

168307

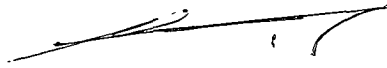
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MESOGENİK BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Kimyager Öznur Yaşa

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ



Tez Danışmanı: Doç. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER.....	2
2.1 Genel Tanımlar	2
2.2 Kalamitik Sıvı Kristaller	3
2.3 Diskotik Sıvı Kristaller.....	5
3 METALLOMESOGENLER	7
3.1 Genel Bilgi.....	7
3.2 İlk Çalışmalar.....	7
3.3 Metallosenler	8
3.4 Tek Dişli Ligandlar	10
3.5 Çift Dişli Ligandlar	10
3.5.1 2-Substitüe Pirel Türevleri	12
3.5.2 Salisilidenamin Türevleri	13
3.5.3 Enaminketon Türevleri.....	14
3.5.4 Aroilhidrazin Türevleri	15
3.5.5 β -Diketonat Türevleri.....	16
3.5.6 Salisilaldehid Türevleri	16
3.5.7 Ditiyokarbamat Türevleri	17
3.6 Çok Dişli Ligandlar.....	18
3.7 Lyotropik Sıvı Kristaller	20
3.8 Metallomesogenik Polimerler.....	21
3.9 Kiral Metallomesogenler	22
4 MATERYAL	25
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	26
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	28
5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	28
5.1.1 (S)-Toluen-4-sülfonik asid-2-metilbutilester Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	28
5.1.2 (S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	31

5.1.3	(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	35
5.1.4	4-Alkoksi-2-hidrosibenzaldehid Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	39
5.1.5	(S)-5-Alkoksi-2-[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}]-fenol Bileşiklerinin Sentezi ve Analiz Verileri	69
5.1.6	Bis[N-4'-{(S)-2-metilbutoksi}-4-n-alkosisalisilaldiminato]bakır (II) Bileşiklerinin Sentezi ve Analiz Verileri	114
5.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi.....	136
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	152
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	152
6.2	Mesomorfik özellikler	158
KAYNAKLAR		163
ÖZGEÇMİŞ		165



KISALTMA LİSTESİ

¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
DSC	Diferansiyel tarama Kalorimetresi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
Iso	İsotropik
K	Kristal
M ⁺	Moleküler İyon Piki
MS	Kütle Spektrumu
N	Nematik
p-Tos	p-Toluen Sülfonik Asit
Sm	Simektik



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Lyotropik sıvı kristal.....	3
Şekil 2.2	Nematik mesofazda moleküllerin düzeni.....	3
Şekil 2.3	SmA ve SmC fazlarında moleküllerin düzeni.....	4
Şekil 2.4	Kolesterik fazda moleküllerin düzeni.....	5
Şekil 2.5	Beş diskotik mesofazın şematik görünümü.....	5
Şekil 2.6	Nematik diskotik ve diskotik kolumnar mesofazlarında moleküllerin düzeni.....	6
Şekil 3.1	Vorländer'in diarilciva kompleksleri.....	8
Şekil 3.2	Monosubstitüe ferrosen türevi.....	8
Şekil 3.3	İki zincirli ditiyolen kompleksleri.....	8
Şekil 3.4	İlk metallosen türevleri.....	9
Şekil 3.5	1,1'-Disubstitüerutenosen.....	9
Şekil 3.6	Bakır kompleksli ferrosen.....	10
Şekil 3.7	Ovchinnikov'un salisilaldimin kompleksleri.....	13
Şekil 3.8	Kiral salisilaldiminlerin kompleksi.....	14
Şekil 3.9	Aroilhidrazin türevi.....	15
Şekil 3.10	β -Diketonatbakır(II) kompleksi.....	16
Şekil 3.11	Oktasubstitüe metalloporfirin.....	19
Şekil 3.12	Üç dişli pirazolat Au(I) kompleksi.....	20
Şekil 3.13	Lyotropik sıvı kristal.....	20
Şekil 3.14	Metallomesogenik polimer.....	22
Şekil 5.1	Bileşik 1'in UV spektrumu.....	29
Şekil 5.2	Bileşik 1'in IR spektrumu.....	30
Şekil 5.3	Bileşik 2'nin UV spektrumu.....	32
Şekil 5.4	Bileşik 2'nin IR spektrumu.....	33
Şekil 5.5	Bileşik 2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	34
Şekil 5.6	Bileşik 3'ün UV spektrumu.....	36
Şekil 5.7	Bileşik 3'ün IR spektrumu.....	37
Şekil 5.8	Bileşik 3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	38
Şekil 5.9	Bileşik 4a'nın UV spektrumu.....	41
Şekil 5.10	Bileşik 4a'nın IR spektrumu.....	42
Şekil 5.11	Bileşik 4a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	43
Şekil 5.12	Bileşik 4b'nin UV spektrumu.....	45
Şekil 5.13	Bileşik 4b'nin IR spektrumu.....	46
Şekil 5.14	Bileşik 4b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	47
Şekil 5.15	Bileşik 4c'nin UV spektrumu.....	49
Şekil 5.16	Bileşik 4c'nin IR spektrumu.....	50
Şekil 5.17	Bileşik 4c'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	51
Şekil 5.18	Bileşik 4d'nin UV spektrumu.....	53
Şekil 5.19	Bileşik 4d'nin IR spektrumu.....	54
Şekil 5.20	Bileşik 4d'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	55
Şekil 5.21	Bileşik 4e'nin UV spektrumu.....	57
Şekil 5.22	Bileşik 4e'nin IR spektrumu.....	58
Şekil 5.23	Bileşik 4e'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	59
Şekil 5.24	Bileşik 4f'nin UV spektrumu.....	61
Şekil 5.25	Bileşik 4f'nin IR spektrumu.....	62
Şekil 5.26	Bileşik 4f'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	63
Şekil 5.27	Bileşik 4g'nin UV spektrumu.....	65

Şekil 5.28 Bileşik 4g'nin IR spektrumu	66
Şekil 5.29 Bileşik 4g'nin ¹ H-NMR spektrumu	67
Şekil 5.30 Bileşik 5a'nın UV spektrumu	70
Şekil 5.31 Bileşik 5a'nın IR spektrumu	71
Şekil 5.32 Bileşik 5a'nın ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 5.33 Bileşik 5a'nın ¹³ C-NMR spektrumu	73
Şekil 5.34 Bileşik 5a'nın MS spektrumu	75
Şekil 5.35 Bileşik 5b'nin UV spektrumu	76
Şekil 5.36 Bileşik 5b'nin IR spektrumu	77
Şekil 5.37 Bileşik 5b'nin ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 5.38 Bileşik 5b'nin ¹³ C-NMR spektrumu	79
Şekil 5.39 Bileşik 5b'nin MS spektrumu	80
Şekil 5.40 Bileşik 5c'un UV spektrumu	82
Şekil 5.41 Bileşik 5c'nin IR spektrumu	83
Şekil 5.42 Bileşik 5c'nin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 5.43 Bileşik 5c'nin ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 5.44 Bileşik 5c'nin MS spektrumu	86
Şekil 5.45 Bileşik 5d'nin UV spektrumu	88
Şekil 5.46 Bileşik 5d'nin IR spektrumu	89
Şekil 5.47 Bileşik 5d'nin ¹ H-NMR spektrumu	90
Şekil 5.48 Bileşik 5d'nin ¹³ C-NMR spektrumu	91
Şekil 5.49 Bileşik 5d'nin MS spektrumu	92
Şekil 5.50 Bileşik 5e'nin UV spektrumu	94
Şekil 5.51 Bileşik 5e'nin IR spektrumu	95
Şekil 5.52 Bileşik 5e'nin ¹ H-NMR spektrumu	96
Şekil 5.53 Bileşik 5e'nin ¹³ C-NMR spektrumu	97
Şekil 5.54 Bileşik 5e'nin MS spektrumu	98
Şekil 5.55 Bileşik 5f'nin UV spektrumu	100
Şekil 5.56 Bileşik 5f'nin IR spektrumu	101
Şekil 5.57 Bileşik 5f'nin ¹ H-NMR spektrumu	102
Şekil 5.58 Bileşik 5f'nin ¹³ C-NMR spektrumu	103
Şekil 5.59 Bileşik 5f'nin MS spektrumu	104
Şekil 5.60 Bileşik 5g'nin UV spektrumu	106
Şekil 5.61 Bileşik 5g'nin IR spektrumu	107
Şekil 5.62 Bileşik 5g'nin ¹ H-NMR spektrumu	108
Şekil 5.63 Bileşik 5g'nin ¹³ C-NMR spektrumu	109
Şekil 5.64 Bileşik 5g'nin MS spektrumu	110
Şekil 5.65 Bileşik 6a'nın UV spektrumu	113
Şekil 5.66 Bileşik 6a'nın IR spektrumu	114
Şekil 5.67 Bileşik 6a'nın MS spektrumu	115
Şekil 5.68 Bileşik 6b'nin UV spektrumu	117
Şekil 5.69 Bileşik 6b'nin IR spektrumu	118
Şekil 5.70 Bileşik 6b'nin MS spektrumu	119
Şekil 5.71 Bileşik 6c'nin UV spektrumu	121
Şekil 5.72 Bileşik 6c'nin IR spektrumu	122
Şekil 5.73 Bileşik 6c'nin MS spektrumu	123
Şekil 5.74 Bileşik 6d'nin UV spektrumu	125
Şekil 5.75 Bileşik 6d'nin IR spektrumu	126

Şekil 5.76	Bileşik 6e'nin UV spektrumu	128
Şekil 5.77	Bileşik 6e'nin IR spektrumu	129
Şekil 5.78	Bileşik 6f'nin UV spektrumu	131
Şekil 5.79	Bileşik 6f'nin IR spektrumu	132
Şekil 5.80	Bileşik 6f'nin IR spektrumu	134
Şekil 5.81	Bileşik 6g'nin IR spektrumu	135
Şekil 5.82	Bileşik 5b ve 5e'nin mesofaz tekstürleri	137
Şekil 5.83	Bileşik 5a'nin DSC termogramı	138
Şekil 5.84	Bileşik 5b'nin DSC termogramı	139
Şekil 5.85	Bileşik 5c'nin DSC termogramı	140
Şekil 5.86	Bileşik 5d'nin DSC termogramı	141
Şekil 5.87	Bileşik 5e'nin DSC termogramı	142
Şekil 5.88	Bileşik 5f'nin DSC termogramı	143
Şekil 5.89	Bileşik 6e'nin mesofaz tekstürleri	145
Şekil 5.90	Bileşik 6a'nın DSC termogramı	146
Şekil 5.91	Bileşik 6b'nin DSC termogramı	147
Şekil 5.92	Bileşik 6c'nin DSC termogramı	148
Şekil 5.93	Bileşik 6d'nin DSC termogramı	149
Şekil 5.94	Bileşik 6e'nin DSC termogramı	150
Şekil 5.95	Bileşik 6f'nin DSC termogramı	151
Şekil 6.1	Bileşik 5a-5g ve 6a-6g'nin sentez şeması	154
Şekil 6.2	Kiral imin 5a-5g'nin yan zincirdeki karbon atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi	158
Şekil 6.3	Kiral imin 5a-5g'nin yan zincirdeki karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi	159
Şekil 6.4	n-Alkil ve kiral yan zincirin kalamitik çekirdekte yer değiştirmesinin mesofaz aralığına etkisi	160
Şekil 6.5	Bakır(II) komplekslerinin 6a-6g'nin yan zincirdeki karbon atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi	160
Şekil 6.6	Bakır(II) kompleksleri 6a-6g'nin yan zincirlerdeki karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi	161
Şekil 6.7	n-Alkil ve kiral yan zincirin bakır(II) kompleksinde yer değiştirmesinin mesofaz aralığına etkisi	162

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 3 Bis(nitril)platin(II) ve bis(nitril)paladyum(II)'nin mesomorfik özellikleri	11
Çizelge 3.2 2-Substitüe pirol'den türemiş ligandların nikel(II) ve bakır(II) komplekslerinin mesomorfik özellikleri	12
Çizelge 3.3 Enaminoketonatbakır(II) kompleksinin mesomorfik özellikleri	15
Çizelge 3.4 Bis[5-(4-alkoksibenzoiloksi)salisilaldehidat]bakır(II) kompleksinin mesomorfik özellikleri	17
Çizelge 3.5 Bis(ditiyokarbamato)paladyum(II), -nikel(II) ve -bakır(II) kompleksinin mesomorfik özellikler.....	18
Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları	26
Çizelge 5.1 Kiral imin Bileşiklerinin (5a-5g) faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) ve entalpi ^a (kJ mol ⁻¹) değerleri	136
Çizelge 5.2 Bakır(II) bileşiklerinin (6a-6g) faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) ve entalpi ^a (kJ/mol) değerleri	144
Çizelge 6.1 Kiral imin bileşikleri 5a-5g ve bakır(II) kompleksleri 6a-6g'nin elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).....	155
Çizelge 6.2 Kiral imin ligandlarının (5a-5g), CDCl ₃ ' de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri	156
Çizelge 6.3 Kiral imin bileşiklerinin 5a-5g'nin CDCl ₃ ' de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarının yapı için önemi olan δ (HC=N) kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	157

ÖNSÖZ

İki yıllık yüksek lisans çalışmamda her zaman yardımını ve desteğini esirgemeyen, değerli hocam Doç. Dr. Belkıs Bilgin Eran'a saygılarımı ve şükranlarımı sunarım.

Her konuda yardımcı olan sevgili hocam Araş.Gör. Çiğdem Yörür'e ve beraber çalıştığım tez arkadaşım Araş. Gör. Hale Ocak'a teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında spektral ve elementel analizlerin, sıvı kristal özelliklerinin incelenmesinde termal analizlerin (DSC), Martin-Luter Üniversitesi/Halle (Almanya)' da yapılmasına olanak sağlayan sayın Prof. Dr. C. Tschierske' ye teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme, arkadaşlarıma ve canıma teşekkür ederim.



ÖZET

Metal içeren sıvı kristaller 100 yıldır biliniyordu fakat 1986 yılından sonra bu konuda önemli araştırmalar yapılmıştır. 1994 yılının ilk yarısında literatürlerde metallomesogenler tanımlanmış ve daha sonra konuya yoğun ilgi nedeniyle metallomesogen makalelerinde önemli bir artış olmuştur.

Metallomesogenler hem organik sıvı kristal bileşiğinin özelliklerini hem de metal iyonunun varlığında oluşan özellikleri kombine etmişlerdir. Bu bileşikler ilginç manyetik, elektrik, optikal ve elektro-optikal özellikler gösterir.

İlk yıllarda, klasik kalamitik nematik ve smektik mesofazlar gösteren metal içeren termotropik sıvı kristaller ile çalışılmıştır. Daha sonraki yıllarda molekülün geometrisine göre sınıflandırma yapılmış ve birçok bileşiğin diskotik mesofaz gösterdiği bulunmuştur. Son çalışmalar ise mesofazın diskotik ve kalamitik olarak sınırlanamayacağını, ikisi arası durumlarında mümkün olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada, kiral imin ligandlarının alkil çevresi farklılaştırılarak, yeni mesogenik bileşikler elde edilmiş ve farklı alkil zincirli kiral imin bileşiklerinin bakır kompleksleri oluşturulmuştur. Yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılan bileşiklerin sıvı kristal özellikleri optik polarizasyon mikroskobu ve termal analiz yöntemi ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı Kristaller, Metallomesogenler, Schiff Bazları, Kiral İminler, Bakır (II) Kompleksleri.

ABSTRACT

Metal containing liquid crystals have been known for some 100 years but significant research on this topic has been done after 1986 . Metallomesogens have been described in the literature in the first half of 1994 and since then more than a significant increase in reports of metallomesogens has occurred due to the intensive interest to the topic.

Metallomesogens combine both the properties of the organic liquid crystal compound and the properties due to the presence of the metal ion. These compounds show interesting magnetic, electrical, optical and electro-optical properties.

At first, metal-containing thermotropic liquid crystals showing classical calamitic nematic and smectic mesophases have been studied. In later years classification according to molecular geometries has been made and it has been found that many compounds show discotic mesophase. Recent studies have shown that the mesophase can not be limited with discotic and calamitic mesophases , and that intermediate conditions are possible.

In this work, changing the alkyl periphery of chiral imine ligands , new mesogenic compounds have been produced and copper complexes of chiral imine ligands with different alkyl chains have been obtained. The structures of the compounds have been elucidated with spectroscopic methods and their liquid crystal properties have been examined with polarization microscopy and thermal analysis.

Keywords: Liquid Crystals, Metallomesogens, Schiff Bases, Chiral Imines, Copper (II) Complexes

1. GİRİŞ

Sıvı kristallerin ilginç bir alt grubu olan *metallomesogenler* (metal içeren sıvı kristaller) hem organik sıvı kristal bileşiğin özelliklerini, hem de metal iyonunun varlığında oluşan özellikleri kombine ettikleri için ileri materyaller olarak yoğun araştırılan bir konudur. Özellikle geçiş metallerinin çok çeşitli koordinasyon geometrileri, yeni mesomorfik bileşiklerin tasarımında, ilginç molekül yapılarının ortaya çıkmasını mümkün kılarken, ayrıca bileşiğin yapısındaki metal atomu, yüksek ve polarize olabilen elektron yoğunluğu nedeniyle sıvı kristal halinde yeni makroskopik özelliklerin meydana gelmesini sağlar.

Sıvı kristal özellikleri için, moleküler yapı ve moleküler düzen çok önemlidir. Akiral kalamitik bir moleküle, kiral bir grubun eklenmesiyle sıvı kristalik sistemlerde moleküllerin düzenlenmesi değiştirilebilir. Sıvı kristal bir moleküle kiral grup, genellikle çekirdek ünitesinde veya yan zincirler üzerinde yer alır. Kiral merkez sayesinde kazanılan özellikler, display teknolojisi ve diğer kullanım alanları için önemlidir.

Kiral yan zincirlere sahip salisilaldimin ligandları ve bunların bakır(II) komplekslerinin sentezi ve ayrıca bu bileşiklerin kazanacağı yeni sıvı kristal özelliklerin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada, hareketliliği oluşturan yan zincirlerdeki karbon atomu sayısı sistematik bir şekilde artırılarak, bu değişimin mesomorfik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Altı aşama halinde gerçekleştirilen sentez çalışmasında; (S)-Toluen-4-sülfonik asid-2-metilbutil ester'den (1) başlanarak (S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen (2) elde edilmiştir, bileşik 2'nin indirgenmesiyle elde edilen (S)-4-(2-Metilbutoxi)anilin'in (3) ilgili 4-alkoksi-benzaldehid (4) ile asidik ortamdaki kondezasyonu mesogenik salisilaldimin bileşiğini (5a-5g) verir. Mesogenik ligandların bakır(II) asetat ile kompleksleştirilmesi sonucu kalamitik molekül geometrisine sahip bakır(II) bileşikleri (6a-6g) sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni mesogenik bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Genel Tanımlar

1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer sıvı kristal fonomenini keşfetmiştir. Reinitzer çalışmaları sonucu sentezlediği kolesterilbenzoat'da iki erime noktası olduğunu tespit etmiştir. Katı madde 145°C'de eriyerek bulanık bir sıvı oluşturuyor ve bu bulanık sıvı 179°C'de berrak bir sıvıya dönüşüyordu. Lehmann polirazasyon mikroskobu ile inceleme yaparak bu maddenin anisotropik olduğunu gözlemlemiştir. Akışkan halindeki bu garip ara hal veya davranışa *sıvı kristal* demiştir (Emsley, J.W. ve Lindon, J.C., 1975).

1922 yılında Friedel bunları mesofazlar veya mesomorfik fazlar şeklinde anlatmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda pek çok organik maddenin erime sırasında katı fazdan direk sıvı faza geçmediği aksine katı hal kadar düzenli fakat sıvı hal kadar hareketli olan bir ara faz oluşturduğu gözlemlenmiştir. Sıvı kristallerde hem sıvı halin hem de katı halin özellikleri kombine edilmiştir. Sıvı kristal durumu, sıvı ve katı fazlar arasında yer aldığı için *mesofaz* olarak adlandırılır. Böylece *mesogen*'de mesofazı oluşturan molekül demektir.

Sıvı kristal fazları, mesofazı oluşturma metoduna göre *termotropik* ve *lyotropik* olmak üzere ikiye ayrılır.

Termotropik sıvı kristaller, sıcaklığın etkisiyle oluşur. Termotropik mesofaz, ısıtma ve soğutma sırasında kararlı ve kararsız olmasına göre ikiye ayrılır. Hem ısıtma hem de soğutma sırasında oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara *enansiyotropik*, sadece soğutma prosesinde görülen termodinamik olarak kararsız mesofazlara *monotropik* fazlar denir. Enansiyotropik fazlar kristalin erime noktası ile clear (berraklaşma) noktası arasındadır. **Clear noktası**, sıvının geri dönüşümlü olarak isotropik hale geçtiği sıcaklıktır (Sage,I., 1990).

Lyotropik sıvı kristaller, çözelti halindeki maddelerdir. Lyotropik sıvı kristallerin gösterdiği sıvı kristal fazların oluşması, maddenin uygun çözücü içinde belirli konsantrasyonda ve sıcaklıkta çözünmesi ile olur. Yüksek ve düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerin bir kısmı hem termotropik fazları hem de lyotropik fazları göstermektedir. Bunlara **amfotropik** sıvı kristaller denir (Sage, I.,1990). Lyotropik sıvı kristal gösteren moleküller, yüzey aktif özellikli bileşiklerin amfifilik karakterine sahiptir. Molekülün baş grubu polar ve alifatik grubu apolardır (Serrano, J. L., 1996). Şekil 2.1'de lyotropik sıvı kristale örnek görülmektedir.



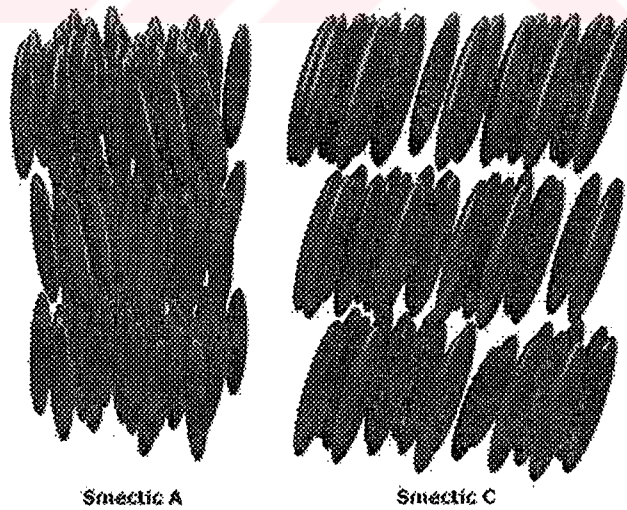
Şekil 2.2 Nematik mesofazda moleküllerin düzeni [1].

Smektik Faz: Smektik adı ilk kez Friedel tarafından bu tür maddelerin sabunlara benzer özellik göstermeleri nedeniyle sabunsu anlamındaki yunanca bir sözcükten türetilmiştir. Smektik sıvı kristallerde moleküller tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptirler ve nematik mesafaza göre daha düzenlidirler (Gündüz, E., 1992). Moleküllerin tabakalardaki düzenlenmesine göre farklı smektik fazlar ortaya çıkar. Günümüzde ondan daha fazla karakterize edilmiştir. Bunların en sıklıkla rastlanana SmA, SmB, SmC fazlarıdır. Smektik fazda katmanlar içinde moleküller birbirine paralel uzanmak isterler ve birbirlerine doğru kolaylıkla hareket ederler.

SmA fazındaki moleküller katman düzlemlerine dikey olarak bulunurlar moleküller kendi eksenleri etrafında serbest dönebilirler.

SmB fazında tabakalarda molekülün ağırlık noktasında hegzagonal sık bir düzenlenme görülür. Bu fazda moleküllerin katmanlar arasındaki yüksekliği SmA ve SmC'den daha fazladır.

SmC fazı, SmA fazı ile benzerdir. Fakat burada molekül eksenleri tabaka normaline belirli bir açı ile bulunurlar. Bunlar katman düzlemlerine eğilimlidir. Bu faz diğer smektik fazlara göre en düzenli mesofazlardır. SmA ve SmC fazlarının yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3 SmA ve SmC fazlarında moleküllerin düzeni [2].

Kolesterik Faz: Kolesterik adı bu ara fazın genel olarak kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir. Bu tür sıvı kristallerde moleküller heliksel bir periyodik dönme hareketi yapmaktadır. Kolesterik nematik faz (N^*) genellikle optikçe aktif çubuksu ve

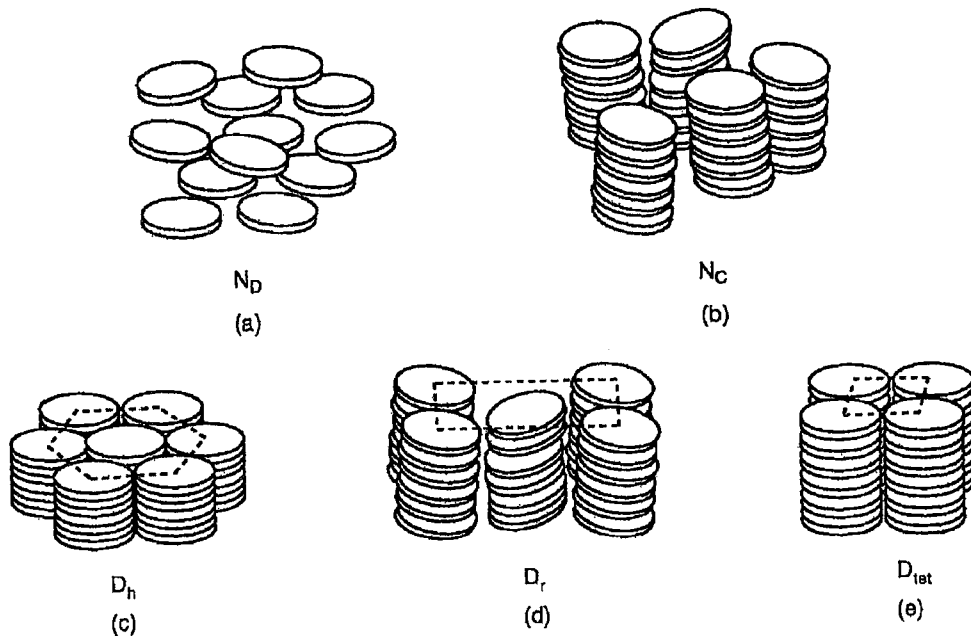
diskotik moleküllerde gözlenmiştir. Kolesterik fazın moleküler yapısı bükülmüş bir nematik tabaka gibidir. Bunlarda moleküller heliksel bir periyodik dönme hareketi yapmaktadır (Gündüz, E., 1992). Kolesterik mesofazın yapısı Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4 Kolesterik fazda moleküllerin düzeni [1].

2.3 Diskotik Sıvı Kristaller

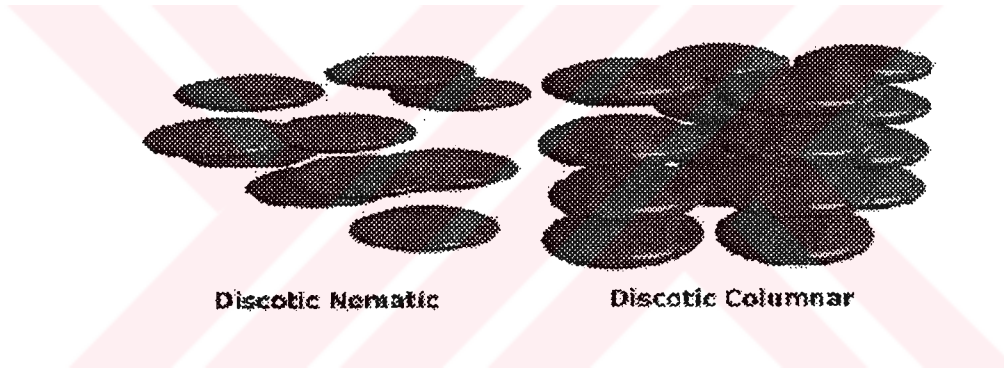
1977 yılında Chandrasekhar disk şeklinde molekül geometrisine sahip bileşiklerde mesofazları gözlenmesi ile bu alanda kısa bir süre içinde pek çok molekül sentezlenmiş ve mesomorfik özellikleri saptanmıştır (Demus, D., 1998). Prensip olarak bu tür mesogenlerde disk şeklinde aromatik bir çekirdek ve genellikle çevresinde alifatik hareketli süstitüentler bulunur. Bazı moleküller disk görünümünde değildir ama diskotik mesofaz gösterirler. Bunun için molekülün geometrisinin disk şeklinde olması gerekmemektedir. Üç tip mesofaz vardır. *Nematik diskotik faz* (N_D), *Kolumnar* (Co) ve *Lamellar faz* (D_L) tipleridir. Şekil 2.5’de diskotik mesofazların şematik görünümü bulunmaktadır.



