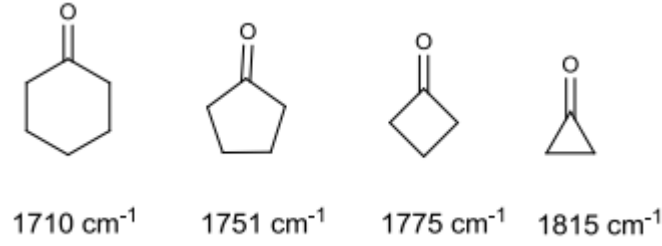
Karbonil Bağlı Fonksiyonel Grup	IR Frekans değeri (cm ⁻¹)
Aldehit (RCHO)	1720-1740
Keton (RCOR')	1710
Primer Alkol O-H	3658
O-H	3459
Aromatik C-H	2976
Alifatik C-H	2931
-C=N	1690-1600
N-H	3500-3300
C=O	1750-1650
C=C	1610-1670
C-N	1400
C-F	1250-960
C-Cl	745-695
C-Br	600-500
C-I	500-200

Konjugasyon: Konjugasyon molekülde titreşim frekansı değerini artırır.



Şekil 4. 8. Karboksil yapısında konjugasyon

Halka Büyüklüğü: Küçülen halka bağların gerginliğini artırır. Gerginliği artan bağlarda hibritleşme türü sp² den sp ye geçerir. C=O bağı kuvvetlenmesine neden olur. Titreşim frekansı değerini artırır.



Şekil 4. 9. Halka büyüklükleri

4.2.4. UV-Vis. Spektroskopisi

UV-Vis Spektroskopi tekniği molekülde bulunan tekli bağların oluşturduğu $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, çift bağların meydana getirdiği $\pi \rightarrow \pi^*$, bağ yapımına katılmayan elektronların meydana getirdiği $n \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisinin ışığın soğurulması ile grafik ortamına aktarılan spektroskopi yöntemidir. Yöntem kesin bilgi vermese de yapı analizi için tamamlayıcı etkisi vardır.

UV-Vis Spektroskopide yapı üzerinde bulunan kromofor grup ve bunlar üzerinde oksokrom etkisi yapan gruplar spektroskopide belirli derişimdeki çözücü etkisiyle absorbansta değişimler meydana getirmektedir. Değişimler tepkimenin hızı, mekanizması, kinetiği hakkında nicel bilgiler verir.

Çalışmada sentezlenen maddeler Schiff bazı içerdinden dolayı yapıda $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri bulunmaktadır. Bu geçişler UV-Vis spektroskopisinde 210-410 nm arasında dalga boyunda pik verir (Erdik, 2008).

Tablo 4. 6. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumundaki dalga boyu (nm)

Elektronik Geçiş Türü	Dalga Boyu (nm)
$n \rightarrow \pi^*$	280-400
$\pi \rightarrow \pi^*$	210-282
C=N	300-340
Hidrojen Bağı	400

4.2.5. Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR)

Çekirdek manyetik rezonans spektroskopisi organik maddelerin yapısını daha net olarak bilinmesine yardımcı spektroskopik yöntemdir. Tek boyutlu ve iki boyutlu NMR teknikleri vardır. Tek boyutlu tekniklerde ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroskopi tekniği kullanılmaktadır.

^1H -NMR spektrumu hidrojen atomlarının sayısını ve etrafında farklı atomlar olması ile meydana gelen pik sayısı ve uzunluğu sonucu organik madde içinde bulunan hidrojen atomları hakkında bilgi verir. Benzer şekilde ^{13}C -NMR spektroskopisinde

organik molekül içinde bulunan karbon atomu sayısı ve karbon atomunun etrafında bulunan farklı atom türleri ile karbon atomunun molekül çeşitliliğini verir. Çekirdek manyetik rezonans spektroskopisinde ^1H -NMR, ^{13}C -NMR arasındaki fark soğurma şiddetinden meydana gelmektedir. ^{13}C izotopu ^1H izotopundan doğada bulunma olasılığı çok düşük olmasından dolayı spektroskopi çalışılırken çözücü olarak kullanılan madde daha derişik seçilir.

^{13}C -NMR spektroskopisi tekniğinde yapısında hidrojen atomu bulunmayan ve maddeyi çözme gücüne bağılı döteryumlu çözücüler seçilir. Dötero-kloroform (CDCl_3), Dötero-dimetilsülfoksit (DMSO), Dötero-benzen, Dötero-aseton döteryumlu çözücülerdir.

Tablo 4. 7. ^{13}C -NMR spektroskopi çözücü pik değerleri

Çözücü	Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)
DMSO- d_6	39,7
CDCl_3	77
Tetrametilsilan (TMS)	0

Tablo 4. 8. Fonksiyonel grupların ^1H -NMR spektrum değerleri

Fonksiyonel Grup Adı	Fonksiyonel Grup Yapısı	Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm)
Primer Alkil	$\text{R-CH}_2\text{-}$	1-2
Sekonder Alkil	$\text{R}_2\text{-CH-}$	1-4
Vinil	$\text{CH}_2=\text{CH-}$	5-6
Asetilen	$\text{C}\equiv\text{C-}$	2,5
Aril	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	7-8
Aldehit	R-C=O	9-10
Azometin	H-C=N-H	8-9
İmin	C=N	7-8

Tablo 4. 9. Fonksiyonel grupların ^{13}C -NMR spektrum değerleri

Fonksiyonel Grup Adı	Fonksiyonel Grup Yapısı	Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm)
Azometin Karbon atomu	$\text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{H}$	150-180
İmin Karbon atomu	$\text{C}=\text{N}$	150-155
Aromatik Karbon atomu	C_6H_5-	110-120
Alkan	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	0-60

4.2.6. In-Siliko ADME

Swiss ADME programı laboratuvar ortamında sentezlenen maddenin fizikokimyasal özelliklerini, farmakokinetik özelliklerini, ilaç benzerlikleri hakkında bilgi veren ve kullanılabilecek ilaç maddelerinin in vitro olarak elde edilmesinde yarar sağlayan online programdır. Daha kısa zamanda herhangi uzun çalışmalara gerek kalmadan kullanılabilecek ilaçların üretimini gerçekleştirmek oldukça yararlıdır.

In-Siliko ADME programı lipofilik, hidrojen bağı, çözünürlük, geçirgenlik, kan beyin bariyeri (KBB) P-glikoprotein (P-gp), moleküler kenetleme (Docking) çalışmaları hakkında bilgi verir.

4.2.7. Polarize Mikroskop

Polarize mikroskop (POM); sıvı kristal maddeler üzerine kutuplanan ışığın gönderilmesi sonucu faz yapısı ve özellikleri ile sarmal adım uzunluklarının belirlenmesinde kullanılan cihazdır.

Cihaz iki kısımdan oluşur; polarizör ve analizör. Polarizör sıvı kristal madde ve ışık kaynağı arasında bulunur ve ışığın düzlemsel kutuplanmasını sağlamaktadır. Analizör bir başka adı ikinci polarizör; nesnel mercek açıklığı ve kamera portu arasında bulunur.



Şekil 4. 10. Polarize mikroskop

Cihaza yerleştirilen sıvı kristal numune üzerine gelen ışık objektiften geçerek analizöre gelir. Kırılan ışık olağan ve olağanüstü ışınlar arasında hız farkı meydana getirdiğinden çift kırınım olayı meydana gelir. Çift kırınım olayı; numune üzerindeki ışığın yapıcı ve bozucu etkisinden kaynaklanmaktadır.

Polarize mikroskopta iki tür inceleme vardır.

1. Ortoskopik inceleme; Maddeden yalnızca dik geçen ışınlar yer aldığından az ışık etkisi nedeni ile inceleme aralığı düşüktür. Sıvı kristal numunenin faz yapısına bakılır.
2. Konoskopik inceleme; polarizör ve analizör arasına konoskop koyulması ile paralel ışın demetleri birleştirilir ve belirli yönde gelen ışın dalga özellikleri incelenir. Konoskop ve sıvı kristal numuneden geçen ışık çift kırınıma uğrayarak sıvı kristal hakkında optik özelliklerinin bilgisini verir.

Çalışmada nematik disk faz ve nematik silindir faz yapısını ve bu fazlardan indüklenen kolesterik disk faz ve kolesterik silindir fazın sarmal adım uzunluğunu incelemek için ortoskopik inceleme çalışması yapılmıştır.

4.2.8. Numunelerin Hazırlanması

Hazırlanacak bileşimlerde numuneler Gec Avery hassas terazide tartılarak deney tüpüne konuldu. Madde kaybını engellemek için tüpün ağzı rodaj kapaklı tüp ile sıkıca kapatıldı. Tüpün içindeki maddenin tamamen çözünmesini sağlamak için 50°C’ de su banyosunda yeterince bekletildi. Çözünen madde Centurion santrifüjde 5 dakika santrifüjleme işlemi yapıldı ve bu şekilde homojen bir yapı görünümünde olması sağlandı. Deney tüpü içindeki homojen görünümünde elde edilen karışım yüzey gerilimi yardımıyla bir kılcalı alındı. Kılcalın ucu bek alevi yardımıyla dikkat edilerek kapatıldı. Kılcaldaki numune polarize mikroskop cihazına konuldu.

Çalışmada iki farklı amaç vardı. Mol kesrinin sarmal adım uzunluğuna etkisini incelemek için sıcaklık ayarı yapılarak numunenin yönlenmesi beklenildi ve sarmal adım uzunluğu ölçüldü. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi için ise sabit mol kesrinde sıcaklık istenilen derecelere getirilerek sarmal adım uzunluğu ölçüldü.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada Helisin (Salisilaldehit β - D- Glikozit) (2-(((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihidroksi-6-(hidroksimetil) tetrahidro-2H-piran-2-il) oksi)benzaldehit) 'in o-floro anilin, m-floro anilin, p-floro anilin, o-kloro anilin, m- kloro anilin, p-kloro anilin, o-bromo anilin, m-bromo anilin, p-bromo anilin, o-iyodo anilin, m-iyodo anilin, p-iyodo anilin ile tepkimesinden Schiff bazı bileşikleri sıvı kristal faz içerisinde incelenmek için sentezlendi. Meydana gelen Schiff bazlarının spektroskopik yöntemlerle karakterizasyon tayini yapıldı.

Sentezlenen Schiff bazlarının sıvı kristal ortamda davranışları için DACl/ NH₄Cl/ H₂O, DACl/ KCl/ H₂O, DACl/ NaCl/ H₂O sıvı kristal fazları elde edildi. Meydana gelen sıvı kristal fazlar polarize ışık mikroskopta incelenerek nematik disk faz ve nematik silindir fazlar elde edildi.

Elde edilen nematik disk faz ve nematik silindir fazlara optikçe aktif helisin molekülü ilavesi yapılarak hangi fazın kolesterik disk faz ve kolesterik silindir faza indüklendiği polarize ışık mikroskop ile incelendi. Her bir oluşturulan kolesterik silindir faz ve kolesterik disk fazlarda helisin bileşik miktarı değiştirilerek sarmal adım uzunluğu değişimi incelendi.

Nematik disk faz ve nematik silindir fazlara sentezlenen yeni optikçe aktif madde olan Schiff bazı bileşiği ilavesi yapılarak meydana gelen kolesterik disk faz ve kolesterik silindir fazlar incelendi.

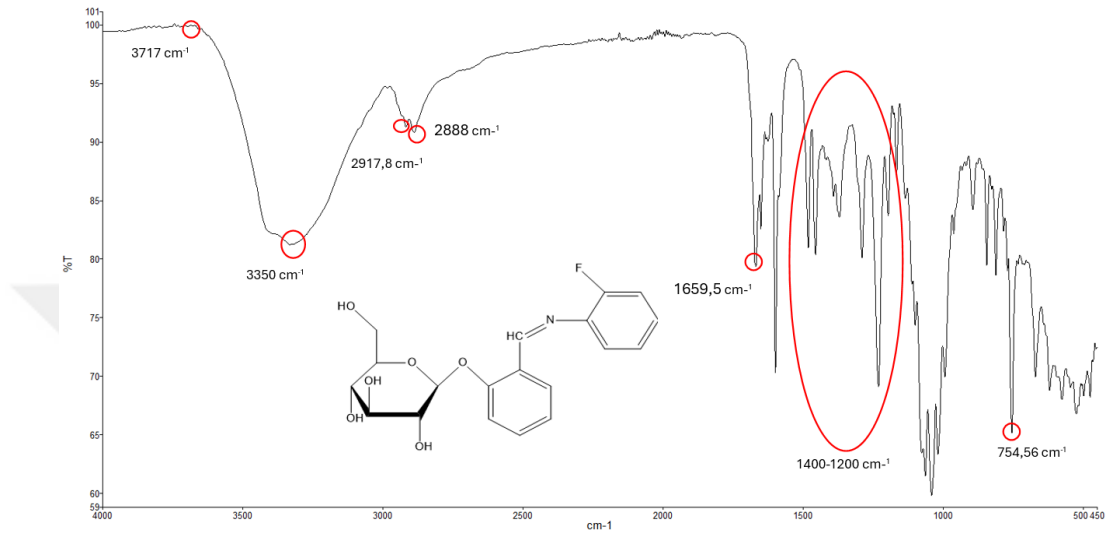
Çalışmada nematik disk fazlara Schiff bazı ilavesi yapıldığında kolesterik faza indüklenmenin meydana gelmediği sadece nematik silindir faza optikçe aktif yeni Schiff bazlarının ilavesiyle kolesterik silindir faza indüklenmenin meydana geldiği gözlenmiştir. Sarmal adım uzunluğuna, madde miktarının ve sıcaklığın etkisini gözlemlemek için gerekli ve yeterli ortamlar oluşturulup polarize mikroskop altında inceleme yapılmıştır.

Yapılan tüm çalışmalar tablolar halinde verilmiş olup altında ilgili yorumlar yapılmıştır.

5.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Karakterizasyonu

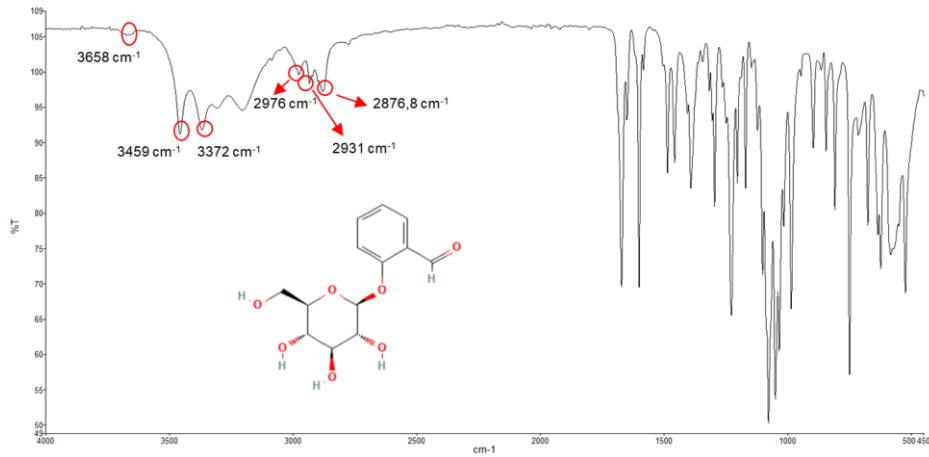
5.1.1. FT-IR Spektrum Değerlendirmesi

5.1.1.1. Bileşik H-2F'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



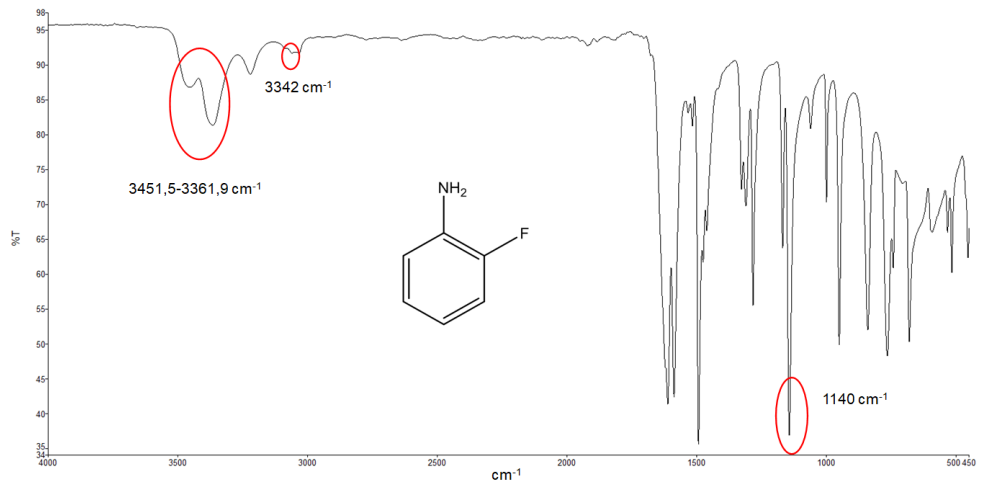
Şekil 5. 1. Bileşik H-2F'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3717 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3350 cm^{-1} (yayvan O-H), 2917 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2888 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1659,5 cm^{-1} (şiddetli C=N), 1400-1200 cm^{-1} (C-F gerilme şiddetli bölgesel), 754,56 cm^{-1} (C-F eğilme) spektrumunda elde edilen değerler teori ile uyumludur.



Şekil 5. 2. Helisin bileşiğinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3658 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), (zayıf aromatik C-H), 2931 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 3459-3372 cm^{-1} (yayvan O-H), 2976 cm^{-1} , 2876,8 cm^{-1} (zayıf aldehit) spektrumunda elde edilen değerler teori ile uyumludur.



Şekil 5. 3. 2-floroanilin bileşiğinin FT-IR spektrumu

3451,5-3361,9 cm^{-1} (NH_2 ikili pik), 3342 cm^{-1} (aromatik C-H), 1140 cm^{-1} (C-F) spektrumunda elde edilen değerler teori ile uyumludur.

Sentezlenen Schiff bazlarında kullanılan ligantlar anilin o-, m-, p- F, Cl, Br, I halojenlerinden meydana geldiği için FT-IR spektrumları hemen hemen benzer çıkmıştır. Maddelerin spektrum değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir.

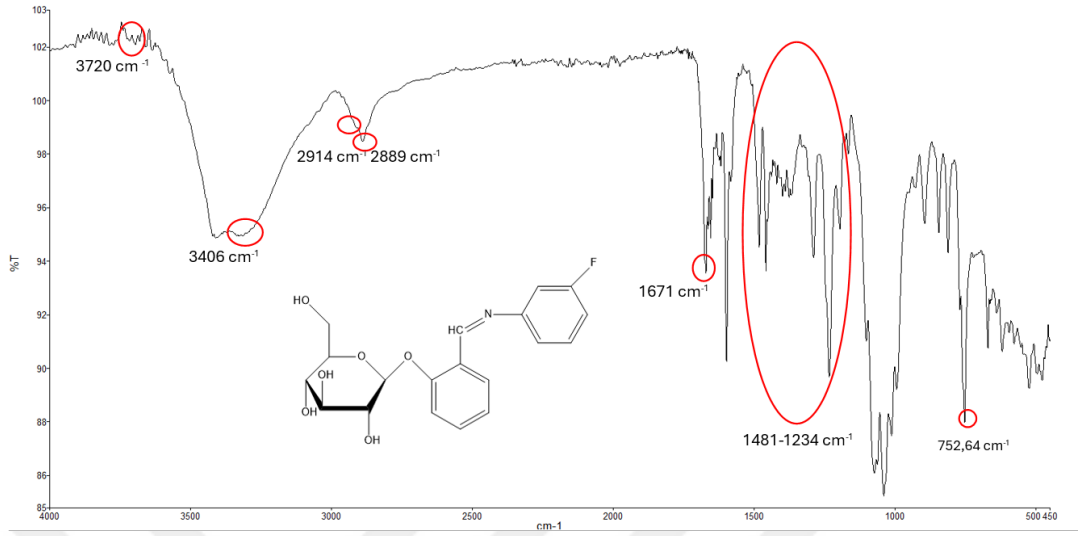
Tablo 5. 1. Sentezlenen Schiff bazlarında kullanılan halojenlerin FT-IR spektrum değerleri

Ligant adı	Meydana gelen frekans cm^{-1}	Ligant adı	Meydana gelen frekans cm^{-1}
o-flora anilin	1140	o-bromo anilin	746
m-floro anilin	1197	m-bromo anilin	765
p-floro anilin	1205	p-bromo anilin	815
o-kloro anilin	740	o-iyodo anilin	743
m-kloro anilin	768	m-iyodo anilin	765
p-kloro anilin	818	p-iyodo anilin	810

Çalışmada yeni Schiff bazı bileşiklerinin FT-IR spektrum değerlerinde helisinden gelen aldehit yapısının piki ve anilinden gelen NH_2 çift dişli pikin kaybolup yerine imin ($\text{C}=\text{N}$) bağının piki oluşumu gözlemlendiğinden yeni Schiff bazı bileşiğinin başarılı şekilde sentezlendiğinin yorumu yapılmıştır.

Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.14, sentezlenen Schiff bazlarının FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Molekülde bulunan diğer atomların oluşumu daha ayrıntılı olarak şekillerin sonunda verilmiştir. Genel olarak yorum ise Şekil 5.14. den sonra yapılmıştır.

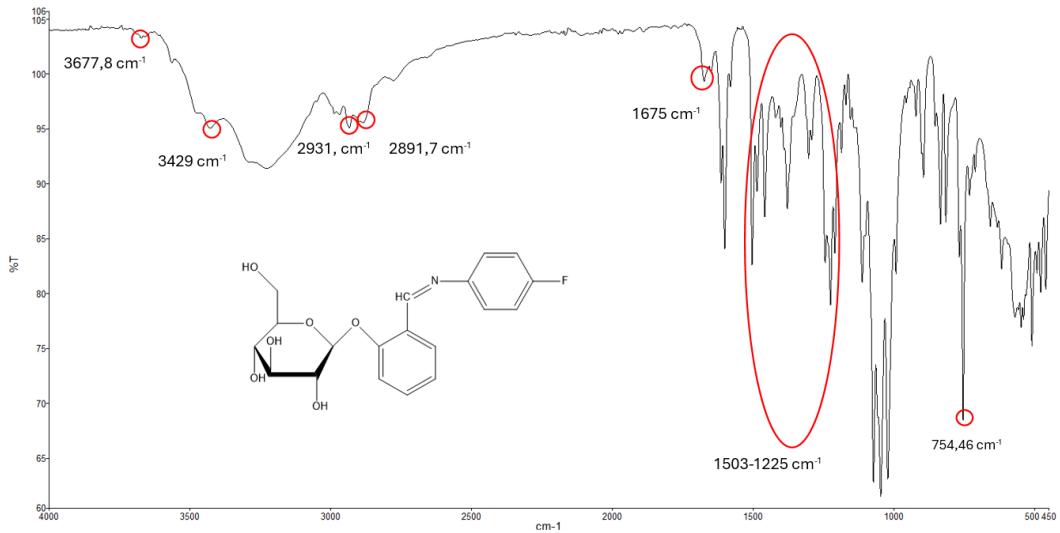
5.1.1.2. Bileşik H-3F'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 4. Bileşik H-3F'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3674 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3434 cm^{-1} (yayvan O-H), 2935 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2885 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1674 cm^{-1} (şiddetli C=N), 1504-1225 cm^{-1} (C-F gerilme şiddetli bölgesel), 752,64 cm^{-1} (C-F eğilme) spektrumunda elde edilen değerler teori ile uyumludur.

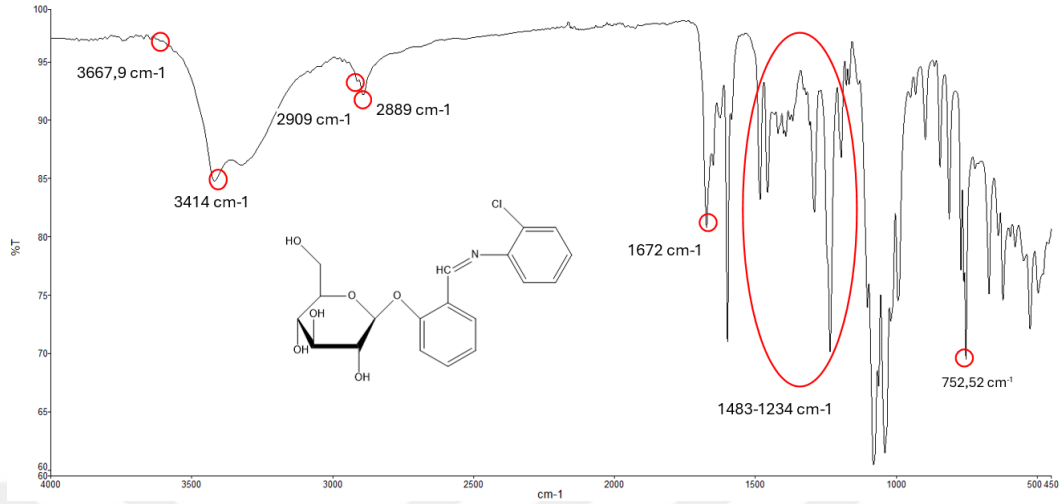
5.1.1.3. Bileşik H-4F'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 5. Bileşik H-4F'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3677,8 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3429 cm^{-1} (yayvan O-H), 2931,5 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2891,7 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1675 cm^{-1} (zayıf C=N), 1503-1225 cm^{-1} (C-F gerilme bölgesel), 754,46 cm^{-1} (C-F eğilme).