Şekil 2.5 Beş diskotik mesofazın şematik görünümü (Serrano, J. L., 1996).

Nematik Diskotik Faz (N_D): Diskotik moleküllerinin düzeni kalamitik mesofazlardaki nematik mesofaza benzer. Bu faz tipinde disk tabakalarında hemen hemen paralel bir yönelme vardır. Bu fazın görünümü bozuk para şeklindedir. Nematik diskotik fazın yapısı Şekil 2.6'da görülmektedir.

Kolumnar Faz(Col): Bu faz, disk formundaki moleküllerin karşılıklı etkileşim kuvvetleri ile kolon oluşturmak üzere üst üste yığılması ile oluşur. Kolumnar faz kendi içerisinde iki boyutlu kafes simetrisine göre; hekzagonal (h), dik açılı rektangular (r), eğik açılı (oblik) (ob), elemanter hücredeki kolon düzenlenmesine yani üst üste yığılma karakterisliğine göre; düzenli (o), düzensiz (d) olarak sınıflandırılır. Kolumnar mesofazın yapısı Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 Nematik diskotik ve diskotik kolumnar mesofazlarında moleküllerin düzeni [2].

Lamellar Faz (D_L): Bu faz tipi kalamitik sıvı kristallerden smektik fazlarla büyük bir benzerlik gösterir. Burada da moleküller karşılıklı hareket edebilen tabakalar şeklinde düzenlenmişlerdir. Günümüze kadar diskotik lamellar fazın iki farklı versiyonu D_{L1} ve D_{L2} yoğun olarak incelenmiş ve karakterize edilmiştir.

3. METALLOMESOGENLER

3.1 Genel Bilgi

Metal içeren sıvı kristaller (*metallomesogenler*), metal koordinasyon bileşiklerinin gösterdiği ve sıvı kristallerin sentezinde kullanılan organik bileşiklerin sahip olduğu fiziksel özellikleri birleştirir. Metal atomlarının sahip olduğu büyük ve polarize olabilecek elektron yoğunluğu, d ve f bloğu elementlerinden pek çok metal iyonunun içerdiği ortaklaşmamış elektron çiftleri ve renk gibi nitelikler, sıvı kristal yapısına girmiş metalin, bileşiğe yeni fiziksel özellikler kazandırmasını sağlar.

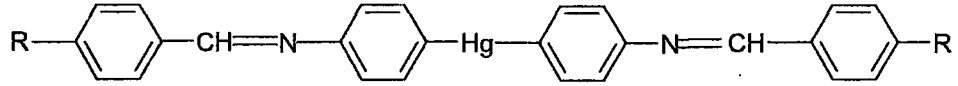
Sıvı kristal yapısı genellikle organik bileşiklerden kurulmuş olmasına rağmen, eğer bu organik bileşikler, metallerle bağ oluşturabilecek heteroatomlar içeriyorsa, bunların metal komplekslerini sıvı kristal şeklinde düzenleyebilecek ligandlar olarak da görev yapabilirler. Bu özellik, sıvı kristalleri anisotropik supramoleküller düzende tutan dipol-dipol ve dispersiyon kuvvetlerinin, metal etkisiyle zarar görmediği anlamına gelir (Hudson, S.A.ve Maitlis, P.M.; 1993).

Metal komplekslerinde sıvı kristallerin şekillendirilmesi, molekül içi metal-metal veya metal-ligand etkileşimleriyle sağlanır. Metal komplekslerinde mesofaz kararlılığında, molekül içi metal-metal veya metal-ligand etkileşimlerinin büyük öneme sahip olması, organik maddeler ve metal kompleksleri için farklı tiplerde nematik ve smektik fazların ortaya çıkabileceğini gösterir.

Metallomesogenlerde metal çevresindeki boşluk ligand tarafından işgal edilmiştir. Bu sebepten dolayı, metallomesogen özelliklerine ligandlar ve ligandların yerleşimi hakimdir. Bu şekilde metal komplekslerinde kullanılan ligandlar, tek dişli, çift dişli ve çok dişli ligandlar olarak sınıflandırılabilir.

3.2 İlk Çalışmalar

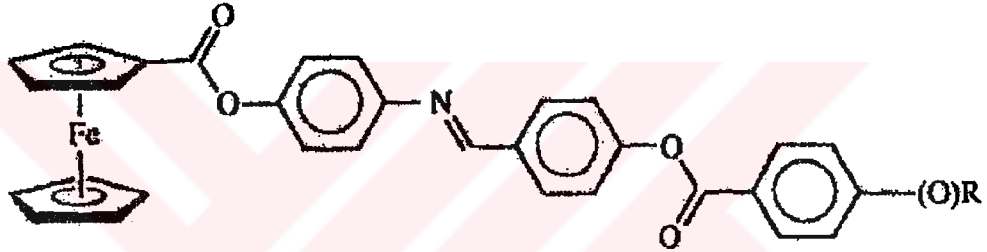
İlk kez 1910 yılında Vorländer, termotropik özellik gösteren karboksilik asitlerin alkali metal tuzlarının metal içeren sıvı kristaller olduğunu ifade etmiştir. Bu alkali-metal karboksilatlar klasik lamellar fazdan oluşur. Ayrıca 1923'de Vorländer bazı diarilciva komplekslerinden bahsetmiş ve bunların smektik fazlar gösterdiğini ifade etmiştir (Giroud-Godquin, A. M., 1998). Şekil 3.1'de Vorländer'in diarilciva kompleksi görülmektedir.



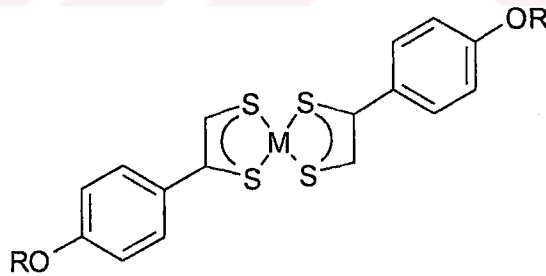
Şekil 3.1 Vorländer'in diarilciva kompleksleri (Giroud-Godquin, A. M., 1998).

1959 ve 1961 arasında Skoulios ve çalışma grubu, karboksilik asitlerin alkali ve toprak alkali tuzlarını sentezlediler. Bu bileşikler lamellar, çubuksu ve diskotik fazlar gösterirler.

1976'da Malthête ve Billard'ın sentezlediği ferrocen türevlerine bir örnek Şekil 3.2'de görülmektedir. Bir yıl sonra Giroud ve Müller-Westerhoff bundan etkilenerek platin ve nikel ditiyolenler ile çalışmıştır. Şekil 3.3'de sentezlenen bu yapılardan bir örnek bulunmaktadır (Giroud-Godquin, A. M., 1998).



Şekil 3.2 Monosubstitue ferrosen türevi (Giroud-Godquin, A. M., 1998).

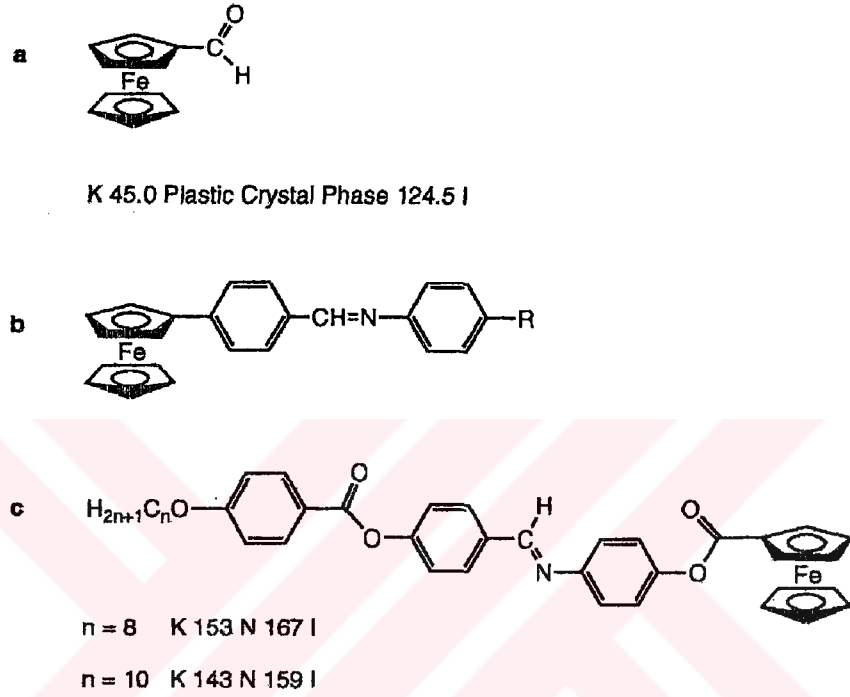


Şekil 3.3 İki zincirli ditiyolen kompleksi (Giroud-Godquin, A. M., 1998).

3.3 Metallosenler

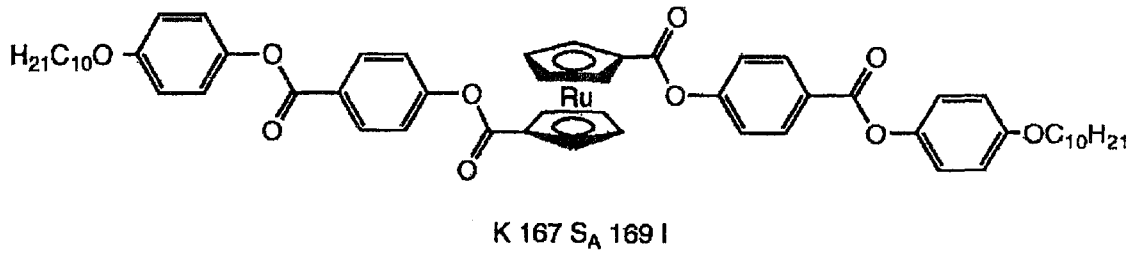
Metallosenler arasında en yaygın olanları ferrosen türevleridir. İlk kez 1957 yılında ferrosenkarboksialdehid bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşiğin 45°C ve 124.5°C'de sıvı kristal özellik gösterdiği saptanmıştır (bkz. Şekil 3.4(a)). Yirmi yıl sonra Verbit ve Halbert bu bileşiğin sıvı kristal olmadığını plastik kristal olduğunu açıklamışlardır. Daha sonra Verbit ve Halbert ferrosen karboksialdehidin imino türevlerini sentezlemiş ve bu ferrosen türevlerinin

sıvı kristal özellik gösterdiğini saptamışlardır (bkz. Şekil 3.4 (b)). Bu bileşiklerden dokuzunun mesomorfik olduğu anlaşılmıştır. Bir yıl sonra Malthête tarafından sıvı kristal ferrosen türevlerinin nematik mesofaz gösterdiğini açıklanmıştır (bkz. Şekil 3.4(c)).



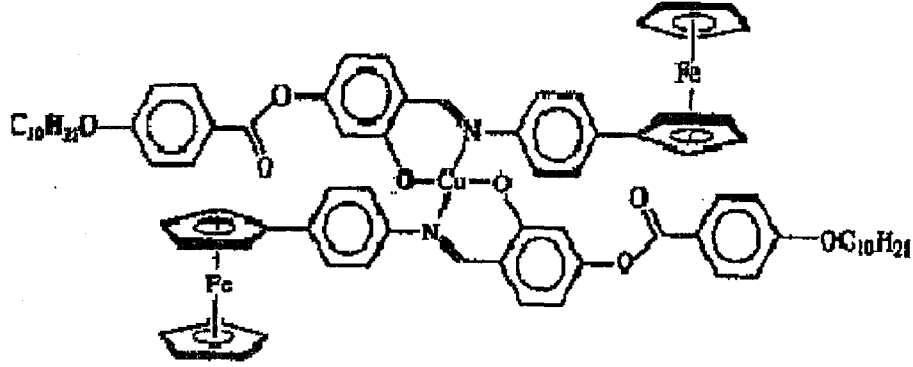
Şekil 3.4 İlk metallosen türevleri (Serrano, J. L., 1996).

Daha sonraki çalışmalarda sıvı kristal özellik gösteren rutenyum metali içeren ferrosen türevleri sentezlenmiştir. Şekil 3.5’de 1,1'-Disübstitüerutenosenler’e bir örnek görülmektedir. Bu bileşik demir(II) analoglarına benzer faz göstermektedir fakat mesofaz dar bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmaktadır (Serrano, J. L., 1996).



Şekil 3.5 1,1'-Disübstitüerutenosen (Serrano, J. L., 1996).

Komplekslerde de ferrosen türevleri ile çalışılmıştır, Şekil 3.6'da yüksek sıcaklıkta nematik mesofaz gösteren bakır kompleksli ferrosen görülmektedir (Giroud-Godquin, A. M., 1998). Son yıllarda ferrosen'li yan zincir yada ana zincir polimerleri de sentezlenmiştir (Serrano, vd., 2003).



Şekil 3.6 Bakır kompleksli ferrosen (Giroud-Godquin, A. M., 1998).

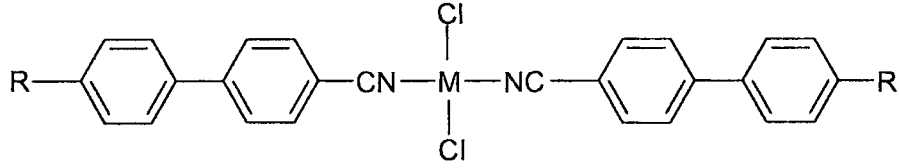
3.4 Tek Dişli Ligandlar

Tek dişli ligand bağlı metallomesogenler, ilk kez 1986'da metallomesogenlerin yeni türü olarak tanıtılmıştır. Bu kompleksler, M-N (nitril, piridin ve amin türevleri) ve M-S (tiyolat kompleksleri) şeklinde iki tek dişli ligandan türemişlerdir, yani bu tür metallomesogenlerde sadece iki tür metal ligand bağı çalışılmıştır. Tek dişli ligandlarla elde edilen kompleksler iki koordinasyon geometrisi gösterirler. Bunlar; lineer ve kare-planar geometridir. Bu kompleksler organik kalamitik sıvı kristal geometrisine sahiptirler ve nematik veya smektik mesofazları gösterirler.

Aromatik halka içermeyen tek dişli amin ve tiyolat kompleksleri, sadece alkil grubu bulundurmalarına rağmen mesomorfik özellik göstermektedirler (Serrano, J. L., 1996).

Son yıllarda piridin-stilbazol'den türemiş ligandların gümüş kompleksleri çalışılmış ve bu komplekslerin kalamitik, kolumnar ve kübik mesofaz gösterdiği saptanmıştır (Serrano, vd., 2003). Bu gruba örnek olarak Çizelge 3.1'de kompleksin metal ve alkil grubu değişikçe mesomorfik özelliklerinin nasıl değiştiği görülmektedir. Alkoksı grubu yerine alkil grubu bağlanınca bileşik, sadece nematik mesofaz göstermekte, ayrıca paladyum(II) ve platin(II) metallerinin olması bileşiğin clear noktasının değiştirmektedir.

Çizelge 3.1 Bis(nitril)platin(II) ve bis(nitril)paladyum(II)'nin mesomorfik özellikleri.



R	M	Mesomorfik Özellikler				
		K	SmC	SmA	N	I
-OC ₉ H ₁₉	-	• 64		• 77	• 80	•
-OC ₉ H ₁₉	Pt	•167		• 187	• 209	•
-OC ₉ H ₁₉	Pd	•119	• 122	• 146		•
-C ₈ H ₁₇	Pt	•165			• 180	•
-C ₈ H ₁₇	Pd	•120			(• 89)	•

3.5 Çift Dişli Ligandlar

Çift dişli ligandlar metallomesogenlerin en büyük kısmını oluşturur. Bu grupta en önemli kısım Salisilidenamin kompleksleridir. Çünkü, moleküler yapının çok farklı çeşitleri araştırılmıştır. Bu çalışmaların sonucu olarak mesomorfik davranış ile moleküler yapı arasındaki ilişkinin önemi anlaşılmıştır. Diğer önemli grup β -diketonat türevleridir. Bu grup diskotik ve kalamitik metallomesogen çalışmalarında önemli rol oynar (Serrano, J. L., 1996).

Çift dişli ligandlı metallomesogenler, metalin ligand donör atomları arasına sokulmasına göre beş sınıfa ayrılır:

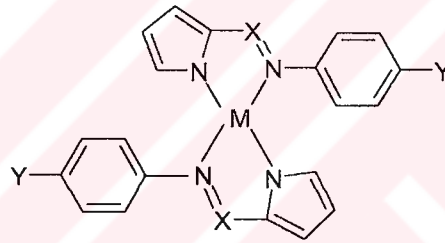
1. N, N: 2-süstitüe pirol türevleri
2. N, O: salisilidenamin, enaminketon ve aroilhidrazin türevleri
3. O, O: β -diketon, o-hidroksibenzaldehid ve alkanoat türevleri

4. O, S: monotiyo- β -diketon türevleri
5. S, S: ditiyolen, ditiyo ve ditiyokarbamat türevleri

3.5.1 2-Süstitüe Pirol türevleri

Bu grupta nikel(II) ve bakır(II) metalleri ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Çizelge 3.2’de değişen X ve Y ile mesomorfik özelliklerinin değişimi görülmektedir. 2-fenilazometinpirol ve 2-fenilazopirol’den türemiş ligandlardan nikel(II) kompleksleri elde edilmiş ve bu komplekslerin nematik mesofaz gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca çalışılan bis(2-fenilazometinpirol)bakır(II) kompleksleri nematik mesofaz göstermektedir.

Çizelge 3.2 2-substitüe pirol’den türemiş ligandların nikel(II) ve bakır(II) komplekslerinin mesomorfik özellikleri.

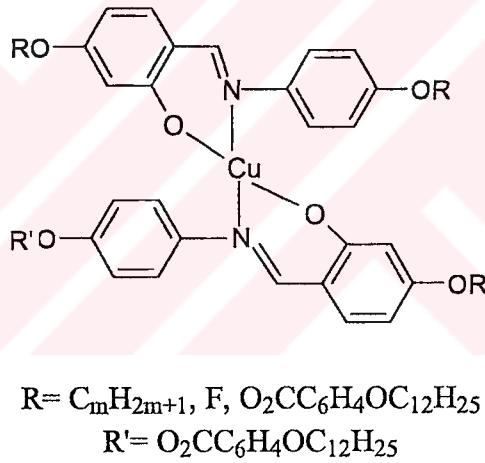


X	Y	M	Mesomorfik Özellikler		
			K	N	I
N		Ni	• 207.7	• 221.9	•
N		Ni	• 173.7	• 200.7	•
CH		Ni	• 221.9	• 205.0	•
CH		Cu	• 129.8	• 168.3	•

3.5.2 Salisilidenamin Türevleri

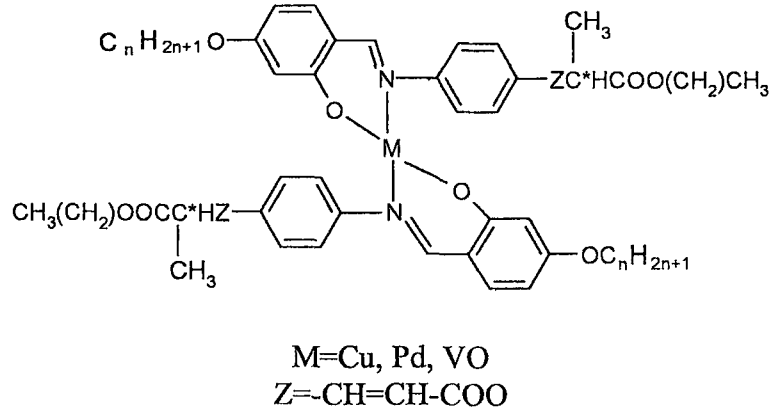
Schiff bazlarından türemiş metal kompleksleri 19. yy'dan beri bilinmektedir. Salisilidenamin türevleri koordinasyon kimyasında önemli rol oynamaktadır. Farklı metaller (bakır(II), nikel(II), paladyum(II), platin(II), demir(II) ve iridyum(II)) ile salisilidenamin türevli ligandlar bağlanmış ve oluşan komplekslerin sıvı kristal özellikleri incelenmiştir.

Paramanyetik salisilaldimin bakır(II) komplekslerinin çoğu ilk kez Ovchinnikov ve çalışma grubu tarafından 1984'de sentezlenmiştir. Bu kompleksler smektik mesofaz gösterirler (Serrano, vd., 2003). Galyametdinov ve çalışma grubu tarafından sentezlenen komplekslerde ise nematik mesofaz da ortaya çıkmıştır. Şekil 3.7'deki kompleksin hem smektik hem de nematik mesofaz gösterdiği gözlemlenmiştir (Galyametdinov, vd., 1984).



Şekil 3.7 Ovchinnikov' un salisilaldimin kompleksi (Galyametdinov, vd., 1984).

Paladyum, bakır ve vanadyumun kiral ferroelektrik kompleksleri Marcos ve Ghedini çalışma grupları tarafından çalışılmıştır. Şekil 3.8 Marcos'un kiral salisilaldimin kompleksi görülmektedir (Marcos, vd., 1993).



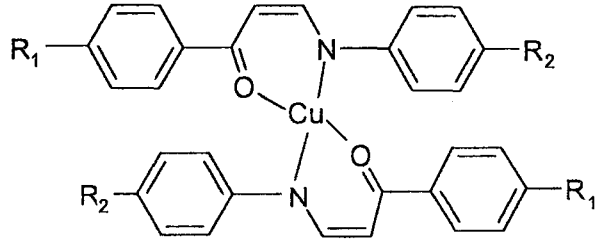
Şekil 3.8 Kiral salisilaldimin kompleksi (Marcos, vd., 1993).

Bu maddelerin bazıları SmA fazına ek olarak kirale ferroelektrik SmC fazı veya kolesterik mesofaz gösterir. Pyzuk'un sentezlediği bakır ve nikel komplekslerinde isotropik sıvı veya kirale nematik faz arasında alışılmamış "amorfoz" faz türü veya mavi faz ortaya çıkmıştır (Pyzuk, W.ve Galyametdinov, G., 1993).

3.5.3 Enaminketon Türevleri

Bu grupta bakır(II) ve palladyum(II) kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu komplekslerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Çizelge 3.3'de azot atomuna 4-süstitüe benzen halkası bağlanmış ve böylece nematik, smektik A ve smektik C fazlarının yüksek sıcaklıkta ortaya çıkması sağlanmıştır.

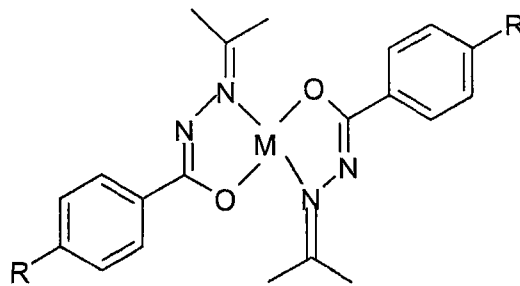
Çizelge 3.3 Enaminoketonatbakır(II) kompleksinin mesomorfik özellikleri.



R ₁	R ₂	M	Mesomorfik Özellikler				
			K	SmC	SmA	N	I
-OC ₆ H ₁₃	-C ₄ H ₉	Cu	• 140.9		• 181.7	• 188	•
-OC ₆ H ₁₃	-OC ₆ H ₁₃	Cu	• 191.5	• 206	• 215		•
-OC ₇ H ₁₅	-OC ₈ H ₁₇	Cu	• 232	• 272			•

3.5.4 Aroilhidrazin Türevleri

Aroilhidrazin türevleri, metallomesogenlerin yeni sınıfıdır ve son zamanlarda nikel(II), bakır(II) kompleksleri çalışılmıştır. Bu iki kompleksin nematik ve smektik C mesofazları gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 3.9'da aroilhidrazin türevinin iskelet yapısı görülmektedir.

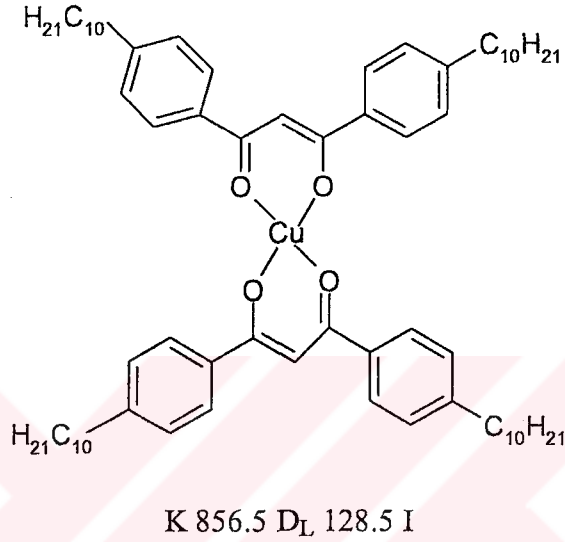


M: Ni(II), Cu(II)

Şekil 3.9 Aroilhidrazin türevi (Serano, J. L., 1996).

3.5.5 β -Diketonat Türevleri

β -Diketonatbakır(II) kompleksleri moleküler yapıya bağlı olarak kalamitik ve diskotik mesofazlar gösterirler. Şekil 3.10'da çok düzenli lamellar diskotik mesofaza sahip bakır(II) kompleksi görülmektedir.

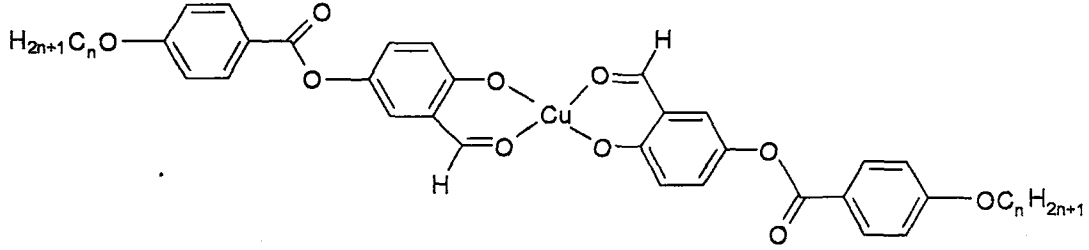


Şekil 3.10 β -diketonatbakır(II) kompleksi (Serano, J. L., 1996).

3.5.6 Salisilaldehid Türevleri

5-Süstitüe salisilaldehitler, kalamitik sıvı kristal metal komplekslerinin dizaynı için uygun bir moleküler yapıya sahiptir. Çizelge 3.4'de SmC mesofazı gösteren 2,5-dihidroksibenzaldehit'ten türemiş bakır(II) kompleksinde alkil grubundaki karbon sayısındaki artışın mesomorfik özelliklere etkisi görülmektedir. Bu komplekslerin clear noktasının çok yüksek sıcaklıkta olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.4 Bis[5-(4-alkoksibenzoiloksi)salisilaldehidat]bakır(II) kompleksinin mesomorfik özellikleri.

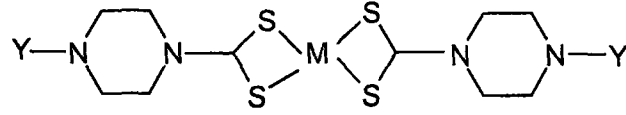


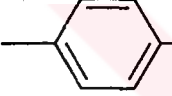
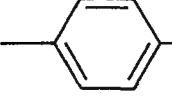
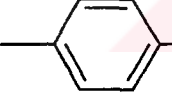
n	Mesomorfik Özellikler				
	K ₁	K ₂	K ₃	SmC	I
8	• 109.4	• 196.1	• 254.2	• 263.9	•
9	• 131.8	• 194.5	• 247.0	• 256.8	•
10	• 70.8	• 192.3	• 242.1	• 250.7	•

3.5.7 Ditiyokarbamat Türevleri

Ditiyokarbamatın nikel(II), bakır(II) ve paladyum(II) kompleksleri son zamanlarda sentezlenmiştir. Çizelge 3.5'de bu komplekslerin smektik ve nematik mesofaz gösterdiği görülmektedir.

Cizelge 3.5 Bis(ditiyokarbamato)paladyum(II), -nikel(II) ve -bakır(II) komplekslerinin mesomorfik özellikleri.



Y	M	Mesomorfik özellikler			
		K	SmC	N	I
-C ₆ H ₁₃	Pd	• 232.1		• 252	•
-C ₈ H ₁₇	Pd	• 208.9		• 237.3	•
	Pd	• 258.5	• 330		•
	Ni	• 254.1	• 334		•
	Cu	• 230	• 247		•

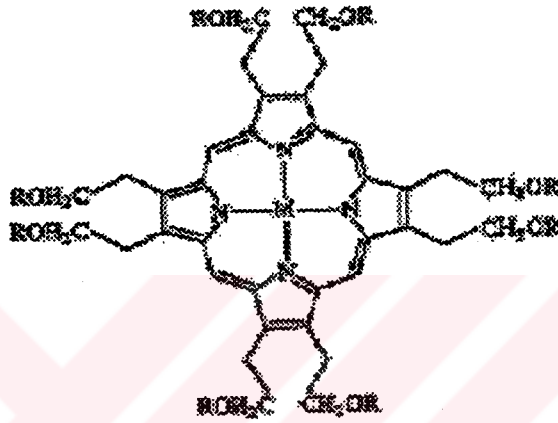
3.6 Çok Dişli Ligandlar

Porfirinler ve ftalosiyoninler en çok rastlanan siklik ligandlardır. Bu yapılarda ligandların etkisi bileşiğin mesomorfik özelliklerini önemli ölçüde etkiler, metalin etkisi oldukça azdır (Shimizu, vd., 2001). Bu grubun ilk termotropik sıvı kristali olan ftalosiyanın kompleksleri ilk kez 1979 yılında çalışılmıştır. Bu kompleksler diskotik mesofaz gösterirler. İlk mesogenik metalloporfirin 1987'de Gregg ve çalışma grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu komplekslerin mesofazları çok viskozdur ve tekstürleri karakteristik düzenli kolumnar mesofazları gösterir (Serrano, J. L., 1996).

Paladyum ve platin metallerinin tetra dişli kompleksleri Praefcke ve grubu tarafından çalışılmıştır. Bu tetranükleer kompleksler amfotropik özellikler gösterirler. Enaminoketon

türevlerinden ve tetraketonlardan da mesogenik kompleksler elde edilmiştir. Ziessel ve grubu ise Pd, Ru ve Cu'lu çift dişli bipiridinler ile çalışmışlardır (Ziessel, R., 2001).

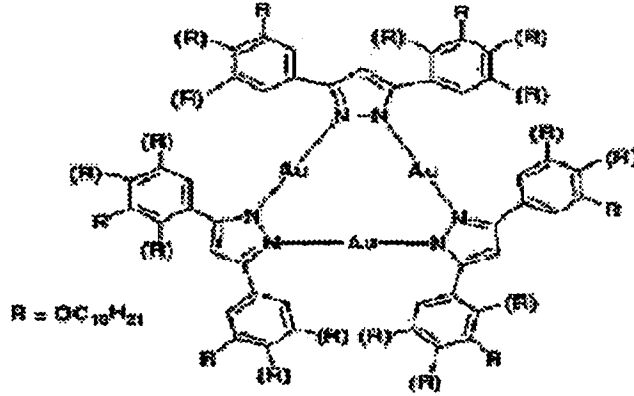
Son yıllarda Lantanit bileşiklerinden başka Cu, Ni, Co, Mo, Pd, Pt bağlı makrosiklik bileşiklerle de çalışılmıştır (Serrano, vd., 2003). Şekil 3.11'de metalloporfirin bileşiğinin iskelet yapısı görülmektedir (Giroud-Godquin, A. M., 1998).



Şekil 3.11 Oktasubstitue metalloporfirin (Giroud-Godquin, A. M., 1998).

Manyetik özellikler gösteren triazasiklononların Fe ve Cr kompleksleri, taç tiyoeter ve taç eterin bazı non-mesogenik türevleri gibi esnek iyonik metal bağlı makrosikliklerle de çalışılmıştır. Bu bileşiklerde, metalin kompleksleşmesi mesomorfizme neden olmuştur (Domracheva, vd., 2001).

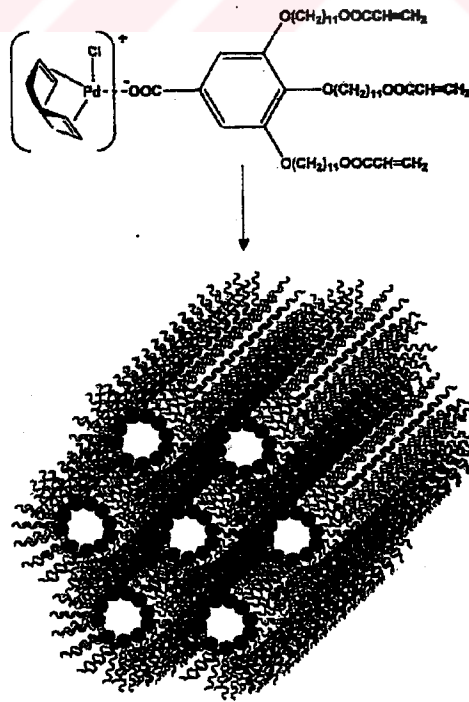
Sonuç olarak, bazı alışılmamış yapılar sıvı kristal metallotaçlardır. Bu yapılar metallomesogen dizaynı alanına yeni bakışlar getirmiştir. Şimdiye kadar, literatürlerde sadece birkaç örnekten bahsedilmiştir. Bu bileşiklere örnek, Şekil 3.12'de görülen Tschierske ve grubu tarafından çalışılan üç dişli altın pirazolat halkaları ve bazı kovalent çift dişli siklopalladyumlanmış siklofanlar'dır. Bu bileşikler kalamitik ve kolumunar mesofazlar gösterirler (Barberá, vd., 1998).



Şekil 3.12 Üç dişli pirazolat Au(I) kompleksi (Barberá, vd., 1998).

3.7 Lyotropik Metallomesogenler

Son yıllarda nano- ve meso- yapıları maddelerin hazırlanması bu alandaki gelişmelerde de önemli rol oynamıştır. Bu komplekslerde, mesomorfik bileşik belirli yapının elde edilmesi için model olarak davranır. Sıvı kristal maddeler düzene ulaşılması için araçtır. Gin ve grubu lyotropik sıvı kristal polimer modellerinin paladyum nanotaniciklerden üremesini çalışmışlardır. Şekil 3.13'de katyon organometalik sikloooktadien paladyum(II)'dir ve anyon 3, 4, 5-triundekaniloksibenzoat akrilolildir (Gin, vd., 2001).



Şekil 3.13 Lyotropik sıvı kristal (Gin, vd., 2001).

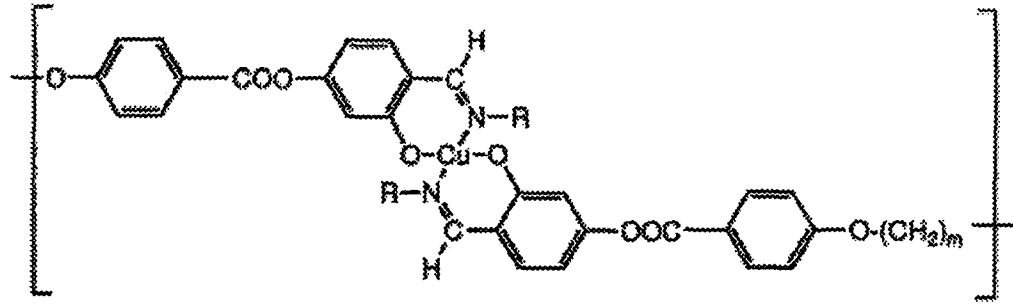
3.8 Metallomesogenik Polimerler

Metal-organik polimerler araştırmalarının yanında, son yıllarda metallomesogenik polimerler de yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Organik ve anorganik bileşenler kombine edilerek yeni dizaynlar yapılmaktadır (Serrano, J. L., 1996).

Metallomesogen polimerlerin mesogenik davranışları, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle aynıdır. Örneğın, Volhardt'ın siklobutadien kompleksine bağlı polimerler Buz ve grubu tarafından karakterize edilmiş fakat uygulamaları tasarlanmamıştır (Steffen, vd., 2001). Shibaev ve grubu yan zincir polimerler üzerinde Co, Ni, Cu gibi metallerin konsantrasyona etkisini çalışmışlardır (Barmatov, vd., 2002).

Ferromanyetik özellikler göz önünde tutularak, Schiff bazı ligandlarının bakır(II) komplekslerinden yan zincir polimerleri sentezlenmiştir. Polimerik matrix'te oksijen köprüleri içinden bakır komplekslerinin birbirini etkilemesinden dolayı güçlü ferromanyetik bağlanma vardır. Şekil 3.14.'de bis(salisilaldiminato)bakır(II) kompleksinin polimeri görölmektedir. Bu polimerlerden bileşik I kısa zincirlidir ve sıvı kristal değildir. Bileşik II $n=5-10$ olduğunda enansiyotropik nematik mesofaz göstermektedir. Bileşik III, nematik ve smektik mesofaz göstermektedir. Bileşik IV, V ve VI ise yüksek sıcaklıkta nematik mesofaz göstermektedir.

Display uygulamaları için potansiyel metallomesogenik fotoreaktif polimerlerde çalışılmıştır (Serrano, vd., 2003).

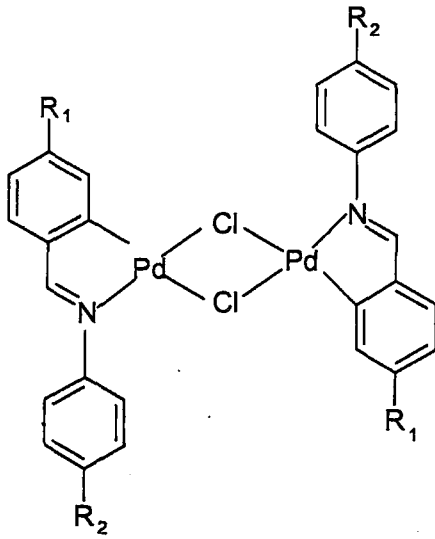


BİLEŞİK	m	R
I	2	$-C_nH_{2n+1}$ ($n = 5, 10$)
II	10	$-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1, 4-10, 12, 14, 16$)
III	12	$-C_nH_{2n+1}$ ($n = 4-13$)
IV	2	$-C_nH_{2n+1}$ ($n = 6, 10$)
V	10	
VI	10	$-O-C_nH_{2n+1}$ ($n = 5, 10$)

Şekil 3.14 Metallomesojenik polimer (Serano, J. L., 1996).

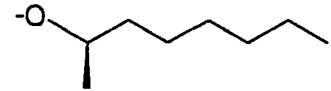
3.9 Kiral Metallomesojenler

Çok sayıda kiral metallomesojen sentezlenmiştir, fakat çalışmaların sadece birkaçında kiraliteyi de değerlendirerek optiksel ve optoelektronik özellikler araştırılmıştır. Kiral metallomesojenlerde yaygın olarak ortaya çıkan SmC* mesofazına sahip bileşiklerin ferroelektrik özellikleri incelenmiştir. Bu alanda ilk yıllarda daha çok kalamitik sıvı kristallerle çalışılmış, daha sonra kolumnar metallomesojenler sentezlenmiştir (Serrano, J. L. ve Sierra, T., 2002). Kiral VO (II), Cu (II) ve Pd (II) β -diketonat türevleri oda sıcaklığında düzensiz kolumnar rektangular mesofazlar gösterirler (Trzaska, vd., 1999). Bileşik 7'de kiral orta-paladyum kompleksi görülmektedir ve bu kompleksin değişen alkil zincirlerine rağmen hepsi SmA ve Sm C* mesofazları göstermektedir (Espinete, vd., 1995).



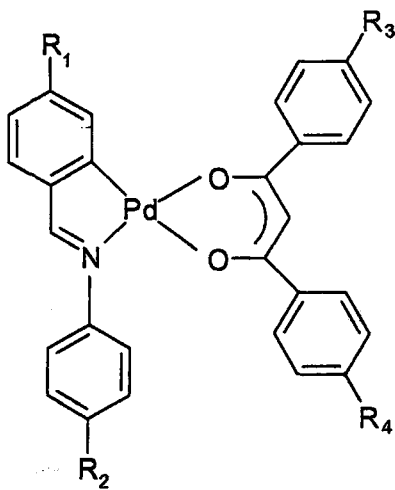
$R_1 = \text{veya} \neq R_2 : -OC_nH_{2n+1} \quad (n: 6, 8, 10, 14)$

veya



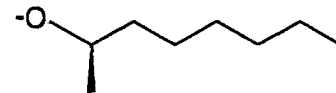
Bileşik 7 (Espinete, vd., 1995).

Bileşik 8'de görülen orto-metallenmiş β -diketonat komplekslerinin kiral alkil grupları artırılarak mesofaz özellikleri incelenmiştir. Bu komplekslerin hepsi sıvı kristal özellik göstermektedir ve genellikle de bu bileşiklerde SmC* mesofazı ortaya çıkmaktadır (Espinete, vd., 1995).



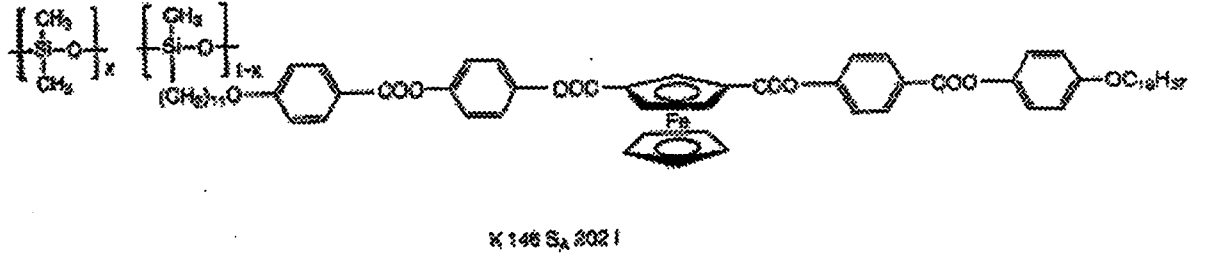
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{veya} \neq$

$-OC_nH_{2n+1}$ veya



Bileşik 8 (Espinete, vd., 1995).

Metallomesogenik polimerlerde de kiral grup varlığında çalışmalar yapılmıştır. Şekil3.15’de görülen polimer, kiral metallomesogenik polimerlere ilk örnektir ve smektik faz gösterir (Serrano, J. L.,1996).



Şekil 3.15 Kiral metallomesogenik polimer (Serrano, J. L., 1996).

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Cihaz Ve Yardımcı Gereçler

Elde edilen ürünlerin ve başlangıç maddelerinin UV spektrumları kloroform çözeltisinde “Agilent 8453 UV/VIS” spektrometresinde ölçüldü.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları kloroform çözeltisinde “Perkin Elmer precisely Spectrum One” marka FTIR spektrometresinde alındı.

Nükleer magnetik rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) spektrumları, maddelerin çözünürlüklerine göre tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak kloroform-D (CDCl_3) de Varian VXR-400, AM-270 spektrometresi veya Bruker 360 MHz, Bruker 90 MHz spektrometresi veya AC-200 L spektrometrelerinde sağlandı.

Kütle (MS) spektrumları, varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometrelerinde ölçüldü.

Elemental Analiz Ölçümleri, CHNS-932 Leco Co Elemental Analiz Cihazıyla elde edildi.

Sıvı kristal araştırmaları için Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla, DSC termogramları için Perkin-Elmer DSC-7 cihazları kullanılmıştır.

Sentezlenen yeni bileşiklerin ve başlangıç maddelerinin UV ve IR spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantal Analiz Laboratuvar’ında; NMR, MS ve EA spektrumları Martin-Luther Üniversitesi Halle-Wittenberg (Almanya)’ da; Polarizasyon Mikroskobu nile yapılan çalışmalar YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı’ nda ve Martin-Luther Üniversitesi’nde; DSC ölçümleri yine Martin-Luther Üniversitesi’ de alındı.

4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları.

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Bakır (II) asetat	Fluka	61146
1-Bromohekzan	Merck	801603
1-Bromooktadekan	Merck	814432
Dietileter	Teknik	
2,4-Dihidroksibenzaldehit	ABCR	A12868
Diklorometan	Teknik	
Dimetilformamid	Merck	103034
Etilalkol	Teknik	
Etilasetat	Teknik	
n.Hekzan	Teknik	
Hidroklorik asit (%37)	Merck	100314
Kloroform	Teknik	
Magnezyum Sülfat	Merck	106067
S(-)-2-metilbutanol	Fluka	806031
Piridin	Merck	822301
Potasyum hidroksit	Merck	105032
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Sodyum klorür	Teknik	

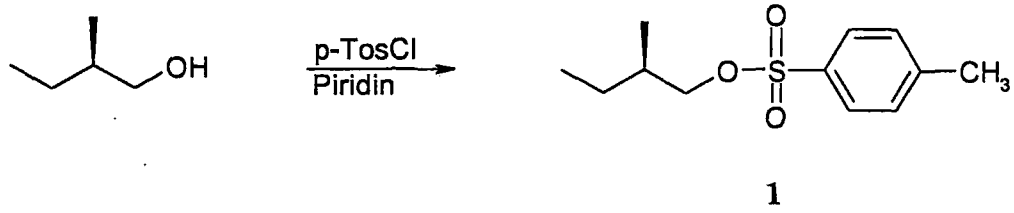
Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Toluen	Merck	108323
p-Toluensulfonik asit	Merck	822308
p-Tosilen klorür	Merck	808326
Potasyum karbonat	Merck	104928
Silikajel 60	Merck	109385
Demir tozu	Riedel	065427
Sodyum bikarbonat	Teknik	
1-Bromodekan	Merck	801676
Aseton	Teknik	
Metanol	Teknik	
Aluminyumoksit 60	Merck	101067
Kisegur	Merck	108117
Seasand extrapure	Merck	107711
1-Bromododekan	Merck	803268
1-Bromoheksadekan	Merck	804306
1-Bromoöktan	Merck	801969
1-Bromotetradekan	Merck	818896
Etanol (%96)	Merck	100971
Sodyum sülfat	Merck	106645
p-nitrofenol	Merck	820896

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1 (S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi

(S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi (1)(Otterholm, vd., 1987)(C₁₂H₁₈SO₃; 242.327g/mol) :



Reaktifler:

80mmol 2-Metil-1-butanol

96mmol p-Tosilenklorür

100ml piridin

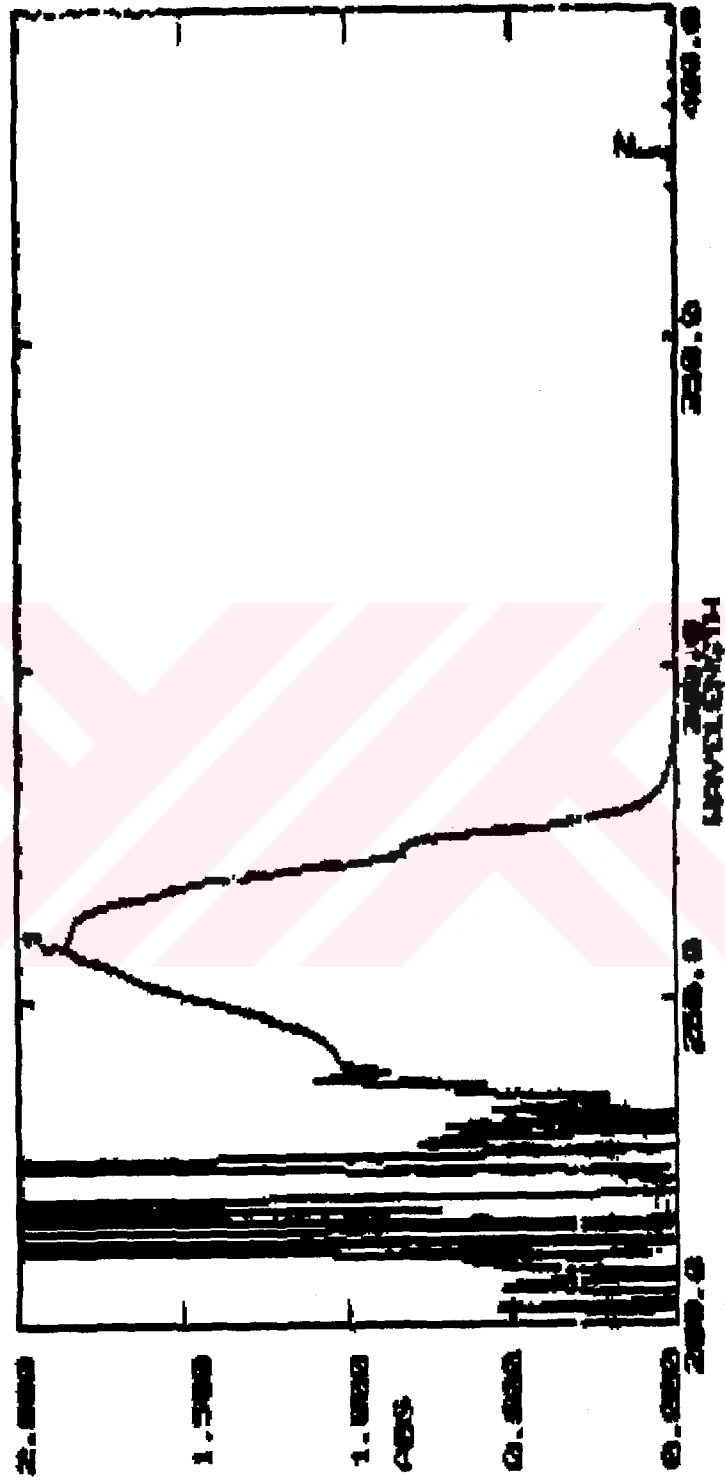
Verim: 17.64g (%92), açık sarı sıvı.

UV-VIS: λ (nm): 258.0

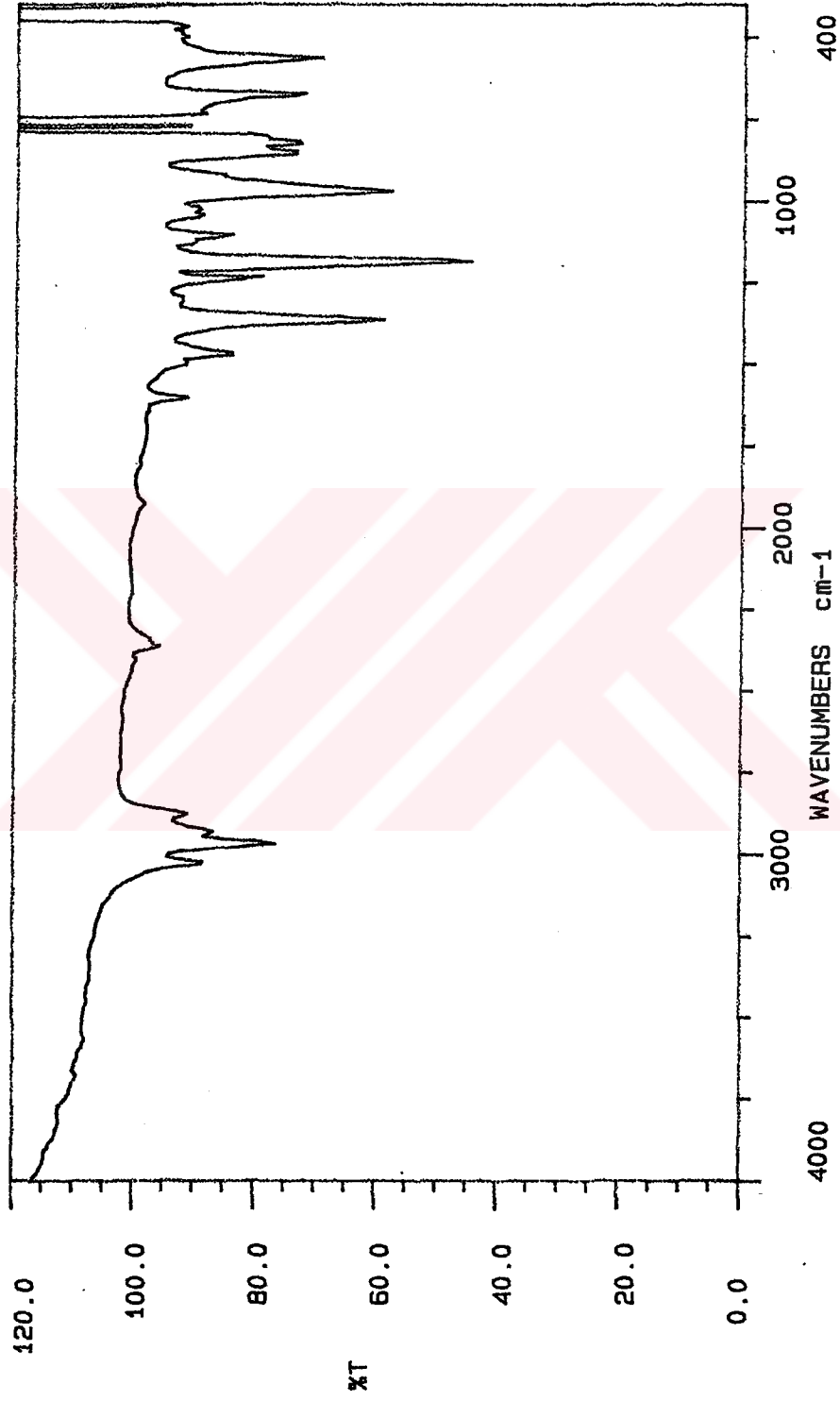
IR: γ (cm⁻¹) = 3029 (aromatik C-H gerilmesi), 2028, 2902 (-CH₃, -CH₂, -CH, C-H gerilmesi), 1150-1400 aralığında 2 pik (ArSO₂OR).

(S)-2-Metilbutiltosilat bileşiğinin sentezi için 2-Metil-1-butanol' ün (80mmol) piridin içindeki çözeltisi buz banyosuna alındıktan sonra üzerine 0°C de kısım kısım p-tosil klorür (96mmol) eklendi ve 24 saat karıştırıldı. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ile karışımın pH' ı 7 ye ayarlandı. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

Sentezlenen (S)- 2-Metilbutiltosilat bileşiğinin yapısı UV ve IR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.1-Şekil 5.2).



Şekil 5.1 Bileşik UV spektrumu

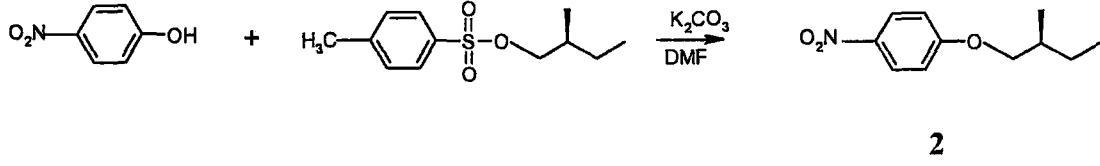


Şekil 5.2 Bileşik 1'in IR spektrumu

5.1.2 (S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen Bileşiğinin Sentezi

(S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen Bileşiğinin Sentezi (2) (Bilgin-Eran, vd., 2001)

(C₁₁H₁₅NO₃; 209.25g/mol):



Reaktifler:

40mmol p-nitrofenol

44mmol (S)-Toluen-4-sülfonikasid-2-metilbutilester

44mmol K₂CO₃

150ml DMF

Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1))

Verim: 1.016g (%49), sarı sıvı

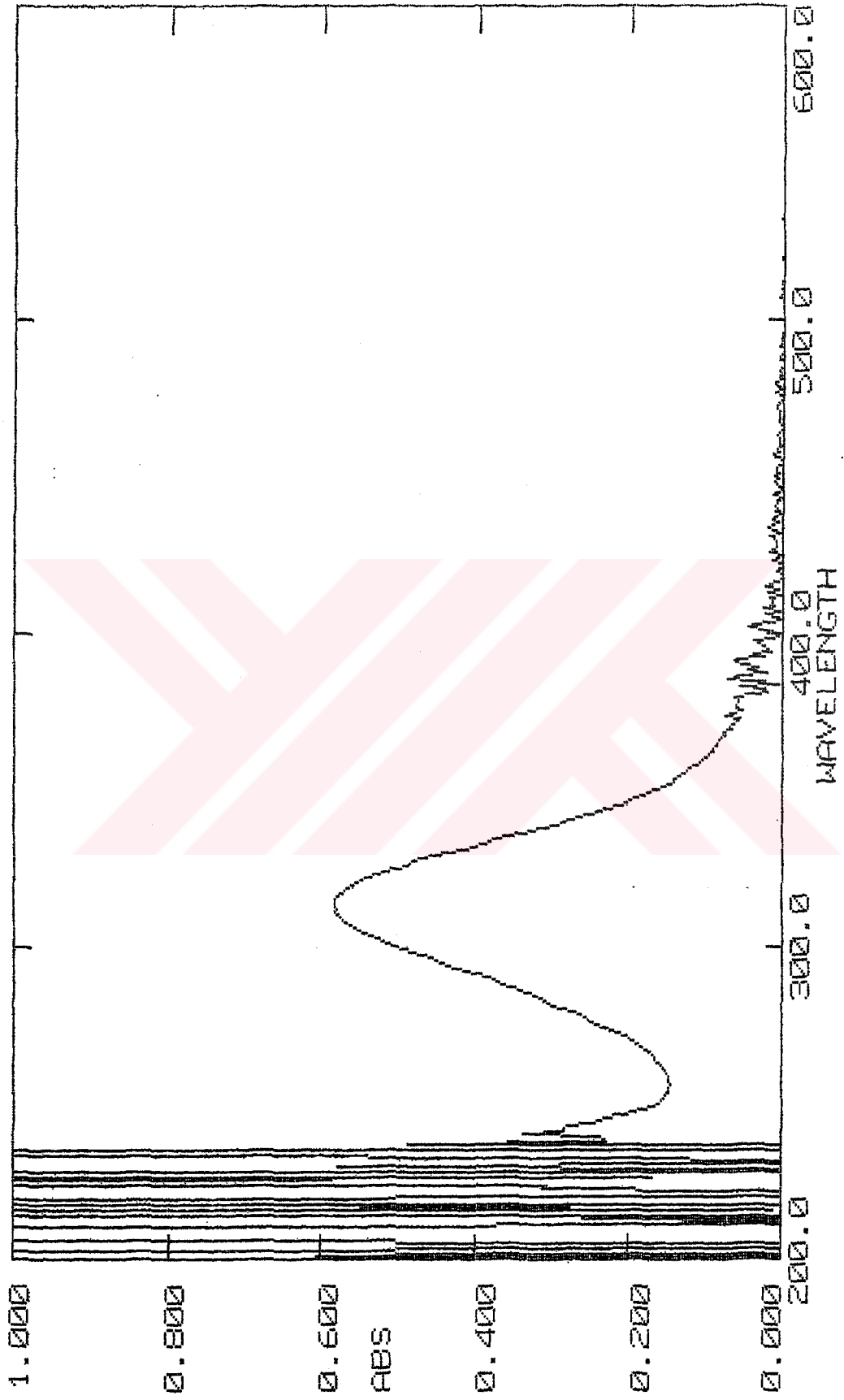
UV-VIS: λ(nm)= 313.0

IR: γ(cm⁻¹) = 1520, 1331 (-NO₂ gerilmesi), 2960, 2926, 2874 (CH₃,-CH₂,-CH, C-H gerilmesi), 1609 (aromatik C=C iskelet gerilmesi), 1465 (-CH₃ eğilmesi), 1259 (Ar-O-R, C-O-C asimetric gerilmesi).