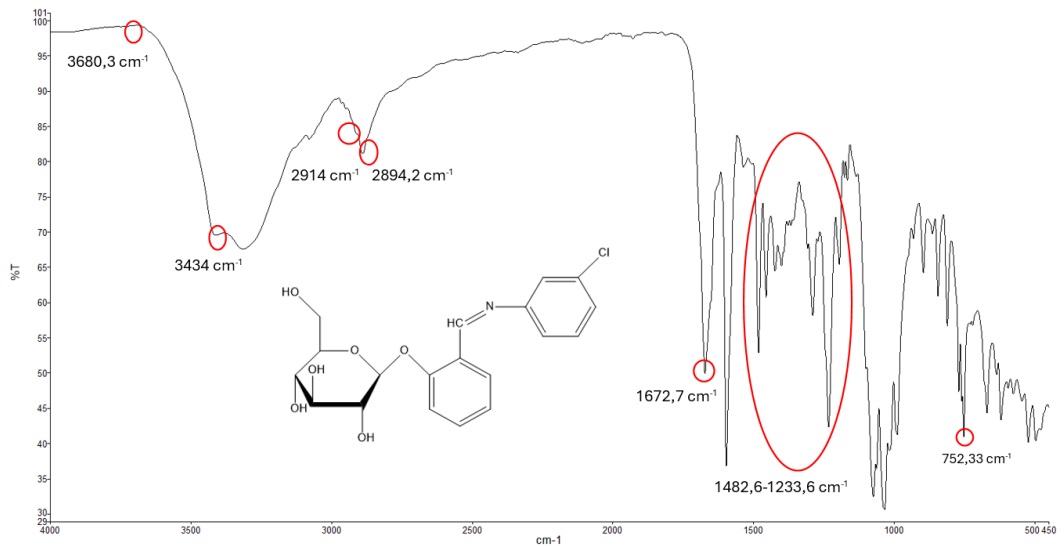
5.1.1.4. Bileşik H-2Cl'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 6. Bileşik 2-Cl'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: $3667,9\text{ cm}^{-1}$ (zayıf alifatik O-H), 3414 cm^{-1} (yayvan O-H), 2909 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2889 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1672 cm^{-1} (şiddetli C=N), $1408-1234\text{ cm}^{-1}$ (C-Cl gerilme şiddetli bölgesel), $752,52\text{ cm}^{-1}$ (C-Cl eğilme).

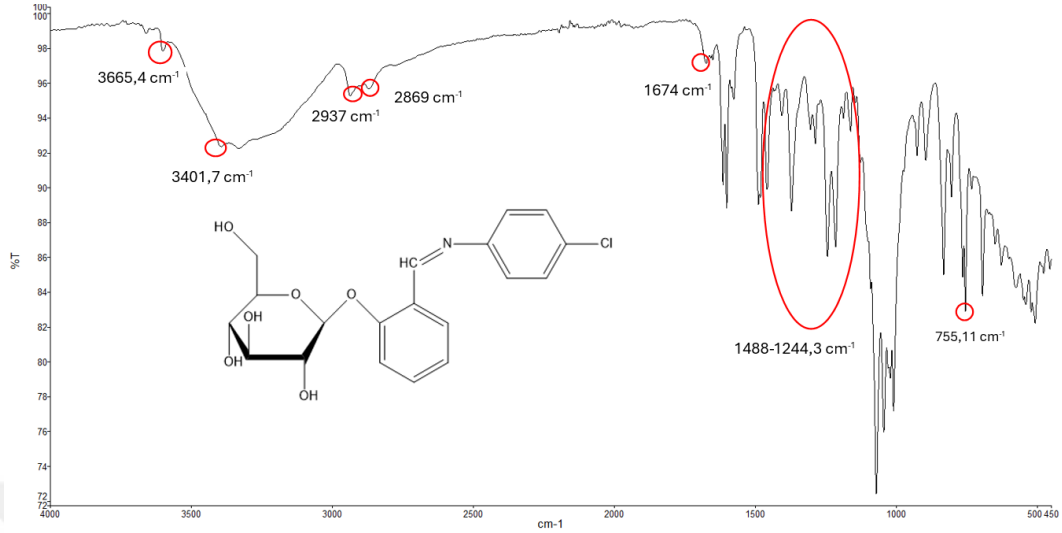
5.1.1.5. Bileşik H-3Cl'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 7. Bileşik H-3Cl'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: $3680,3\text{ cm}^{-1}$ (zayıf alifatik O-H), 3434 cm^{-1} (yayvan O-H), 2914 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), $2894,2\text{ cm}^{-1}$ (zayıf alifatik C-H), $1672,7\text{ cm}^{-1}$ (şiddetli C=N), $1482-1233,6\text{ cm}^{-1}$ (C-Cl gerilme şiddetli bölgesel), $752,33\text{ cm}^{-1}$ (C-Cl eğilme).

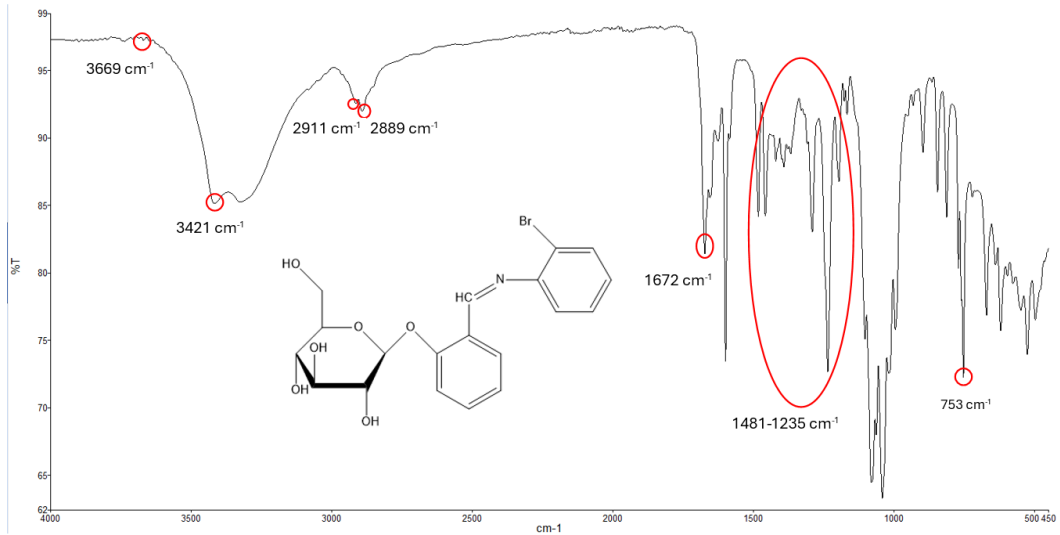
5.1.1.6. Bileşik H-4Cl'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 8. Bileşik H-4Cl'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3665,4 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3401,7 cm^{-1} (yayvan O-H), 2937 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2869 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1674 cm^{-1} (zayıf C=N), 1488-1244,3 cm^{-1} (C-Cl gerilme bölgesel), 755,11 cm^{-1} (C-Cl eğilme).

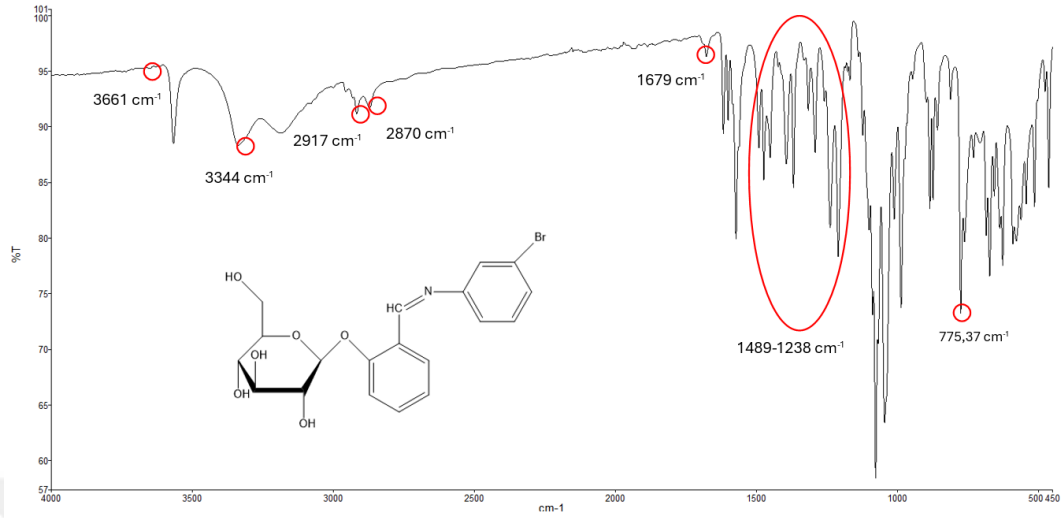
5.1.1.7. Bileşik H-2Br'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 9. Bileşik H-2Br'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3669 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3421 cm^{-1} (yayvan O-H), 2911 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2889 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1672 cm^{-1} (şiddetli C=N), 1481-1235 cm^{-1} (C-Br gerilme şiddetli bölgesel), 753 cm^{-1} (C-Br eğilme).

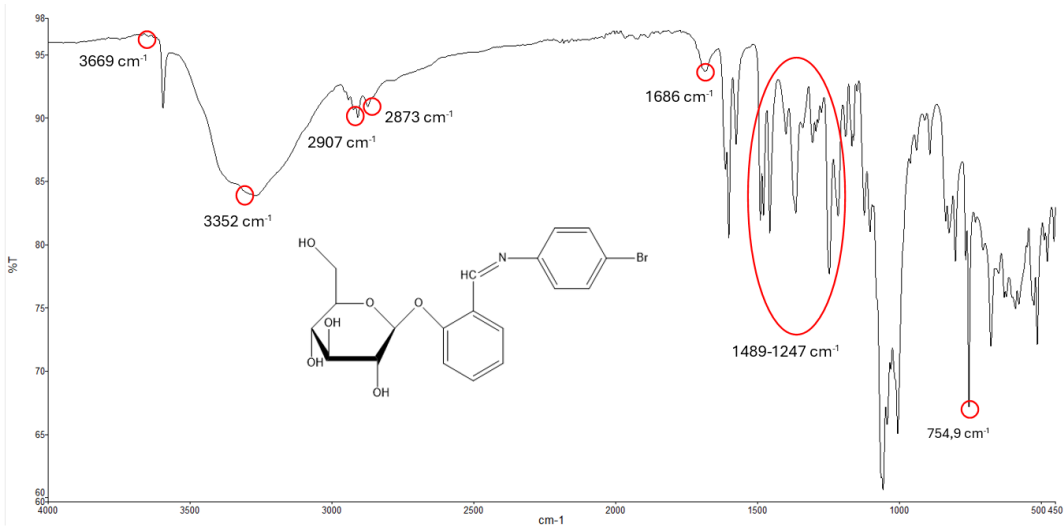
5.1.1.8. Bileşik H-3Br'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 10. Bileşik H-3Br'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3661 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3344 cm^{-1} (yayvan O-H), 2917 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2870 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1679 cm^{-1} (C=N), 1489-1238 cm^{-1} (C- Br gerilme bölgesel), 775,37 cm^{-1} (C-Br eğilme).

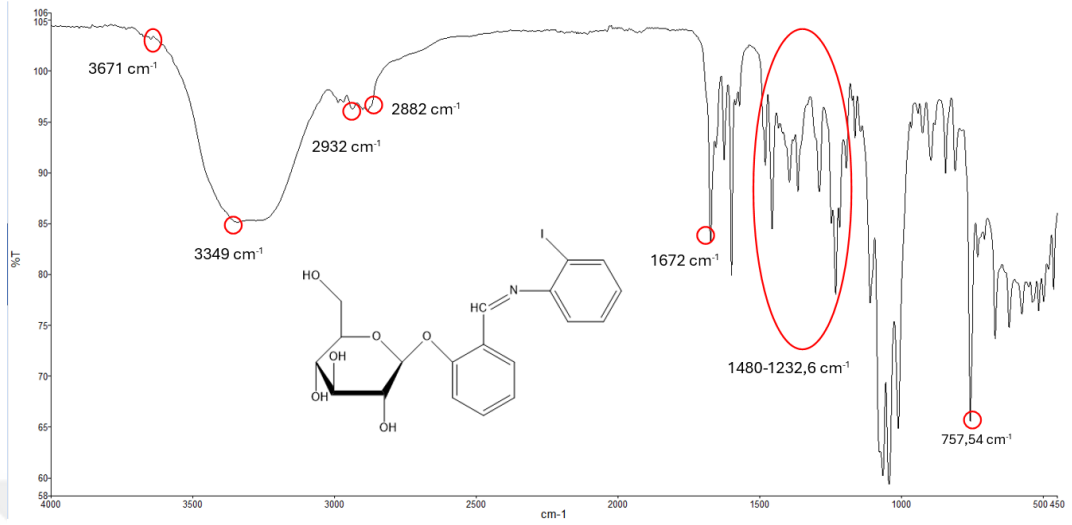
5.1.1.9. Bileşik H-4Br'nin Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 11. Bileşik H-4Br'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3669 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3452 cm^{-1} (yayvan O-H), 2907 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2873 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1686 cm^{-1} (C=N), 1489-1247 cm^{-1} (C-Br gerilme bölgesel), 754,9 cm^{-1} (C-Br eğilme).

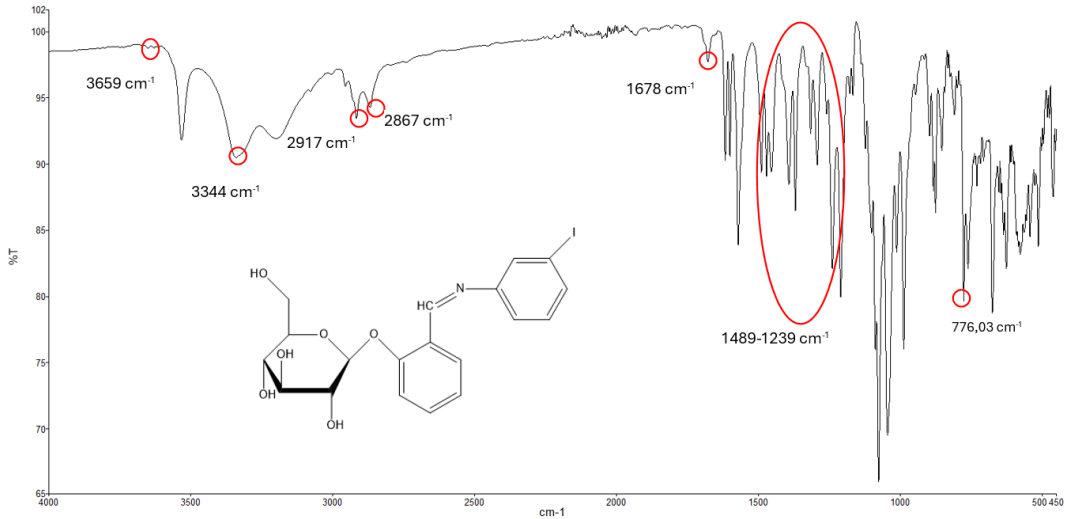
5.1.1.10. Bileşik H-2I'nın Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 12. Bileşik H-2I'nın FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3671 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3449 cm^{-1} (yayvan O-H), 2932 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2882 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1672 cm^{-1} (şiddetli C=N), 1408-1232,6 cm^{-1} (C-I gerilme bölgesel), 757,54 cm^{-1} (C-I eğilme).

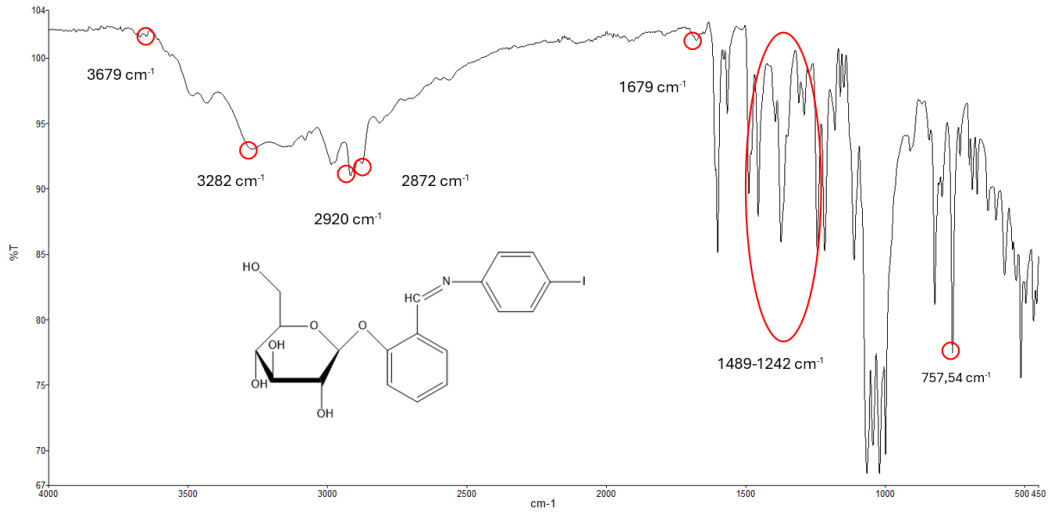
5.1.1.11. Bileşik H-3I'nın Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 13. Bileşik H-3I'nın FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3659 cm^{-1} (zayıf alifatik O-H), 3344 cm^{-1} (yayvan O-H), 2917 cm^{-1} (zayıf aromatik C-H), 2867 cm^{-1} (zayıf alifatik C-H), 1678 cm^{-1} (C=N), 1489-1239 cm^{-1} (C-I gerilme bölgesel), 776,03 cm^{-1} (C-I eğilme).

5.1.1.12. Bileşik H-4I'nın Schiff Bazının FT-IR Spektrumunun Değerlendirilmesi



Şekil 5. 14. Bileşik H-4I'nın FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu: 3679 (zayıf alifatik O-H), 33282 (yayvan O-H), 2920 (zayıf aromatik C-H), 2872 (zayıf alifatik C-H), 1679 (zayıf C=N), 1489-1242 (C-I gerilme bölgesel), 757,54 cm⁻¹ (C-I eğilme).

Fonksiyonel gruplar hakkında geniş ve detaylı bilgi veren FT-IR spektroskopik yöntemidir. Spektroskopide molekülde bulunan her fonksiyonel grup karakteristik olarak titreşime sahiptir. Titreşim frekansı 4000-1500 cm⁻¹ aralığında fonksiyonel grupların karakteristik absorpsiyonlarının gözlemlendiği aralıktır.

1500-400 cm⁻¹ aralığı moleküldeki tüm grupların titreşimini göstermektedir. Bu yüzden bu bölgede çok fazla pik görülmesinden parmak izi bölgesi olarak ifade edilir. Parmak izi bölgesinde her molekül için farklılıklar gözlenmektedir. Bu bölgeye bakılarak moleküller için daha net bilgiler alınabilir.

FT-IR spektroskopisinde gönderilen ışın moleküllerde sadece titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarmaktadır. Bu uyarı molekülün geometrisi, atomlar arası bağ uzunluğu, bağ kuvvetliliği, bağı kuran atomların kütleleri ile farklı frekans değerlerinin oluşmasına etki etmektedir.

Molekül yapısında bulunan atomlar arası bağ türleri ve bunların kuvveti moleküldeki diğer atomları etkiler. Bu durum da farklı frekans değerlerini oluşturur.

Sentezlenen bileşiklerdeki Schiff bazlarının molekül içinde yer alan hidrojen bağlarının kuvvetliliği ve sayısı elde edilen spektrumdaki değerlerin daha yüksek frekansa yanı daha düşük dalga boyuna kaymasına etki etmektedir.

FT-IR spektrumlarında görülen geniş ve zayıf bantlar O---H ve N---H arasındaki

molekül içi hidrojen bağının bulunduğunu göstermektedir (Jin vd., 2006; Liu vd., 2018).

Schiff bazı maddelerinden alınan FT-IR spektroskopilerinde başlangıç maddesi olarak alınan helisinin (Salisilaldehit- β -D-Glikozit) yapısında bulunan, aldehitten gelen C-H ($2876,8\text{ cm}^{-1}$) ile ligant olarak kullanılan anilin halojeninden gelen NH_2 ($3451,5\text{--}3361,9\text{ cm}^{-1}$ keskin çift dişli) piklerinin olmaması ve bununla beraber Schiff bazına ait C=N ($1677\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$) piklerinin gözlenmesi maddelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Sentezlenen yeni Schiff bazı bileşiklerinin değerleri Tablo 5.2.' de verilmiştir.

Hidrojen bağının olduğu yapılarda FT-IR spektrumunda ($2300\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) aralığında yayvan bant olması, hidrojen bağı yapmamış olanlarda ise 3600 cm^{-1} O-H titreşiminin bulunduğu gözlenmiştir (Freedman, 1961).

Özellikle salisilaldehit ve salisilaldehitin çeşitlerinde yapılan çalışmalarda molekül içi hidrojen bağı oluşumundan dolayı O-H bağının zayıf olduğu yapılan literatür araştırmalarında görülmüştür (Filarowski, 2005; Pajak vd., 2007; Sıdır vd., 2021).

Schiff bazı maddeleri aynı zamanda o-, m-, p- F, Cl, Br, I halojenleri içermektedir. Yapıların etkin pikleri parmak izi bölgesinde geniş aralıkta görülür. F, Cl, Br, I, atomlarının elektronegatiflik değerlerinin farklı olması, bu grupların yapıda o-, m-, p- konumunda bağlanması FT-IR spektroskopisinde farklı frekans değerlerine kaymasına etki etmektedir (Aykanat, 2007; Sundaraganesan vd., 2007)

Sonuç olarak elde edilen spektrumlarda gözlenen pik değerleri literatür ile uyumludur. 12 adet yeni Schiff bazı bileşiği başarılı şekilde sentezlenmiştir.

Tablo 5. 2. Schiff bazı maddelerinin FT-IR spektrum değerleri

Fonksiyonel gruplar	Alifatik O-H cm^{-1}	O-H cm^{-1}	Aromatik		C=N cm^{-1}	Halojenler cm^{-1}
			C-H cm^{-1}	Alifatik C-H cm^{-1}		
H-2F	3717	3406	2914	2889	1671	1481-1234
H-3F	3674	3434	2935	2885	1674	1504-1225
H-4F	2677,8	3429	2931,5	2891,7	1675	1503-1225
H-2Cl	3667,9	3414	2909	2889	1672	1483-1234
H-3Cl	3680,3	3434	2914	2894,2	1672,7	1482-1233,6
H-4Cl	3665,4	3401,7	2937	2869	1674	1488-1244,3
H-2Br	3669	3421	2911	2889	1672	1481-1235
H-3Br	3661	3344	2917	2870	1670	1489-1238
H-4Br	3669	3352	2907	2873	1686	1489-1247
H-2I	3671	3349	2932	2882	1672	1480-1232,6
H-3I	3659	3344	2917	2867	1678	1489-1239
H-4I	3679	3272	2920	2872	1679	1489-1242

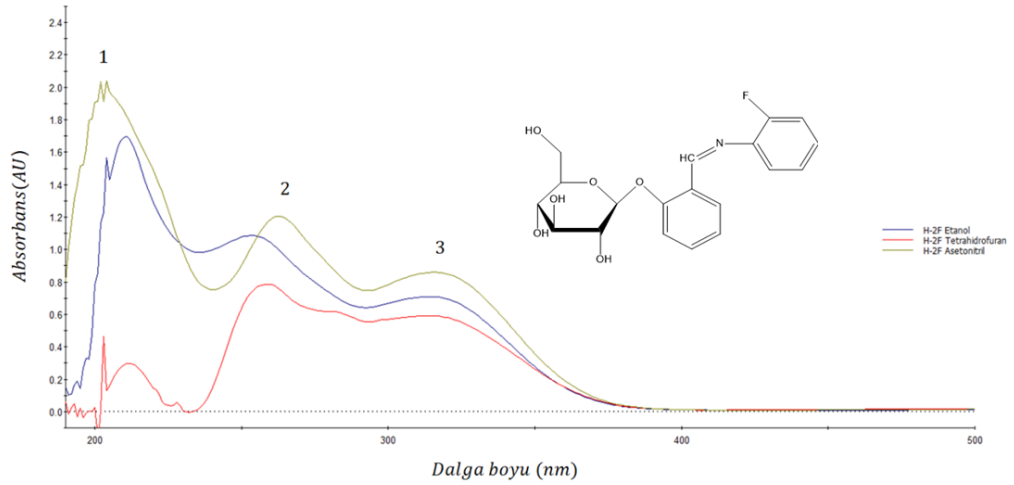
5.1.2. UV-Vis Spektroskopik Tekniğinin Uygulanması

Schiff bazı bileşiklerinin deneysel UV-Vis spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya bölümünde ölçülmüştür.