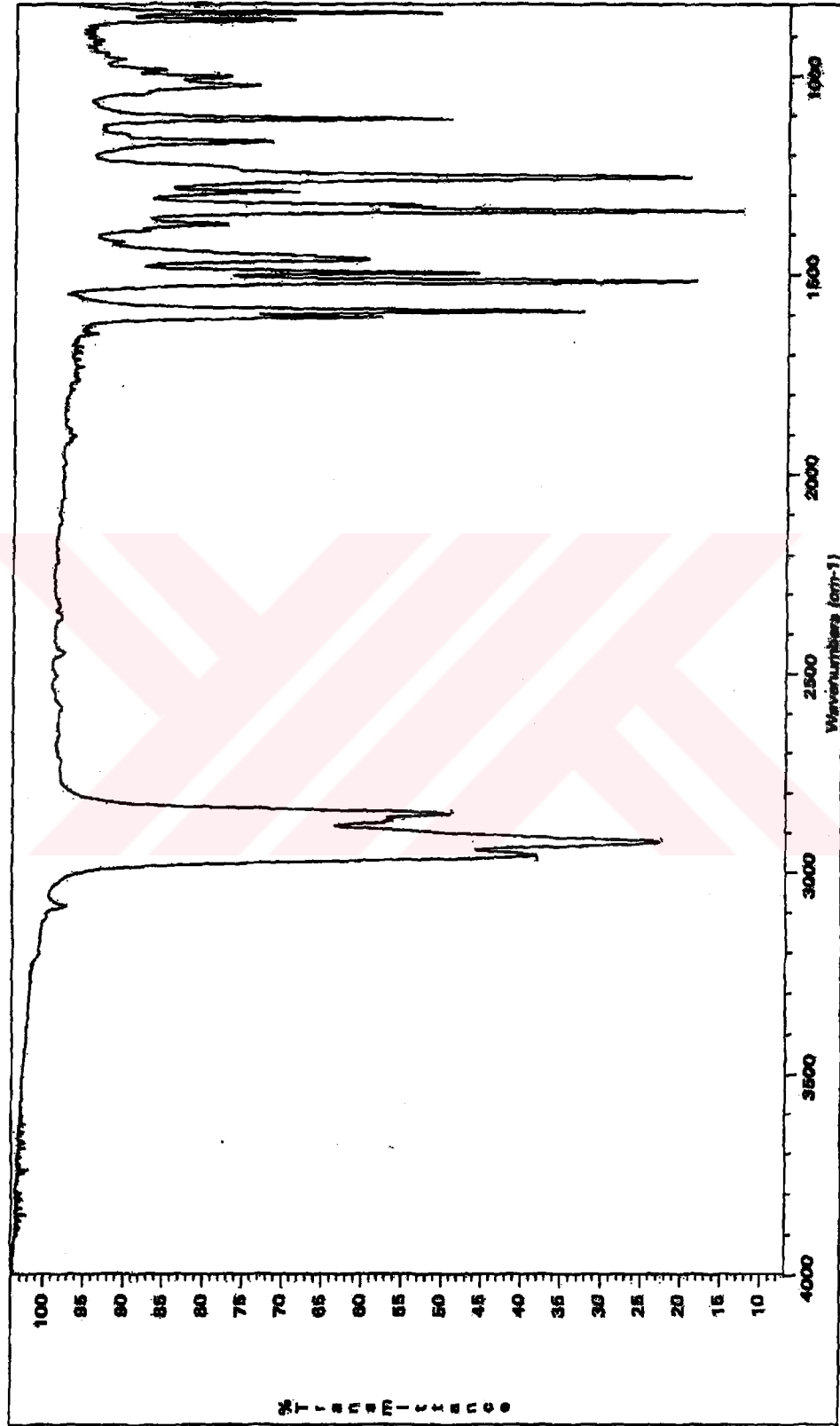
¹H-NMR: δ(ppm) = 8,19, 6,94 (2d, J≈9 Hz; her biri için 2 aromatik H), 3,91, 3,83 (2dd, J≈ her biri için 6,5 Hz ve 9 Hz; OCH₂ grubu), 1,87-1,76, 1,63-1,50, 1,29-1,18 (3 m; -CH, -CH₂), 1,04 (d, J≈6,5 Hz -CH₃), 0,86 (t, J≈6,5 Hz; -CH₃).

(S)-Toluen-4-sülfonikasid-2-metilbutilester'in (44mmol) DMF' deki çözeltisine p-Nitrofenol (40mmol) ve K₂CO₃ (44mmol) ilave edildi. Karışım argon atmosferinde geri soğutucu altında 160°C de 5 saat kaynatıldı. Oluşan anorganik kısım silikajel ve kloformda süzülerek ayrıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

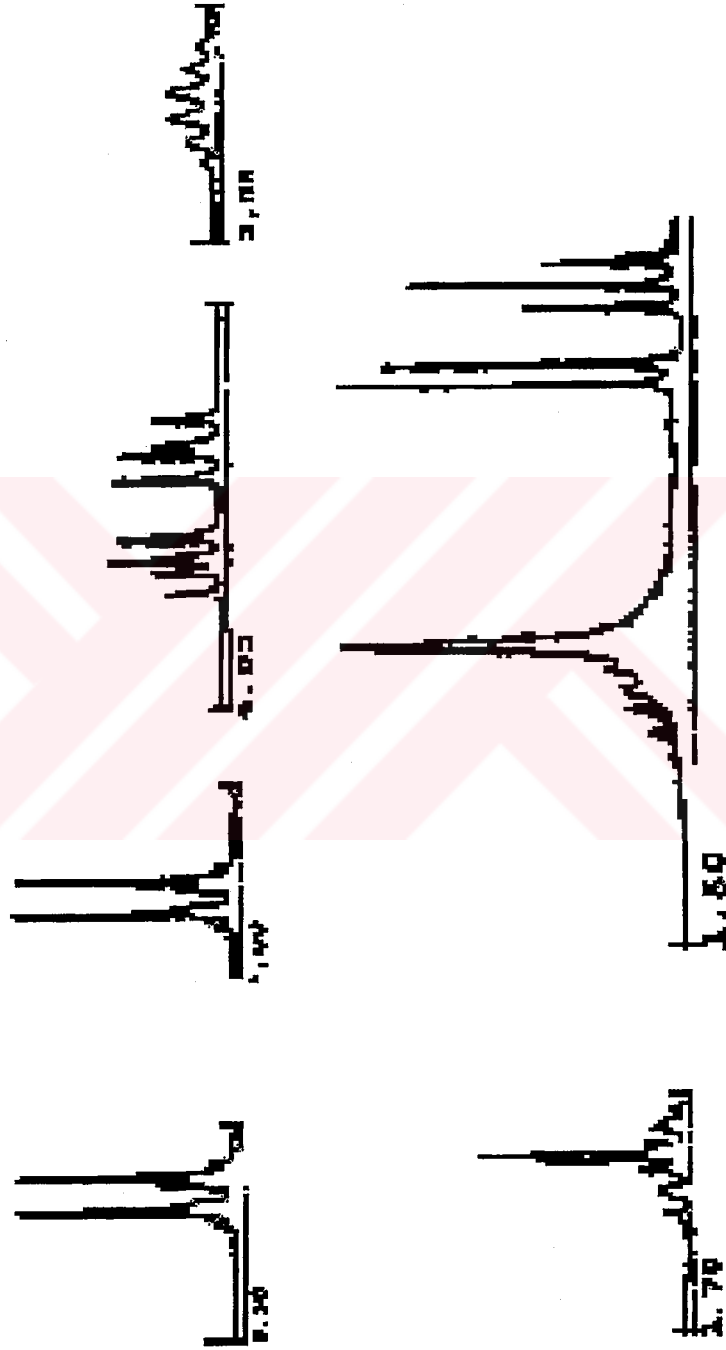
Sentezlenen (S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen bileşiğinin yapısı UV,IR ve ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.3-Şekil 5.5).



Şekil 5.3 Bileşik 2'nin UV spektrumu



Şekil 5.4 Bileşik 2'nin IR spektrumu

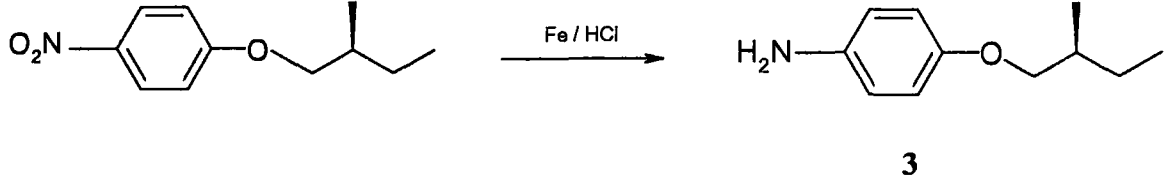


Şekil 5.5 Bileşik 2'nin ^1H -NMR spektrumu

5.1.3 (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşiğinin Sentezi

(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşiğinin Sentezi (3) (Bilgin-Eran, vd. , 2001)

(C₁₁H₁₇NO; 179.30g/mol) :



Reaktifler:

40mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen

220mmol Fe-tozu

100ml ETOH

20ml H₂O

1.24ml HCl (%20)

46mmol NaHCO₃

Verim: 1.645g (%92), kahverengi sıvı

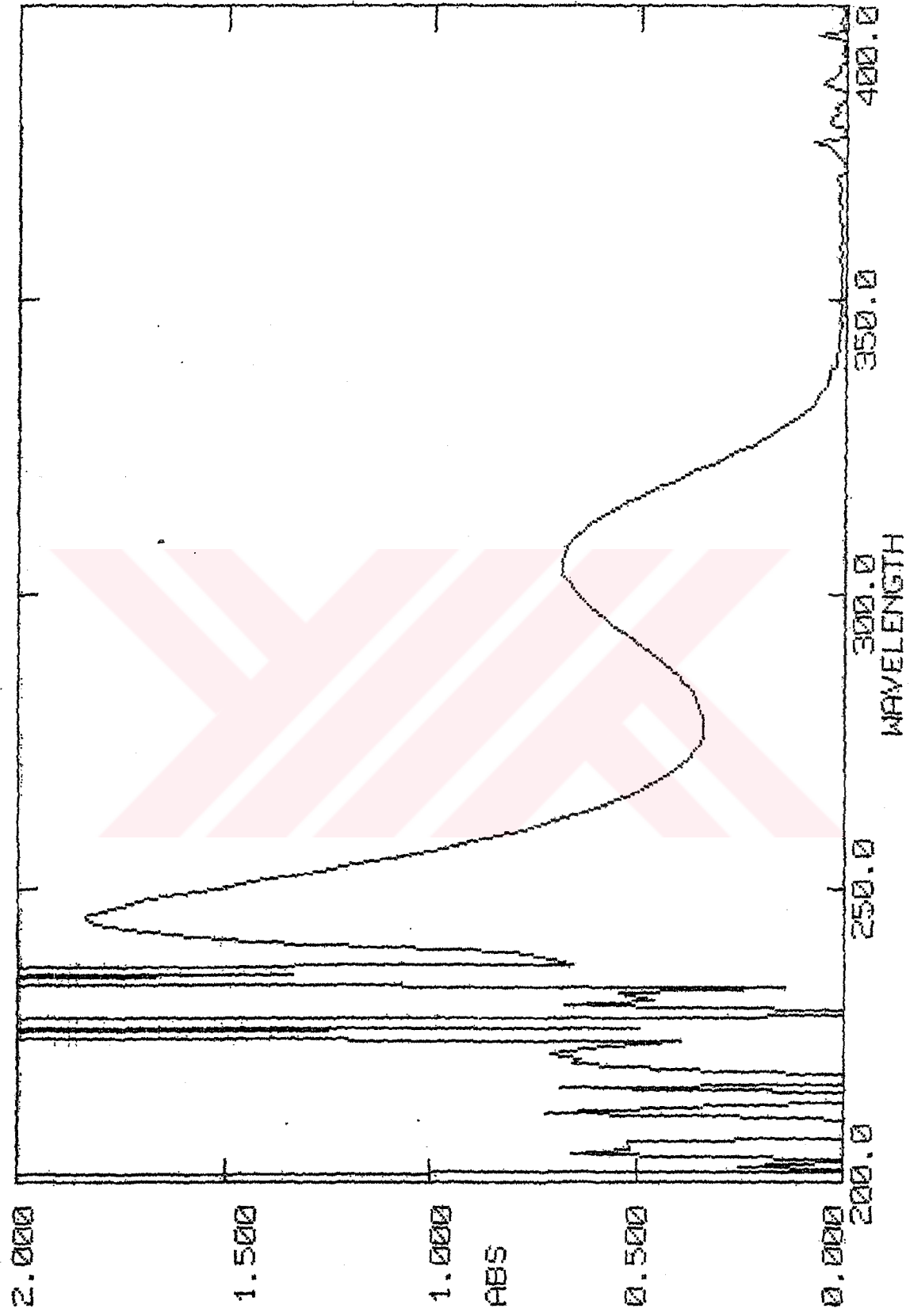
UV-VIS: λ (nm)=245.0, 306.0

IR: γ (cm⁻¹) = 3439, 3361 (-NH₂ gerilmesi), 3029 (aromatik C-H), 2978, 2927, 2876 (CH₃,-CH₂,-CH, C-H gerilmesi), 1626 (-NH₂-eğilmesi), 1523 (aromatik C=C iskelet gerilmesi), 1472 (-CH₃ eğilmesi), 1242 (Ar-O-R, C-O-C asimetrik gerilmesi).

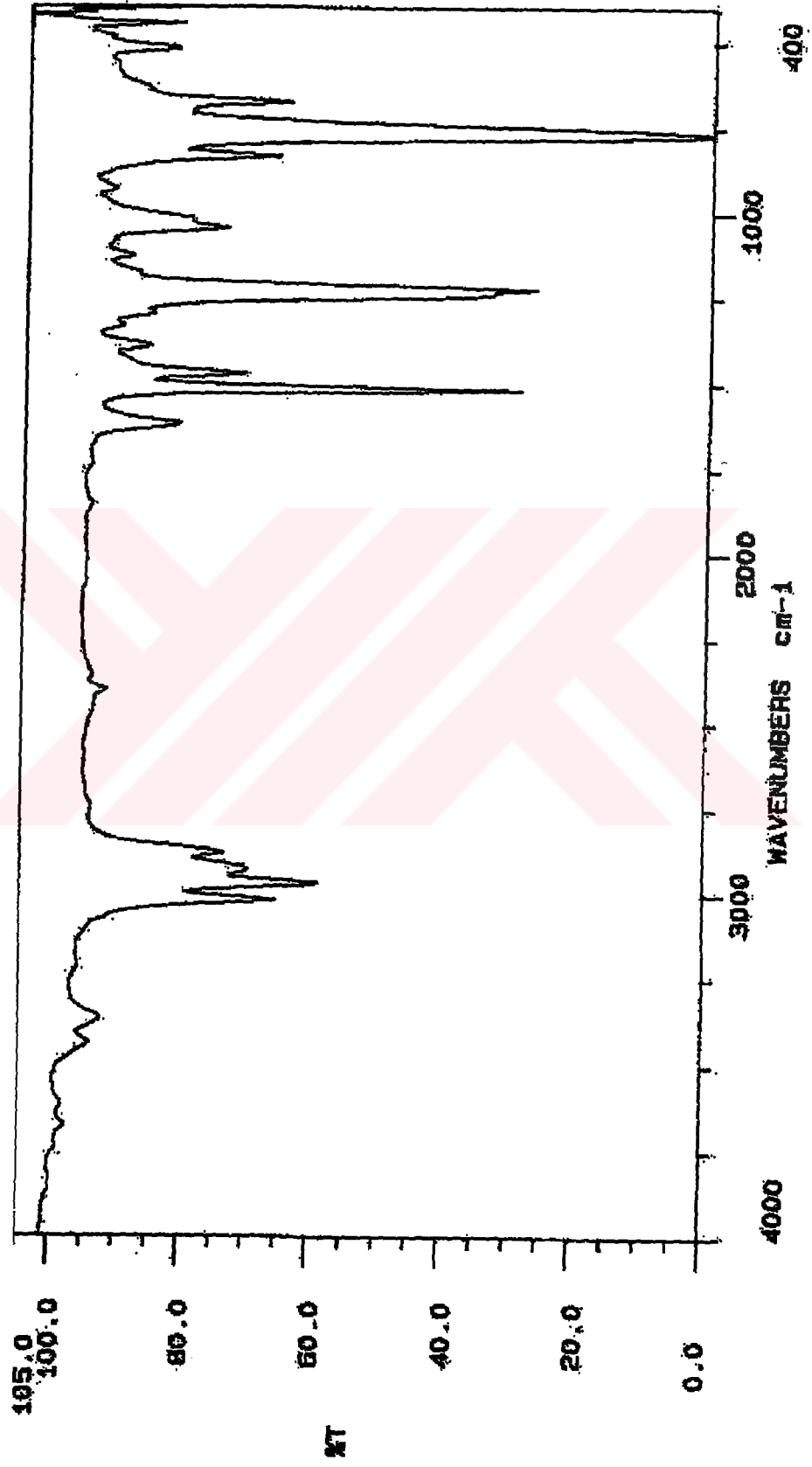
¹H-NMR: δ (ppm) = 6,75, 6,64 (2d, J $\approx$ 9 Hz; her biri 2 aromatik H), 3,75, 3,65 (2dd, J her biri için 6,5 Hz ve 9 Hz; OCH₂ grubu), 3,41 (s, geniş; NH₂ grubu), 1,87-1,76, 1,63-1,50, 1,29-1,18 (3 m; -CH, -CH₂), 1,04 (d, J $\approx$ 6,5 Hz -CH₃), 0,84 (t, J $\approx$ 6,5 Hz; -CH₃).

(S)-4-(2-Metilbutoksi)nitrobenzen'in (40mmol) etanol'deki çözeltisine sırasıyla H₂O, %20'lik HCl ve Fe (220mmol) tozu ilave edildi. Reaksiyon argon atmosferinde geri soğutucu altında 160°C'de 2 saat kaynatıldı. 2 saatin sonunda reaksiyona NaHCO₃ (46mmol) ilave edildi. Reaksiyonda oluşan anorganik kısmı ayırmak için silikajelden sıcak etanol yardımıyla süzme yapıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

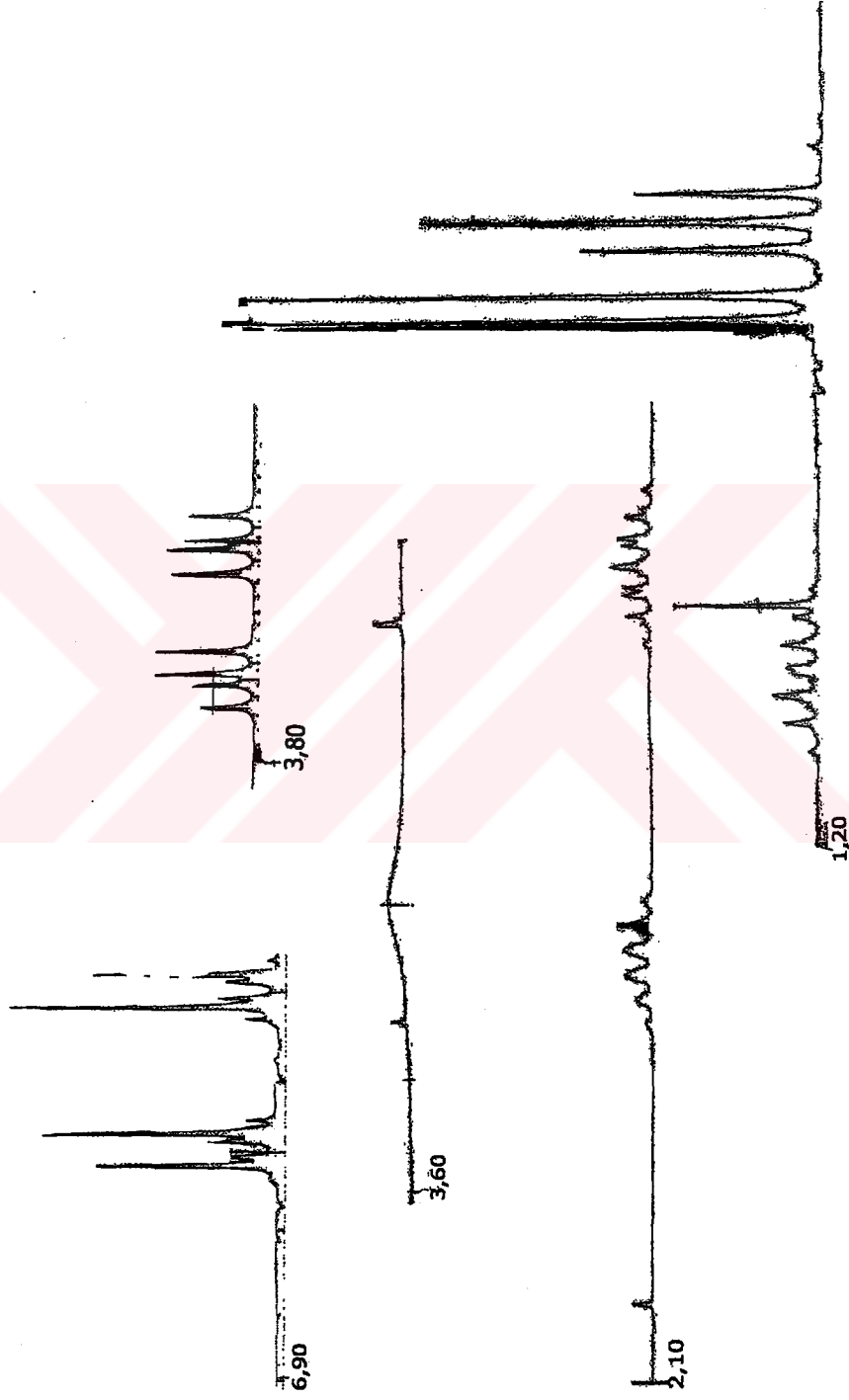
Sentezlenen (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin bileşiğinin yapısı UV, IR ve ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.6-Şekil 5.8).



Şekil 5.6 Bileşik 3'ün UV spektrumu

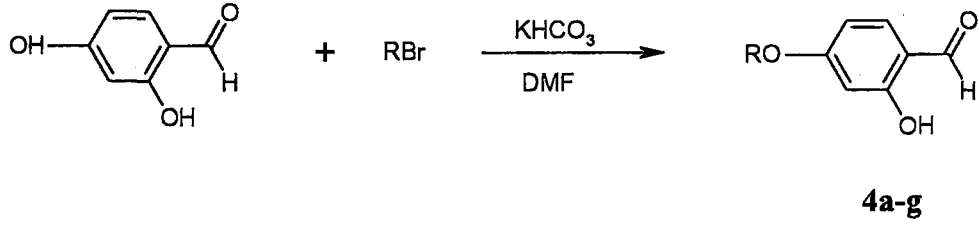


Şekil 5.7 Bileşik 3'ün IR spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumu

5.1.4 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid Bileşiklerinin Sentezi:



4a: R=C₆H₁₃

4b: R=C₈H₁₇

4c: R=C₁₀H₂₁

4d: R=C₁₂H₂₅

4e: R=C₁₄H₂₉

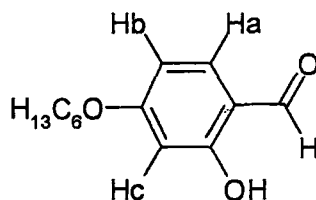
4f: R=C₁₆H₃₃

4g: R=C₁₈H₃₇

4a-g bileşiklerinin sentezi için DMF çözeltisi içindeki 2,4-dihidroksibenzaldehid üzerine KHCO₃ eklendikten sonra, uygun alkil bromürün DMF çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Reaksiyon geri soğutucu altında 160°C'de argon atmosferinde 3 saat kaldı. Reaksiyon sonunda oluşan anorganik kısmı ayırmak için kroze yardımıyla silikajel ve klorofom ile süzme yapıldı. Süzüntüdeki çözücü rotavapta uçuruldu.

Sentezlenen 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid bileşiklerinin yapısı UV , IR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.9-Şekil 5.29).

4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid (4a) (Aiello, 1999) ($C_{13}H_{18}O_3$; 222.284 g/mol)



4a

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

10mmol 1-Bromoheksan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

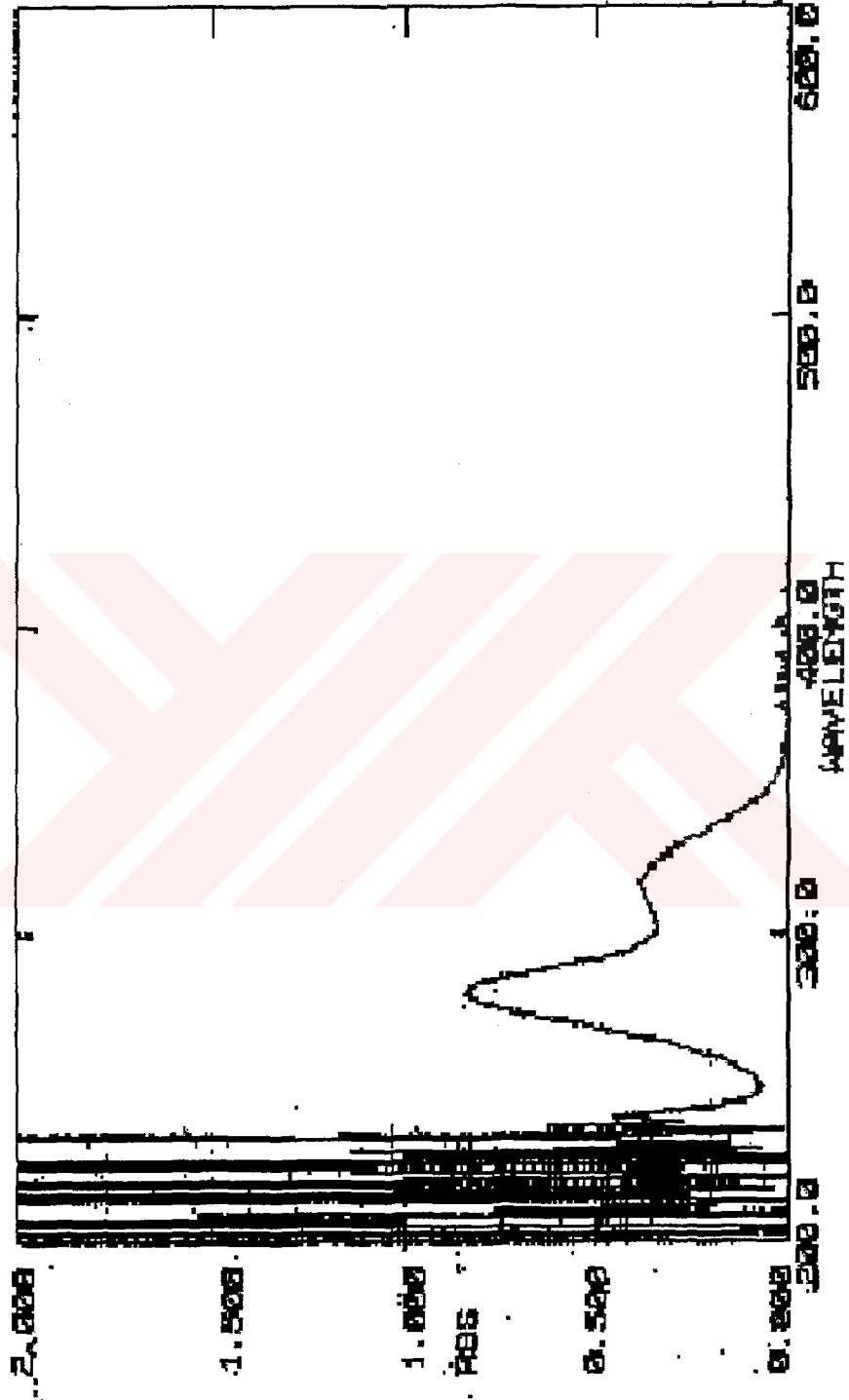
Safılaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 2,46g (%87), mat turuncu

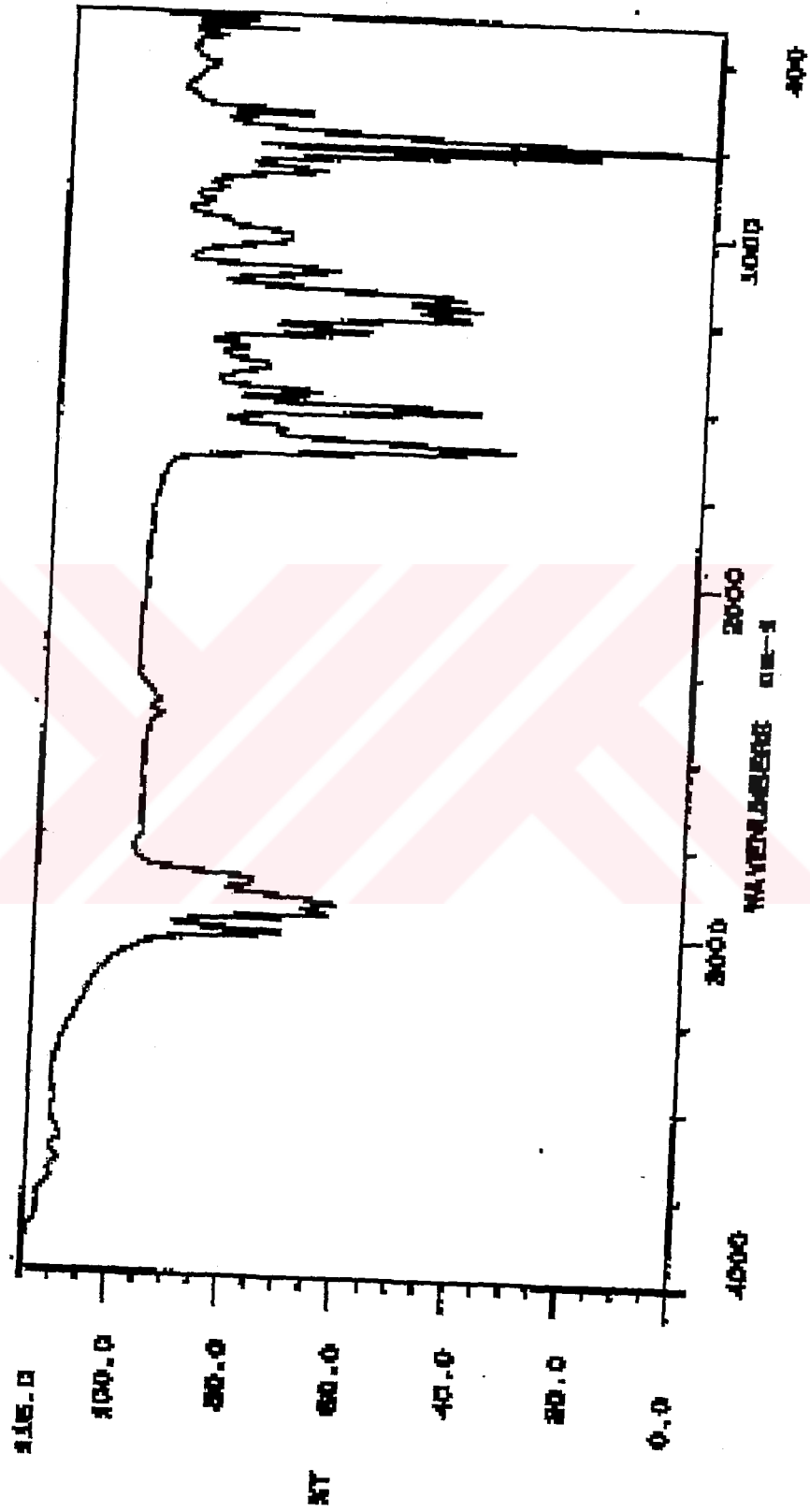
UV-VIS: λ (nm)= 281.0 , 316.0

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1})$ = 3029 (aromatik C-H gerilmesi), 2953, 2927 (-CH₃ , -CH₂ , -CH, C-H gerilmesi), 2876 (Ar-CHO gerilmesi), 1523 (aromatik C=C iskelet gerilmesi), 1150 (Ar-O-R, C-O-C asimetric gerilmesi).

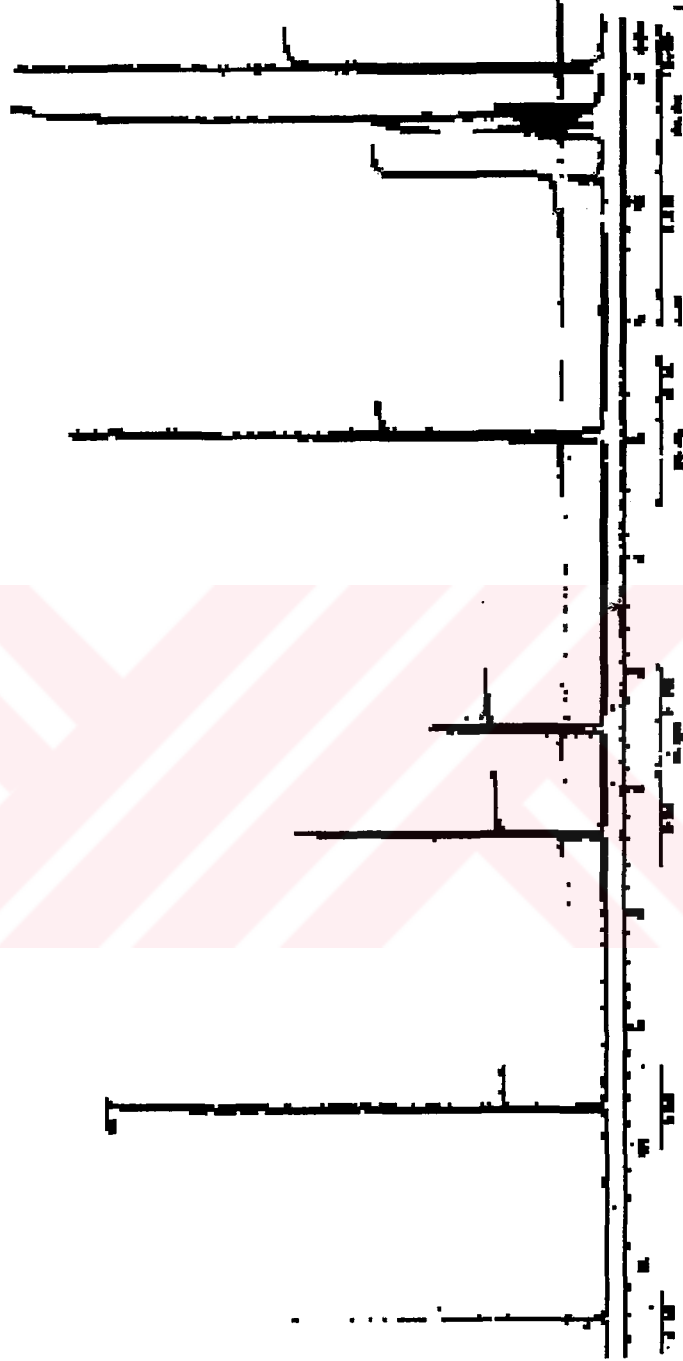
¹H-NMR: $\delta(\text{ppm})$ = 11.44 (s; OH), 9.65 (s; CHO), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz, Ha), 6.49 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz, Hb), 6.36 (d; $J \approx 2.3$ Hz, Hc), 3.96 (t; $J \approx 6.5$ Hz, OCH₂), 1.83-1.72, 1.50-1.27 (2m; CH₂), 0.88 (t; CH₃).



Şekil 5.9 Bileşik 4a'nın UV spektrumu

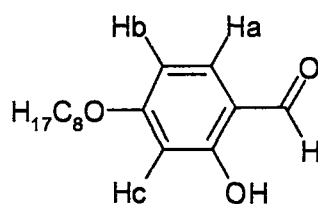


Şekil 5.10 Bileşik 4a'nın IR spektrumu



Şekil 5.11 Bileşik 4a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4b) (Binnemans, vd. , 2000) ($C_{15}H_{22}O_3$; 250.338g/mol)



4b

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

10mmol 1-Bromooktan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

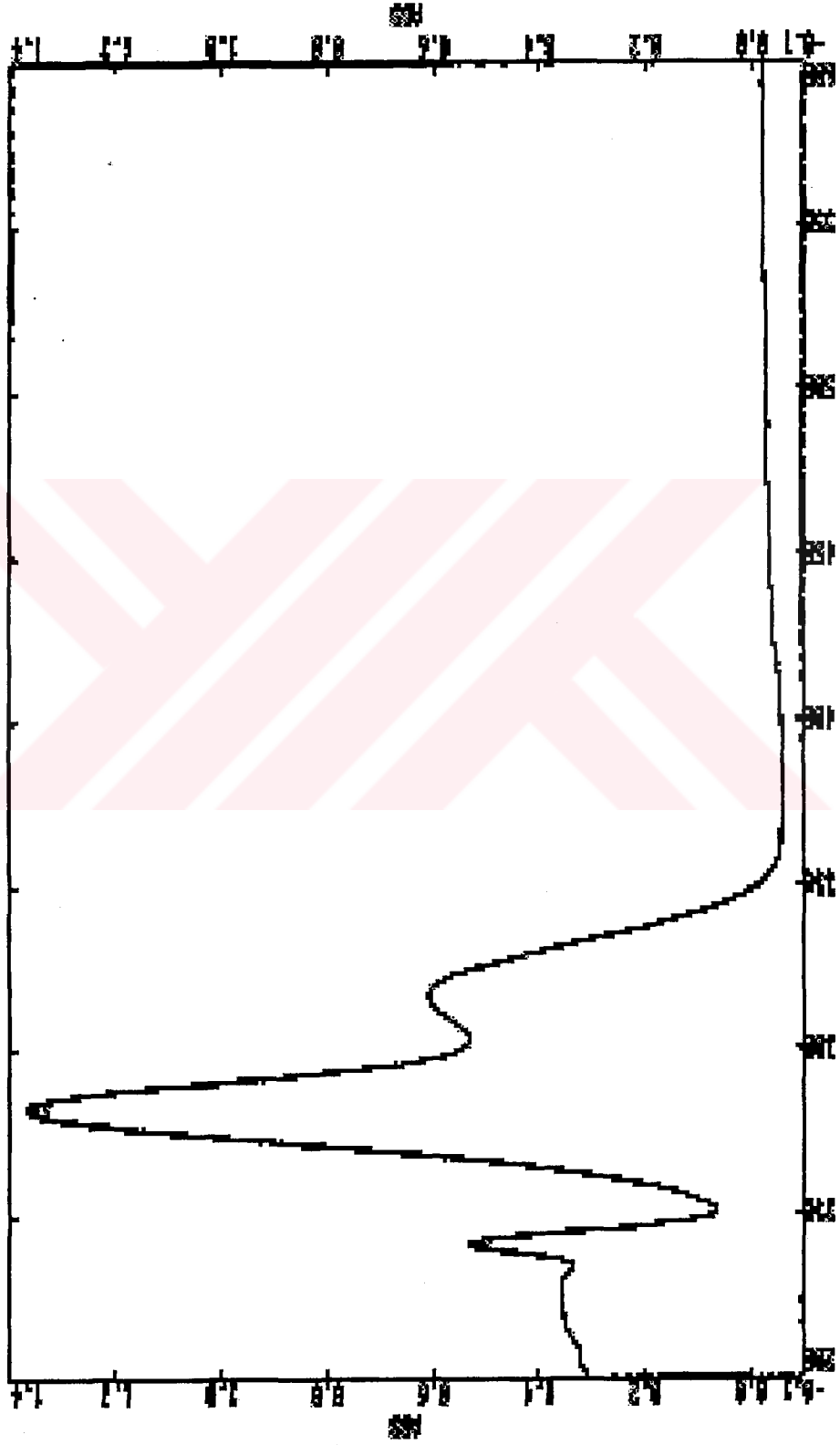
Safılaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 1.75g (%70), sarı yağimsı

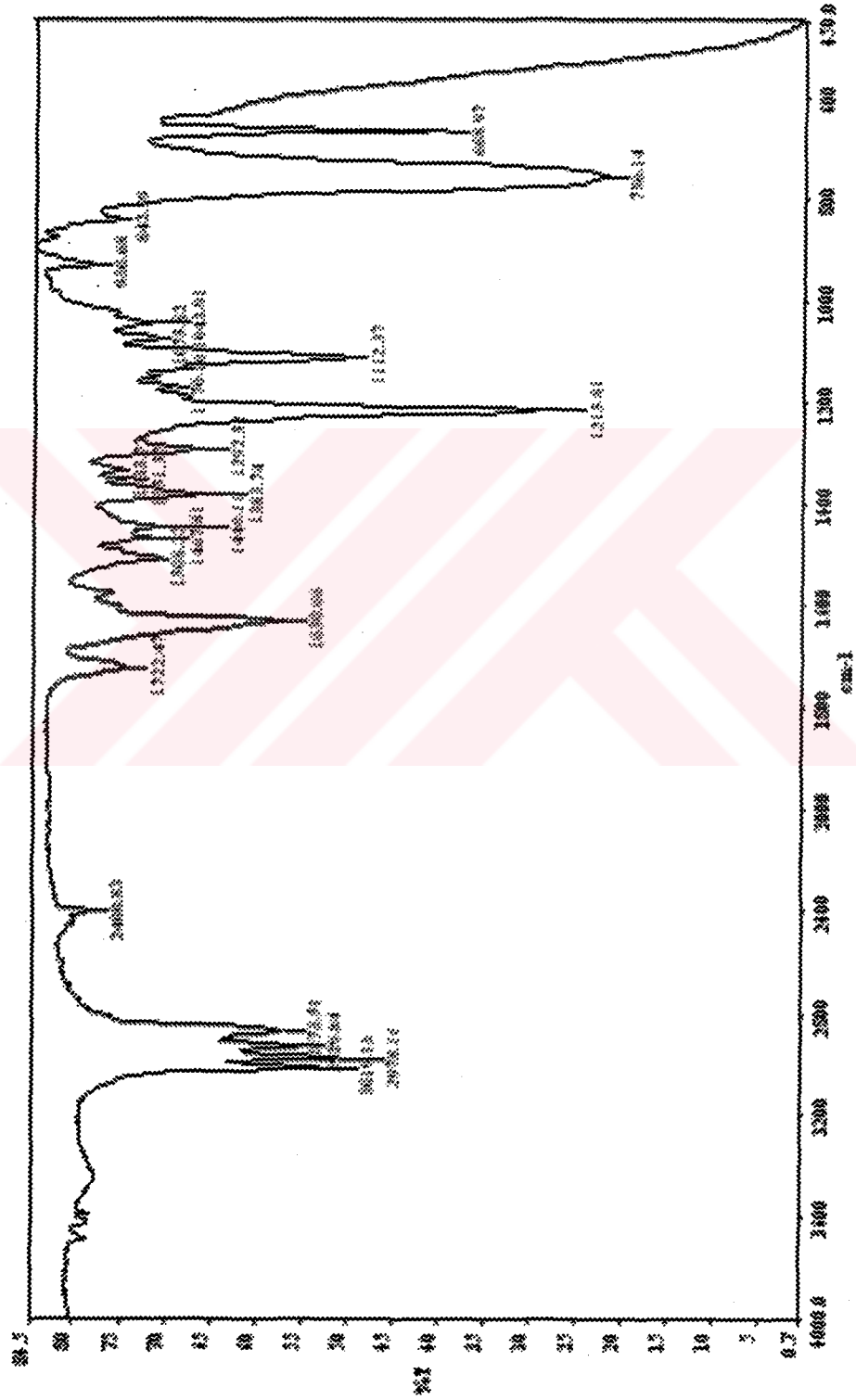
UV-VIS: $\lambda(nm)=282.3$

IR: $\gamma=1753\text{ cm}^{-1}$ (CHO)

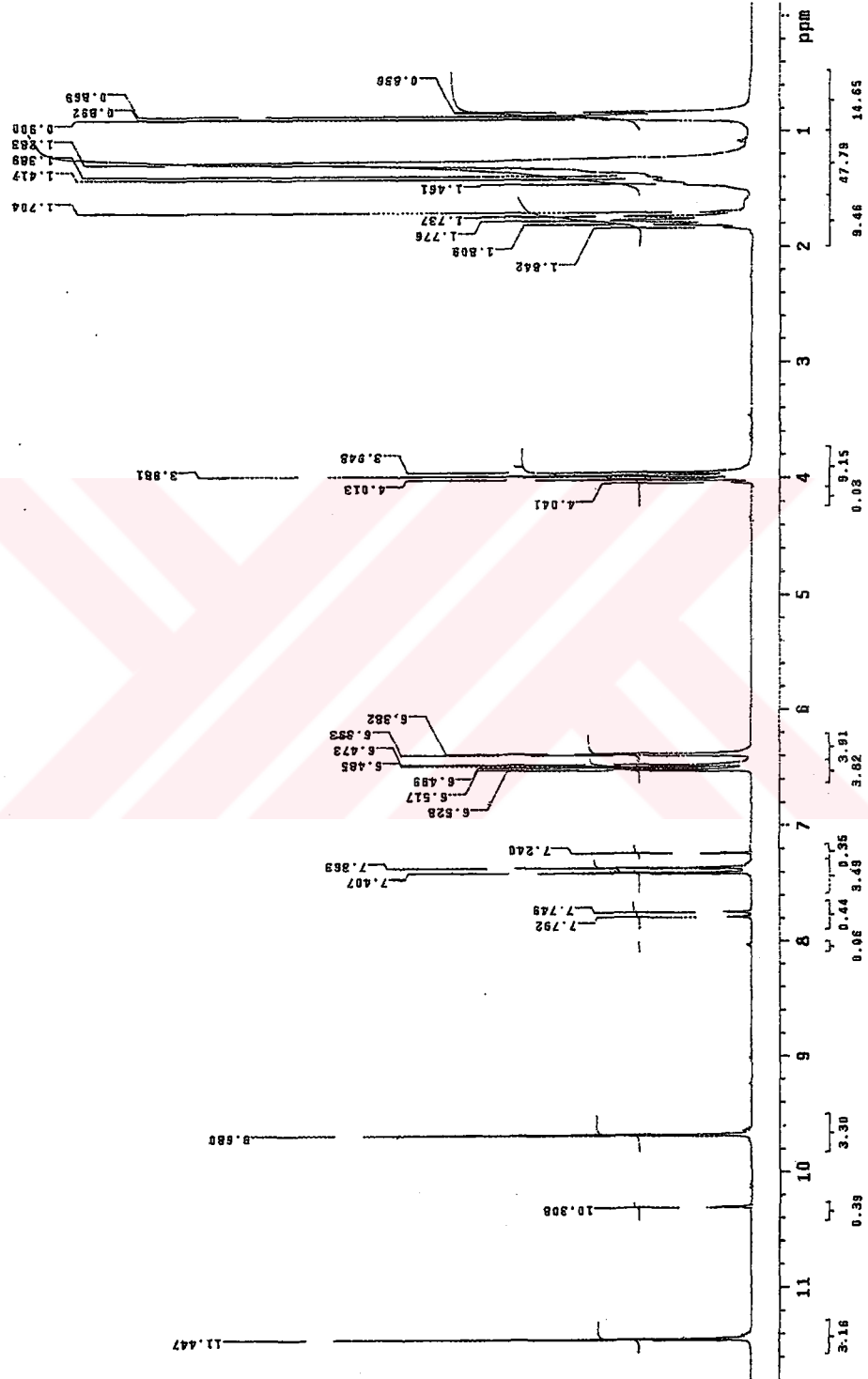
1H -NMR: $\delta(ppm)=$ 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d; $J \approx 8.7$ Hz, Ha), 6.50 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.4$ Hz, Hb), 6.38 (d; $J \approx 2.3$ Hz, Hc), 3.99 (t; $J \approx 7$ Hz, OCH_2), 1.8-1.6, 1.6-1.0 (2m; CH_2), 0.90 (t; 3H, CH_3).



Şekil 5.12 Bileşik 4b'nin UV spektrumu

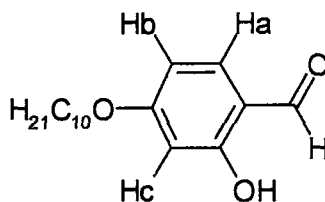


Şekil 5.13 Bileşik 4b'nin IR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik 4b'nin ^1H -NMR spektrumu

4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4c) (Claramunt, vd., 1999) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.392g/mol)



4c

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

10mmol 1-Bromodekan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

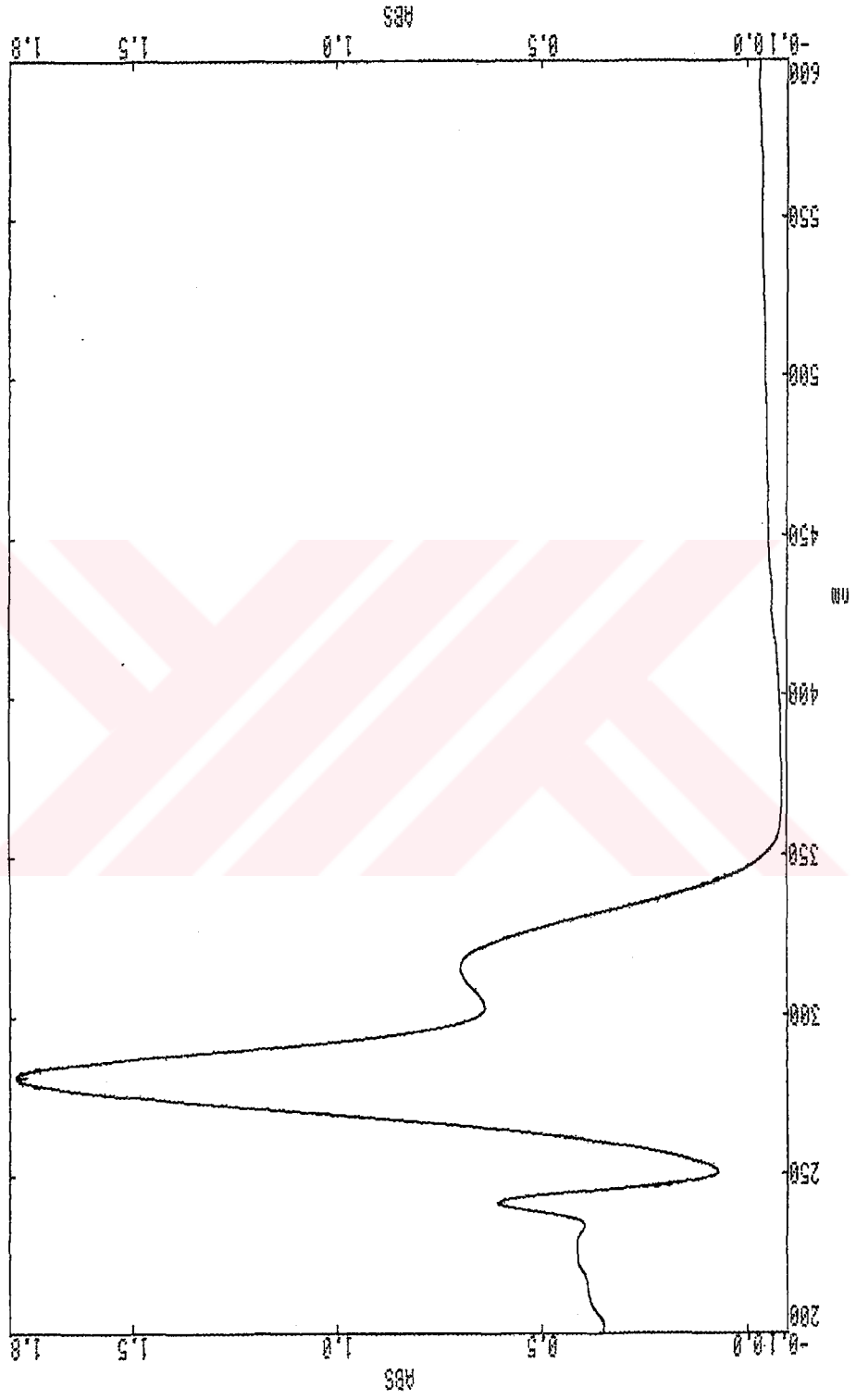
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 1.954gr (%70), beyaz kristaller

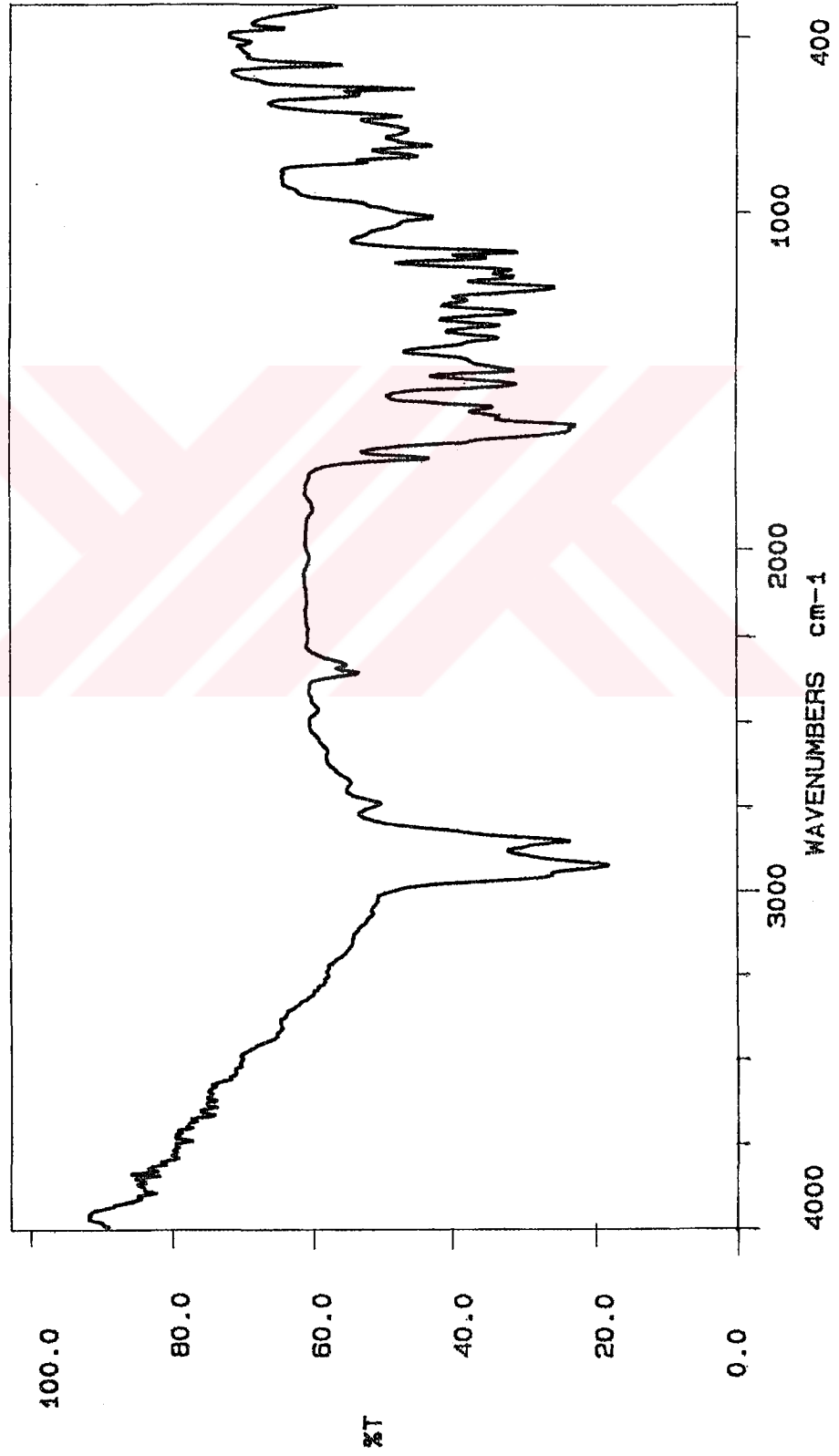
UV-VIS: $\lambda(nm)=280.3$

IR: $\gamma=1753\text{ cm}^{-1}$ (CHO)