Elde edilen Schiff bazı bileşiklerinin UV-Vis spektrumları ölçümünde 1×10^{-5} M derişimli olacak şekilde farklı polaritelere sahip asetonyitril (CH_3CN) (Polarite; 5,8), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Polarite; 5,2) ve tetrahidrofuran (CH_2)₄O (Polarite; 4,0) çözücülerinde incelendi.

Şekil 5. 15, Şekil 5. 16, Şekil 5. 17, Şekil 5. 18, Şekil 5. 19, Şekil 5. 20, Şekil 5. 21, Şekil 5. 22, Şekil 5. 23, Şekil 5. 24, Şekil 5. 25, Şekil 5. 26 sentezlenen Schiff bazlarının UV-Vis spektroskopisi gösterilmiştir. Tablo 5. 3, Tablo 5. 4, Tablo 5. 5, Tablo 5. 6, Tablo 5. 7, Tablo 5. 8, Tablo 5. 9, Tablo 5. 10, Tablo 5. 11, Tablo 5. 12, Tablo 5. 13, Tablo 5. 14 kullanılan farklı çözücülerde meydana gelen dalga boyu değerleri belirtilmiştir.

5.1.2.1. Bileşik H-2F'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



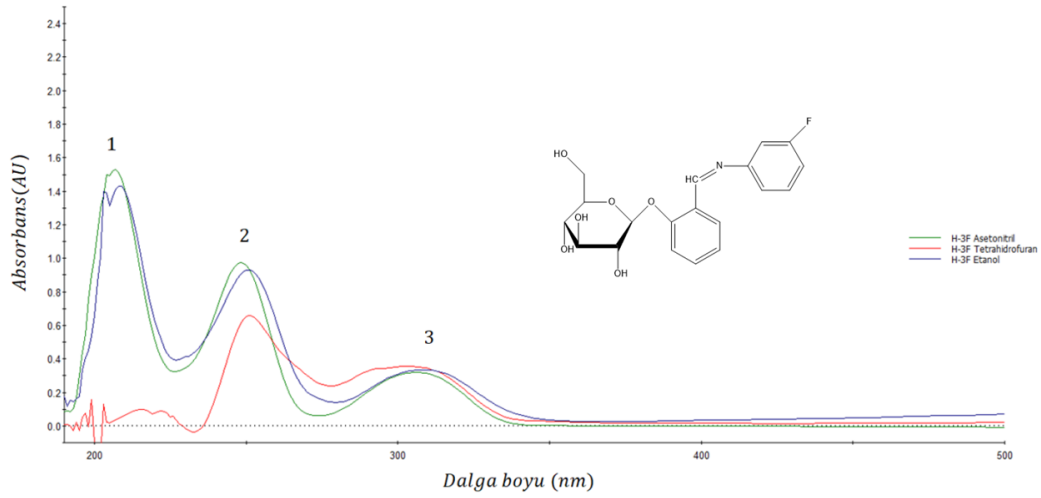
Şekil 5. 15. H-2F UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 3. H-2F UV- Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	234	1	204
	2	289	2	262
	3	374	3	321
Etanol	1	237	1	210
	2	292	2	254
	3	384	3	319
Tetrahidrofuran	1	239	1	213
	2	293	2	260
	3	388	3	322

H-2F Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.2. Bileşik H-3F'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



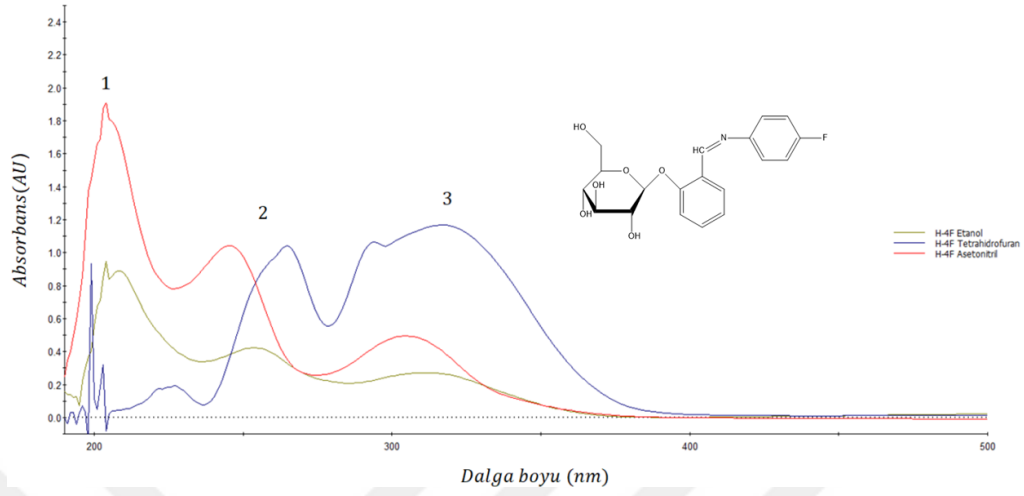
Şekil 5. 16. H-3F UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 4. H-3F UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	224	1	206
	2	269	2	248
	3	337	3	305
Etanol	1	229	1	209
	2	277	2	252
	3	341	3	312
Tetrahidrofuran	1	235	1	217
	2	280	2	253
	3	343	3	308

H-3F Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.3. Bileşik H-4F'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



Şekil 5. 17. H-4F UV-Vis spektrumu

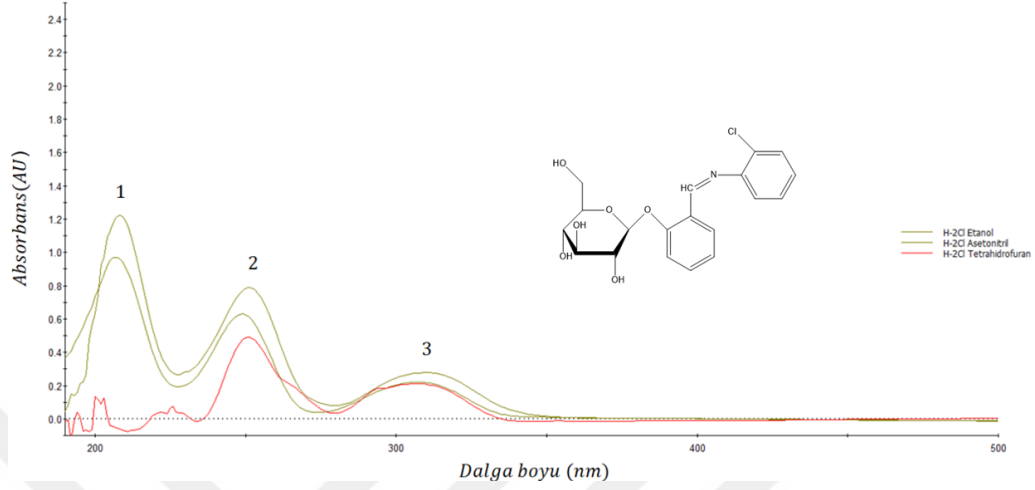
Tablo 5. 5. H-4F UV- Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	224	1	204
	2	268	2	245
	3	328	3	305
Etanol	1	235	1	208
	2	276	2	257
	3	360	3	318
Tetrahidrofuran	1	235	1	224
	2	280	2	265
	3	343	3	321

H-4F Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

H-2F, H-3F, H-4F moleküllerinde meydana gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin farklı bölgelerde oluşması halojenlerin o-, p- yönlendirici etkilerini hatırlatmıştır. Asetonitril çözücüsünde H-2F ve H-4F de gözlenen tepe noktası 204 nm iken H-3F de 206 nm de gözlenmektedir.

5.1.2.4. Bileşik H-2Cl'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



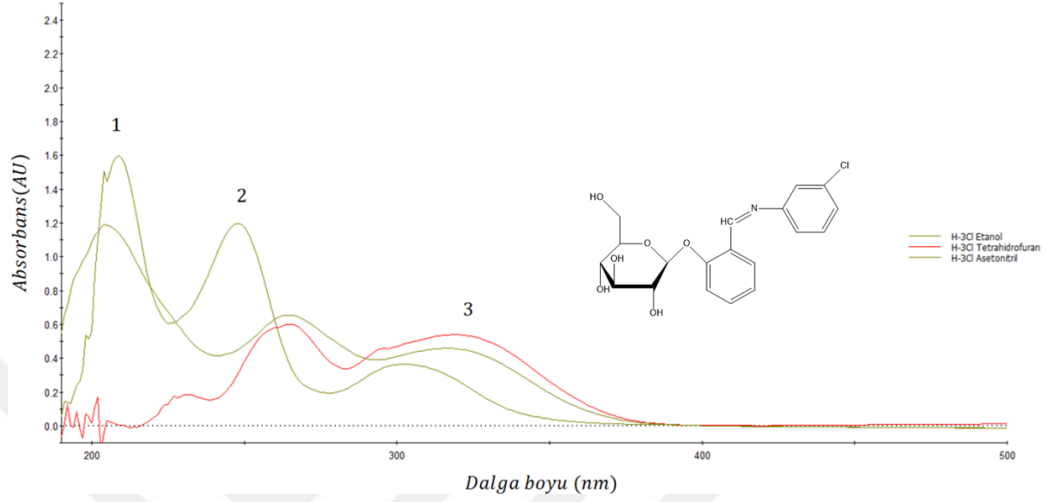
Şekil 5. 18. H-2Cl UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 6. H-2Cl UV- Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	225	1	206
	2	270	2	248
	3	336	3	308
Etanol	1	227	1	209
	2	276	2	251
	3	348	3	310
Tetrahidrofuran	1	236	1	226
	2	279	2	251
	3	363	3	312

H-2Cl Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.5. Bileşik H-3Cl'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



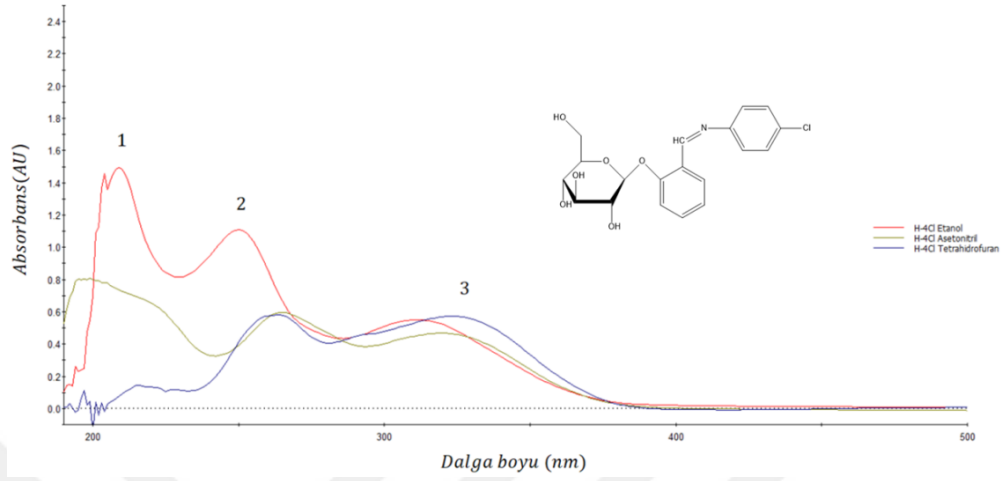
Şekil 5. 19. H-3Cl UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 7. H-3Cl UV- Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	238	1	204
	2	294	2	263
	3	371	3	314
Etanol	1	226	1	209
	2	279	2	247
	3	362	3	302
Tetrahidrofuran	1	240	1	231
	2	275	2	264
	3	374	3	325

H-3Cl Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.6. Bileşik H-4Cl'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



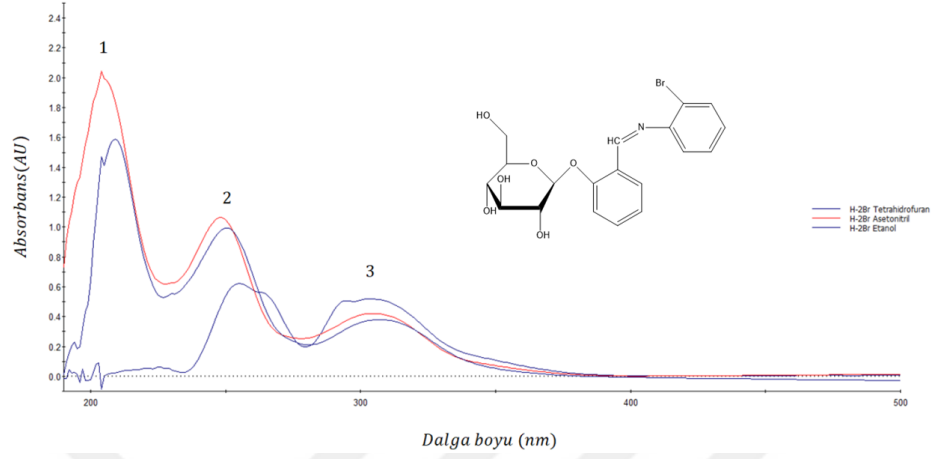
Şekil 5. 20. H-4Cl UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 8. H-4Cl UV- Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	238	1	196
	2	291	2	265
	3	365	3	322
Etanol	1	227	1	209
	2	273	2	251
	3	367	3	309
Tetrahidrofuran	1	235	1	216
	2	280	2	263
	3	374	3	326

H-4Cl Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.7. Bileşik H-2Br'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



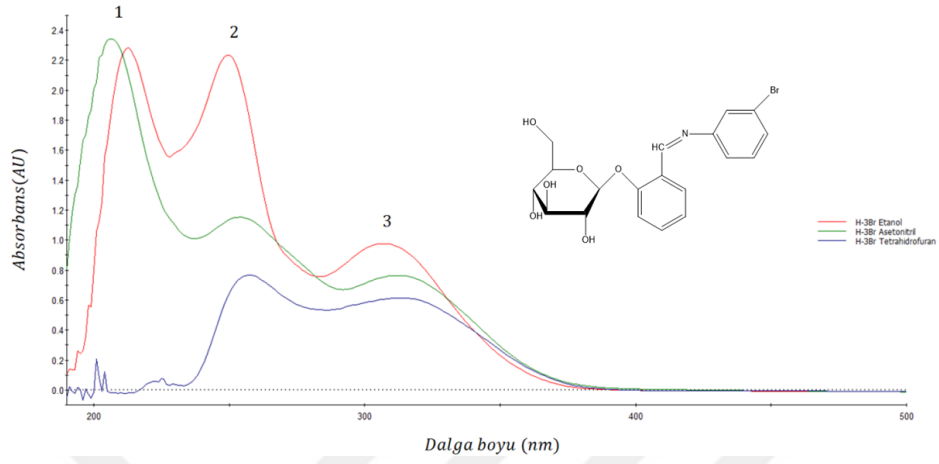
Şekil 5. 21. H-2Br UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 9. H-2Br UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	219	1	207
	2	265	2	248
	3	335	3	306
Etanol	1	229	1	211
	2	281	2	252
	3	345	3	308
Tetrahidrofuran	1	234	1	219
	2	279	2	257
	3	364	3	304

H-2Br Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.8. Bileşik H-3Br'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



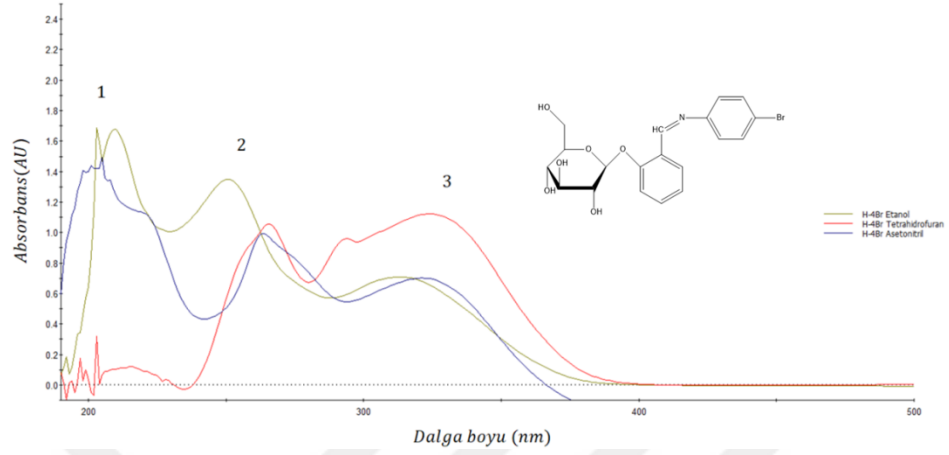
Şekil 5. 22. H- 3Br UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 10. H- 3Br UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	230	1	206
	2	290	2	255
	3	374	3	316
Etanol	1	227	1	212
	2	269	2	250
	3	371	3	308
Tetrahidrofuran	1	236	1	224
	2	284	2	257
	3	380	3	318

H-3Br Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.9. Bileşik H-4Br'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



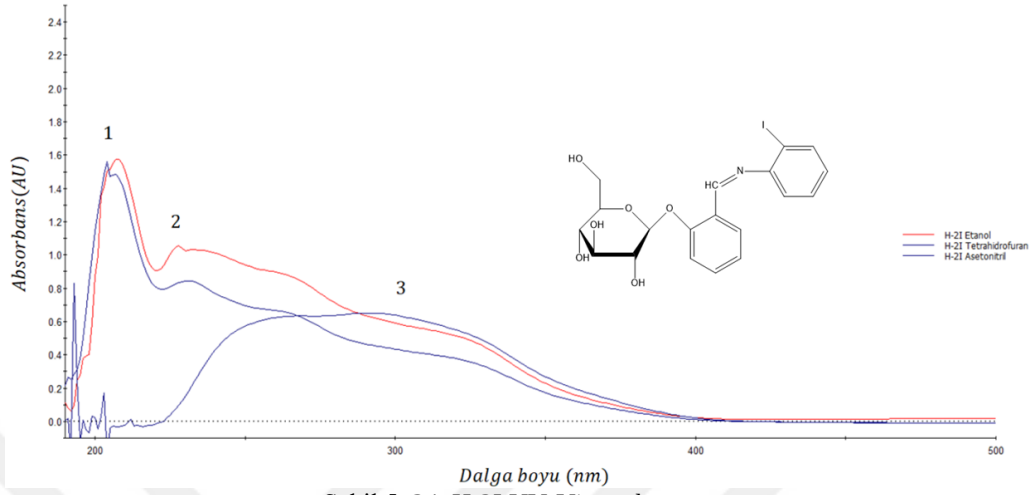
Şekil 5. 23. H-4Br UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 11. H-4Br UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	218	1	205
	2	285	2	262
	3	362	3	320
Etanol	1	225	1	210
	2	286	2	252
	3	379	3	314
Tetrahidrofuran	1	236	1	215
	2	297	2	266
	3	388	3	327

H-4Br Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.

5.1.2.10. Bileşik H-2I'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



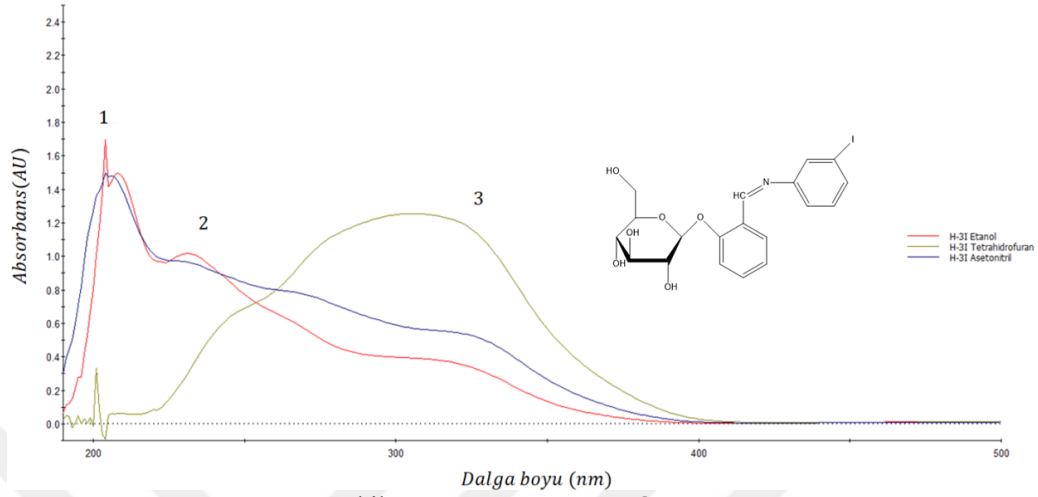
Şekil 5. 24. H-2I UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 12. H-2I UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	221	1	204
	2	237	2	231
	3	387	3	316
Etanol	1	219	1	208
	2	230	2	228
	3	389	3	323
Tetrahidrofuran	1	222	1	212
	2		2	
	3	390	3	304

H-2I Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir.. Polaritesi düşük olan tetrahidrofuran çözücüsünde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin kaybolması dikkat çekicidir.

5.1.2.11. Bileşik H-3I'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



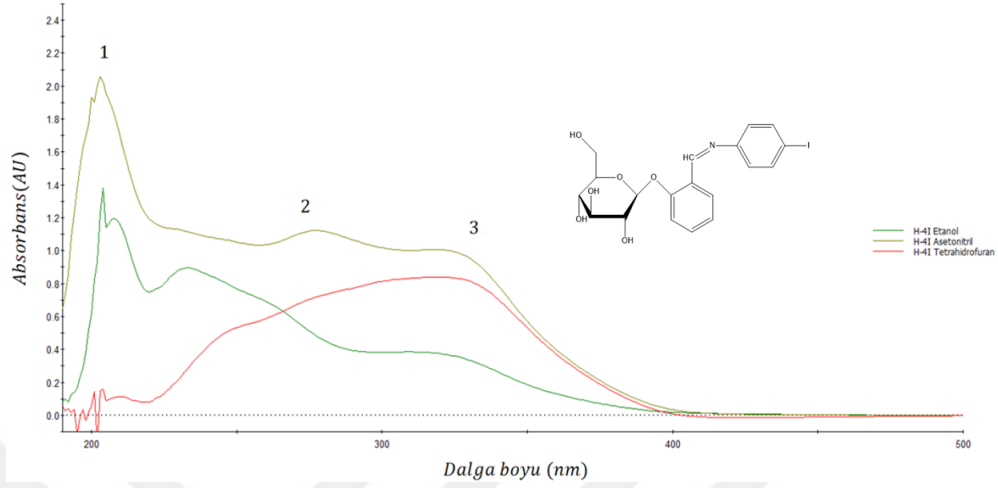
Şekil 5. 25. H-3I UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 13. H-3I UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	224	1	204
	2	302	2	272
	3	392	3	325
Etanol	1	221	1	204
	2	282	2	232
	3	391	3	327
Tetrahidrofuran	1	221	1	220
	2		2	
	3	404	3	309

H-3I Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir. Polaritesi düşük olan tetrahidrofuran çözücüsünde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin kaybolması dikkat çekicidir.

5.1.2.12. Bileşik H-4I'nin Schiff Bazının UV-Vis Spektrumunda Değerlendirilmesi



Şekil 5. 26. H-4I UV-Vis spektrumu

Tablo 5. 14. H-4I UV-Vis spektrumu değerleri

Çözücü	No	Maksimum dalga boyu (nm)	No	Tepe noktası (nm)
Asetonitril	1	221	1	203
	2	299	2	277
	3	396	3	326
Etanol	1	219	1	204
	2	284	2	233
	3	402	3	329
Tetrahidrofuran	1	222	1	209
	2		2	
	3	398	3	330

H-4I Schiff bazı molekülünün UV-Vis spektroskopisinde kullanılan çözücülerin polarite farklılığı, meydana gelen kaymaların $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde yüksek enerji yani düşük dalga boyunda oluşmasına etki etmektedir. Polaritesi düşük olan tetrahidrofuran çözücüsünde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin kaybolması dikkat çekicidir.

UV-Vis spektroskopisi molekül içi bağların görünür bölge ışınları ile uyarılmasından meydana gelmektedir. Bu durum yapı tayinlerinde bağ çeşitlerine göre hangi fonksiyonel grupların bulunabileceğini gösterir. Yapı tayininde kullanılan yardımcı spektroskopi yöntemidir.