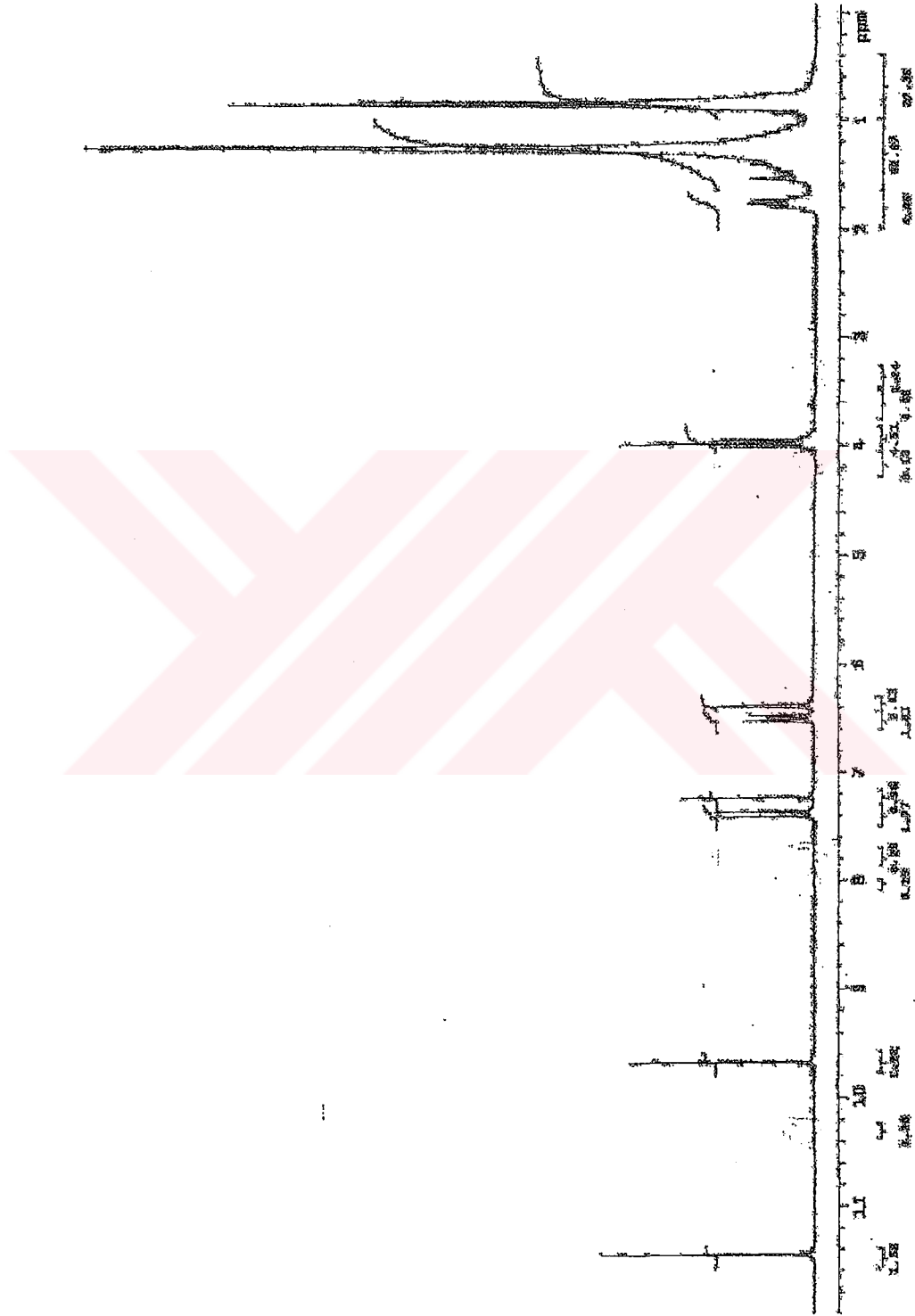
1H -NMR: δ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d; $J \approx 8.7$ Hz, Ha), 6.51 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.4$ Hz, Hb), 6.37 (d; $J \approx 2.3$ Hz, Hc), 3.99 (t; $J \approx 7$ Hz, OCH_2), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5.15 Bileşik 4c'nin UV spektrumu

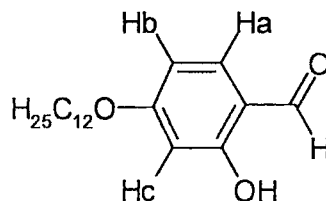


Şekil 5.16 Bileşik 4c'nin IR spektrumu



Şekil 5.17 Bileşik 4c'nin ^1H -NMR spektrumu

4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehyt (4d) (Binnemans, vd., 2000) ($C_{19}H_{30}O_3$; 306.446g/mol)



4d

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksi benzaldehyd

10mmol 1-Bromododekan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

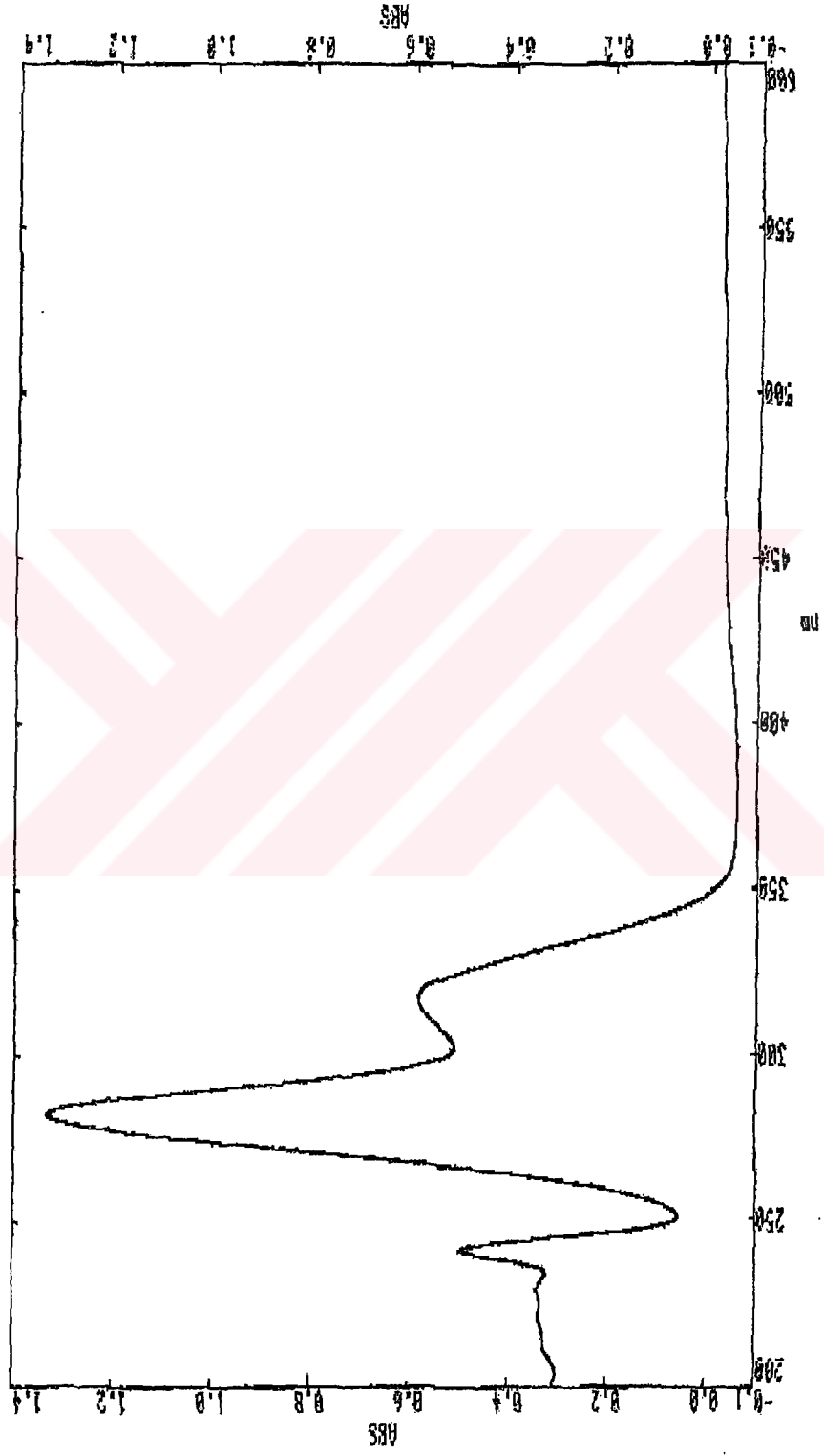
Safılaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 2.27g (%74), açık sarı yağimsı

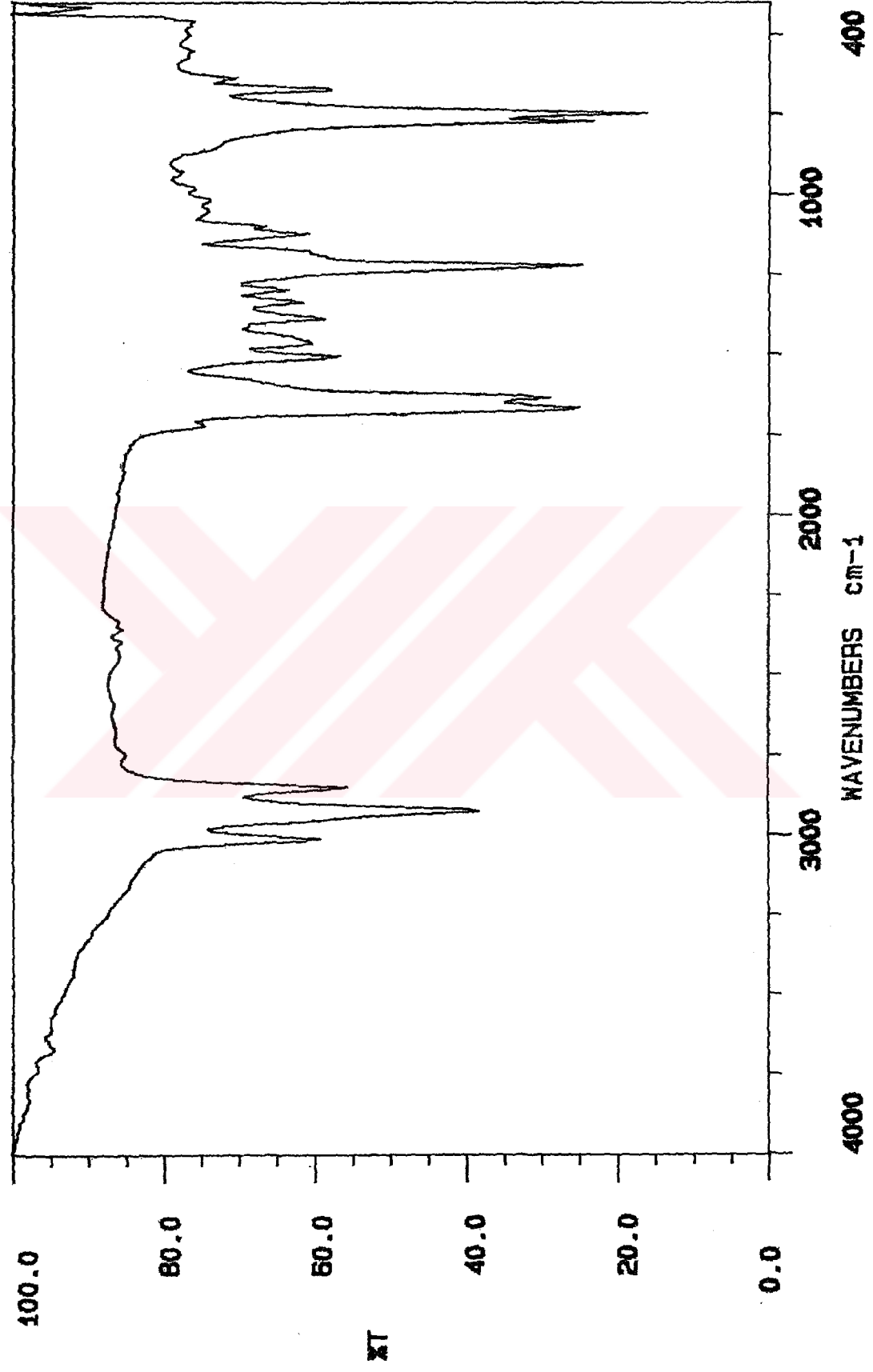
UV-VIS: λ (nm)= 281.0 , 316.0

IR: $\gamma = 3029cm^{-1}$ (aromatik C-H gerilmesi), $2953cm^{-1}$ ($-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$, C-H gerilmesi), $2851cm^{-1}$ (Ar-CHO gerilmesi).

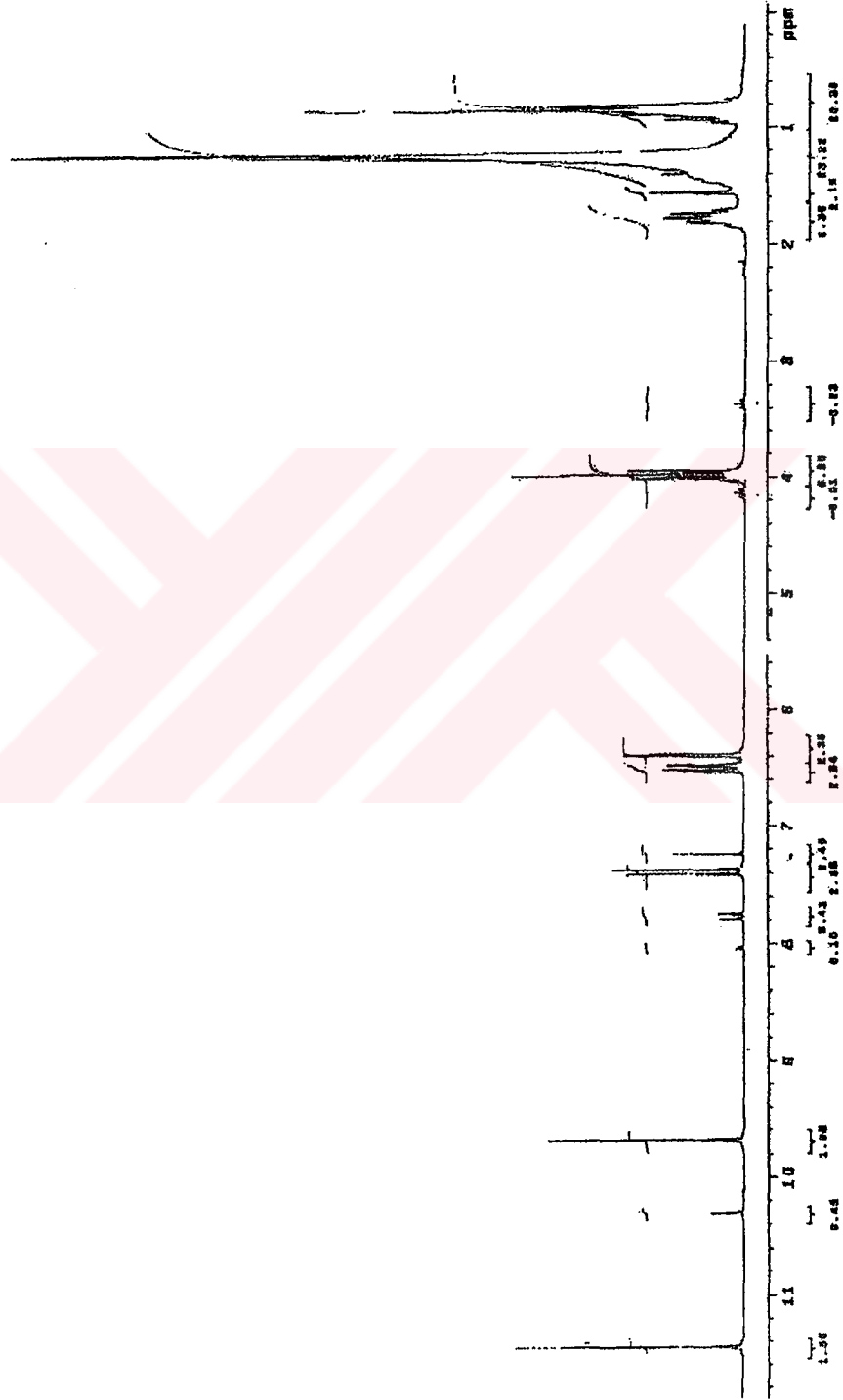
1H -NMR: δ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.39 (d; $J \approx 8.7$ Hz, Ha), 6.51 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz, Hb), 6.7 (d; $J \approx 2.3$ Hz, Hc), 3.99 (t; $J \approx 6.5$ Hz, OCH_2), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5.18 Bileşik 4d'nin UV spektrumu

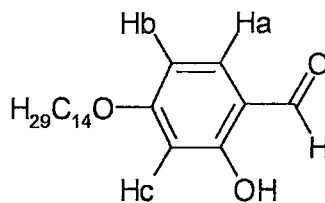


Şekil 5.19 Bileşik 4d'nin IR spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik 4d'nin ^1H -NMR spektrumu

4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4e) (Binnemans, vd., 2000) ($C_{21}H_{34}O_3$; 334.5g/mol)



4e

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksi benzaldehid

10mmol 1-Bromotetradekan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

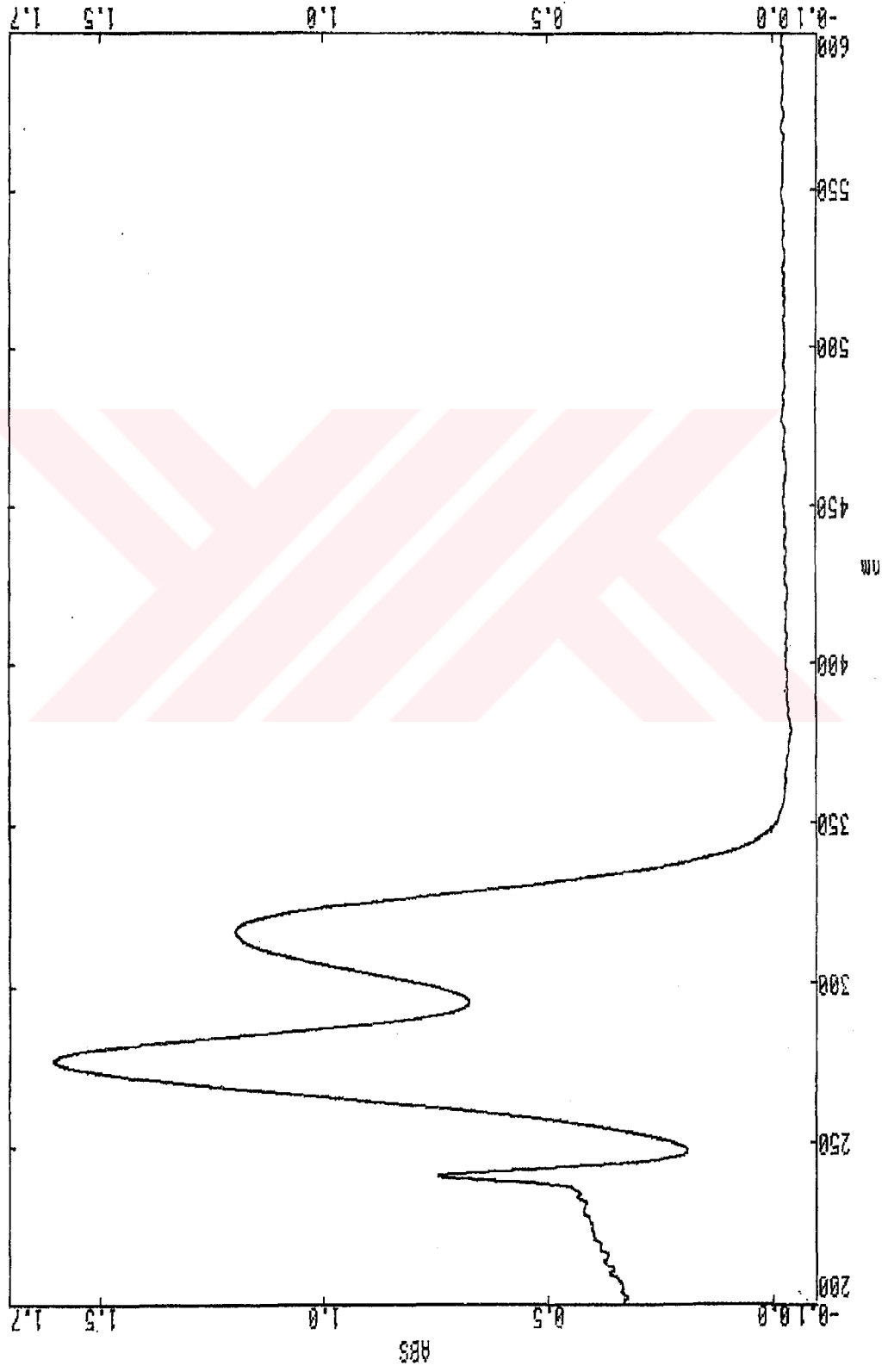
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 2.28g (%68), krem kristal

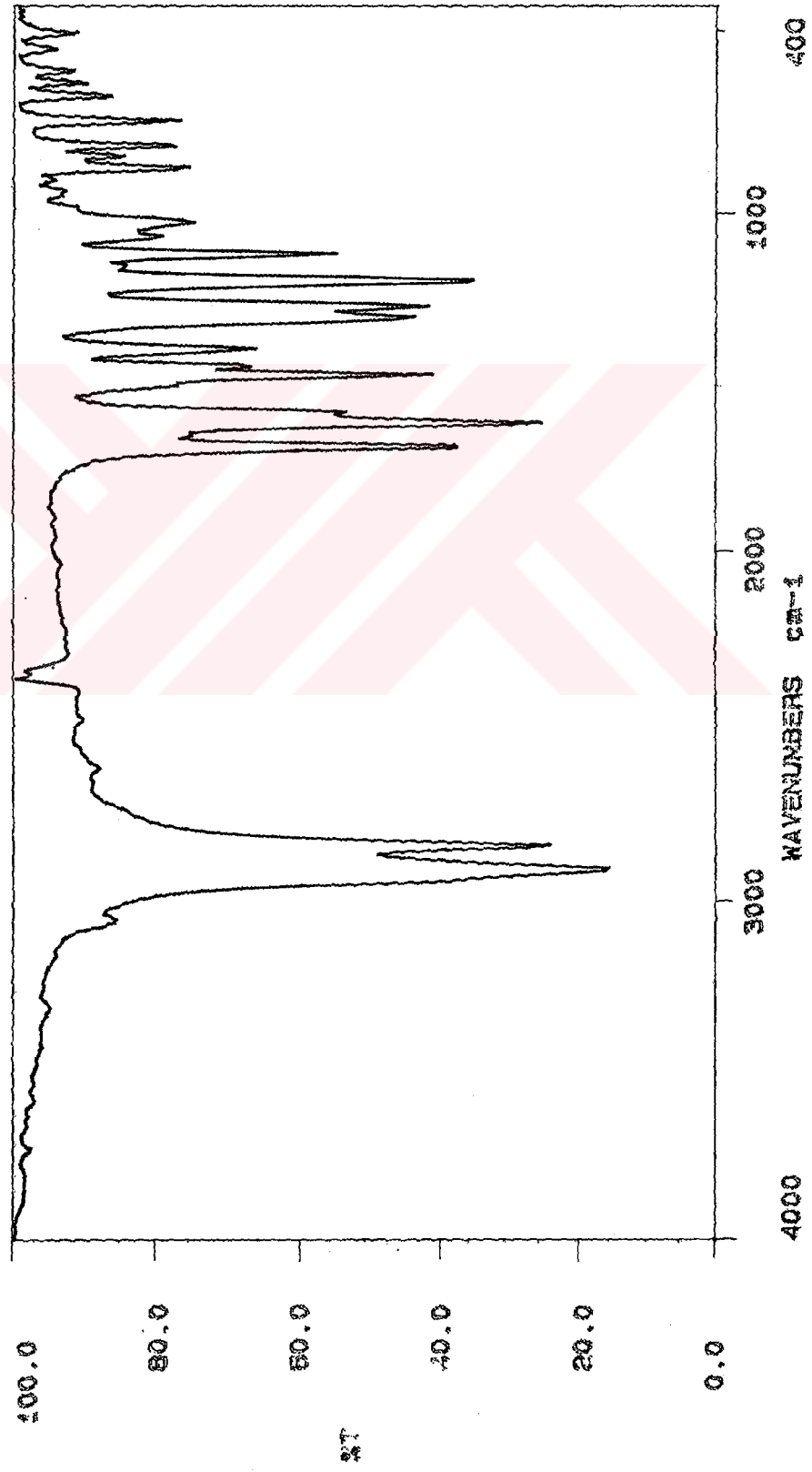
UV-VIS: $\lambda(nm)=276.2$

IR: $\gamma=1752.13\text{ cm}^{-1}$ (CHO)

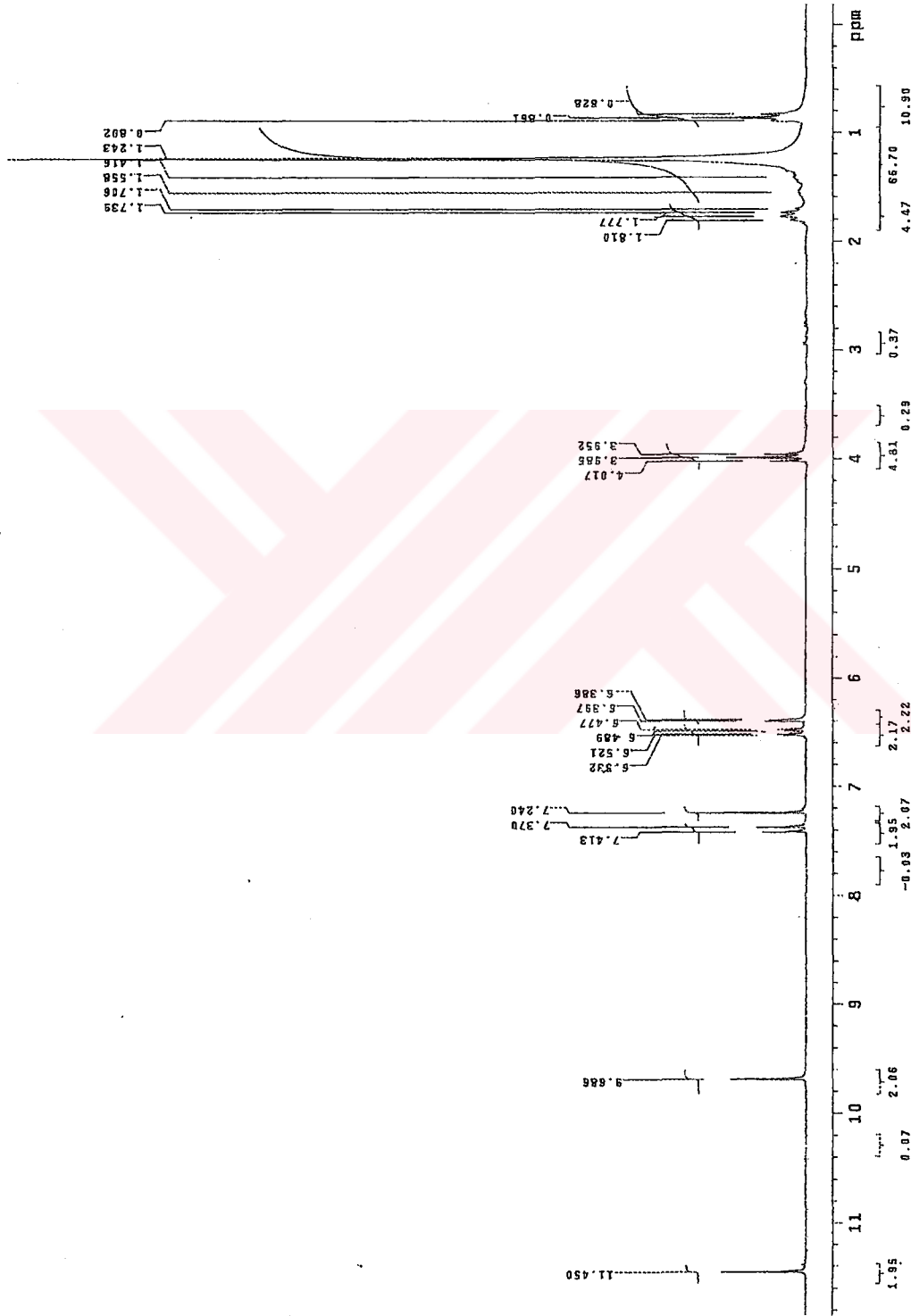
1H -NMR: $\delta(ppm)=$ 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.35 (d; $J \approx 8.7$ Hz, Ha), 6.51 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.4$ Hz, Hb), 6.39 (d; $J \approx 2.3$ Hz, Hc), 3.99 (t; $J \approx 7$ Hz, OCH_2), 1.81-1.6, 1.55-1.0 (2m; CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5.21 Bileşik 4e'nin UV spektrumu

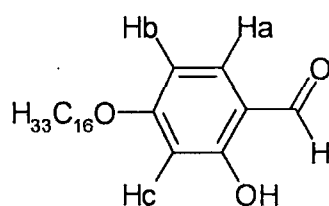


Şekil 5.22 Bileşik 4e'nin IR spektrumu



Şekil 5.23 Bileşik 4e'nin ^1H -NMR spektrumu

4-Hekzadesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4f) (Elliot, vd. , 2001) ($C_{23}H_{38}O_3$; 362.554g/mol)



4f

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksi benzaldehid

10mmol 1-Bromoheksadekan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

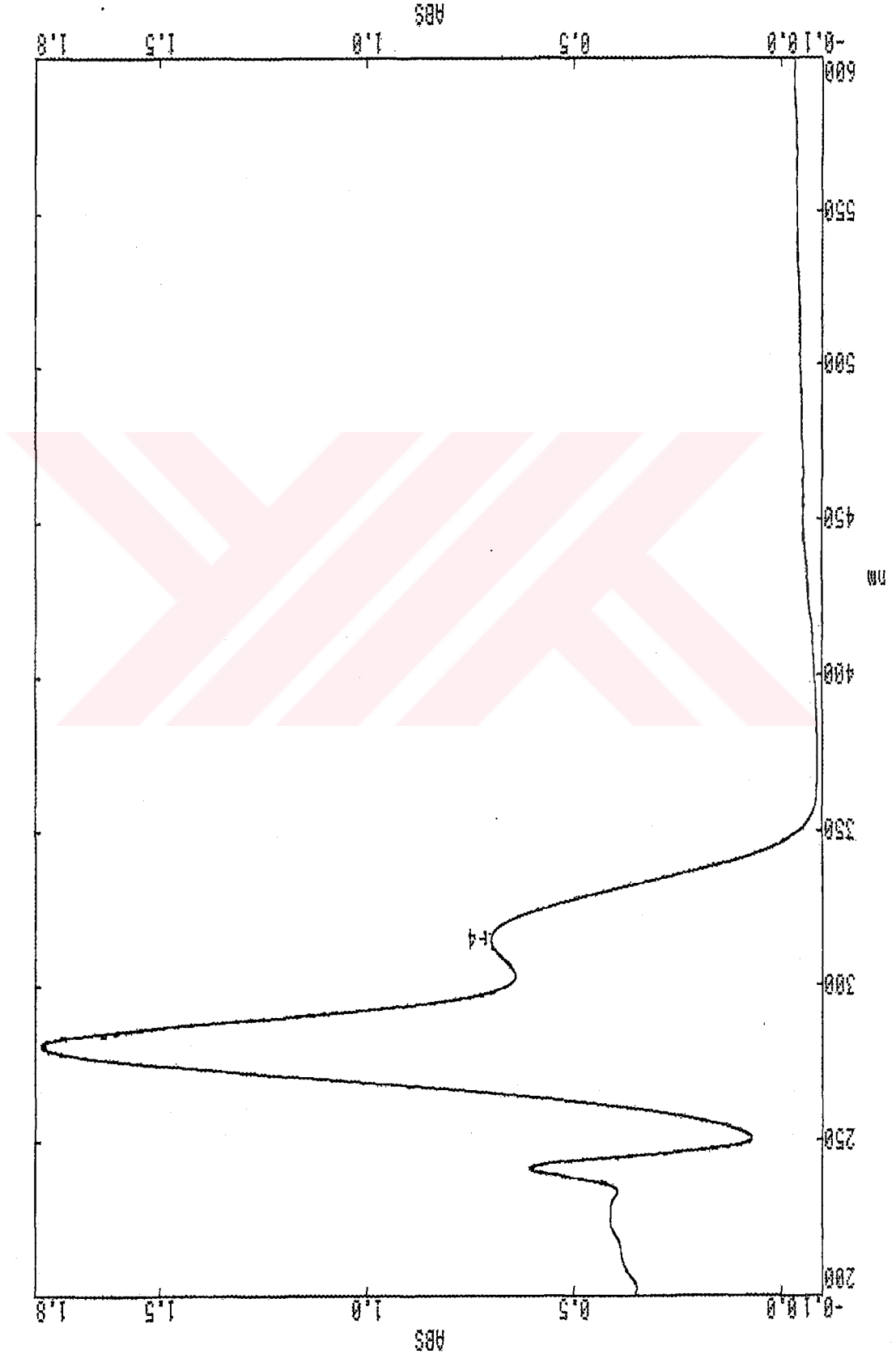
Safılaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 2.36g (%65), krem kristal

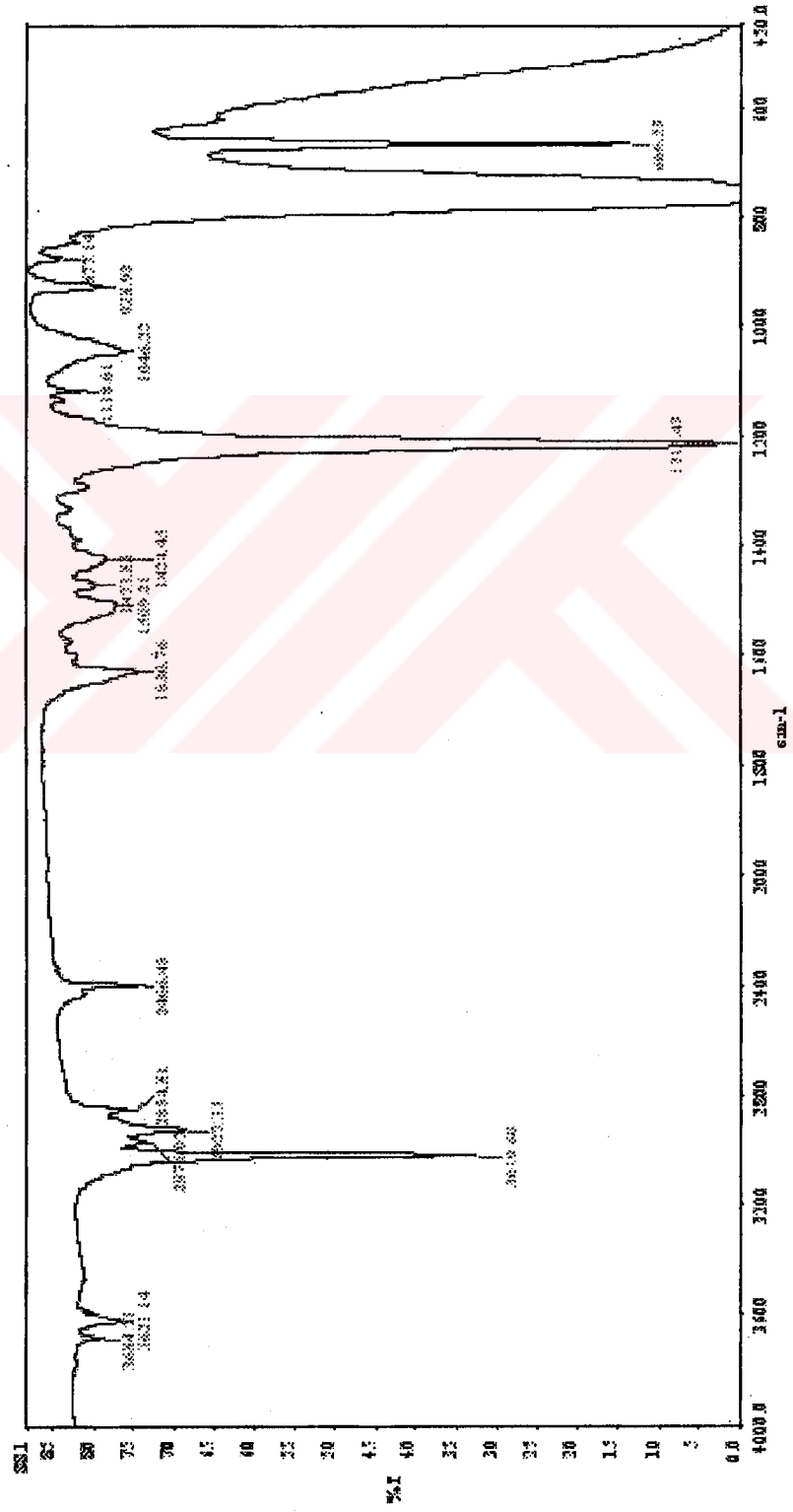
UV-VIS: $\lambda_{(nm)}=280.4$

IR: $\gamma=1752\text{ cm}^{-1}$ (CHO)

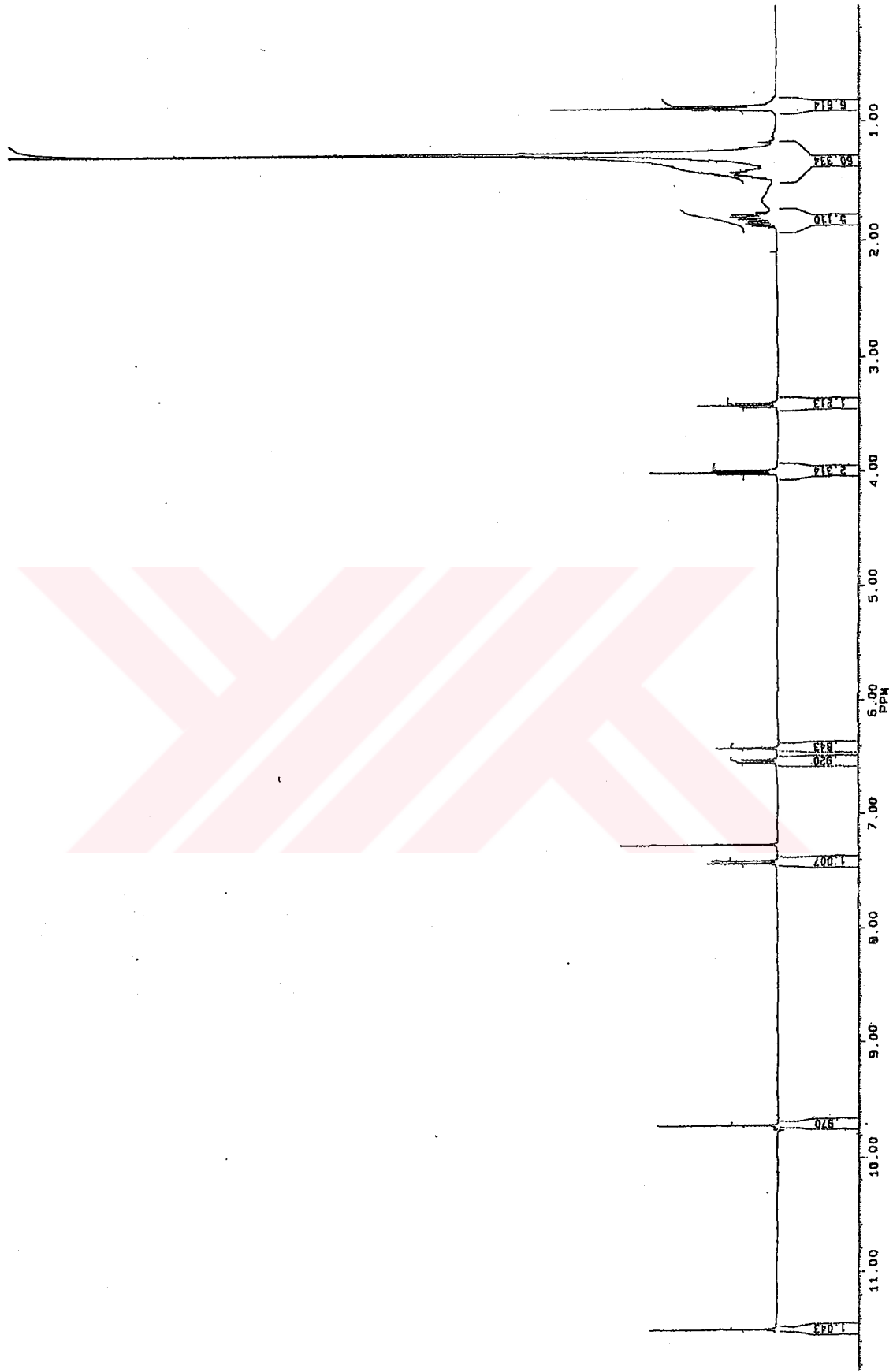
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm})= 11.44$ (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.41 (d; $J \approx 8.7$ Hz, Ha), 6.49 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.4$ Hz, Hb), 6.40 (d; $J \approx 2.3$ Hz, Hc), 3.99 (t; $J \approx 7$ Hz, OCH_2), 1.82 - 1.60 , 1.50 - 1.10 (2m; CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5.24 Bileşik 4f'nin UV spektrumu

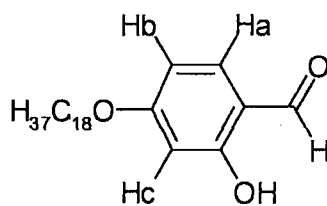


Şekil 5.25 Bileşik 4f'nin IR spektrumu



Şekil 5.26 Bileşik 4f'nin ^1H -NMR spektrumu

4-Oktadesiloksi-2-hidroksibenzaldehit (4g) (Aiello, vd., 1999) ($C_{25}H_{42}O_3$; 390.608g/mol)



4g

Reaktifler:

10mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

10mmol 1-Bromooktadekan

10mmol $KHCO_3$

20ml DMF

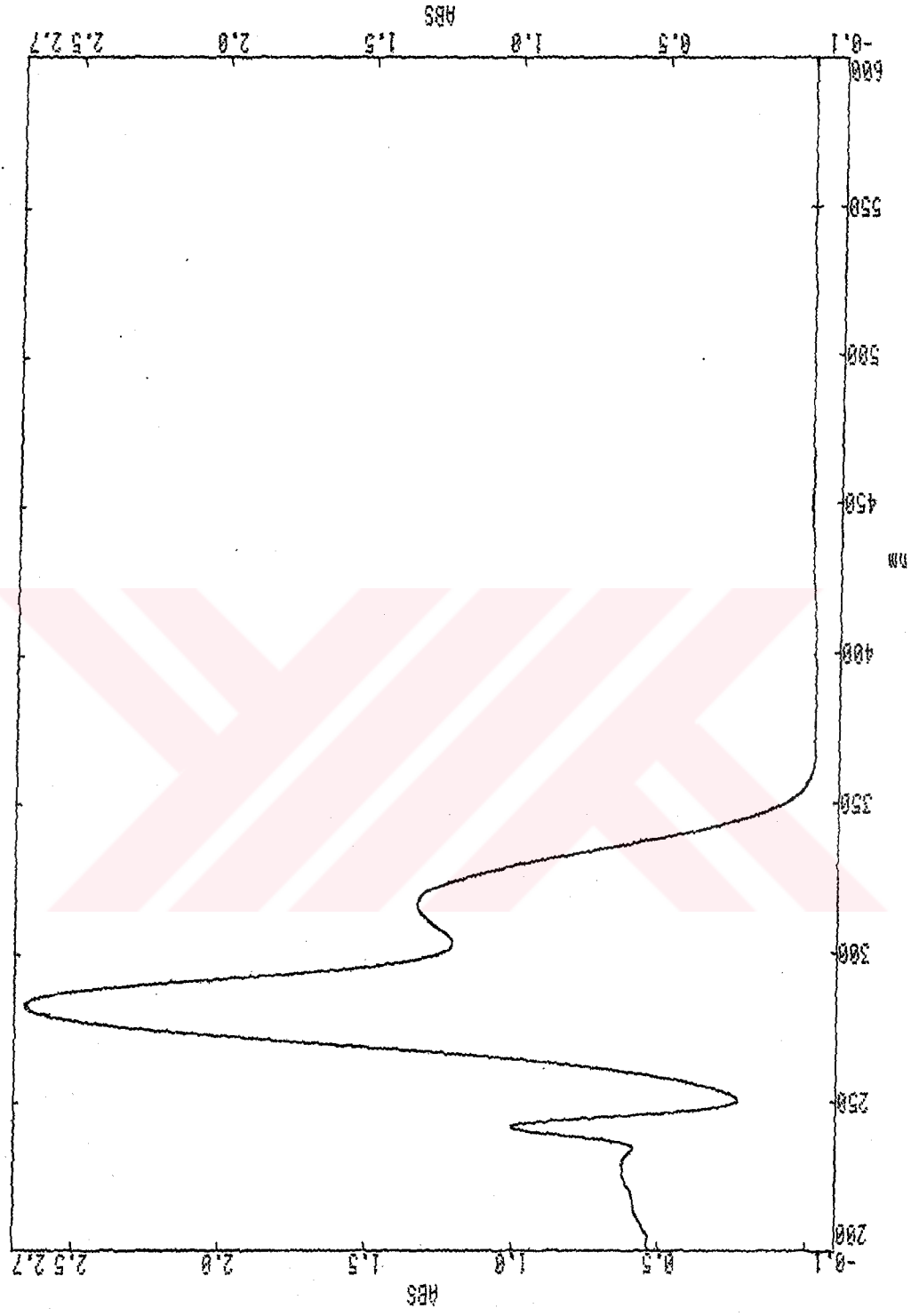
Safılaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 3.2658g (%83.61) Beyaz kristaller

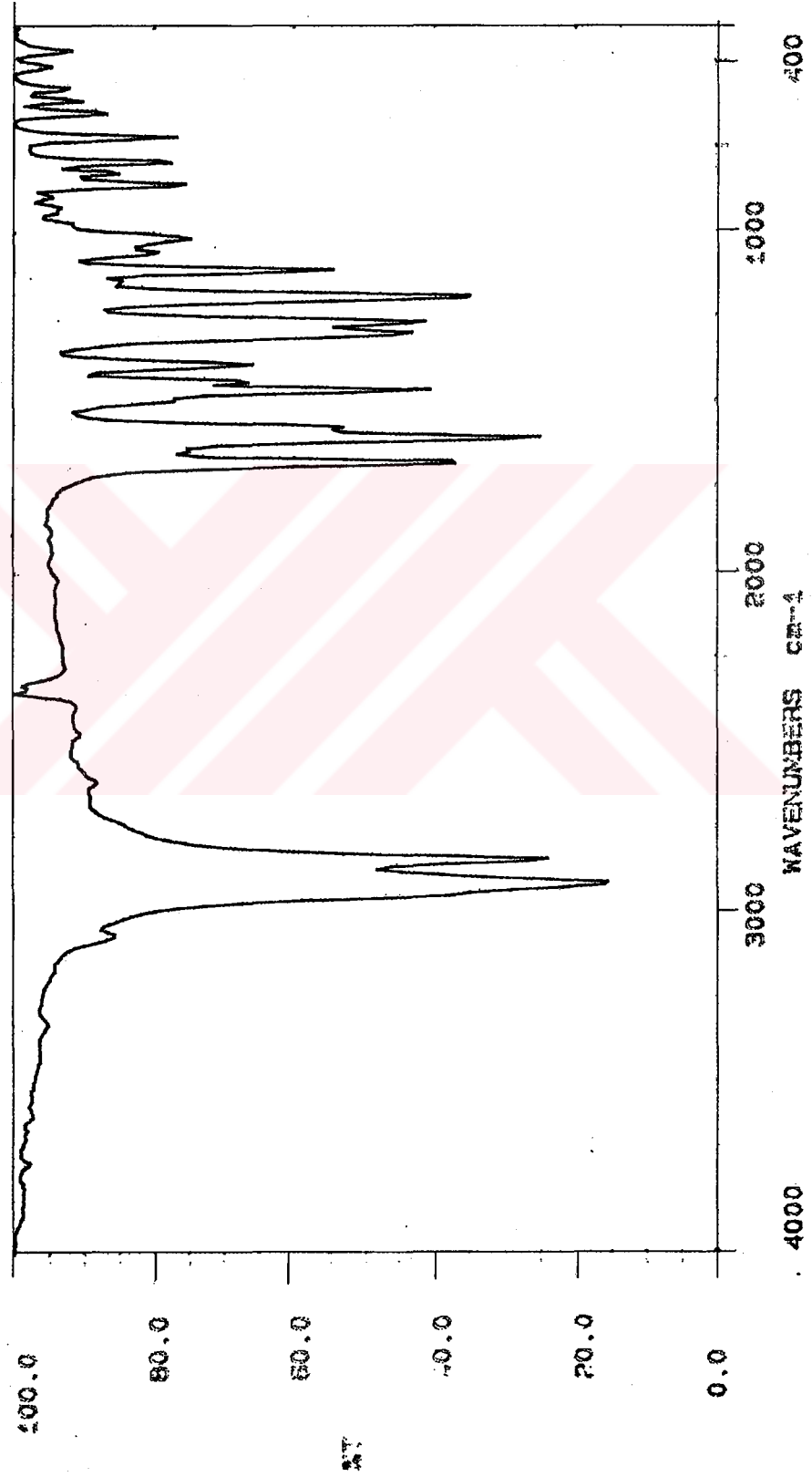
UV-VIS: $\lambda(nm)=282.4$

IR: $\gamma=1750\text{ cm}^{-1}$ (CHO)

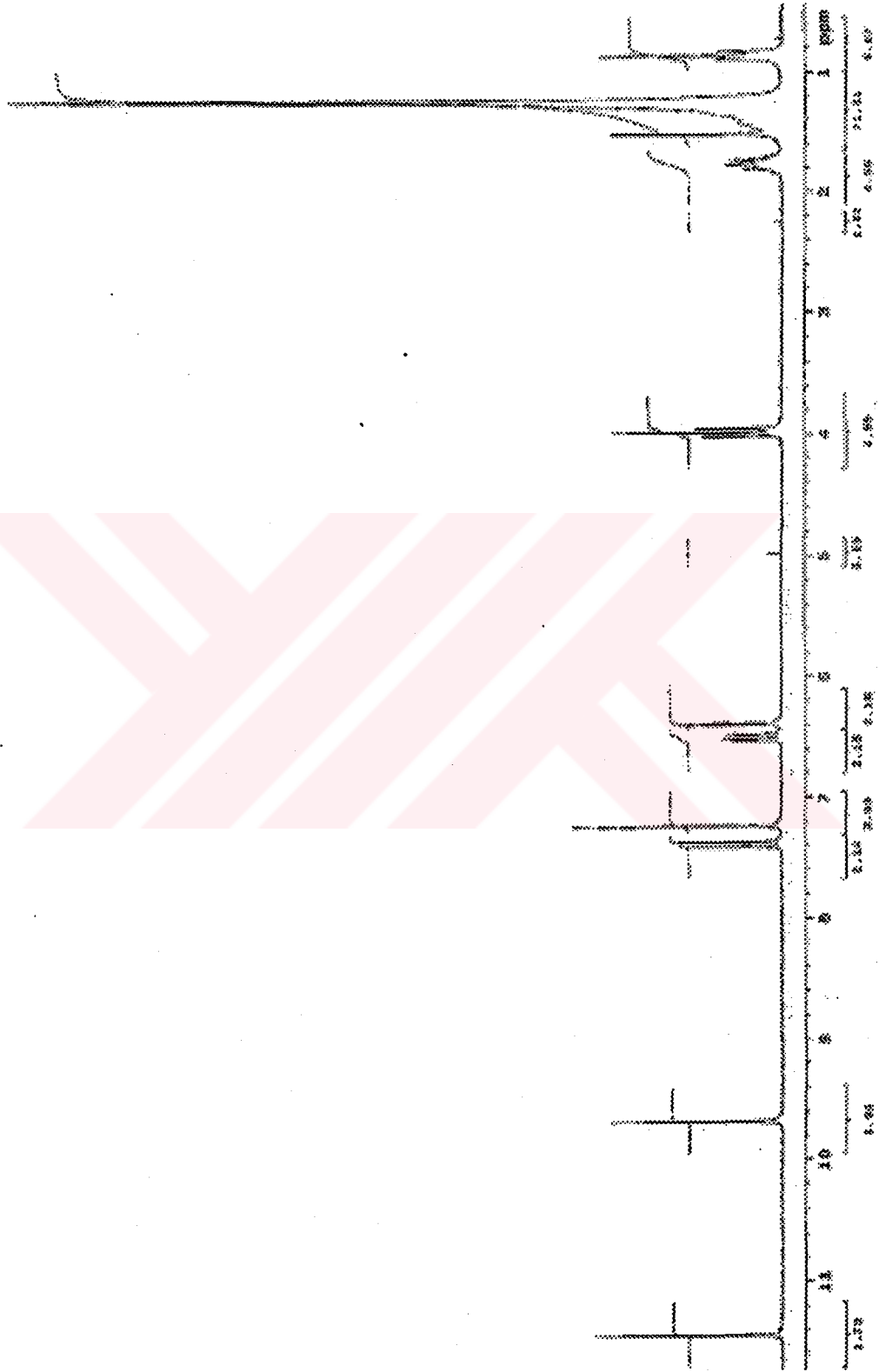
1H -NMR: $\delta(ppm)=$ 11.44 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.41 (d; $J \approx 8.7\text{ Hz}$, Ha), 6.50 (dd; $J \approx 8.7\text{ Hz}$, $J \approx 2.4\text{ Hz}$, Hb), 6.39 (d; $J \approx 2.3\text{ Hz}$, Hc), 3.99 (t; $J \approx 7\text{ Hz}$, OCH_2), 1.80-1.55, 1.55-1.10 (2m; CH_2), 0.89(t; CH_3).



Şekil 5.27 Bileşik 4g'nin UV spektrumu

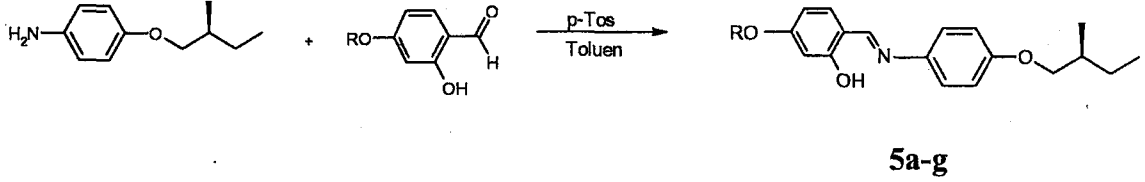


Şekil 5.28 Bileşik 4g'nin IR spektrumu



Şekil 5.29 Bileşik 4g'nin ^1H -NMR spektrumu

5.1.5 (S)-5-Alkoksi-2-[[4-(2-metilbutoksi)-fenilimino]]-fenol Bileşiklerinin Sentezi:



5a: R=C₆H₁₃

5b: R=C₈H₁₇

5c: R=C₁₀H₂₁

5d: R=C₁₂H₂₅

5e: R=C₁₄H₂₉

5f: R=C₁₆H₃₃

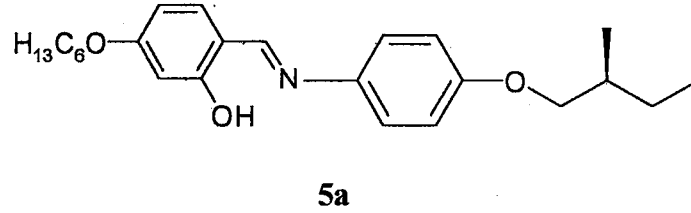
5g: R=C₁₈H₃₇

İmin bileşikleri uygun 2-Alkoksi-4-hidroksibenzaldehit (4a-g) ile (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilinin, toluen içirisinde, p-toluensulfonilikasit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi. Reaksiyon karışımı, 160°C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucu kullanılarak argon atmosferinde 5 saat süre ile kaynatıldı. Reaksiyon karışımı so utulurak üçer kez önce dietil eter sonra sırasıyla doymuş sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃) ve doymuş sodyum klorür (NaCl)    zeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz magnezyum sülfat (MgSO₄)  zerinden kurutulurak    z c  döner buharlaştırıcıda   uruldu. Bu şekilde elde edilen ürün uygun    z c den birkaç kez kristallendirilerek veya kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı.

Sentezlenen imin bileşiklerin yapıları, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS ile aydınlatılmıştır (şekil 5.30–şekil 5.64).

İmin bileşiklerinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında  izelge 5.1'de verilmiştir.