Molekül içi bağlarda σ , π ve serbest elektronlardan kaynaklanan n bağları bulunmaktadır. Bağlar arasında $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri bulunur. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri görünür bölgede gözükmemektedir.

Sentezlenen Schiff bazı maddelerinin fonksiyonel C=N bağının ve benzen halkasında C=C bağlarının bulunmasından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ ile O ve N atomlarında bulunan serbest elektronlar (bağ yapımına katılmayan elektron çiftleri) bulunmasından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri bulunmaktadır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri iki farklı yerde gözlenmektedir.

Schiff bazı maddelerinin o-, m-, p- konumunda F, Cl, Br, I atomlarının bağlanması ile yapıda dalga boylarının kaymalarına etki etmektedir. Ayrıca yapıda yer alan O-H bağlarının bulunması elde edilen spektroskopik sonuçların yüksek frekansa kaymasına etki etmektedir.

UV-Vis spektroskopileri farklı polaritelere sahip çözücülerde (asetonitril (CH_3CN) (Polarite; 5,8), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Polarite; 5,2) ve tetrahidrofuran (CH_2)₄O) (Polarite; 4,0)) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yüksek enerjili bölgeye kaydığı yapılan literatür araştırmalarında görülmüştür (Hayvali vd., 2003).

Schiff bazlarının polaritesi en yüksek olan asetonitrilde yüksek enerjili bölgeye kayması $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin meydana geldiğini göstermektedir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait kaymaların daha az olması çözücü polaritesinden çok fazla etkilenmediğini göstermektedir.

Yapıda molekül içi O-H bağları arasında O-H-----O-H-----O-H-----O-H şeklinde meydana gelen hidrojen bağı $n \rightarrow \pi^*$ geçişini kısıtlar.

Tablo 5. 15. Asetonitril H-F ve H-Cl UV-Vis değerleri

Schiff Bazları	H-2F	H-3F	H-4F	H-2Cl	H-3Cl	H-4Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Benzen halkası)	204	206	204	206	209	196
$n \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	262	248	245	248	247	265
$\pi \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	321	305	305	308	302	322

Tablo 5. 16. Asetonitril H-Br ve H-I UV-Vis değerleri

Schiff Bazları	H-2Br	H-3 Br	H-4 Br	H-2I	H-3 I	H-4 I
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Benzen halkası)	207	212	205	204	204	203
$n \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	248	250	262	231	272	277
$\pi \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	306	308	320	316	325	326

Polarite değeri 5,8 olan asetonitril çözücüsü içinde UV-Vis spektroskopi tekniği alındığında meydana gelen kayma değerleri halojenler arasında elektronegatifliği en yüksek olan F atomundan başlayarak daha düşük elektronegatifliğe sahip sırayla Cl, Br ve I atomları sırasında değişimin meydana geldiği gözlenir. Benzen halkasına ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde halojen etkisi çok fazla olmamakla beraber imin (-C=N-) grubuna ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kayma değerleri halojenler arasında daha belirgin hale gelmiştir. Bununla birlikte imin (-C=N-) grubuna ait olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde de halojenler arasında kayma değerleri büyük farklılıklar meydana getirmiştir.

Yapıda bağlı bulunan o-, m-, p- konumunda bağlı halojenlerinde etkileri elektronegatifliğine ilave olarak bağlı bulunan durumlara göre uyumlu bir geçiş gözlenmiştir. Halojen atomları bileşik sentezlenmesi sırasında o-, p- yönlendirici gruptardandır. Halojenler zayıf etkinlik azaltıcı grup olmalarından dolayı benzeni halkadan daha etkin yapmaktadır (Solomons ve Fryhle, 2008).

Tablo 5. 17. Etanol H-F ve H-Cl UV-Vis değerleri

Schiff Bazları	H-2F	H-3F	H-4F	H-2Cl	H-3Cl	H-4Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Benzen halkası)	210	209	208	206	209	209
$n \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	254	252	257	248	247	251
$\pi \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	319	312	318	308	302	310

Tablo 5. 18. Etanol H-Br ve H-I UV-Vis değerleri

Schiff Bazları	H-2Br	H-3 Br	H-4 Br	H-2I	H-3 I	H-4 I
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Benzen halkası)	211	212	210	208	204	204
$n \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	252	250	252	228	232	233
$\pi \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	308	308	314	323	327	329

Polarite değeri 5,2 olan etanol çözücüsü içinde UV-Vis spektroskopi tekniği alındığında meydana gelen kayma değerleri halojenler arasında elektronegatifliği en yüksek olan F atomundan başlayarak daha düşük elektronegatifliğe sahip sırayla Cl, Br ve I atomları sırasında değişimin meydana geldiği gözlenir. Benzen halkasına ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde halojen etkisi çok fazla olmamakla beraber imin (-C=N-) grubuna ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kayma değerleri halojenler arasında daha belirgin hale gelmiştir. Bununla birlikte imin (-C=N-) grubuna ait olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde de halojenler arasında kayma değerleri büyük farklılıklar meydana getirmiştir.

Yapıda bağlı bulunan o-, m-, p- konumunda bağlı halojenlerinde etkileri elektronegatifliğine ilave olarak bağlı bulunan durumlara göre uyumlu bir geçiş gözlenmiştir. Halojen atomları bileşik sentezlenmesi sırasında o-, p- yönlendirici gruplardandır. Halojenler zayıf etkinlik azaltıcı grup olmalarından dolayı benzeni halkadan daha etkin yapmaktadır (Solomons ve Fryhle, 2008).

Tablo 5. 19. Tetrahidrofuran H-F ve H-Cl UV-Vis değerleri

Schiff Bazları	H-2F	H-3F	H-4F	H-2Cl	H-3Cl	H-4Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Benzen halkası)	213	217	224	226	231	216
$n \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	260	253	265	251	264	263
$\pi \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	322	308	321	312	325	326

Tablo 5. 20. Tetrahidrofuran H-Br ve H-I UV-Vis değerleri

Schiff Bazları	H-2Br	H-3Br	H-4Br	H-2I	H-3I	H-4I
$\pi \rightarrow \pi^*$ (Benzen halkası)	219	224	215	212	220	209
$n \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	257	257	266	-	-	-
$\pi \rightarrow \pi^*$ (-C=N-)	304	318	327	304	309	330

Polarite değeri 4,0 olan tetrahidrofuran çözücüsü içinde UV-Vis spektroskopi tekniği alındığında meydana gelen kayma değerleri halojenler arasında elektronegatifliği en yüksek olan F atomundan başlayarak daha düşük elektronegatifliğe sahip sırayla Cl, Br ve I atomu sırasında değişimin meydana geldiği gözlenir. Benzen halkasına ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde halojen etkisi çok fazla olmamakla beraber imin (-C=N-) grubuna ait olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kayma değerleri halojenler arasında daha belirgin hale gelmiştir. Bununla birlikte imin (-C=N-) grubuna ait olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde de halojenler arasında kayma değerleri büyük farklılıklar meydana getirmiştir.

Yapıda bağlı bulunan o-, m-, p- konumunda bağlı halojenlerinde etkileri elektronegatifliğine ilave olarak bağlı bulunan durumlara göre uyumlu bir geçiş gözlenmiştir. Halojen atomları bileşik sentezlenmesi sırasında o-, p- yönlendirici gruplardandır. Halojenler zayıf etkinlik azaltıcı grup olmalarından dolayı benzeni halkadan daha etkin yapmaktadır (Solomons ve Fryhle, 2008).

Asetonitril (polaritesi 5,8) polar olmasından dolayı F, Cl, Br, I halojenlerinin etkisi elektronegatiflik değerleri ile orantılı olarak dalga boyu değişimi gözlenmiştir. Elektronegatifliği en yüksek olan F halojeninde en düşük dalga boyuna kayma yani en yüksek enerjiye kayma gözlenirken $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde kullanılan halojenlerde elektronegatifliği en düşük olan I atomu bağlandığı molekülde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler daha uzun dalga boyu daha düşük enerjiye kayma gözlenmiştir. Özellikle halojen grupların zayıf etkinlik azaltıcı olması m- bağlanmasında daha uzun dalga boylarını oluşturmuştur.

Etanol (polaritesi 5,2) çözücüsünde durum molekül içinde O-H bağlarının çok olması moleküller arası hidrojen bağının oluşmasına etki etmiştir. Flor bağlı bulunan moleküllerde bu etki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini etkileyerek daha uzun dalga boyuna kaydırmıştır. Diğer Cl, Br ve I halojenlerinde elektronegatifliğe bağlı olarak geçişler sıralanmıştır.

Tetrahidrofuran (polaritesi 4,0) çözücüsünde polaritenin azalmasından dolayı elektronegatifliği düşük olan I atomunun yapıda bulunduğu molekülde serbest elektronların proton tarafından daha kuvvetli tutulmasını engellemesinden dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisini düşürür (Erdik, 2008).

5.1.3. NMR Değerlendirmesi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi moleküldeki atomların elektromanyetik ışımanın belli bölgesinde soğurma meydana gelmesi ile ölçülen değerlerdir. Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi alındığında meydana gelen piklerin sayısı, moleküldeki değişik türdeki çekirdekleri belirtir, piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini, piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını, piklerin yarımla durumu ise hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir.

Sentezlenen Schiff bazlarının deneysel ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker Ultra Shield Plus, Magnet System 500 MHz NMR spektrumu cihazında kaydedilmiştir.

Schiff bazının ^1H - NMR ve ^{13}C -NMR spektrumunun alınması için kullanılan uygun çözücü dimetil sülfoksit (DMSO- d_6) dir.

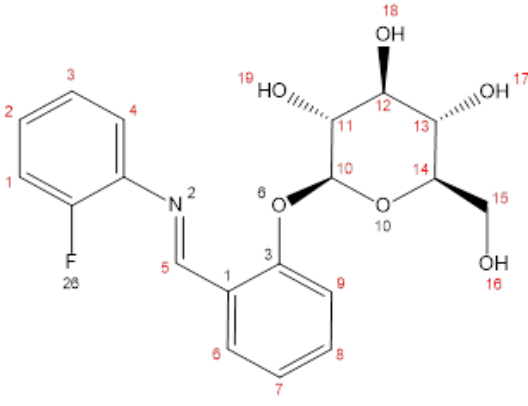
5.1.3.1. ¹H-NMR Değerlendirmesi

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazlarının ¹H-NMR spektroskopi 400 MHz, DMSO da alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri Tablo 5.21, Tablo 5. 22, Tablo 5.23, Tablo 5. 24, Tablo 5. 25, Tablo 5. 26, Tablo 5. 27, Tablo 5. 28, Tablo 5. 29, Tablo 5. 30, Tablo 5. 31, Tablo 5.32 sentezlenen Schiff bazı maddelerinin atomları üzerinde numaraları ve her numaranın ilgili ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir

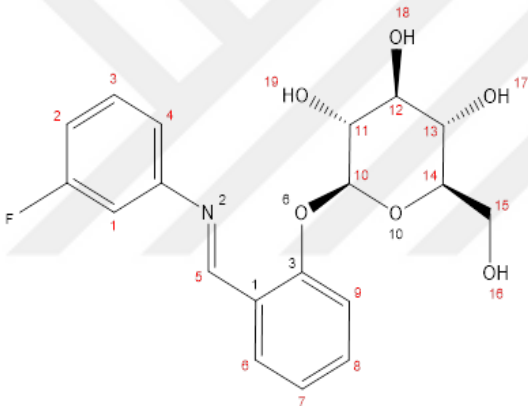
Tablo 5. 33 de sentezlenen 12 tane Schiff bazı bileşiklerinin karakteristik atomlarında gözlenen ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri bir arada verilmiştir.

Schiff bazı maddesinin elde edilen ¹H-NMR değerleri birbirine yakın ve uyumlu şekilde alınmıştır. Sentezlenen maddelerde sadece değişen halojen ve halojenlerin bağlı bulunduğu karbon atomlarının yerleridir. ¹H-NMR atomlarının yerlerinde değişiklik meydana gelmemiştir. Elde edilen kimyasal kayma değerlerinde belirgin farklılıkların olmaması sentezlenen maddelerin kıyaslanmasını kolaylaştırmıştır. Alınan ¹H-NMR spektroskopisi sonuçları sentezin başarılı bir şekilde meydana geldiğini göstermiştir.

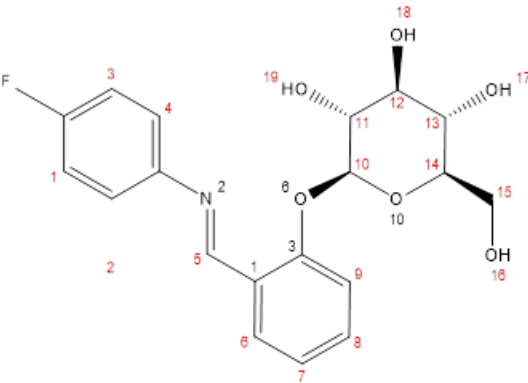
Tablo 5. 21. Bileşik H-2F'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2F'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,95, H6 (sp ² C-H) 7,72, H8 (sp ² C-H) 7,71, H1 (sp ² C-H) 7,52, H9 (sp ² C-H) 7,51, H3 (sp ² C-H) 7,33, H2 (sp ² C-H) 7,31, H4 (sp ² C-H) 7,31, H7 (sp ² C-H) 7,31, H10 (SP ³ C-H) 7,27, H17 (O-H) 5,57, H19 (O-H) 4,63, H18 (O-H) 4,62, H11 (halkalı SP ³ C-H) 3,53, H16 (SP ³ C-OH) 3,53, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,51, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,51, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,50, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,50.

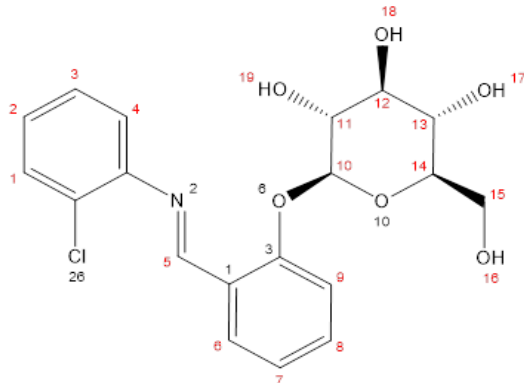
Tablo 5. 22. Bileşik H-3F'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3F'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,86, H6 (sp ² C-H) 7,70, H8 (sp ² C-H) 7,68, H1 (sp ² C-H) 7,65, H9 (sp ² C-H) 7,26, H3 (sp ² C-H) 7,18, H2 (sp ² C-H) 7,16, H4 (sp ² C-H) 6,98, H7 (sp ² C-H) 5,53, H10 (SP ³ C-H) 5,52, H17 (O-H) 5,50, H19 (O-H) 5,26, H18 (O-H) 5,15, H11 (halkalı SP ³ C-H) 5,14, H16 (SP ³ C-OH) 5,01, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,72, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,72, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,71, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,70-3,50.

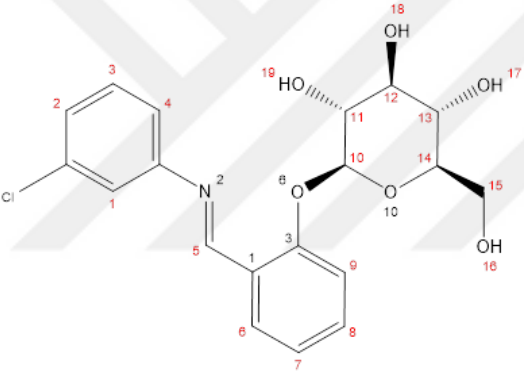
Tablo 5. 23. Bileşik H-4F'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4F'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,94, H6 (sp ² C-H) 7,52, H8 (sp ² C-H) 7,32, H1 (sp ² C-H) 7,26, H9 (sp ² C-H) 7,24, H3 (sp ² C-H) 7,22, H2 (sp ² C-H) 7,16, H4 (sp ² C-H) 7,14, H7 (sp ² C-H) 5,54, H10 (SP ³ C-H) 4,92, H17 (O-H) 4,72, H19 (O-H) 4,70, H18 (O-H) 4,58, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,40, H16 (SP ³ C-OH) 4,39, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,72, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,72, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,71, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,50-3,49.

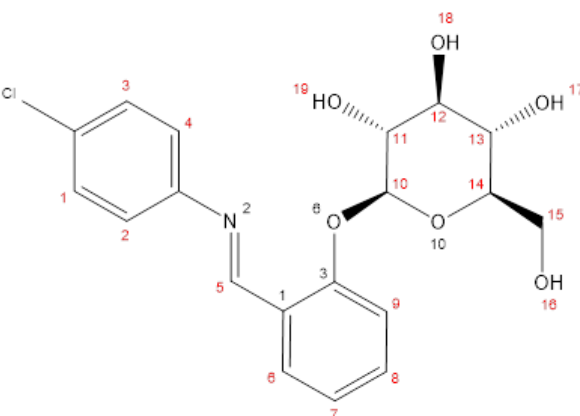
Tablo 5. 24. Bileşik H-2Cl'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2Cl'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,95, H6 (sp ² C-H) 8,06, H8 (sp ² C-H) 7,51, H1 (sp ² C-H) 7,49, H9 (sp ² C-H) 7,29, H3 (sp ² C-H) 7,18, H2 (sp ² C-H) 7,16, H4 (sp ² C-H) 7,03, H7 (sp ² C-H) 7,01, H10 (SP ³ C-H) 5,78, H17 (O-H) 4,96, H19 (O-H) 4,78, H18 (O-H) 4,71, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,36, H16 (SP ³ C-OH) 3,74, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,70, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,52, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,51, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,49-3,48.

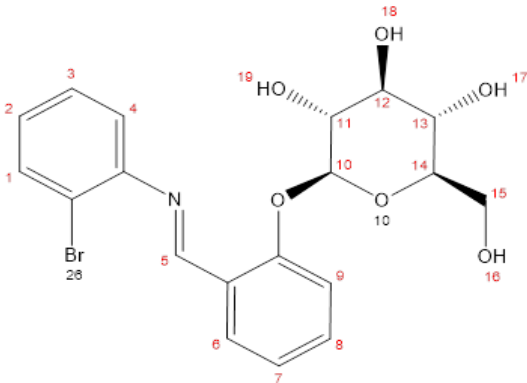
Tablo 5. 25. Bileşik H-3Cl'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3Cl'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,98, H6 (sp ² C-H) 8,15, H8 (sp ² C-H) 8,03, H1 (sp ² C-H) 7,84, H9 sp ² C-H 7,54, H3 sp ² C-H 7,50, H2 sp ² C-H 7,26, H4 sp ² C-H 7,13, H7 sp ² C-H 5,58, H10 SP ³ C-H 4,93, H17 O-H 4,90, H19 O-H 4,62, H18 O-H 4,36, H11 halkalı SP ³ C-H 3,76, H16 SP ³ C-OH 3,71, H12 halkalı SP ³ C-H 3,53, H13 halkalı SP ³ C-H 3,53, H14 halkalı SP ³ C-H 3,52, H15 düz zincirli SP ³ C-H 3,51-3,48.

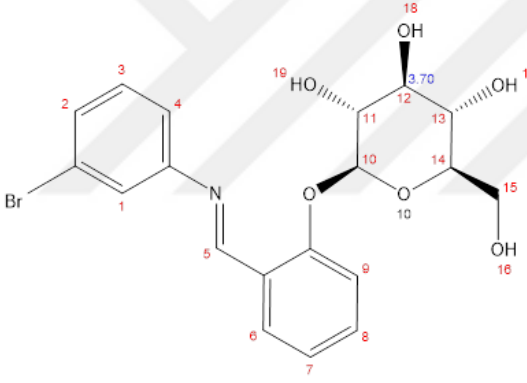
Tablo 5. 26. Bileşik H-4Cl'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4Cl'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,98 H6 (sp ² C-H) 7,97 H8 (sp ² C-H) 7,54 H1 (sp ² C-H) 7,45 H9 (sp ² C-H) 7,45 H3 (sp ² C-H) 7,30, H2 (sp ² C-H) 7,03, H4 (sp ² C-H) 7,03 H7 (sp ² C-H) 7,02 H10 (SP ³ C-H) 5,55, H17 (O-H) 4,88 H19 (O-H) 4,77 H18 (O-H) 4,20 H11 (halkalı SP ³ C-H) 3,94 H16 (SP ³ C-OH) 3,71 H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,60 H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,60 H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,52 H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,50-3,48.

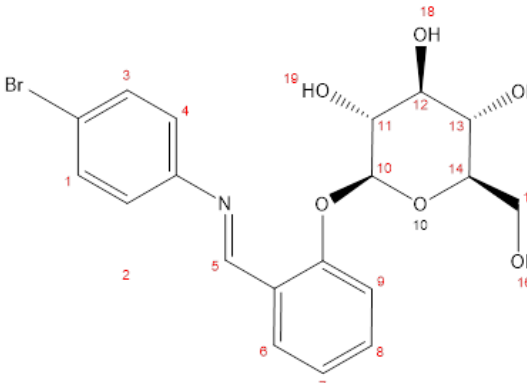
Tablo 5. 27. Bileşik H-2Br'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2Br'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,98, H6 (sp ² C-H) 7,99, H8 (sp ² C-H) 7,60, H1 (sp ² C-H) 7,60, H9 (sp ² C-H) 7,60, H3 (sp ² C-H) 7,34, H2 (sp ² C-H) 7,29, H4 (sp ² C-H) 7,26, H7 (sp ² C-H), H10 (SP ³ C-H) 7,10, H17 (O-H) 7,10, H19 (O-H) 5,54, H18 (O-H) 4,88, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,59, H16 (SP ³ C-OH) 4,48, H12 halkalı (SP ³ C-H) 3,73, H13 halkalı (SP ³ C-H) 3,70, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,51, H15 (düz zincirli SP ³ , C-H) 3,50-3,48.

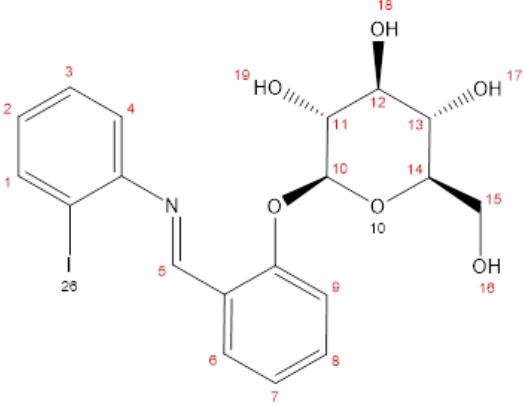
Tablo 5. 28. Bileşik H-3Br'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3Br'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,99, H6 (sp ² C-H) 7,52, H8 (sp ² C-H) 7,50, H1 (sp ² C-H) 7,50, H9 (sp ² C-H) 7,42, H3 (sp ² C-H) 7,30, H2 (sp ² C-H) 7,27, H4 (sp ² C-H) 7,27, H7 (sp ² C-H) 7,26, H10 (SP ³ C-H) 5,80, H17 (O-H) 4,88, H19 (O-H) 4,77, H18 (O-H) 4,71, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,20, H16 (SP ³ C-OH) 4,01, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,70, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,60, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,60, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,57-3,51.

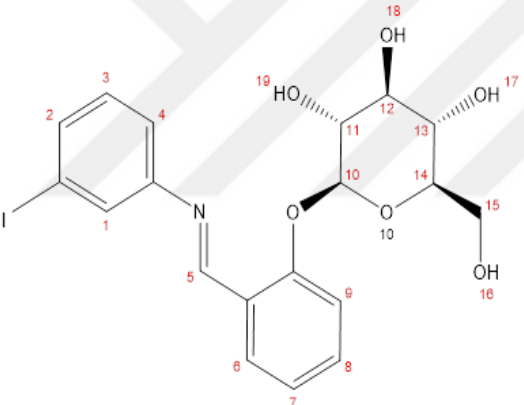
Tablo 5. 29. Bileşik H-4Br'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4Br'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,98, H6 (sp ² C-H) 8,04, H8 (sp ² C-H) 8,03, H1 (sp ² C-H) 7,60, H9 (sp ² C-H) 7,58, H3 (sp ² C-H) 7,23, H2 (sp ² C-H) 7,22, H4 (sp ² C-H) 7,21, H7 (sp ² C-H) 5,54, H10 (SP ³ C-H) 5,40, H17 (O-H) 4,78, H19 (O-H) 4,77, H18 (O-H) 4,71, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,20, H16 (SP ³ C-OH) 3,73, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,70, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,67, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,51, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,47-3,49.

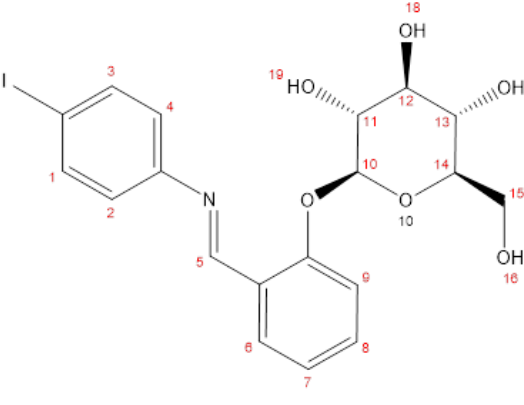
Tablo 5. 30. Bileşik H-2I'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2I'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,98, H6 (sp ² C-H) 8,04, H8 (sp ² C-H) 8,04, H1 (sp ² C-H) 8,03, H9 (sp ² C-H) 7,60, H3 (sp ² C-H) 7,58, H2 (sp ² C-H) 7,23, H4 (sp ² C-H) 7,22, H7 (sp ² C-H) 7,21, H10 (SP ³ C-H) 5,54, H17 (O-H) 4,92, H19 (O-H) 4,77, H18 (O-H) 4,7, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,20, H16 (SP ³ C-OH) 3,94, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,70, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,60, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,60, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,49-3,47.

Tablo 5. 31. Bileşik H-3I'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3I'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,87, H6 (sp ² C-H) 7,92, H8 (sp ² C-H) 7,71, H1 (sp ² C-H) 7,69, H9 (sp ² C-H) 7,30, H3 (sp ² C-H) 7,18, H2 (sp ² C-H) 7,16, H4 (sp ² C-H) 6,98, H7 (sp ² C-H) 5,51, H10 (SP ³ C-H) 4,98, H17 (O-H) 4,60, H19 (O-H) 4,59, H18 (O-H) 3,73, H11 (halkalı SP ³ C-H) 3,71, H16 (SP ³ C-OH) 3,70, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,70, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,60, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,49, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,46-3,47.

Tablo 5. 32. Bileşik H-4I'nin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4I'nin numaralandırılması	¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹ H NMR (400 MHz, DMSO) δ H5 (H-C=N) 8,90, H6 (sp ² C-H) 8,04, H8 (sp ² C-H) 8,02, H1 (sp ² C-H) 7,69, H9 (sp ² C-H) 7,76, H3 (sp ² C-H) 7,74, H2 (sp ² C-H) 7,10, H4 (sp ² C-H) 7,09, H7 (sp ² C-H) 7,07, H10 (SP ³ C-H) 7,06, H17 (O-H) 5,52, H19 (O-H) 4,92, H18 (O-H) 4,91, H11 (halkalı SP ³ C-H) 4,91, H16 (SP ³ C-OH) 3,70, H12 (halkalı SP ³ C-H) 3,70, H13 (halkalı SP ³ C-H) 3,60, H14 (halkalı SP ³ C-H) 3,49, H15 (düz zincirli SP ³ C-H) 3,46-3,47.

Tablo 5. 33. Schiff bazlarına ait ^1H -NMR pik değerleri

Fonksiyonel Gruplar	C=N pikine ait kimyasal kayma değerleri (ppm)	O-H pikine ait kimyasal kayma değerleri (ppm)
H-2F	8,95	4,62
H-3F	8,86	5,15
H-4F	8,94	4,58
H-2Cl	8,95	4,71
H-3Cl	8,98	4,62
H-4Cl	8,98	4,20
H-2Br	8,98	4,88
H-3Br	8,99	4,71
H-4Br	8,98	4,71
H-2I	8,98	4,70
H-3I	8,87	3,70
H-4I	8,90	4,91

^1H -NMR spektroskopisinde meydana gelen pik oluşumunda kimyasal kaymayı etkileyen faktörler molekül içindeki etkiler (indüktif etki, protonun bağlı olduğu atomun hibritleşme türü, asitlik, hidrojen bağı) ve moleküller arasındaki etkiler (hidrojen bağı) olarak ifade edilir (Erdik, 2008). ^1H -NMR spektroskopisinde sentezlenen Schiff bazlarında kimyasal kayma değerlerine etki eden molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır. Oksijen atomunun bulunmasından kaynaklanan hidrojen bağı etkisidir. Ayrıca sentezlenen Schiff bazına bağlı o-, m-, p-halojenleri (F, Cl, Br, I) etkisi de kimyasal kayma değerlerine etki eden faktörlerdendir.

^1H -NMR spektroskopisinde alkoller O-H soğurmasını 0,5-5 ppm de pik verirken imin ($-\text{C}=\text{N}$) grubuna ait pikler 9-8,5 ppm de pik verirler (Erdik, 2008).

Sentezlenen Schiff bazı moleküllerinin yapılarına bakıldığında C=N grubuna ait pikler 8,98 ppm aralığında gözlenmektedir (Salama vd., 2017). O-H ait pikler 5,15-3,70 ppm aralığında gözlenmektedir. Verilen referans aralığında literatür çalışması ile uyum içindedir ve maddelerin başarılı şekilde sentezlendiğini gösterir.

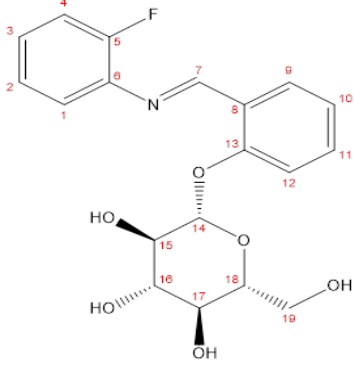
5.1.3.2. ^{13}C -NMR Değerlendirmesi

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazlarının ^{13}C -NMR spektroskopi 400 MHz, DMSO da alınmıştır Tablo 5. 34, Tablo 5. 35, Tablo 5. 36, Tablo 5. 37, Tablo 5. 38, Tablo 5. 39, Tablo 5. 40, Tablo 5. 41, Tablo 5. 42, Tablo 5. 43, Tablo 5. 44, Tablo 5. 45, sentezlenen yeni Schiff bazı maddelerinin atomları üzerinde numaraları ve her numaranın ilgili ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

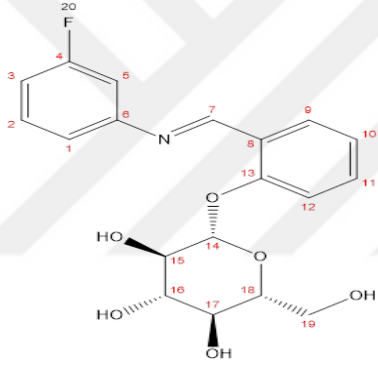
Tablo 5. 46 sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin karakteristik atomlarında gözlenen ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri bir arada verilmiştir

Sentezlenen Schiff bazı maddesinin elde edilen ^{13}C -NMR değerleri birbirine yakın ve uyumlu şekilde elde edilmiştir. Sentezlenen maddelerde değişen halojen ve halojenlerin bağlı bulunduğu karbon atomlarının yerleri olduğu için kimyasal kayma değerlerinin yerleri aynı şekilde değiştiği elde edilen veriler ile gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen maddelerin ne derecede doğru sentezlendiğini gösterip kıyaslanma yapılması ile Schiff bazı bileşiklerinin sentezinin başarılı şekilde meydana geldiğini göstermiştir.

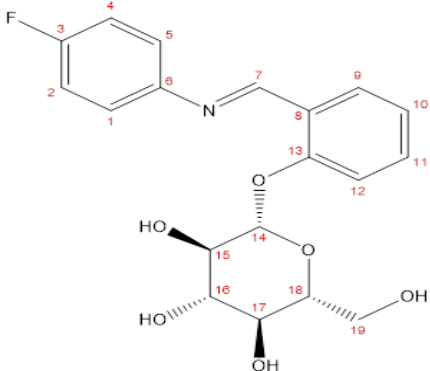
Tablo 5. 34. Bileşik H-2F'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2F'nin numaralandırılması	^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri
	^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 163,90, C13 (sp^2 karbon C-O) 161,48, C5 (sp^2 karbon orto- C-F) 157,48, C11 (sp^2 karbon C=C) 141,78, C4 (sp^2 karbon C=C) 133,27, C3 (sp^2 karbon C=C) 130,65, C2 (sp^2 karbon C=C) 126,91, C6 (sp^2 karbon C-N) 124,77, C9 (sp^2 C=C) 122,31, C8 (sp^2 C-C) 117,69, C10 (sp^2 C=C) 117,67, C1 (sp^2 C=C) 116,50, C12 (sp^2 C=C) 114,5, C14 (sp^3 halkalı C-O) 109,2, C18 (sp^3 halkalı C-O) 81,5, C16 (sp^3 halkalı C-O-H) 76,8, C15 (sp^3 halkalı C-O-H) 73,4, C17 (sp^3 halkalı C-O-H) 71,5, C19 (sp^3 düz zincir C-O-H) 60,78.

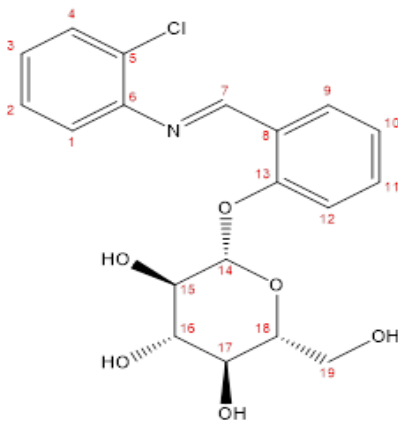
Tablo 5. 35. Bileşik H-3F'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3F'nin numaralandırılması	^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri
	^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO) δ C3 (sp^2 karbon meta-C-F) 163,90, C13 (sp^2 karbon C-O) 160,40, C7 (C=N) 157,70, C11 (sp^2 karbon C=C) 141,78, C5 (sp^2 karbon C=C) 133,37, C4 (sp^2 karbon C=C) 132,65, C2 (sp^2 karbon C=C) 128,31, C6 (sp^2 karbon C-N) 124,77, C9 (sp^2 C=C) 122,31, C8 (sp^2 C-C) 117,69, C10 (sp^2 C=C) 117,67, C1 (sp^2 C=C) 116,50, C12 (sp^2 C=C) 114,84, C14 (sp^3 halkalı C-O) 109,2, C18 (sp^3 halkalı C-O) 81,5, C16 (sp^3 halkalı C-O-H) 76,27, C15 (sp^3 halkalı C-O-H) 73,29, C17 (sp^3 halkalı C-O-H) 71,5, C19 (sp^3 düz zincir C-O-H) 60,72.

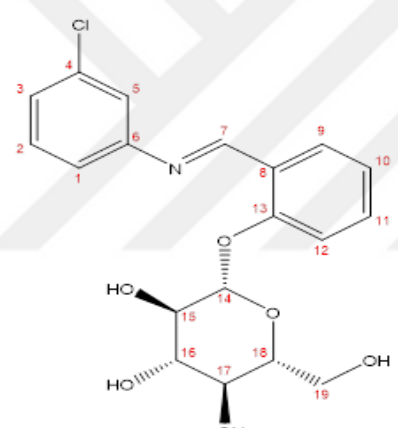
Tablo 5. 36. Bileşik H-4F'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4F'nin numaralandırılması	^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri
	^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO) δ C5 (sp^2 karbon para-C-F) 161,71, C13 (sp^2 karbon C-O) 159,30, C7 (C=N) 157,48, C11 (sp^2 karbon C=C) 141,78, C4 (sp^2 karbon C=C) 133,37, C3 (sp^2 karbon C=C) 133,37, C2 (sp^2 karbon C=C) 128,31, C6 (sp^2 karbon C-N) 125,05, C9 (sp^2 C=C) 122,85, C8 (sp^2 C-C) 116,49, C10 (sp^2 C=C) 116,49, C1 (sp^2 C=C) 115,90, C12 (sp^2 C=C) 115,67, C14 (sp^3 halkalı C-O) 109,2, C18 (sp^3 halkalı C-O) 83,5, C16 (sp^3 halkalı C-O-H) 77,23, C15 (sp^3 halkalı C-O-H) 77,16, C17 (sp^3 halkalı C-O-H) 76,26, C19 (sp^3 düz zincir C-O-H) 60,76.

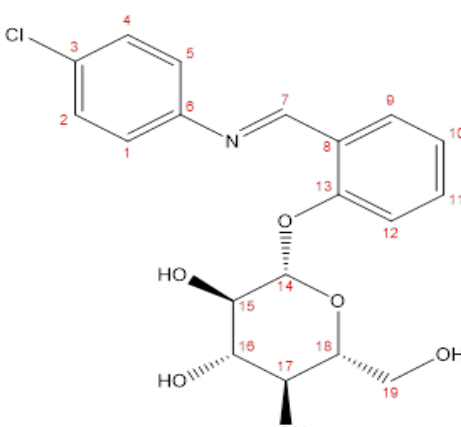
Tablo 5. 37. Bileşik H-2Cl'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2Cl'nin numaralandırılması	^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri
	^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 161,78, C13 (sp^2 karbon C-O) 157,68, C6 (sp^2 karbon C-N) 149,33, C11 (sp^2 karbon C=C) 131,29, C4 (sp^2 karbon C=C) 130,97, C3 (sp^2 karbon C=C) 129,91, C2 (sp^2 karbon C=C) 129,54, C5 (sp^2 karbon orto-C-Cl) 128,00, C9 (sp^2 C=C) 126,77, C8 (sp^2 C-C) 126,50, C10 (sp^2 C=C) 122,62, C1 (sp^2 C=C) 122,12, C12 (sp^2 C=C) 115,45, C14 (sp^3 halkalı C-O-H) 102,4, C18 (sp^3 halkalı (C-O-H) 77,74, C16 (sp^3 halkalı (C-O-H) 77,45, C15 (sp^3 halkalı C-O-H) 74,20, C17 (sp^3 halkalı C-O-H) 70,91.

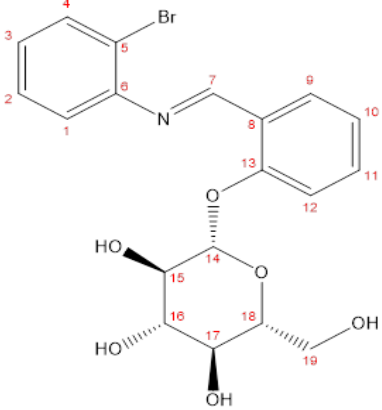
Tablo 5. 38. Bileşik H-3Cl'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3Cl'nin numaralandırılması	^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri
	^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 160,37, C13 (sp^2 karbon C-O) 158,19, C6 (sp^2 karbon C-N) 153,90, C4 (sp^2 karbon meta-C-Cl) 136,70, C11 (sp^2 karbon C=C) 133,83, C2 (sp^2 karbon C=C) 131,25, C9 (sp^2 karbon C=C) 127,37, C3 (sp^2 karbon C=C) 125,98, C8 (sp^2 C=C) 125,41, C5 (sp^2 C-C) 122,73, C10 (sp^2 C=C) 121,22, C1 (sp^2 C=C) 120,66, C12 (sp^2 C=C) 116,77, C14 (sp^3 halkalı C-O-H) 101,65, C18 (sp^3 halkalı C-O-H) 77,63, C16 (sp^3 halkalı C-O-H) 76,69, C15 (sp^3 halkalı C-O-H) 73,72, C17 (sp^3 halkalı C-O-H) 70,17, C19 (sp^3 düz zincir C-O-H) 61,20.

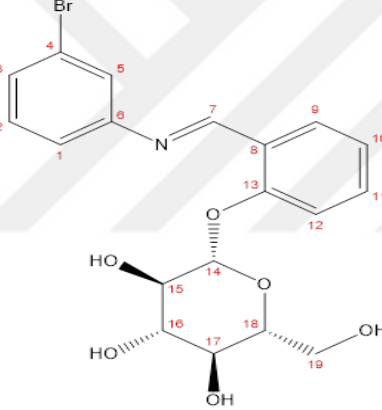
Tablo 5. 39. Bileşik H-4Cl'nin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4Cl'nin numaralandırılması	^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri
	^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO) δ C13 (sp^2 karbon C-O) 158,13, C7 (C=N) 157,43, C6 (sp^2 karbon C-N) 151,09, C3 (sp^2 karbon para-C-Cl) 133,66, C11 (sp^2 karbon C=C) 130,58, C4 (sp^2 karbon C=C) 129,55, C2 (sp^2 karbon C=C) 127,25, C9 (sp^2 karbon C=C) 125,29, C8 (sp^2 C=C) 123,44, C5 (sp^2 C-C) 123,44, C1 (sp^2 C=C) 122,76, C10 (sp^2 C=C) 122,76, C12 (sp^2 C=C) 116,85, C14 (sp^3 halkalı C-O-H) 101,70, C18 (sp^3 halkalı C-O-H) 77,63, C16 (sp^3 halkalı C-O-H) 76,72, C15 (sp^3 halkalı C-O-H) 73,72, C17 (sp^3 halkalı C-O-H) 70,15, C19 (sp^3 düz zincir C-O-H) 61,19.

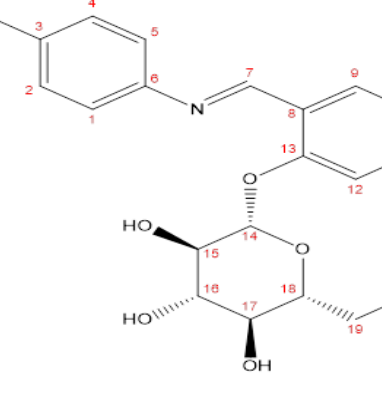
Tablo 5. 40. Bileşik H-2Br'nin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2Br'nin numaralandırılması	¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹³ C-NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 160,36, C13 sp ² karbon (C-O) 158,14, C6 sp ² karbon (C-N) 151,51, C4 sp ² karbon (C=C) 133,67, C11 sp ² karbon(C=C) 132,47, C2 sp ² karbon(C=C) 131,78, C9 sp ² (C=C) 127,26, C3 sp ² karbon(C=C) 125,40, C8 sp ² (C-C) 125,29, C10 sp ² (C=C) 123,83, C1 sp ² (C=C) 122,77, C5 sp ² karbon orto-(C-Br) 118,86, C12 sp ² (C=C) 116,86, C14 sp ³ halkalı (C-O-H) 101,70, C18 sp ³ halkalı (C-O-H) 77,93, C16 sp ³ halkalı (C-O-H) 76,72, C15 sp ³ halkalı (C-O-H) 73,75, C17 sp ³ halkalı (C-O-H) 70,14, C19 sp ³ düz zincir (C-O-H) 61,17.

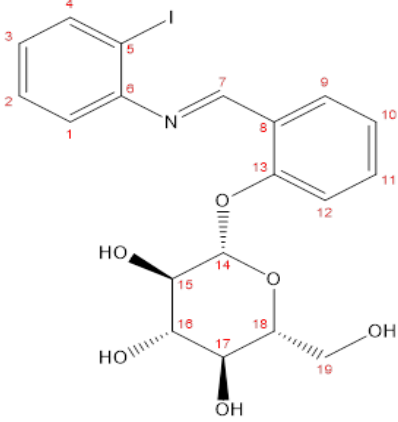
Tablo 5. 41. Bileşik H-3Br'nin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3Br'nin numaralandırılması	¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹³ C-NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 160,36, C13 sp ² karbon (C-O) 158,19, C6 sp ² karbon (C-N) 150,93, C11 sp ² karbon(C=C) 133,82, C2 sp ² karbon(C=C) 131,54, C9 sp ² (C=C) 128,86, C3 sp ² karbon(C=C) 127,36, C8 sp ² (C-C) 125,13, C5 sp ² karbon (C=C) 124,04, C4 sp ² karbon meta-(C-Br) 122,72, C1 sp ² (C=C) 122,51, C10 sp ² (C=C) 120,99, C12 sp ² (C=C) 116,77, C14 sp ³ halkalı (C-O-H) 101,66, C18 sp ³ halkalı (C-O-H) 77,64, C16 sp ³ halkalı (C-O-H) 76,69, C15 sp ³ halkalı (C-O-H) 73,72, C17 sp ³ halkalı (C-O-H) 70,19, C19 sp ³ düz zincir (C-O-H) 61,20.

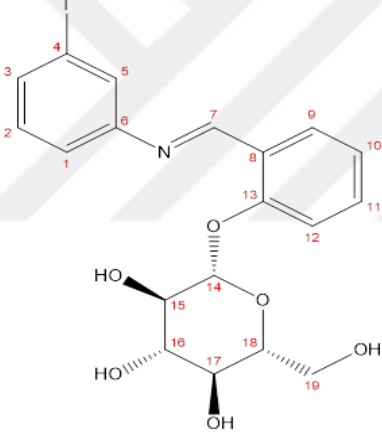
Tablo 5. 42. Bileşik H-4Br'nin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4Br'nin numaralandırılması	¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹³ C-NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 160,36, C13 sp ² karbon (C-O) 157,45, C6 sp ² karbon (C-N) 148,5, C4 sp ² karbon(C=C) 133,67, C2 sp ² karbon(C=C) 132,47, C11 sp ² karbon(C=C) 131,78, C9 sp ² (C=C) 127,26, C8 sp ² (C-C) 125,29, C5 sp ² karbon (C=C) 123,83, C1 sp ² karbon(C=C) 122,76, C3 sp ² karbon para-(C-Br) 118,85, C10 sp ² (C=C) 116,87, C12 sp ² (C=C) 116,25, C14 sp ³ halkalı (C-O-H) 101,71, C18 sp ³ halkalı (C-O-H) 77,62, C16 sp ³ halkalı (C-O-H) 76,71, C15 sp ³ halkalı (C-O-H) 73,75, C17 sp ³ halkalı (C-O-H) 70,14, C19 sp ³ düz zincir (C-O-H) 61,17.

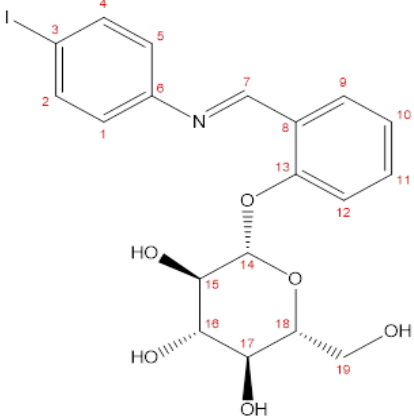
Tablo 5. 43. Bileşik H-2I'nin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-2I'nin numaralandırılması	¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹³ C-NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 160,36, C13 sp ² karbon (C-O) 158,10, C6 sp ² karbon (C-N) 153,20, C4 sp ² karbon(C=C) 139,01, C11 sp ² karbon(C=C) 133,84, C2 sp ² karbon(C=C) 130,09, C3 sp ² (C=C) 127,78, C9 sp ² (C=C) 127,50, C8 sp ² (C-C) 125,42, C1 sp ² karbon(C=C) 122,64, C10 sp ² (C=C) 119,53, C12 sp ² (C=C) 116,91, C14 sp ³ halkalı (C-O-H) 101,46, C5 sp ² karbon orto-(C-I) 96,11, C18 sp ³ halkalı (C-O-H) 77,68, C16 sp ³ halkalı (C-O-H) 76,70, C15 sp ³ halkalı (C-O-H) 73,74, C17 sp ³ halkalı (C-O-H) 70,13, C19 sp ³ düz zincir (C-O-H) 61,16.

Tablo 5. 44. Bileşik H-3I'nin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-3I'nin numaralandırılması	¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹³ C-NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 160,36, C13 sp ² karbon (C-O) 158,16, C6 sp ² karbon (C-N) 153,91, C3 sp ² (C=C) 136,68, C5 sp ² (C=C) 133,76, C11 sp ² karbon(C=C) 131,59, C2 sp ² karbon(C=C) 129,87, C9 sp ² (C=C) 127,37, C8 sp ² (C-C) 125,17, C1 sp ² karbon(C=C) 122,71, C10 sp ² (C=C) 121,25, C12 sp ² (C=C) 116,75, C14 sp ³ halkalı (C-O-H), 101,65, C4 sp ² karbon meta-(C-I) 95,56, C18 sp ³ halkalı (C-O-H) 77,65, C16 sp ³ halkalı (C-O-H) 76,71, C15 sp ³ halkalı (C-O-H) 73,72, C17 sp ³ halkalı (C-O-H) 70,19, C19 sp ³ düz zincir (C-O-H) 61,22.

Tablo 5. 45. Bileşik H-4I'nin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik H-4I'nin numaralandırılması	¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri
	¹³ C-NMR (400 MHz, DMSO) δ C7 (C=N) 158,13, C13 (sp ² karbon C-O) 157,36, C6 (sp ² karbon C-N) 151,98, C4 sp ² C=C) 138,35, C2 (sp ² karbon C=C) 138,35, C11 sp ² karbon(C=C) 133,67, C9 sp ² (C=C) 127,26, C8 sp ² (C-C) 125,31, C5 sp ² (C=C) 124,09, C1 (sp ² karbon C=C) 122,77, C10 sp ² C=C) 122,77, C12 sp ² (C=C) 116,87, C14 sp ³ halkalı (C-O-H) 101,71, C3 sp ² karbon para-(C-I) 91,23, C18 sp ³ halkalı (C-O-H) 77,62, C16 sp ³ halkalı (C-O-H) 76,73, C15 sp ³ halkalı (C-O-H) 73,75, C17 sp ³ halkalı (C-O-H) 70,15, C19 sp ³ düz zincir (C-O-H) 61,18.

^{13}C -NMR spektroskopisinde meydana gelen pik oluşumunda esas etki karbon atomunun hibritleşme cinsidir. Hibritleşme kayma değerlerini etkilemektedir. ^{13}C -NMR spektroskopisine etki eden diğer faktörler ise mezomerik, sterik ve indüktif etkidir. Çalışmada halojenlerin (F, Cl, Br, I) o-, m-, p- konumunda bağlı olması kimyasal kayma değerlerini değiştirmiştir. Tablo 5.46 da fonksiyonel sentezlenen Schiff bazı maddesinin önemli kimyasal kayma değerleri belirtilmiştir.

Tablo 5. 46. Schiff bazlarına ait ^{13}C -NMR pik değerleri

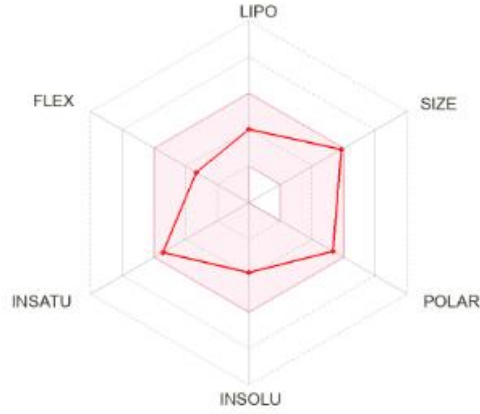
Fonksiyonel Gruplar	C=N pikine ait kimyasal kayma değerleri (ppm)	Halojene ait kimyasal kayma değerleri (ppm)
H-2F	157,48	163,90
H-3F	157,70	163,90
H-4F	163,90	157,48
H-2Cl	161,78	128,00
H-3Cl	160,37	136,70
H-4Cl	158,13	133,66
H-2Br	160,36	118,86
H-3Br	160,36	122,72
H-4Br	160,36	118,85
H-2I	160,36	96,11
H-3I	160,36	95,56
H-4I	153,13	91,23

^{13}C -NMR spektroskopisinde aromatik sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının pikleri 110-145 ppm aralığında sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomuna ait pikler 0-60 ppm değerleri arasında ve sp^3 hibritleşmesi yapmış halkalı yapıda -OH grubunun bağlandığı karbona ait pikler 80-100 ppm değerleri arasında görülmektedir (Erdik, 2008).

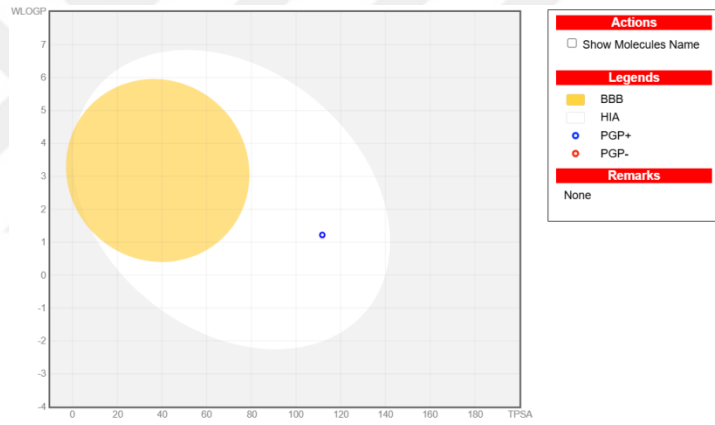
Sentezlenen yapılara bakıldığında C=N grubuna ait pikler 161,78- 153,13 ppm aralığında gözlenmektedir (Salama vd., 2017). Halojene ait piklerde ise elektronegatiflikten dolayı halkaya yapılan mezomerik etki pik değerlerini kaydırmıştır. Cl atomunda o-, m-, p durumuna göre değişen 136,70-128,00 ppm değerleri elektronegatifliği daha az olan Br atomunda 122,72-118,86 ppm değerlerinde ve elektronegatiflik değeri dahada az olan I atomunun bağlı bulunduğu molekülde kayma değerleri 96,11-91,23 ppm değerlerinde gözlenmiştir.

5.2. H-2I Schiff Bazının ‘In-Siliko’ ADME Uygulaması ve Çalışmalarının Değerlendirilmesi

H-2I maddesinin ilaç benzerliği özelliklerini belirlemek için online hazırlanmış olan In-Siliko ADME programından yararlanılmıştır.



Şekil 5. 27. H-2I biyoyumluluk radarı



Şekil 5. 28. 'Boiled Egg' modeli

Tablo 5. 47. H-2I fizikokimyasal özellikler

Formül	Molekül Kütlesi	NHA	Naha	Fcsp3	Nrb	Nhba	Nhbd	Mref	TPSA
C ₁₉ H ₂₀ INO ₆	485,27 g/mol	27	12	0,32	5	7	4	107,00	111.74 Å ²

H-2F molekülüne ait In-Siliko ADME sonuçlarının fizikokimyasal özellikleridir. C₁₉H₂₀INO₆ molekül formülüne sahip olan yapı 485,27 g/mol ağırlığındadır.

Tablo 5. 48. H-2I lipofilite

Log P o/W (iLOGP)	Log P o/W (WLOGP3)	Log P o/W (WLOGP)	Log P o/W (MLOGP)	Log P o/W (SILICOS-IT)	Consensus Log P o/W
2,30	1,57	1,22	0,65	2,19	1,59

Tablo 5. 49. H- 2I suda çözünürlük

log S (ESOL)/ (ALI)/ (SILICOS-IT)	Çözünürlük (mg/ ml $\times 10^{-4}$)	Sınıf
-3,84/ -3,53/ -3,62	1,46/ 2,97/ 2,42	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür

Tablo 5. 50. H- 2I farmakokinetik özellikleri

GI absorpsiyon	BBB geçirgenliği	P-sg substrat	CYP12 inhibitör	CYP2C9 İnhibitör	CYP2C9 İnhibitör	CYP2D6 İnhibitör	CYP3A4 İnhibitör	log Kp (deri geçirgenliği) cm/s
Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-8,15

Tablo 5. 51. H- 2I ilaç benzerliği

Lipinski	Ghose	Veber	Egan	Muegge	Bio. score
Evet	Hayır	Evet	Evet	Evet	0,55

Tablo 5. 52. H- 2I tıbbi kimyasal özellikler

PAINS	Brenk	Öncül Benzerliği	Sentetik Uygulanabilirlik
0 uyarı	2 uyarı İmin-1, iyot	Hayır	4,82

H-2I maddesinin yumurta modelinde beyin penetrasyonu ve gastrointestinal absorpsiyon değerlerine bakıldığında polaritesinin düşüklüğünün olduğu ve gastrointestinal sistemde emilim gerçekleşmesinden dolayı beyaz bölgede yer aldığı görülür. Beyaz bölgede mavi nokta olması gastrointestinal sisteminde emilim gerçekleştirdiğini PGP + tarafından aktif olarak dışarı atıldığı tahmin edilmektedir.

Lipofilite değerleri emilme, geçirgenlik, dağılma ve ilacın temizlenme yollarını belirlemede kullanılan farmakokinetik bilgilerdir. Log P ile ifade edilen değerler ilaç tasarım işlemlerini aktif hale getirerek yeni ilaç tasarımlarını aktif hale getirir (Wenlock ve Barton, 2013).

Çözünürlük değerleri ilaç sentezini her basamakta etkiler. Emilim, dağılım, vücuttan atılım değerleri çözünürlük ile ilgili olduğundan dolayı önemli parametredir (Balakin vd., 2006). Sentezlenen Schiff bazı bileşiği Şekil 5.1. biyouyumluluk radarında da gözlemlendiği gibi çözünürlük polar özellikler içinde olmasından dolayı genel ilaç özelliklerine uyumludur. Çözünürlüğü zayıf ya da çözünme hızı yavaş olan maddelerde çözünürlüğü artırmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Tablo 5. 53. Fizikokimyasal özellikler

Madde	Formül	Molekül Kütlesi g/mol	NHA	Naha	Fcsp3	Nrb	Nhba	Nhbd	Mref	TPSA Å ²
Helisin	C ₁₃ H ₁₆ O ₇	284,26	20	6	0,46	4	7	4	65,97	116,45
H-2I	C ₁₉ H ₂₀ INO ₆	485,27	27	12	0,32	5	7	4	107,00	111,74
H-3I	C ₁₉ H ₂₀ INO ₆	485,27	27	12	0,32	5	7	4	107,00	111,74
H-4I	C ₁₉ H ₂₀ INO ₆	485,27	27	12	0,32	5	7	4	107,00	111,74
H-2Br	C ₁₉ H ₂₀ BrNO ₆	438,27	27	12	0,32	5	7	4	101,98	111,74
H-3Br	C ₁₉ H ₂₀ BrNO ₆	438,27	27	12	0,32	5	7	4	101,98	111,74
H-4Br	C ₁₉ H ₂₀ BrNO ₆	438,27	27	12	0,32	5	7	4	101,98	111,74
H-2F	C ₁₉ H ₂₀ FNO ₆	377,36	27	12	0,32	5	8	4	94,24	111,74
H-3F	C ₁₉ H ₂₀ FNO ₆	377,36	27	12	0,32	5	8	4	94,24	111,74
H-4F	C ₁₉ H ₂₀ FNO ₆	377,36	27	12	0,32	5	8	4	94,24	111,74
H-2Cl	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₆	393,82	27	12	0,32	5	7	4	99,29	111,74
H-3Cl	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₆	393,82	27	12	0,32	5	7	4	99,29	111,74
H-4Cl	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₆	393,82	27	12	0,32	5	7	4	99,29	111,74

Tablo 5. 54. Lipofilite

Madde	Log P o/W (iLOGP)	Log P o/W (WiLOGP3)	Log P o/W (WLOGP)	Log P o/W (MLOGP)	Log P o/W (SILICOS-IT)	Consensus Log P o/W
Helisin	1,28	-1,09	-1,32	-1,57	-0,55	-0,65
H-2F	1,63	0,85	1,18	0,31	1,65	1,12
H-3F	2,49	0,85	1,18	0,31	1,65	1,29
H-4F	2,24	0,85	1,18	0,31	1,65	1,24
H-2Cl	2,64	1,38	1,27	0,42	1,86	1,52
H-3Cl	3,45	1,38	1,27	0,42	1,86	1,68
H-4Cl	1,10	1,38	1,27	0,42	1,86	1,21
H-2Br	2,70	1,44	1,38	0,54	1,90	1,59
H-3Br	2,71	1,44	1,38	0,54	1,90	1,59
H-4Br	3,00	1,44	1,38	0,54	1,90	1,65
H-2I	2,30	1,57	1,22	0,65	2,19	1,59
H-3I	2,84	1,40	1,22	0,65	2,19	1,66
H-4I	2,10	1,40	1,22	0,65	2,19	1,51

Tablo 5. 55. Suda çözünürlük

Madde	log S (ESOL)/(ALI)/(SILICOS-IT)	Çözünürlük (mg/ mL x10 ⁻⁴)	Sınıf
Helisin	-0,87/ -0,87/ -0,16	1,34/ 1,36/ 6,87	Çok Çözünür/ Çok Çözünür/ Çözünür
H-2I	-3,84/ -3,53/ -3,62	1,46/ 2,97/ 2,42	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-3I	-3,73/ -3,35/ -3,62	1,86/ 4,46/ 2,42	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-4I	-3,73/ -3,35/ -3,62	1,86/ 4,46/ 2,42	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-2Br	-3,46/ -3,39/ -3,57	3,44/ 4,05/ 2,70	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-3Br	-3,46/ -3,39/ -3,57	3,44/ 4,05/ 2,70	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-4Br	-3,46/ -3,39/ -3,57	3,44/ 4,05/ 2,70	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-2F	-2,71/ -2,78/ -3,05	19,3/ 16,6/ 8,93	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-3F	-2,71/ -2,78/ -3,05	19,3/ 16,6/ 8,93	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-4F	-2,71/ -2,78/ -3,05	19,3/16,6/8,93	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-2Cl	-3,15/ -3,33/ -3,37	7,08/ 4,68/ 4,25	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-3Cl	-3,15/ -3,33/ -3,37	7,08/ 4,68/ 4,25	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür
H-4Cl	-3,15/ -3,33/ -3,37	7,08/ 4,68/ 4,25	Çözünür/ Çözünür/ Çözünür

Tablo 5. 56. Farmakokinetik özellikleri

Madd e	GI absorp siyon	BBB geçir genli ği	P-sg subst rat	CYP1 A2 inhibit ör	CYP2 C19 inhibit ör	CYP2 C9 inhibit ör	CYP2 D6 inhibit ör	CYP3 A4 inhibi tör	log Kp (deri geçirgenli ği) cm/s
Helisin	Yüksek	Yok	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-8,81
H-2I	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-8,15
H-3I	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-8,27
H-4I	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-8,27
H-2Br	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-7,95
H-3Br	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-7,95
H-4Br	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-7,95
H-2F	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-8,00
H-3F	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-8,00
H-4F	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-8,00
H-2Cl	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-7,72
H-3Cl	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	-7,72
H-4Cl	Yüksek	Yok	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	-7,72

Tablo 5. 57. İlaç benzerliği

Madde	Lipinski	Ghose	Veber	Egan	Muegge	Bio. score
Helisin	Evet	Hayır	Evet	Evet	Evet	0,55
H-2I	Evet	Hayır	Evet	Evet	Evet	0,55
H-3I	Evet	Hayır	Evet	Evet	Evet	0,55
H-4I	Evet	Hayır	Evet	Evet	Evet	0,55
H-2Br	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-3Br	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-4Br	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-2F	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-3F	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-4F	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-2Cl	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-3Cl	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55
H-4Cl	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	0,55

Tablo 5. 58. Tıbbi kimyasal özellikleri

Madde	PAINS	Brenk	Öncül Benzerliği	Sentetik Uygulanabilirlik
Helisin	0 uyarı	1 uyarı aldehit	Evet	4,17
H-2I	0 uyarı	2 uyarı İmin-1, iyot	Hayır	4,82
H-3I	0 uyarı	2 uyarı İmin-1, iyot	Hayır	4,88
H-4I	0 uyarı	2 uyarı İmin-1, iyot	Hayır	4,83
H-2Br	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,79
H-3Br	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,78
H-4Br	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,74
H-2F	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,70
H-3F	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,69
H-4F	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,67
H-2Cl	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,75
H-3Cl	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,70
H-4Cl	0 uyarı	1 uyarı İmin-1	Hayır	4,69

Sentezlenen Schiff bazı maddelerinin In-siliko ADME sonuçları helisin bileşiğinin özellikleri ile Tablo 5.52., Tablo 5.53., Tablo 5.54, Tablo 5.55, Tablo 5.56, Tablo 5.57 kıyaslanarak verilmiştir. Helisin bileşiğinin güçlü antibakteriyel, antimutajenik, antimikrobiyal, antikarsinojenik olduğu bilinmektedir (Shi et al., 2024). In-Siliko ADME sonuçlarına göre sentezlenen maddelerin lipofilite değerleri , suda çözünürlüğü , ilaç benzerlikleri yakın değerlerde sonuç vermiştir. Sentezlenen Schiff bazıları helisin bileşiğine benzer özellikte olması genel olarak benzer tedavilerde kullanılabileceğini gösterir.

Çalışmada sentezlenen Schiff bazı maddesinin ilaç etken maddesi olarak kullanılabileceği daha ayrıntılı araştırmalar ile belirlenebilir.

5.3. Sıvı Kristal Ortamda Maddelerin İncelenmesi

Çalışmada üç farklı sıvı kristal ortam hazırlanmıştır. Birinci olarak NH_4Cl ile hazırlanan ortam ($\text{DACL}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$). İkinci olarak KCl ile hazırlanan ortam ($\text{DACL}/\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$). Üçüncü olarak NaCl ile hazırlanan ortam ($\text{DACL}/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$). Amaç hazırlanan sıvı kristal ortamları polarize mikroskopta ortoskopik inceleme yaparak hangi sıvı kristal ortamda nasıl oluşumun meydana geldiğini gözlemlemektir. Elde ettiğimiz sıvı kristal ortamlar incelendiğinde, $\text{DACL}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ sıvı kristal ortamın nematik disk faz (N_d) oluşturduğunu, $\text{DACL}/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ sıvı kristal ortamın nematik disk faz (N_d) meydana getirdiğini ve $\text{DACL}/\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$ sıvı kristal ortamın nematik silindir faz (N_c) sıvı kristal ortamını oluşturduğunu gözlemledik.

Nematik disk faz ve nematik silindir fazlar polarize ışık mikroskopunda konoskopik inceleme yapılarak nematik disk fazın tamamen yönlendiğinde sıvı kristal fazın polarize ışığı kırmadığı ve görünümünün siyah olduğu gözlenmiştir.

Konoskopik incelemede pozitif işarete benzer (haç) şekil görülmüştür. Bu durum disk fazın sahip olduğu optik eksenin mikroskop camına dik yönlendiğini gösterir. Sıvı kristalin sahip olduğu optik eksenin polarize ışığın yayılma yönü ile birbirine paralel şekilde yönlendiğini ifade etmektedir.

Nematik disk (N_d) fazının diyamanyetik anizotropisi $\Delta X < 0$, optik anizotropisi $\Delta n > 0$ 'dır.

Nematik silindir fazın sahip olduğu optik eksenin mikroskop camına paralel yönlendiğini gösterir. Sıvı kristalin sahip olduğu optik eksenin polarize ışığın yayılma yönü ile birbirine dik şekilde yönlendiğini gösterir. Nematik silindir fazın (N_c) diamanyetik anizotropisi $\Delta X > 0$ ve $\Delta n < 0$ olması optik eksenin manyetik alanın yönüne paralel yönlendiğini gösterir. Nematik silindir fazın (N_c) diyamanyetik anizotropisi $\Delta X > 0$, optik anizotropisi $\Delta n < 0$ 'dır (Akpınar vd., 2013).

Hazırlanan üç farklı sıvı kristal ortama optikçe aktif helisin ilavesi yapıldığında nematik fazların kolesterik disk faz ve kolesterik silindir fazlara indüklenmesinin oluşumları POM cihazında incelenmiştir.

Tablo 5.9'da $\text{DACL}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Helisin}/\text{H}_2\text{O}$ karışımının meydana getirdiği sıvı kristal faz ortamlarında sarmal adım uzunluğu gösterilmiştir.

Tablo 5. 59. DACl/ NH₄Cl/ Helisin/ H₂O sıvı kristal fazın kütlece yüzde derişimlerdeki sarmal uzunlukları

%DACl	%NH ₄ Cl	% Helisin	%H ₂ O	Port (µm)
41,25	3,59	-	55,16	-
40,60	3,58	2,02	53,80	120
41,17	3,55	2,68	52,60	100
41,04	3,58	3,01	52,37	90
40,08	3,45	3,25	53,22	80
40,76	3,51	3,83	51,90	60
40,74	3,46	4,23	51,56	50

DACl/ NH₄Cl/ Helisin/ H₂O sıvı kristal sisteminde helisin bileşiminin kütlece yüzde miktarı arttıkça sarmal adım uzunluğu kısalmaktadır. DACl/ NH₄Cl/ Helisin/ H₂O (40,60/ 3,58/ 2,02/ 53,80) kütlece yüzde miktarda sarmal adım uzunluğu 120 µm iken, DACl/ NH₄Cl/ Helisin/ H₂O (40,74/ 3,46/ 4,23/ 51,56) kütlece yüzde miktarda sarmal adım uzunluğu 50 µm’ dir.

Tablo 5. 60’da DACl/ KCl/ H₂O/ Helisin karışımının meydana getirdiği sıvı kristal faz ortamlarında sarmal adım uzunluğu gösterilmiştir.

Tablo 5. 60. DACl/ KCl/ H₂O/ Helisin indüklenmiş miselli kolesterik silindir sisteminin sarmal adım uzunluklarının helisin derişimine bağıllığı

%DACl	%KCl	% Helisin	%H ₂ O	Port (µm)
41,25	3,46	-	55,37	-
42,08	3,22	1,48	53,22	160
41,11	3,66	1,64	53,58	130
41,01	3,53	2,09	53,37	100
44,66	3,82	4,83	46,69	60

DACl/ KCl/ H₂O/ Helisin sıvı kristal ortamında helisin kütlece yüzde derişiminin artırılması ile sarmal adım uzunluğunun kısaldığı gözlenmiştir.

Tablo 5. 61’de DACl/ NaCl/ Helisin/ H₂O karışımının meydana getirdiği sıvı kristal faz ortamlarında sarmal adım uzunluğu gösterilmiştir.

Tablo 5. 61. DACl/ NaCl/ Helisin/ H₂O sıvı kristal fazın kütlece yüzde derişimlerdeki sarmal uzunlukları

%DACl	%NaCl	% Helisin	%H ₂ O	Port (µm)
41,70	3,62	-	54,68	-
40,44	3,49	3,41	52,66	60

DACl/ NaCl/ H₂O/ Helisin sıvı kristal faz ortamında ölçülen sarmal adım uzunluğu 60 µm’ dir.

DACl/ NaCl/ H₂O sisteminde nematik disk faz DACl/ NH₄Cl/ H₂O sisteminde

nematik disk faz ve DACl/ KCl/ H₂O nematik silindirik fazlara optikçe aktif helisin ilavesi yapıldığında nematik disk fazlarda kolesterik disk fazlara indüklendiği nematik silindir fazlarda da kolesterik silindir fazlara indüklendiği gözlemlendi. Sıvı kristal fazların oluşumunda etki eden bileşenlerin yapısal özelliklerinden kaynaklanan bir durum olduğu yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. Yapısal özellik düzen ve simetriden kaynaklanan farklılıkların önemli etkisinden dolayıdır (Masalci ve Kazancı, 2009).

Her üç sıvı kristal ortamda faz içine optikçe aktif helisin bileşiğinin kütlece yüzde derişim miktarları ile sarmal adım uzunluğunun değışim etkisi incelenmiştir.

Nematik disk faza optikçe aktif molekül olan helisin bileşiğinin ilave edilmesi ile meydana gelen indüklenmiş miselli kolesterik disk faz hazırlanılmıştır. İndüklenmiş miselli kolesterik disk faz POM cihazı ile incelenerek optikçe aktif madde olan helisin kütlece yüzde derişimi artırılarak meydana gelen sarmal adım uzunlukları ölçülmüştür. Tablo 5.59, Tablo 5.60, Tablo 5.61 sarmal adım uzunluk değerlerini gösterilmiştir.

DACl/ NH₄Cl/ Helisin/ H₂O indüklenmiş kolesterik disk fazda optikçe aktif helisin kütlece yüzde miktarı %2,02 ile %4,23 arasında değıştirilerek sarmal adım uzunluğunun değışiminde helisin bileşiğinin miktarı arttıkça sarmal adım uzunluğu kısalmakta, P^{-1} değeri artmaktadır. Helisin kütlece yüzde derişim bağıntısını mol kesri ile ifade edersek $P^{-1} = \beta \cdot x_{\text{helisin}}$ bağıntısına uymaktadır. Helisin ortama eklendikçe kolesterik fazların izotrop noktası düşmekte ve helisin kütlece yüzde derişimi %4,23 den fazla olduğunda kolesterik faz oda sıcaklığında izotrop faza dönüşmektedir.

DACl/ KCl/ H₂O sıvı kristal sistemi (%41,11, %3,66, %53,58) bileşiminde hazırlandığında polarize mikroskopta ortoskopik inceleme ile bu sıvı kristal fazın nematik silindir faz yapısında olduğu belirlenmiştir. DACl/ KCl/ Helisin/ H₂O indüklenmiş miselli kolesterik silindir fazda helisin miktarı kütlece yüzde miktarı %1,48 ile %4,83 arasında değıştirilerek sarmal adım uzunluğunun değışimi incelenmiştir. Optikçe aktif molekül olan helisin madde miktarı arttıkça sarmal adım uzunluğu kısalmakta, P^{-1} değeri artmıştır. Helisin kütlece yüzde derişim bağıntısını mol kesri ile ifade edersek $P^{-1} = \beta \cdot x_{\text{helisin}}$ bağıntısına uymaktadır. Helisin ortama eklendikçe kolesterik fazların izotrop noktası düşmekte ve helisin kütlece yüzde derişimi %4,83 den fazla olduğunda kolesterik silindir faz oda sıcaklığında izotrop faza dönüşmektedir.

DACl/ NaCl/ H₂O üçlü sistemi (%41,70 %3,62 %54,68) kütlece yüzde

miktarlarında hazırlandığında polarize mikroskopta ortoskopik inceleme ile bu sıvı kristal fazın nematik disk faz yapısında olduğu belirlenmiştir. Kütlece %3, 41 helisin bileşiğinin ilavesiyle kolesterik disk faza indüklendiği görülmüştür.

Çalışmada belirlenen kütlece yüzde derişimlerde sıcaklık ile sarmal uzunlukların değışimleri incelenmiştir. Tablo 5.62, Tablo 5.63 ilgili tablolardır.

Tablo 5. 62.%40,76 DACl/ %3,51 NH₄Cl/ %51,90 H₂O/ %3,83 Helisin derişimlerinde hazırlanan sıvı kristalin farklı sıcaklıklardaki sarmal uzunlukları

T / K	Port(μm)
298	60
303	40
308	40
313	30
318	30
323	20
328	20
343	İzotrop

DACl/ NH₄Cl/ H₂O/ Helisin indüklenmiş kolesterik disk fazda kütlece yüzde miktarları %40,76 DACl/ %3,51 NH₄Cl/ %51,90 H₂O /%3,83 Helisin alındığında sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun değışiminde sıcaklık arttıkça sarmal adım uzunluğunun kısaldığı görülmüştür. 343K’de izotrop faz gözlenmiştir.

Tablo 5. 63. %41,04 DACl/ %3,58 NH₄Cl/ %52,37 H₂O/ %3,01 Helisin derişimlerinde hazırlanan sıvı kristalin farklı sıcaklıklardaki sarmal uzunlukları

T/ K	P(μm)
295	90
308	60
311	50
316	izotrop

DACl/ NH₄Cl/ H₂O/ Helisin indüklenmiş kolesterik disk fazda kütlece yüzde miktarları %41,04 DACl/ %3,58 NH₄Cl/ %52,37 H₂O/ %3,01 Helisin alındığında sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun ters orantılı olarak değıştiği gözlenmiştir. 295K’de 90 μm olan sarmal adım uzunluğu 308K’de 60 μm, 311K’de 50 μm, 316K’de izotrop faz meydana gelmiştir.

Çalışmada nematik disk fazlara, sentezlenen Schiff bazları ilave edilmiştir. DACl/ NH₄Cl/ H₂O ve DACl/ NaCl/ H₂O sıvı kristal fazlarda indüklenmenin meydana

gelmediği ve lamel fazların (oily streak) oluşturduğu POM cihazında görülmüştür. Nematik disk fazların ilave edilen optikçe aktif Schiff bazları ile kolesterik fazlara indüklenmemesinin nedeni disklerde sarmal adım uzunluğu fazla olduğundan kolesterik fazlara çevirme gücünün yeterli gelmediği düşünülmüştür.

DACI/ KCl/ H₂O sıvı kristal fazlarda Schiff bazı ilavesi yapıldığında kolesterik silindir fazlara indükleme gerçekleşmiştir. Kolesterik silindirik fazda sarmalın eksenini manyetik alana dik olarak yönelirken, silindirlerin optik eksenini manyetik alana paralel kalır. Kolesterik silindirik fazda fazın diyamanyetik anizotropisi $\Delta\chi < 0$ ve optik anizotropisi de $\Delta n > 0$ dır. Her bir Schiff bazı maddesinin sarmal uzunlukları mikroskopta incelenmiştir.

Tablo 5.64, Tablo 5.65, Tablo 5.66, Tablo 5.67 nematik silindir faz sistemine ilave edilen Schiff bazının meydana getirdiği kolesterik silindir faz sarmal adım uzunlukları verilmiştir.

Tablo 5. 64. DACI/ KCl/ H₂O/ (H-F) bileşiminin meydana getirdiği sıvı kristal ortam

% DACI	% KCl	% H ₂ O	% Schiff bazı	Sıvı kristal özellikleri P (μm)
H-2F				
40,18	3,47	52,08	4,27	60
H-3F				
41,65	3,94	52,30	2,11	120
H-4F				
40,02	3,50	52,11	4,37	30

H-2F Schiff bazı molekülünün DACI/ KCl/ H₂O sıvı kristal sistemi ile yakın kütlece yüzde miktarları alındığında meydana getirdiği kolesterik silindir fazlarda sarmal adım uzunluğu 60 μm, H-3F molekülünde 120 μm, H-4F molekülünde 30 μm değeri gözlenmiştir. p- konumunda sarmal adım uzunluğunun daha kısa olduğu, sarmal döndürme gücünün arttığını sonra o- konumunda sarmal uzunluğunun arttığını, sarmal döndürme gücünün azaldığını ve m- konumunda ise sarmalın uzunluğunun çok fazla arttığı, sarmal döndürme gücünün daha fazla azaldığı gözlenmiştir.

F atomu ile oluşturulan Schiff bazı moleküllerinin moleküller arasında hidrojen

bağının meydana getirmesinin molekül içinde sarmal adım uzunluğunun kısaltmasına etki etmesi ve aynı zamanda F atomunun o-, p- yönlendirici etkisinin olması sarmal adım uzunluğunun kısalmasını etkilemektedir.

Tablo 5. 65. DACl/ KCl/ H₂O/ (H-Cl) bileşiminin meydana getirdiği sıvı kristal ortam

% DACl	% KCl	% H ₂ O	%Schiff bazı	Sıvı kristal özellikleri P(μm)
H-2Cl				
40,33	3,30	52,43	3,94	90
H-3Cl				
40,07	3,39	52,21	4,33	60
H-4Cl				
40,40	3,47	52,36	3,77	Nematik Faz
40,23	3,42	52,01	4,04	60
40,06	3,39	52,08	4,47	50
39,81	3,50	52,12	4,57	30

H-2Cl Schiff bazı molekülünün DACl/ KCl/ H₂O sıvı kristal sistemi ile yakın kütlece yüzde miktarları alındığında meydana getirdiği kolesterik silindir fazlarda sarmal adım uzunluğu 90 μm, H-3Cl molekülünde 60 μm, H-4F molekülünde 30 μm değeri gözlenmiştir. p- konumunda sarmal adım uzunluğunun daha kısa olduğu sarmal döndürme gücünün arttığı gözlenmiştir.

F atomu ve Cl atomunun sarmal adım uzunlukları kıyaslandığında elektronegatiflik etkisinin sarmal adım uzunluğunu değiştirdiğini göstermektedir. Elektronegatifliği yüksek olan F atomunda sarmal adım uzunluğunun kısa olduğu görülmüştür.

Tablo 5. 66. DACl/ KCl/ H₂O/ (H-Br) bileşiminin meydana getirdiği sıvı kristal ortam

% DACl	% KCl	% H ₂ O	%Schiff bazı	Sıvı kristal özellikleri P(μm)
H-2Br				
40,19	3,59	52,28	4,02	Lamel Faz
H-3Br				
40,12	3,59	52,27	4,02	60
H-4Br				
40,20	3,50	52,28	4,02	Lamel Faz

H-2Br Schiff bazı molekülünün DACl/ KCl/ H₂O sıvı kristal sistemi ile yakın kütlece yüzde miktarları alındığında meydana getirdiği kolesterik silindir fazlarda lamel faz meydana getirdiği, H-3Br molekülünde sarmal adım uzunluğu 60 μm gözlenirken H-4Br molekülünde lamel faz meydana getirdiği gözlenmiştir. Br atomu F ve Cl atomuna göre elektronegatifliği düşük olmasından dolayı kolesterik fazda döndürme gücü daha azdır. Ayrıca halojenlerin zayıf etkinleştirici grup olma özelliğini destekleyerek m-pozisyonunda sarmal meydana getirmiştir.

Tablo 5. 67. DACl/ KCl/ H₂O/ (H-I) bileşiminin meydana getirdiği sıvı kristal ortam

% DACl	% KCl	% H ₂ O	%Schiff bazı	Sıvı kristal özellikleri P(μm)
H-2I				
40,29	3,52	52,16	4,03	90
H-3I				
40,30	3,49	52,14	4,07	60
40,22	3,47	52,22	4,09	Lamel
H-4I				
41,00	3,61	53,36	2,03	Nematik Faz
40,58	3,51	52,85	3,06	Nematik Faz

H-2I Schiff bazı molekülünün DACI/ KCl/ H₂O sıvı kristal sistemi ile yakın kütlece yüzde miktarları alındığında meydana getirdiği kolesterik silindir fazlarda sarmal adım uzunluğu 90 µm, H-3I molekülünde 60 µm, H-4I molekülünde nematik faz meydana getirdiği gözlenmiştir. İyot atomu flor, klor, brom atomuna göre elektronegatifliği düşük olmasından dolayı o- ve m- konumunda sarmal oluşturduğu, p- konumunda kolesterik faza indüklediği gözlenmiştir.

Schiff bazlarının DACI/ KCl/ H₂O sisteminde farklı sarmal adım uzunluklarının meydana getirmesinin nedenleri arasında halojenlerin sahip olduğu elektronegatiflik özellikleri, o-, m-, p- yönlendirici etkisine, sahip oldukları, molekül kütesinin etkilediğini söyleyebiliriz. Yapılan literatür araştırmalarında hangi maddenin nasıl sarmal uzunluk meydana getireceği hakkında bilginin önceden kestirilemeyeceği ifade edilmiştir.

Tablo 5. 68. Bazı halojenlerin elektronegatiflik değerleri

Halojen atomu	Elektronegatiflik değeri
Flor	4, 1
Klor	2,8
Brom	2,7
İyot	2,2

Tablo 5. 69. Bazı halojen atomların molekül kütleleri

Halojen atomu	Molekül Kütle (g/mol)
Flor	18, 998
Klor	35,453
Brom	79,904
İyot	126,904

Sıvı kristal fazlarda molekül kütle sarmal adım uzunluğunun değişimine etki etmiştir. Tablo 5.69 halojen atomların molekül kütleleri verilmiştir.

Tablo 5. 70. DACl/ KCl/ H₂O/ (H-2F) (%40,18, %3,47, %52,08, %4,27) kolesterik silindirik fazı sıcaklık ile değişimi

T / K	P (µm)
298	60
303	70
305	80
311	İzotrop

DACl/ KCl/ H₂O/ (H-2F) (%40,18, %3,47, %52,08, %4,27) kolesterik silindir fazda sıcaklık arttıkça sarmal adım uzunluğunun arttığı gözlenmiştir.

Tablo 5. 71. DACl/ KCl/ H₂O/ (H-3F) (%41,65, %3,94, %52,30, %2,11) kolesterik silindirik fazı sıcaklık ile değişimi

T / K	P (µm)
298	120
303	140
308	160
311	izotrop

DACl/ KCl/ H₂O/ (H-3F) (%41,65, %3,94, %52,30, %2,11) kolesterik silindir fazda sıcaklık arttıkça sarmal adım uzunluğunun arttığı gözlenmiştir.

Çalışmada DACl/ KCl/ H₂O/ Helisin sisteminde sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür. DACl/ KCl/ H₂O/Schiff bazı bileşiği sisteminde sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun doğru orantılı olarak değişmiştir. Her iki sistemde sıcaklık etkisinin farklı olması dikkat çekici durumdur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada helisin (Salisilaldehit β - D- Glikozit) (2-(((2S,3R,4S,5S,6R)- 3,4,5-trihidroksi- 6- (hidroksimetil) tetrahidro- 2H- piran- 2-il) oks) benzaldehit) 'in 2-floro anilin, 3- floro anilin, 4- floro anilin, 2- kloro anilin, 3- kloro anilin, 4- kloro anilin, 2- bromo anilin, 3- bromo anilin, 4- bromo anilin, 2-iyodo anilin, 3-iyodo anilin, 4- iyodo anilin ile tepkimeye girerek Schiff bazlarının sentezi yapılmıştır. Sentezlenen Schiff bazları UV-Vis, FT-IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen Schiff bazlarının alınan FT-IR spektrumlarında helisin başlangıç bileşiğine ait olan aldehit yapısından kaynaklanan C=O gerilmesi (1665 cm^{-1}) ve ligantlarda bulunan N-H bağına ait olan gerilme (3400 cm^{-1} ve 3500 cm^{-1}) piklerinin gözlenmemiş olması ve Schiff bazına ait C=N gerilme (1614 cm^{-1} - 1664 cm^{-1}) pikinin gözlenmesi istenilen bileşiklerinin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

FT-IR spektrumlarında meydana gelen kayma değerlerinde molekül içinde bulunan O-H bağı ve moleküller arası hidrojen bağının oluşumunun meydana gelmesi, kayma değerlerinin daha büyük enerjiye doğru düşük şiddetli pik şeklinde gözlenmesini sağlamıştır. Ayrıca ilave edilen halojenli yapılarda F atomunun o-, m-, p- konumunda bağlı olması yapıda moleküller arası hidrojen bağının oluşmasına sebep olmasından dolayı meydana gelen piklerin daha zayıf olduğu gözlenmiştir (Filarowski, 2005; Pajak vd., 2007; Sıdır vd., 2021).

Halojenlerde F, Cl, Br, I sırasında elektronegatiflik değerinin azalması pik şiddetlerini etkilemiştir (Aykanat, 2007; Sundaraganesan vd., 2007)

UV-Vis spektroskopilerinde, sentezlenen Schiff bazlarının o-, m-, p- konumunda halojenlerin bağlanması yapıda enerji kaymalarını meydana getirmiştir. Halojenler o-, m- yönlendirici etkilerinden dolayı m- konumunda daha fazla kaymalar gözlenmektedir.

Sentezlenen Schiff bazlarının UV-Vis spektroskopilerinde 1×10^{-5} 'lik çözeltiler farklı çözücüler kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan çözücüler polariteleri birbirinden farklı asetonytril (CH_3CN) (Polarite; 5,8), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Polarite; 5,2) ve tetrahidrofuran (CH_2)₄O) (Polarite; 4,0) dur. Çözücülerin polaritelerine bağlı olarak elde edilen piklerde yüksek enerjiye kayma, düşük dalga boyunda pikler gözlenmiştir. Özellikle çözücü polaritelerinden etkilenen pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde meydana getirdiği yüksek kaymalar gözlenmiştir. Asetonytrilde polarite farklılığından dolayı kaymalar tepe noktasında daha belirgin şekilde farklılıklar göstermiştir. Ayrıca $\pi \rightarrow \pi^*$

geçişlerinde benzenden kaynaklanan ve C=N yapısında bulunan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin farklılığını gösterir. UV-Vis spektroskopilerinde serbest elektronların meydana getirdiği piklerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde çözücü polaritesinden daha az etkilendiğini ifade edebiliriz. Özellikle iyot halojeni bağlı olan molekülde $n \rightarrow \pi^*$ çok daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir. Hatta kayma $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile iç içedir. $F > Cl > Br > I$ elektronegatiflik değerlerinden dolayı proton çekme gücü azaldığından ve iyot en iyi polarize olan atom olmasından dolayı geçiş uzun dalga boyuna kaymıştır (Moazeni, 2023).

Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinde O-H bağının çok fazla olması etanol çözücüsü kullanıldığı zaman dalga boylarındaki kayma değerlerinin asetonitrildeki kayma değerlerinden daha büyük enerjiye kaydığı gözlenmiştir. Bu durum moleküller arası hidrojen bağının etkinliğini gösterir (Gruger vd., 1994).

Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinde ^{13}C -NMR spektroskopisine bakıldığında C=N grubuna ait pikler 161,78- 153,13 ppm aralığında gözlenmektedir. Halojenlere ait piklerde ise elektronegatiflikten dolayı halkaya yapılan mezomerik etki pik değerlerini kaydırmıştır. F atomunda o-, m-, p- konumunda 157,48-163,48 ppm değerinde gözlenmiştir. Cl atomunda o-, m-, p- konumunda 136,70-128,00 ppm değerleri elektronegatifliği daha az olan Br atomunda ise 122,72-118,86 ppm değerlerinde ve elektronegatiflik değeri en az olan I atomunun bağlı bulunduğu molekülde kayma değerleri 96,11-91,23 ppm değerlerinde gözlenmiştir.

Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinde ^1H -NMR spektroskopisine bakıldığında C=N grubuna ait pikler 8,87-8,99 ppm aralığında gözlenmektedir. Halojenlere ait piklerde ise elektronegatiflikten dolayı halkaya yapılan mezomerik etki pik değerlerini kaydırmıştır. F atomunda o-, m-, p-, konumunda 8,86-8,95 ppm değerinde gözlenmiştir. Cl atomunda o-, m-, p- konumunda değişen 8,95-8,98 ppm değerleri elektronegatifliği daha düşük Br atomunda ise değerler 8,98-8,99 ppm ve elektronegatiflik değeri en az olan I atomunun bağlı bulunduğu molekülde kayma değerleri 8,98-8,87 ppm değerlerinde gözlenmiştir.

Çalışmada katyonik çift karakterli molekül olan Desilamonyum klorür (DACl)/ Amonyum klorür (NH_4Cl)/ Su (H_2O) sıvı kristal sistemi DACl %41,25, NH_4Cl %3,59, H_2O %55,16 kütlece yüzde derişimi hazırlanmış olup bu çözelti polarize ışık mikroskop altında incelenmiştir. Ortoskopik inceleme sıvı kristal fazın nematik disk faz yapısında olduğu görülmüştür. İncelemeler nematik disk faz içinde zamanla

tamamen yönlenmelerin meydana geldiğini, ışığı kırmadığını ve görünümünün siyah olduğunu polarize mikroskop altında gözlenmiştir. Polarizör ve analizör arasına konoskop koyulması ile konoskopik incelemede pozitif işarete benzer görünüm ortaya çıkmıştır. Bu durum disk fazın sahip olduğu optik eksenin polarize ışığın yayılma yönü ile birbirine paralel şekilde yönlendiğini gösterir. Nematik disk fazda diyamanyetik anizotropi $\Delta X < 0$, optik anizotropisi $\Delta n > 0$ 'dır.

Desilamonyumklorür (DACl)/ Sodyum klorür (NaCl)/ Su (H_2O) sıvı kristal sistemi hazırlanmış olup polarize ışık mikroskop altında incelenmiştir. DACl %41,70, NaCl %3,62, H_2O %54,68 kütlece yüzde derişimi hazırlanmış olup bu çözelti polarize ışık mikroskop altında incelenmiştir. Ortoskopik inceleme sıvı kristal fazın nematik disk faz yapısında olduğu görülmüştür. Polarizör ve analizör arasına konoskop koyulması ile konoskopik incelemede pozitif işarete benzer görünüm ortaya çıkmıştır. Bu durum disk fazın sahip olduğu optik eksenin polarize ışığın yayılma yönü ile birbirine paralel şekilde yönlendiğini gösterir. Nematik disk fazda diyamanyetik anizotropi $\Delta X < 0$, optik anizotropisi $\Delta n > 0$ 'dır.

Desilamonyumklorür (DACl)/ Potasyum klorür (KCl)/ Su (H_2O) sıvı kristal sistemi DACl %41,11, KCl %3,66, H_2O %53,58 kütlece yüzde derişimi hazırlanmış olup bu çözelti polarize ışık mikroskop altında incelenmiştir. Ortoskopik inceleme ile bu sıvı kristal fazın nematik silindir faz yapısında olduğu belirlendi. Nematik silindir fazın sahip olduğu optik eksenin mikroskop camına paralel yönlendiğini gösterir. Sıvı kristalin sahip olduğu optik eksenin polarize ışığın yayılma yönü ile birbirine dik şekilde yönlendiğini gösterir. Nematik silindir fazın diamanyetik anizotropisi $\Delta X > 0$ ve $\Delta n < 0$ olması optik eksenin manyetik alanın yönüne paralel yönlendiğini gösterir. Nematik silindir fazın diyamanyetik anizotropisi $\Delta X > 0$, optik anizotropisi $\Delta n < 0$ 'dır.

Hazırlanan her bir sıvı kristal faz sistemi içine optikçe etkin helisin bileşliği ilave edilerek nematik fazın kolesterik faza indüklendiği polarize ışık mikroskobu ile göslenmiştir.

DACL %40,60, NH_4Cl %3,58, Helisin %2,02, H_2O %53,80 kütlece yüzde derişimi hazırlanmış olup bu çözelti polarize ışık mikroskop altında incelenmiştir. Nematik disk fazın kolesterik disk faza indüklendiği ve sarmal adım uzunluğu 120 μm ölçülmüştür. Helisin yüzde derişimi artırılarak sarmal adım uzunlukları ölçüldü ve uzunluğun kısaldığı görülmüştür. (Tablo 5.59) Bu durum optikçe aktif helisinin derişimi arttıkça sıvı kristal sistemde daha fazla yerleşip sarmal adım uzunluğunun kısaldığını gösterir.

DACl %40,44, NaCl %3,49, Helisin %3,41, H₂O %52,66 kütlece yüzde derişimi hazırlanmış olup bu çözelti polarize ışıık mikroskop altında incelenmiştir. Nematik disk fazın kolesterik disk faza indüklendiğı ve sarmal adım uzunluğun 60 µm olduğı ölçülmüştür. Sarmal adım uzunluğunun kısa çıkması sıvı kristal sistemde yapının etkin sarmal oluşturduğunu gösterir.

DACl %42,08, KCl %3,22, Helisin %1,48, H₂O %53,22 kütlece yüzde derişimi hazırlanmış olup bu çözelti polarize ışıık mikroskop altında incelenmiştir. Nematik silindir fazın kolesterik silindir faza indüklendiğı ve sarmal adım uzunluğı 160 µm olduğı ölçülmüştür. Helisin yüzde derişimi artırılarak sarmal adım uzunlukları ölçüldüğünde sarmal adım uzunluğunun kısaldığı görülmüştür. Bu durum optikçe aktif madde olan helisin bileşiminin miktarı arttıkça sıvı kristal sistemde sarmal adım uzunluğunun kısılması bileşikler arasında daha fazla yerleşmenin oluştuğunu gösterir. (Tablo 5.60)

Yapılan ölçümlerde belirli kütlece yüzde derişimine sahip olan sıvı kristal sistemlerin sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun değişimini incelemek için ölçümler alınmıştır. DACl %41,04 / NH₄Cl %3,58 / H₂O %52,37 / Helisin %3,01 sisteminde sıcaklık ile sarmal adım uzunluğunun değişimi 295 K’de 90 µm olan sarmal adım uzunluğı 316 K’ de izotrop faza dönüşmüştür (Tablo 5.63)

DACl %40,76 / NH₄Cl %3,51 / H₂O %51,90 /Helisin %3,83 sıcaklık ile sarmal adım uzunluğı ters orantılı olarak değişmektedir. 298 K 60 µm olan sarmal adım uzunluğı 343 K de izotrop faza dönüşmüştür. Helisin derişimi arttıkça izotrop faza dönüşme sıcaklığı artmıştır (Tablo 5. 62).

Sentezlenen Schiff bazı bileşikleri hazırlanan nematik disk faz ve nematik silindir faz sistemlerine ayrı ayrı ilave edilmiştir. Meydana gelen sıvı kristal sistemler polarize ışıık mikroskopta incelenmiştir.

DACl/ NaCl/ H₂O ve DACl/ NH₄Cl/ H₂O sıvı kristal sistemlerine sentezlenen Schiff bazı bileşikleri ilave edildiğinde nematik disk fazın kolesterik disk faza indüklenmediğı görülmüştür. DACl/ KCl/ H₂O nematik silindir sıvı kristal sistemine sentezlenen Schiff bazı bileşikleri ilavesinde nematik silindir fazların kolesterik silindir faza indüklendiğı görülmüştür. Çalışmanın sonraki kısımları DACl/ KCl/ H₂O sıvı kristal sistemlerinde sentezlenen Schiff bazının ayrı ayrı ilavesi ile devam edilmiştir.

DACl %40,18/ KCl %3,47/ H-2F %4,27/ H₂O %52,08 hazırlanan sistemde

sarmal adım uzunlukları 60 μm , DACl %41,65/ KCl %3,94/ H-3F %2,11/ H₂O %52,30 sisteminde sarmal adım uzunlukları 120 μm ve DACl %40,02/ KCl %3,50/ H-4F %4,37/ H₂O %52,11 sisteminde sarmal adım uzunlukları 30 μm olarak ölçülmüştür (Tablo 5.64). F atomunun oluşturduğu sıvı kristal sistemlerde sarmal adım uzunluklarının m- konumunda daha, o- ve p- konumunda daha kısa olduğu gözlenmiştir.

DACl %40,33/ KCl %3,30/ H-2Cl %3,94/ H₂O %52,43 sisteminde sarmal adım uzunluğu 90 μm , DACl %40,07/ KCl %3,39/ H-3Cl %4,33/ H₂O %52,21 sisteminde sarmal adım uzunluğu 60 μm ve DACl %39,81/ KCl %3,50/ H-4Cl %4,57/ H₂O %52,12 sisteminde sarmal adım uzunluğu 30 μm ölçülmüştür. Elektronegatifliği F atomundan daha düşük olan Cl atomunun sarmal adım uzunluğu o- konumunda en fazla m- ve p- konumunda sarmal adım uzunluğu kısalmıştır (Tablo 5.65).

DACl %40,19/ KCl %3,59/ H-2Br %4,02/ H₂O %52,28 sisteminde lamel faz meydana gelmiştir. DACl %40,12/ KCl %3,59/ H-3Br %4,02/ H₂O %52,27 sisteminde sarmal adım uzunluğu 60 μm , ölçülmüştür. DACl %40,20/ KCl %3,50/ H-4Br %4,02/ H₂O %52,28 lamel faz meydana gelmiştir (Tablo 5.66). Elektronegatifliğin gittikçe azaldığı halojen atomlarından Br atomunda sarmal adım uzunluğunun o- ve p- konumunda lamel oluşturduğu m- durumunda kolesterik faza indüklendiği gözlenmiştir.

DACl %40,29/ KCl %3,52/ H-2I %4,03/ H₂O %52,16 sisteminde sarmal adım uzunluğu 90 μm , DACl %40,30/ KCl %3,49/ H-3I %4,07/ H₂O %52,14 sisteminde sarmal adım uzunluğu 60 μm gözlenmiştir. DACl %40,58/ KCl %3,51/ H-4I %3,06/ H₂O %52,85 sisteminde lamel faz görülmüştür (Tablo 5.67). I atomunun o- ve m- konumunda kolesterik silindir faza indüklenmenin meydana geldiği, p- konumunda kolesterik faza indüklenmenin meydana gelmediği gözlenmiştir.

DACl %40,18 / KCl %3,47/ H-2F %4,27/ H₂O/%52,08 sıvı kristal fazında sıcaklık ve sarmal adım uzunluğu incelendiğinde 298 K'de sarmal adım uzunluğu 60 μm , 305 K'de sarmal adım uzunluğu 80 μm 'ye artmıştır ve 311 K'de izotrop faza dönüştüğü gözlenmiştir (Tablo 5.70).

DACl %41,65/ KCl %3,94/ H-3F %2,11 H₂O /%52,30 sıvı kristal fazında sıcaklığın etkisi incelendiğinde 298 K sarmal adım uzunluğu 120 μm , 308 K'de sarmal adım uzunluğu 160 μm 'ye artmıştır ve 311 K izotrop faza döndüğü gözlenmiştir (Tablo 5.71).

m-konumunda halojen bağlandığında H-3F sarmal uzunluğu en fazla olduğu

diğer H-3Cl, H-3Br, H-I ise sarmal adım uzunlukları aynı ölçülmüştür.

p-konumunda H-4F ve H-4Cl sarmal adım uzunluğu 30 µm ölçülmüştür. H-4Br ve H- 4I lamel faz meydana getirmiş, o- konumunda ise H-2F, H-2Cl ve H-2I kolesterik faza indüklendiği, H-2Br kolesterik faza indüklenmediği görülmüştür.

Çalışmada o, m, p- gruplarına bağlı halojenin In-Siliko ADME sonuçlarına göre mikroorganizmalarda aktivite göstereceği ifade edilebilir. 2006'da Patel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aromatik aminlerin o-, m-, p- konumundaki halojenli (F, Cl, Br, I) yapıların mikroorganizma etkisini ifade etmiştir (Patel vd., 2006)

Tez çalışmasında sentezlenen Schiff bazlarının sağlık alanında ilaç sektöründe kullanımının daha da kesinleştirmek için X-ray ışını çalışmaları yapılmalıdır.



KAYNAKÇA

- Acimis, M., Agar, A., & Gok, A. (1998). Comparison of the pitch induced from lamellar and nematic regions in some lyotropic liquid crystal systems. *Liquid Crystals*, 24(3), 369–373.
- Acimis, M., & Reeves, L. W. (1980). A type II aqueous cholesteric lyomesophase. *Canadian Journal of Chemistry*, 58(15), 1533–1541.
- Acımış, M., Ağar, A., & Gök, A. (1998). Comparison of the pitch induced from lamellar and nematic regions in some lyotropic liquid crystal systems. *Liquid Crystals*.
- Acımış, M., & Akpınar, E. (2003). Mass density measurements as a tool to distinguish between micelle size and shape in nematic and chiral nematic phases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(19), 4197–4203.
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). *Essentialsof Pharmaceutical Analysis* (Vol. "Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy"). Singapore Springer Nature Singapore Pte Ltd.
- Akkawi, M., Albertini, R., Albert, K., Aliffi, A., Armani Komaei, S., Angelici, R., . . . Belicchi Ferrari, M. (1999). Justin Thomas, KR, 127. *Inorganica Chimica Acta*, 286, 241.
- Akpınar, E., Giesselmann, F., & Acimis, M. (2013). Effect of micelle size and intermicellar distance on the chirality transfer in the intrinsic lyotropic cholesteric phases. *Liquid Crystals*, 40(9), 1183–1194.
- Alaman, E. *Katyonik ve anyonik indüklenmiş kolesterik disk fazlarda nitrotiyofen içeren Schiff bazlı bileşiklerin etkisi. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.*
- Aykanat, Ö. Y. (2007). *Piridin Türevli Schiff Bazlarından Bakır Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*. Anadolu University (Turkey),
- Bahadur, B. (1990). *Liquid Crystal-Applications And Uses (Volume 1)* (Vol. 1): World scientific.
- Boden, N., Radley, K., & Holmes, M. (1981). On the relationship between the micellar structure and the diamagnetic anisotropy of amphiphilic nematic mesophases. *Molecular Physics*, 42(2), 493–496.
- Chaudhary, N. K., & Mishra, P. (2017). Metal complexes of a novel Schiff base based on penicillin: characterization, molecular modeling, and antibacterial activity study. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2017(1), 6927675.
- Collings, P. J. (2002). *Liquid crystals: nature's delicate phase of matter*: Princeton University Press.
- Collings, P. J., & Patel, J. S. (1997). Handbook of liquid crystal research.
- Chilaya, G. (1981). Induction of chirality in nematic phases. *Revue de Physique Appliquée*, 16(5), 193-208.
- Çakırtaş, M. F. (2014). *İkili sıvı kristal karışımların spektroskopik yöntemle incelenmesi*. Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- De Gennes, P.-G., & Prost, J. (1993). *The physics of liquid crystals*: Oxford university press.
- Demus, D. (1975). Schlieren textures in smectic liquid crystals. *Kristall und Technik*, 10(9), 933–946.
- Dierking, I., Gießelmann, F., & Zugenmaier, P. (1995). An optical method for the determination of the cholesteric pitch in liquid crystals. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 50(6), 589–594.
- Dierking, I., & Martins Figueiredo Neto, A. (2020). Novel trends in lyotropic liquid crystals. *Crystals*, 10(7), 604.

- Dornish, J. M., & Pettersen, E. O. (1990). Requirement of a reactive aldehyde moiety for aldehyde-mediated protection against cis-dichlorodiammineplatinum-induced cell inactivation. *Biochemical pharmacology*, 39(2), 309–318.
- Dörfler, H.-D., Göpfert, A., & Görgens, C. (2001). Structures and properties of induced lyotropic cholesteric phases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 367(1), 517–527.
- Epik, H. (1995). Nematik ve Simektik Fazlarda Işık Transmisyonu. *Ege Üniversitesi Y. Lisans Tezi*.
- Epik, H. (1995). *Nematik ve simektik fazlarda ışık transmisyonu*. Ege Üniversitesi,
- Erdik, P. D. E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* Ankara: Gazi Kitabevi.
- Ferrari, M. B., Capacchi, S., Pelosi, G., Reffo, G., Tarasconi, P., Albertini, R., . . . Lunghi, P. (1999). Synthesis, structural characterization and biological activity of helicin thiosemicarbazone monohydrate and a copper (II) complex of salicylaldehyde thiosemicarbazone. *Inorganica Chimica Acta*, 286(2), 134–141.
- Filarowski, A. (2005). Intramolecular hydrogen bonding in o-hydroxyaryl Schiff bases. *Journal of physical organic chemistry*, 18(8), 686–698.
- Forrest, B. J., Reeves, L. W., & Robinson, C. J. (1981). Transitions in the sign of the diamagnetic anisotropy of a lyotropic mesophase without a phase change. Type O disk micelle systems. *The Journal of physical chemistry*, 85(22), 3244–3247.
- Freedman, H. H. (1961). Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13), 2900–2905.
- Gök, A.U. (1996). *Misellikolesterik fazlarda heliks adım uzunluğunun misel geometrisine bağlılığının polarize mikroskop ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun
- Gray, G. W., Vill, V., Spiess, H. W., Demus, D., & Goodby, J. W. (2009). *Physical properties of liquid crystals*: John Wiley & Sons.
- Gruger, A., Novak, A., Regis, A., & Colomban, P. (1994). Infrared and Raman study of polyaniline Part II: Influence of ortho substituents on hydrogen bonding and UV/Vis—near-IR electron charge transfer. *Journal of Molecular Structure*, 328, 153–167.
- Guo, C., Wang, J., Cao, F., Lee, R. J., & Zhai, G. (2010). Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery. *Drug discovery today*, 15(23-24), 1032–1040.
- Hamidov, E. (2023). Miselli indüklenmiş kolesterik disk fazlarda sarmal adım uzunluğuna schiff bazı ve hidroklorik asit derişiminin etkisinin incelenmesi. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi..
- Hassan, A., & Said, A. (2020). Importance of the applicability of O-vanillin Schiff base complexes. *Adv. J. Chem., Sect. A*, 4, 87–103.
- Hayvali, Z., Hayvali, M., Kiliç, Z., Hökelek, T., & Weber, E. (2003). New benzo-15-crown-5 ethers featuring salicylic Schiff base substitutions—synthesis, complexes and structural study. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 45, 285–294.
- Hiltrop, K., Hasse, J., & Stegemeyer, H. (1994). On the alignment of thermotropic nematic and smectic liquid crystals on lecithin coated surfaces. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 98(2), 209–213.
- Hird, M., Goodby, J. W., Gough, N., & Toyne, K. J. (2001). Novel liquid crystals with a bent molecular shape containing a 1, 5-disubstituted 2, 3, 4-trifluorophenyl

- unit. Banana-shaped liquid crystals—synthesis and properties Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 4, 11–14 September 2001, Grasmere, UK. Electronic supplementary information (ESI) available: experimental details and spectroscopic data for compounds 4b, 5b, 8b, 9b, 14b, 15b, 21b, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36 and 38. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b1/b102988f>. *Journal of Materials Chemistry*, 11(11), 2732–2742.
- Hodnett, E. M., & Dunn, W. J. (1970). Structure-antitumor activity correlation of some Schiff bases. *Journal of Medicinal Chemistry*, 13(4), 768–770.
- Hoogboom, J., Elemans, J. A., Rowan, A. E., Rasing, T. H., & Nolte, R. J. (2007). The development of self-assembled liquid crystal display alignment layers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1855), 1553–1576.
- Huque, E. M. (1989). Inequivalent quadrupolar couplings of the deuterium-exchanged nitrogen in micellar liquid crystals. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 46(4), 275–281.
- Jin, S., Liu, M., Zhang, F., Chen, S., & Niu, A. (2006). Synthesis and characterization of pH-sensitivity semi-IPN hydrogel based on hydrogen bond between poly (N-vinylpyrrolidone) and poly (acrylic acid). *Polymer*, 47(5), 1526–1532.
- Julkunen-Tiitto, R., & Virjamo, V. (2016). Biosynthesis and roles of Salicaceae salicylates. In *Plant Specialized Metabolism* (pp. 77–96): CRC Press.
- Katsoura, M., Polydera, A., Katapodis, P., Kolisis, F., & Stamatis, H. (2007). Effect of different reaction parameters on the lipase-catalyzed selective acylation of polyhydroxylated natural compounds in ionic liquids. *Process Biochemistry*, 42(9), 1326–1334.
- Kestek, İ. (2020). Katyonik ve anyonik çift karakterli molekül içeren liyotropik sıvı kristallere helisinin etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun
- Khairuddean, M. (2008). *Synthesis of Fluorinated Liquid Crystals*. Kent State University,
- Kim, Y., Li, H., Choi, J., Boo, J., Jo, H., Hyun, J. Y., & Shin, I. (2023). Glycosidase-targeting small molecules for biological and therapeutic applications. *Chemical Society Reviews*.
- Kumari, D., Sachin, S., & Suryaprakash, N. (2015). Enantio sensing property of helicin, the derivative of a natural product: Discrimination of amines and amino alcohols. *Chemical Physics Letters*, 636, 72–77.
- Lasič, D., Helene, M. M., & Reeves, L. (1983). Cholesteric type II Micellar mesophases prepared from two different single centre chiral amphiphiles. *Canadian Journal of Chemistry*, 61(8), 1921–1923.
- Lavrentovich, O., & Kleman, M. (2001). Cholesteric liquid crystals: defects and topology. *Chirality in liquid crystals*, 115–158.
- Liu, X., Manzur, C., Novoa, N., Celedón, S., Carrillo, D., & Hamon, J.-R. (2018). Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 357, 144–172.
- Luckhurst, G. R., & Sluckin, T. J. (2015). *Biaxial nematic liquid crystals: theory, simulation and experiment*: John Wiley & Sons.
- Manassen, J. (1970). Structure of cobalt (II) complexes with quadridentate schiff bases in solution and the solid state. *Inorganic Chemistry*, 9(4), 966–968.

- Masalci, Ö., & Kazanci, N. (2009). Compared properties of textures of lyotropic mesophases of binary and ternary systems based on tetradecyltrimethyl ammonium bromide. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3), 1–6.
- Mely, B., & Charvolin, J. (1977). DMR comparison of lyotropic mesophases with ordered and disordered paraffinic chains. *Chemistry and Physics of Lipids*, 19(1), 43–55.
- Menger, F. M., & Ding, J. (1996). Spiro-Tenside und-Phospholipide: Synthese und Eigenschaften. *Angewandte Chemie*, 108(18), 2266–2268.
- Menger, F. M., & Littau, C. (1991). Gemini-surfactants: synthesis and properties. *Journal of the American Chemical Society*, 113(4), 1451–1452.
- Meral, S. and A. A. Ağar (2024). "Synthesis, characterization and effects to cholesteric lyotropic liquid crystal media of-ONNO-type Schiff bases and metal complexes." *Bulgarian Chemical Communations* 56(3): 274–281.
- Mitov, M. (2012). Cholesteric liquid crystals with a broad light reflection band. *Advanced materials*, 24(47), 6260–6276.
- Mitov, M. (2014). Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution. *ChemPhysChem*, 15(7), 1245–1250.
- Mitov, M. (2017). Cholesteric liquid crystals in living matter. *Soft Matter*, 13(23), 4176–4209.
- Moazeni, A. (2023). Investigation of Halogen Bond Interactions of Chiral Molecules Using Infrared, Vibrational Circular Dichroism, NMR, UV-vis Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations.
- Mohapatra, R. K., & Kudrat-E-Zahan, M. (2019). Antimicrobial activity of Mn complexes incorporating Schiff bases: A short review. *Scientific Reviews and Chemical Communications*, 5, 27–36.
- Moss, G., Smith, P., & Tavernier, D. (1995). Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and applied chemistry*, 67(8-9), 1307–1375.
- Nesrullajev, A., & Oktik, Ş. (2006). Induced changes of thermotropic properties of phase transitions between smectic A mesophase and isotropic liquid: Effect of surfaces. *Modern Physics Letters B*, 20(14), 821–833.
- Nesrullajev, A., & Oktik, Ş. (2007). Texture transformations and orientational properties of lyotropic nematics in magnetic field. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 42(1), 44–49.
- Neto, A. F., & Helene, M. M. (1987). Phase diagram of the cholesteric lyotropic mesophase potassium laurate-n-decanol-water-d2-brucine sulfate ferrofluid. *Journal of Physical Chemistry*, 91(6), 1466–1469.
- Neto, A. M. F., & Salinas, S. R. (2005). *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties* (Vol. 62): OUP Oxford.
- Nile, A., Nile, S. H., Cespedes-Acuña, C. L., & Oh, J.-W. (2021). Spiraeoside extracted from red onion skin ameliorates apoptosis and exerts potent antitumor, antioxidant and enzyme inhibitory effects. *Food and Chemical Toxicology*, 154, 112327.
- Ogutcu, H., Meral, S., Ceker, S., Agar, A. A., & Agar, G. (2021). Determination of antimicrobial and antimutagenic properties of some Schiff bases. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 93(3), e20191432.
- Pajak, J., Maes, G., De Borggraeve, W., Boens, N., & Filarowski, A. (2007). Matrix-isolation FT-IR and theoretical investigation of the vibrational properties of the

- sterically hindered ortho-hydroxy acylaromatic Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 844, 83–93.
- Patel, R., Desai, K., & Chikhalia, K. (2006). Synthesis and studies of novel homoveratryl based thiohydantoins as antibacterial as well as anti-HIV agents.
- Pridham, J., & Young, M. (1967). The biosynthesis of saligenin glucosides.
- Radley, K., & Saupe, A. (1978). Cholesteric states of micellar solutions. *Molecular Physics*, 35(5), 1405–1412.
- Reinitzer, F. (1888). Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 9, 421–441.
- Ritter, E., Przybylski, P., Brzezinski, B., & Bartl, F. (2009). Schiff bases in biological systems. *Current Organic Chemistry*, 13(3), 241–249.
- Sacconi, L., Ciampolini, M., Maggio, F., & Cavasino, F. (1962). Studies in coordination chemistry. IX. 1 Investigation of the stereochemistry of some complex compounds of cobalt (II) with N-substituted salicylaldimines. *Journal of the American Chemical Society*, 84(17), 3246–3248.
- Salama, M. M., Ahmed, S. G., & Hassan, S. S. (2017). Synthesis, characterizations, biological, and molecular docking studies of some amino acid Schiff bases with their cobalt (II) complexes. *Advances in Biological Chemistry*, 7(05), 182.
- Sackmann, E., Meiboom, S., Snyder, L. C., Meixner, A. E., & Dietz, R. E. (1968). Structure of the liquid crystalline state of cholesterol derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 90(13), 3567–3569.
- Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118–119.
- Schröter, J. A., Tschierske, C., Wittenberg, M., & Wendorff, J. H. (1998). Formation of columnar and lamellar lyotropic mesophases by facial amphiphiles with protic and lipophilic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 120(41), 10669–10675.
- Shi, B., Huang, Y., Zhao, J., Xiong, Y., Liao, X., & Wang, J. (2024). Photodynamic antimicrobial activity against *S. aureus* of metallic Iridium (III) complexes with Helicin pendant. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1008, 123044.
- Sıdır, İ., Gülseven Sıdır, Y., Gobi, S., Berber, H., & Fausto, R. (2021). Structural relevance of intramolecular h-bonding in ortho-hydroxyaryl schiff bases: The case of 3-(5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino) phenol. *Molecules*, 26(9), 2814.
- Singh, N. K., Kumbhar, A. A., Pokharel, Y. R., & Yadav, P. N. (2020). Anticancer potency of copper (II) complexes of thiosemicarbazones. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 210, 111134.
- Singh, S. (2000). Phase transitions in liquid crystals. *Physics reports*, 324(2-4), 107–269.
- Singh, V., Pal, K., Banerjee, I., Pramanik, K., Anis, A., & Al-Zahrani, S. (2015). Novel organogel based lyotropic liquid crystal physical gels for controlled delivery applications. *European Polymer Journal*, 68, 326–337.
- Solomons, T. G., & Fryhle, C. B. (2008). *Organic chemistry*: John Wiley & Sons.
- Stephen, M. J., & Straley, J. P. (1974). Physics of liquid crystals. *Reviews of Modern Physics*, 46(4), 617.
- Sun, J., Shao, Y., Li, P., Yang, Y., Gao, C.-Y., & Liu, J. (2024). Synthesis of rhodamine-helicin fluorescent probe for colorimetric detection of Cu²⁺ and fluorescent recognition of Fe³⁺. *Sensors International*, 5, 100282.

- Sundaraganesan, N., Anand, B., Meganathan, C., & Joshua, B. D. (2007). FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF, DFT vibrational analysis of 2, 3-difluoro phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(3), 561–566.
- Tanaydın, S. (2022). Nitrotyofen içeren Schiff bazlı bileşiklerin miselli indüklenmiş kolesterik fazlara etkisinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Tatlıdil, D. (2023). Salisilaldehit türevi bazı Schiff bazlarının miselli sıvı kristallere etkisinin incelenmesi. (Doktora Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun
- Turgut, Z., & Karacan, İ. (2022). Investigation of liquid crystal polymer (LCP) Structures, The basis of engineering plastics. *Argent (International Journal of Architecture and Engineering)* ISSN: 2822-6895, 2(2), 20–40.
- Wan, J., Wang, S.-m., Gui, Z.-p., Yang, Z.-z., Shan, Q.-q., Chu, X.-q., . . . Yang, Y. (2018). Phytantriol-based lyotropic liquid crystal as a transdermal delivery system. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 125, 93–101.
- Weigert, C. (1996). Síntese e caracterização do n-Decil-1-oxietilenosulfonato de sódio e estudo de suas propriedades em sistemas liomesomórficos.
- Yu, L., & Saupe, A. (1980). Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Physical review letters*, 45(12), 1000.
- Zhang, S., Pelligra, C. I., Keskar, G., Majewski, P. W., Ren, F., Pfefferle, L. D., & Osuji, C. O. (2011). Liquid crystalline order and magnetocrystalline anisotropy in magnetically doped semiconducting ZnO nanowires. *ACS nano*, 5(10), 8357–8364.
- Zhang, Y., Ortega, J., Baumeister, U., Folcia, C. L., Sanz-Enguita, G., Walker, C., . . . More, K. (2012). An azo-bridged ferroelectric liquid crystal with highly enhanced second and third harmonic generation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(39), 16298–16306.

ÖZ GEÇMİŞ

Hatice GEBİÇ GÖKDAĞ, Samsun Namık Kemal Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünden 28. 06. 2002 tarihinde mezun oldu.

2002-2005 yılları arasında tıbbi aletlerin üretimini yapan özel bir firmada kimyager olarak çalıştı.

2005-2007 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Ortaöğretim alan öğretmenliği Kimya Programı Tezsiz Yüksek Lisans programında öğrenim görerek öğretmenlik görevini hak kazandı.

2014 yılında Milli Eğitim Bakanlığına Kimya/ Kimya Teknolojisi öğretmeni olarak atandı. MEB' de Kimya/ Kimya Teknolojisi Uzman Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

2023 yılında OMÜ LEE Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. Fizikokimya dalında yüksek lisans programını sürdürdü.

İyi derecede İngilizce bilmektedir. Evli ve üç kız çocuğu annesidir.

Temel ilgi alanları, Akademik kimya kitapları incelemek, kitap okumak, film izlemek, aile içi etkinlik yapmaktır.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : <https://orcid.org/0009-0001-6183-0900>

Yayınlar:

Ağar, A. A., Gökdağ, H. G., ve Meral, S. (2014, Haziran). *Helisin içeren Schiff bazı bileşiklerin sarmal adım uzunluğuna etkisi*. IV. Fiziksel Kimya Kongresi, 5–8 Haziran, Denizli. Bildiri kitabı.

Gökdağ, H. G., Yılmaz, S. K., ve Ağar, A. A. (2024, Temmuz). *Orto-, meta- ve para konumda flor içeren yeni helisin türevi Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu, IN-SILIKO ADME ve teorik moleküler kenetleme sonuçlarının kıyaslanması*. 3. Bilisel Uluslararası Truva Bilimsel

Araştırmalar Kongresi, 09 Temmuz 2023, Çanakkale, Türkiye.

ISBN: 978-625-6501-82-9

Gökdağ, H. G., ve Ağar, A. A. (2024, Aralık). *Orto-, meta- ve para konumda klor içeren yeni helisin türevi Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu, IN-SILIKO ADME sonuçlarının kıyaslanması*. 12. Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi, 24–25 Aralık 2024. ISBN: 978-625-8254-64-8

Kazanılan dller, Teşvikler ve Burslar

1. BAP04-A-2024-5381 nolu projede 06.06.2024-06.06.2025 tarihleri arasında yardımcı araştırmacı olarak görev almıştır. (Proje tamamlanmıştır.)
2. PYO.FEN.1904.10.003 nolu projede yardımcı araştırmacı olarak görev almıştır ve 29.05.2015 tarih ve 2015/184 Sayılı Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Kararı ile tamamlanmıştır.
3. Bayer Liseler arası Bilim Yarışması Başarı belgesi.
4. Tübitak 46. Ortaöğretim ğrencileri Araştırma Projeleri Bölge Yarışması kapsamında danışmanlık yaptığı proje sergilenmeye değer bulundu.