(S)-5-Hekziloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol (5a) (C₂₄H₃₃NO₃; 383.532)



Reaktifler:

2,5mmol 4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonikacid

20ml Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 1.34g (%70) , sarı kıristaller

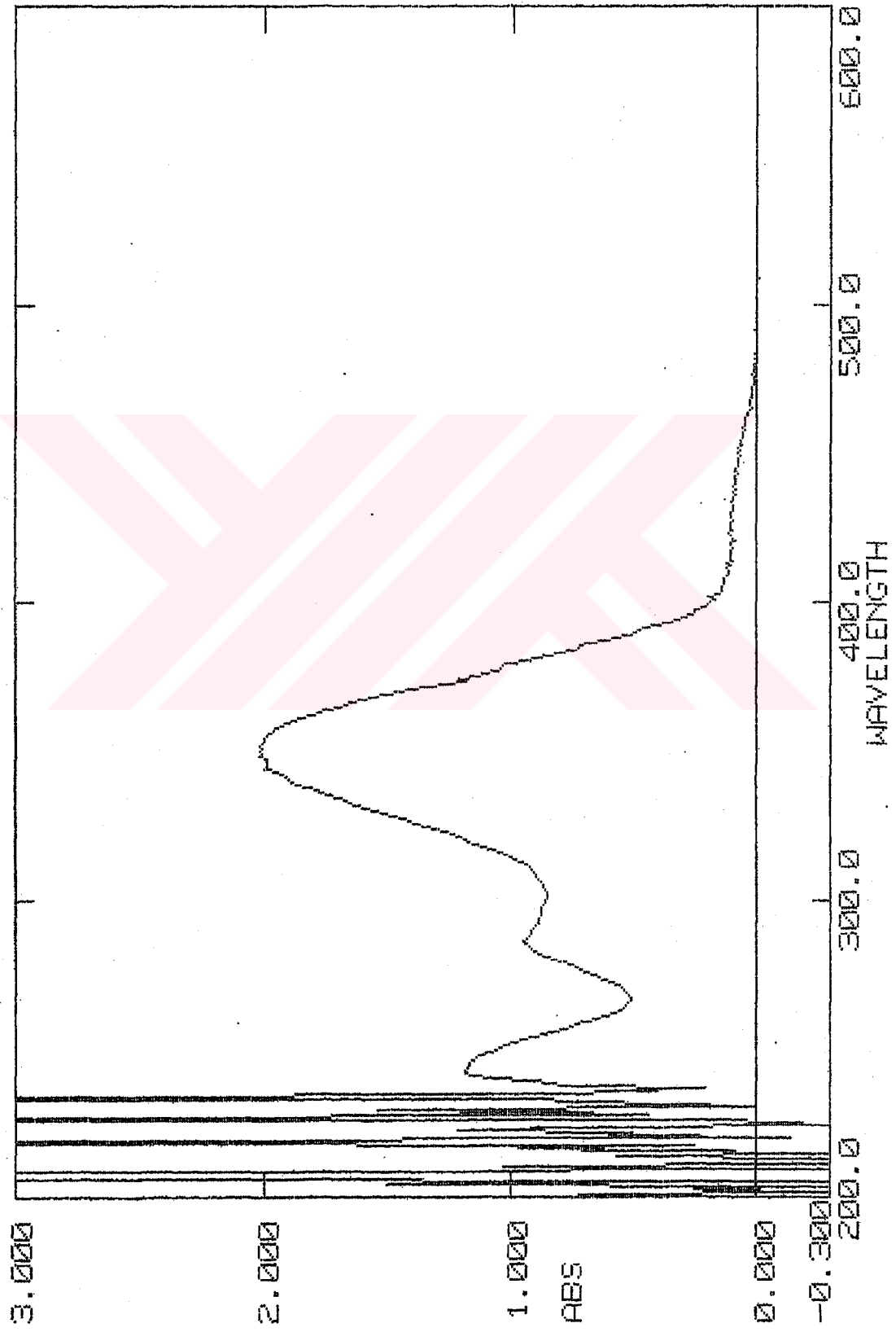
UV-VIS: λ_{nm} 243.0, 386.0, 348.0

IR: γ (cm⁻¹)= 1617 (C=N gerilmesi).

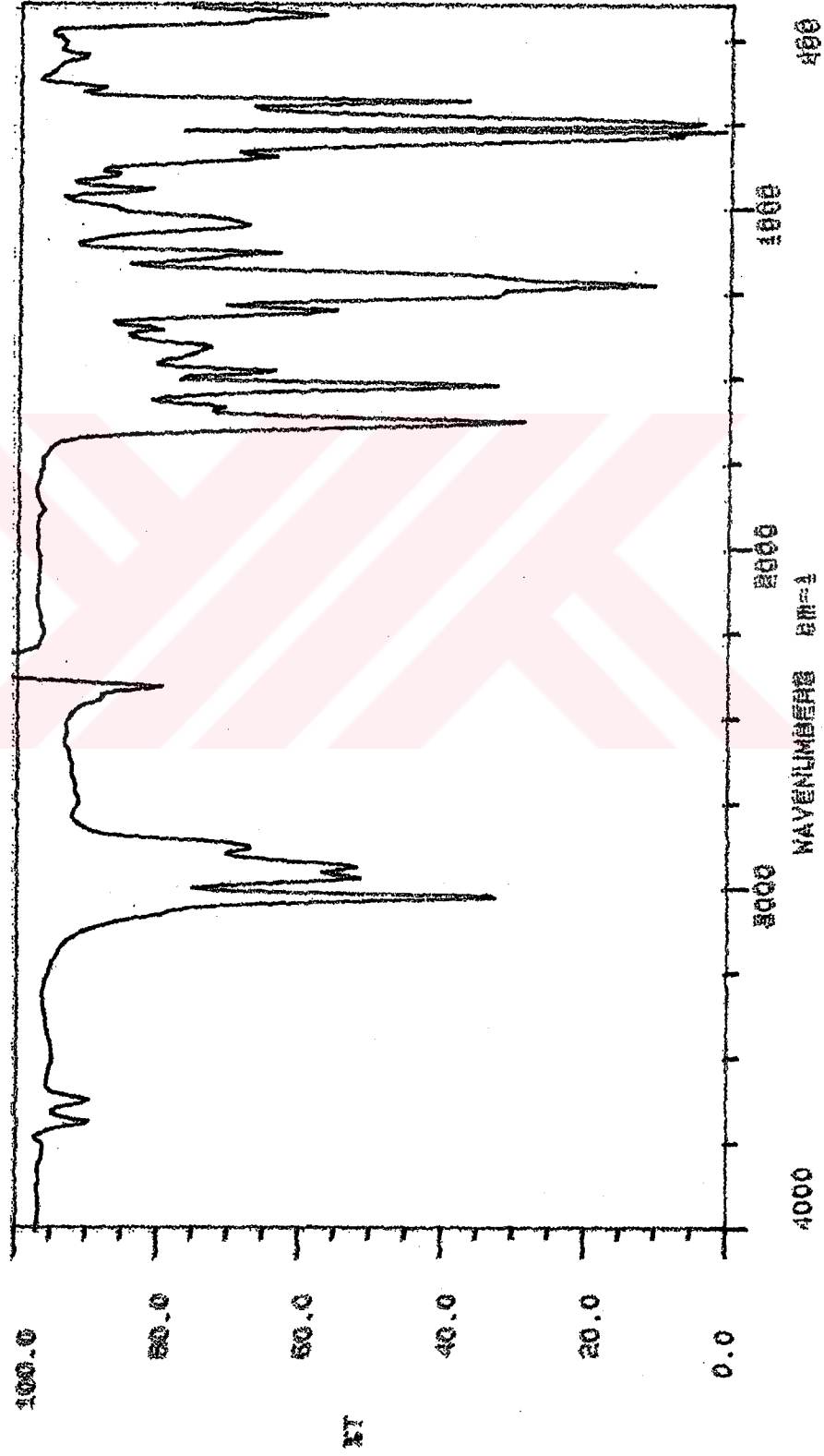
¹H-NMR: δ (ppm)= 13.90 (s;OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.90 (d, J $\approx$ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.44 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, J $\approx$ 6.6 Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri J $\approx$ 6.0 Hz ve J $\approx$ 8.9 Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.84 (m; CH), 1.80-1.75(m; CH₂), 1.59-1.24 (m; 4CH₂), 1.01 (d, J $\approx$ 6.0 Hz; CH₃), 0.94 –0.90 (2t, sırasıyla J $\approx$ 7.5 Hz ve J $\approx$ 7.0 Hz ; 2 CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm)= 163.73, 163.21, 158.17, 141.20, 113.10 (5s; 5 aromatik C), 159.42 (d, HC=N), 133.08, 121.93, 115.18, 107.36, 101.58 (5d; 5 aromatik CH), 73.22, 68.20 (2t; 2 OCH₂), 34.73 (d; kiral CH), 31.54, 29.69, 29.06, 26.14, 25.66 (5t; 5 CH₂), 16.52, 14.01, 11.30 (3q, 3 CH₃).

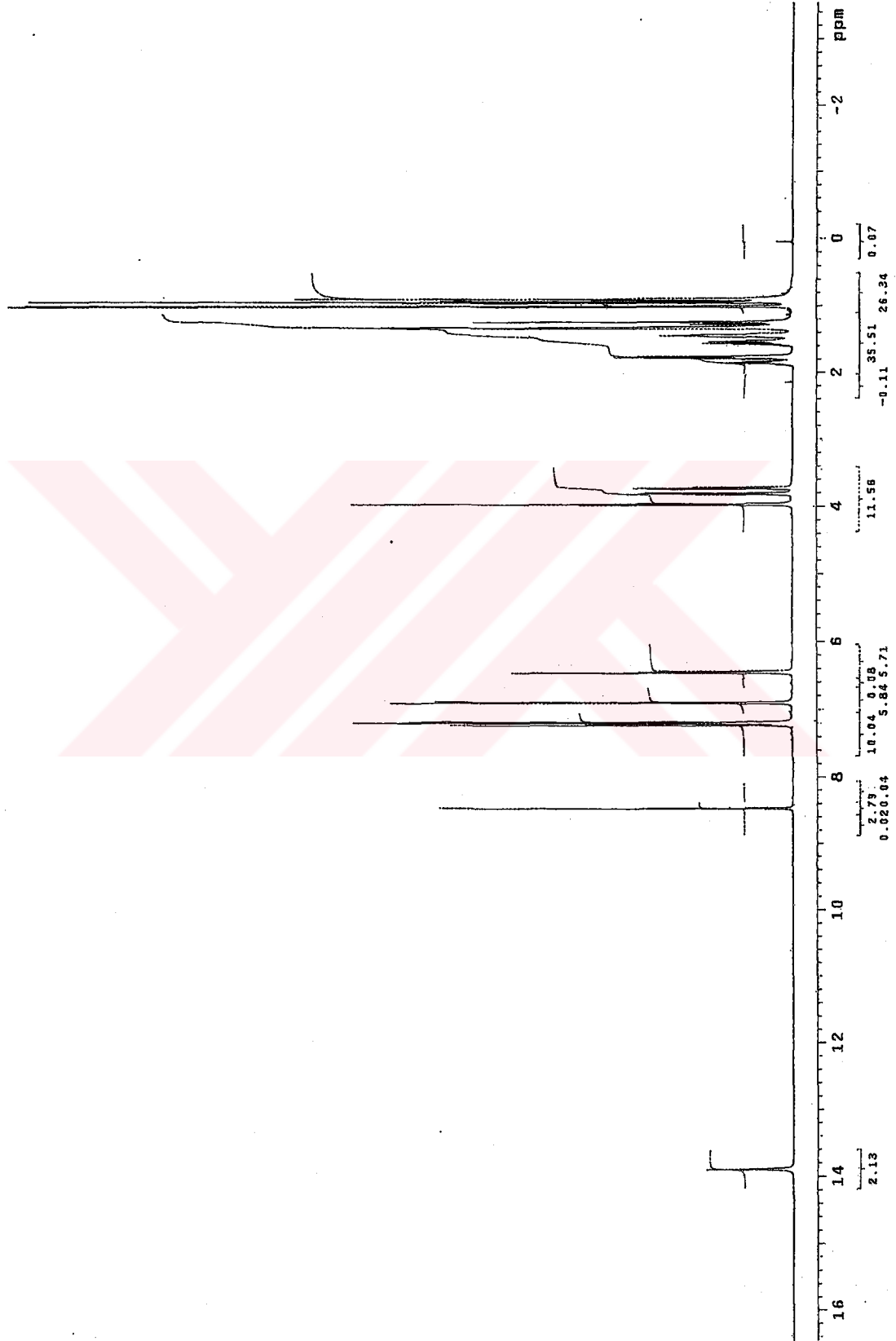
MS: m/z (%)= 383 (100) [M⁺], 313 (37) [M⁺ - C₅H₁₁], 229 (96) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₆H₁₃].



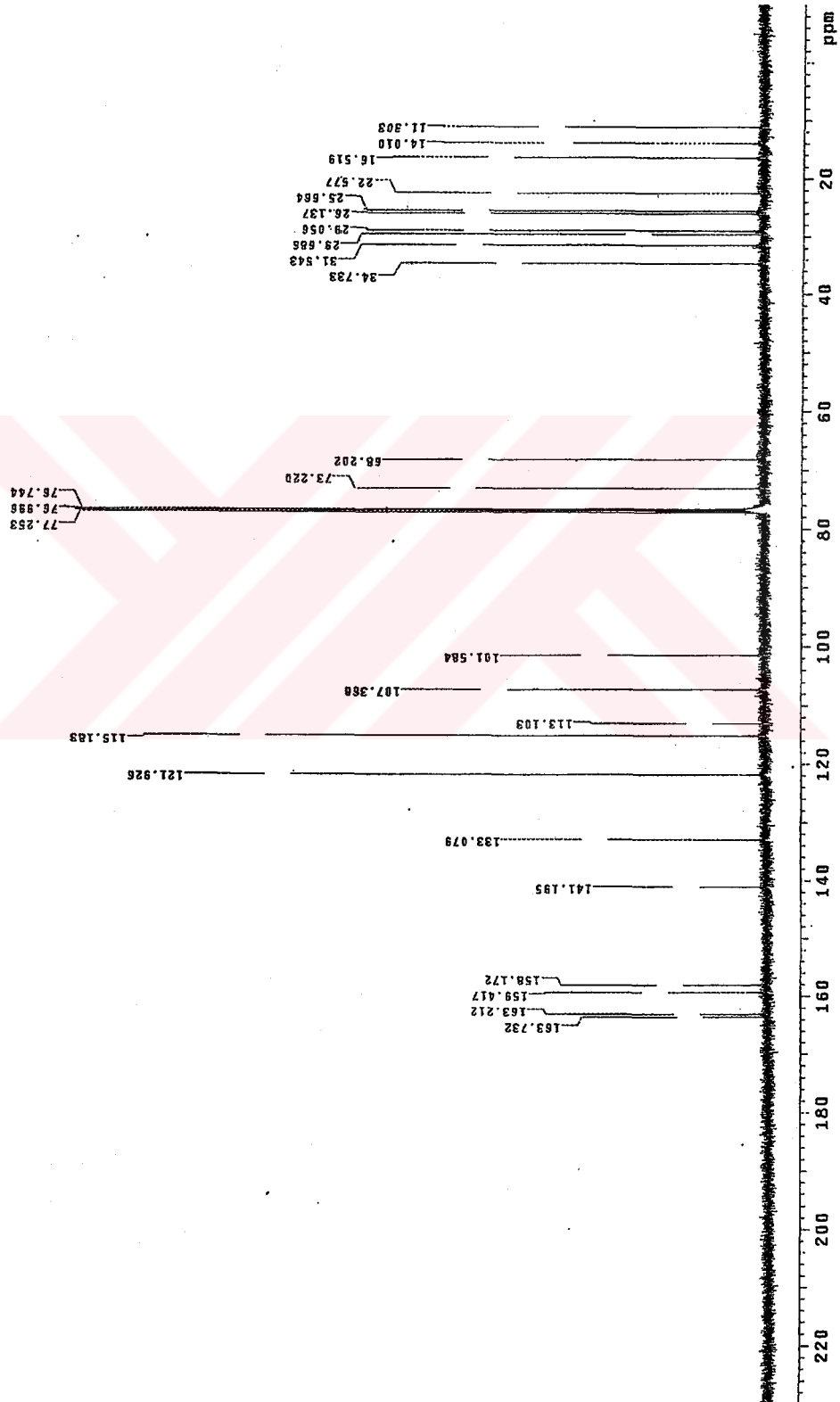
Şekil 5.30 Bileşik 5a'nin UV spektrumu

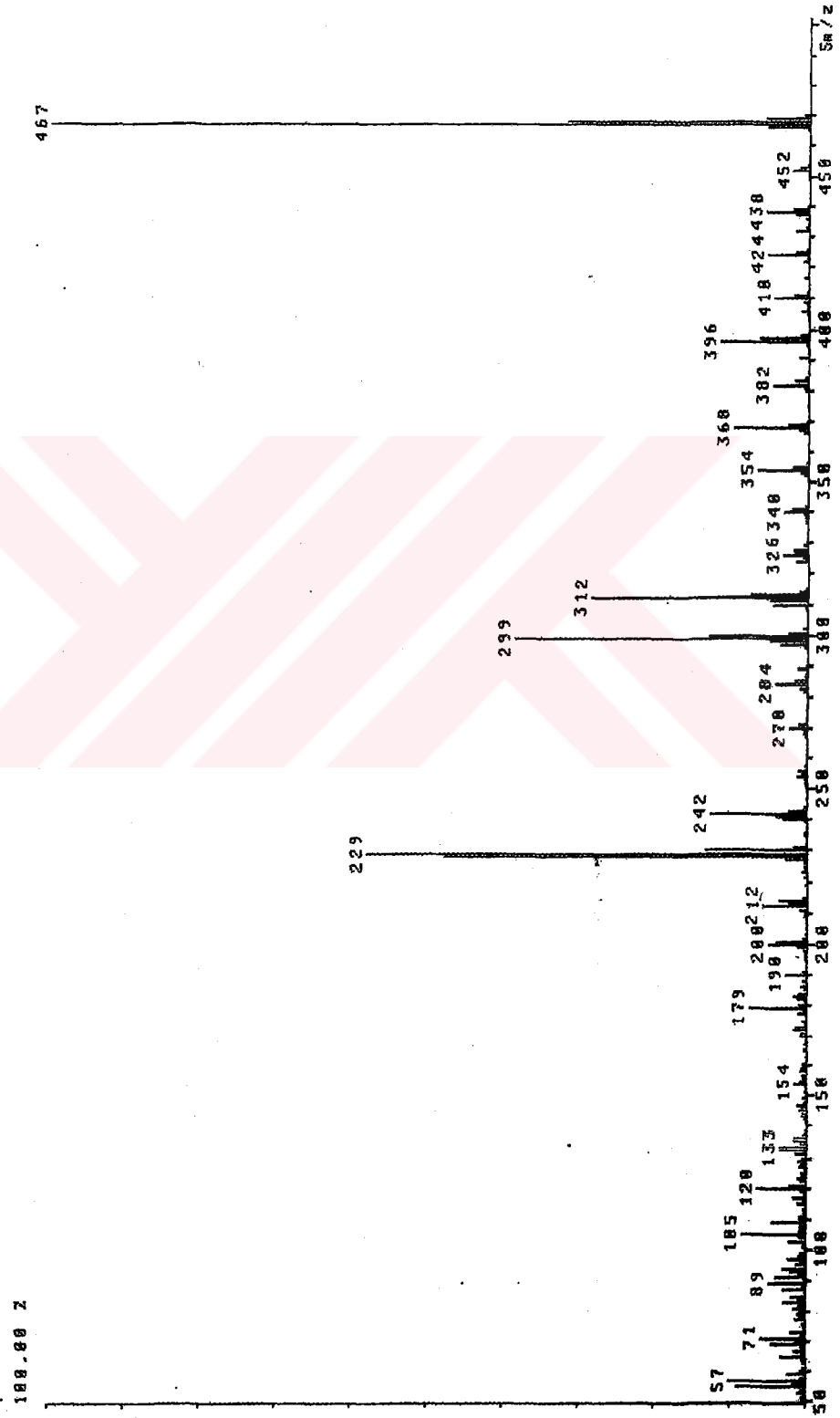


Şekil 5.31 Bileşik 5a'nin IR spektrumu



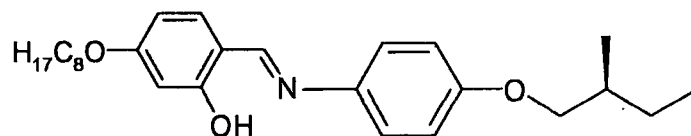
Şekil 5.32 Bileşik 5a'nın ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.33 Bileşik 5a'nın ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.34 Bileşik 5a'nin MS spektrumu

(S)-5-Oktiloksi -2[{ 4-(2-metilbutoksi)-fenilimino } -metil]-fenol (5b) (C₂₆H₃₇NO₃; 411.586g/mol)



5b

Reaktifler:

2,5mmol 4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonikasıd

20ml Toluen

Safılaştırma: Kolon kromatografisi (bazık Al₂O₃; Hekzan: Etilasetat(20:1)), birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 0.6234g (%54.93), sarı kristaller

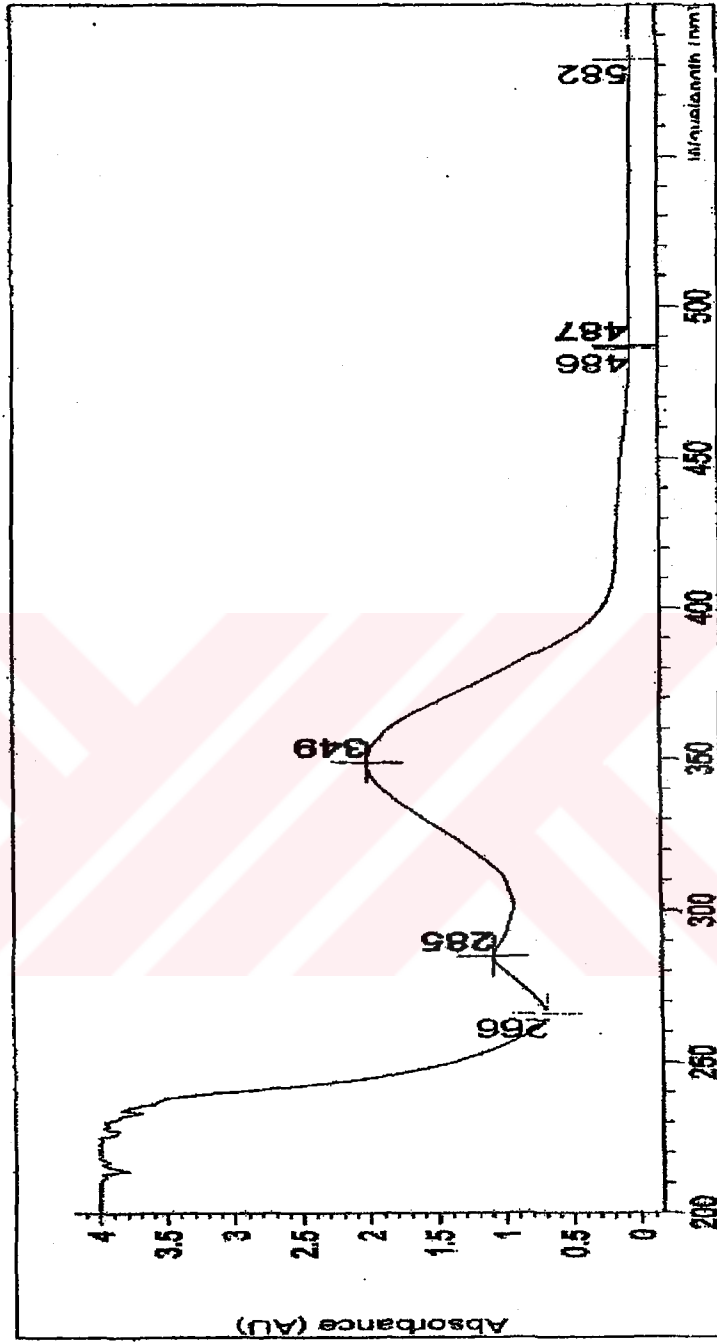
UV-VIS: λ(nm)= 265.0, 349.0, 487.0

IR: γ = 1616cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

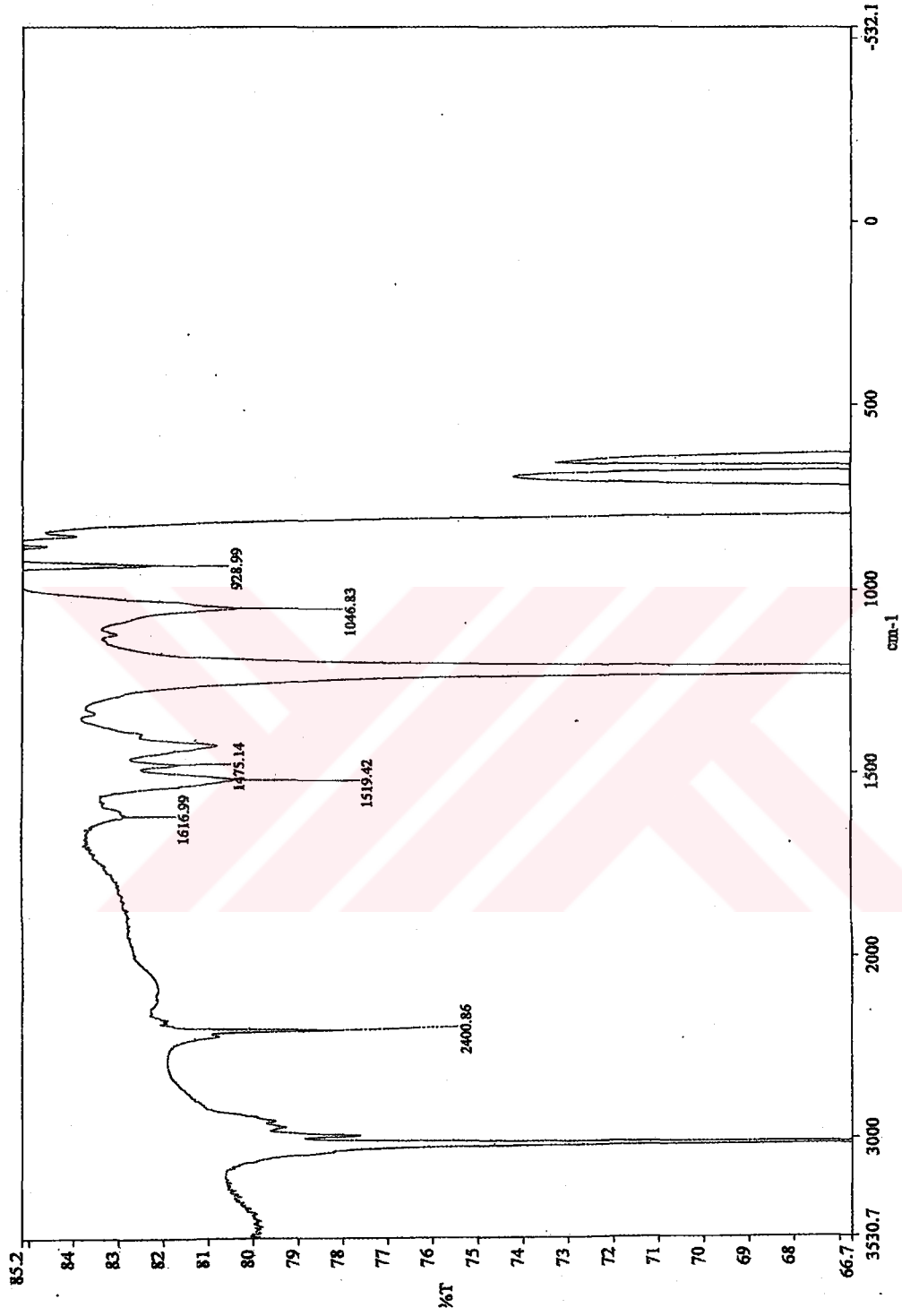
¹H-NMR: δ (ppm)= 13.90 (s;OH), 8.48 (s; HC=N), 7.23-7.15 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d, J≈8.5 Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.43 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, J≈6.6 Hz; OCH₂), 3.82, 3.74 (2dd, herbiri J≈6.0 Hz ve J≈8.9 Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.87-1.81 (m; CH), 1.80-1.74 (m; CH₂), 1.59-1.23 (m; 6CH₂), 1.01 (d, J≈6.8 Hz; CH₃), 0.94 –0.88 (2t, sırasıyla J≈7.5 Hz ve J≈6.2 Hz ; 2 CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm)= 163.68, 163.16, 158.14, 141.18, 113.11 (5s; 5 aromatik C), 159.36 (d, HC=N), 133.04, 121.89, 115.18, 107.34, 101.60 (5d; 5 aromatik CH), 73.24, 68.22 (2t; 2 OCH₂), 34.78 (d; kiral CH), 31.83, 29.72, 29.36, 29.25, 26.18, 26.03, 22.68 (7t; 7 CH₂), 16.56, 14.11, 11.34 (3q, 3 CH₃).

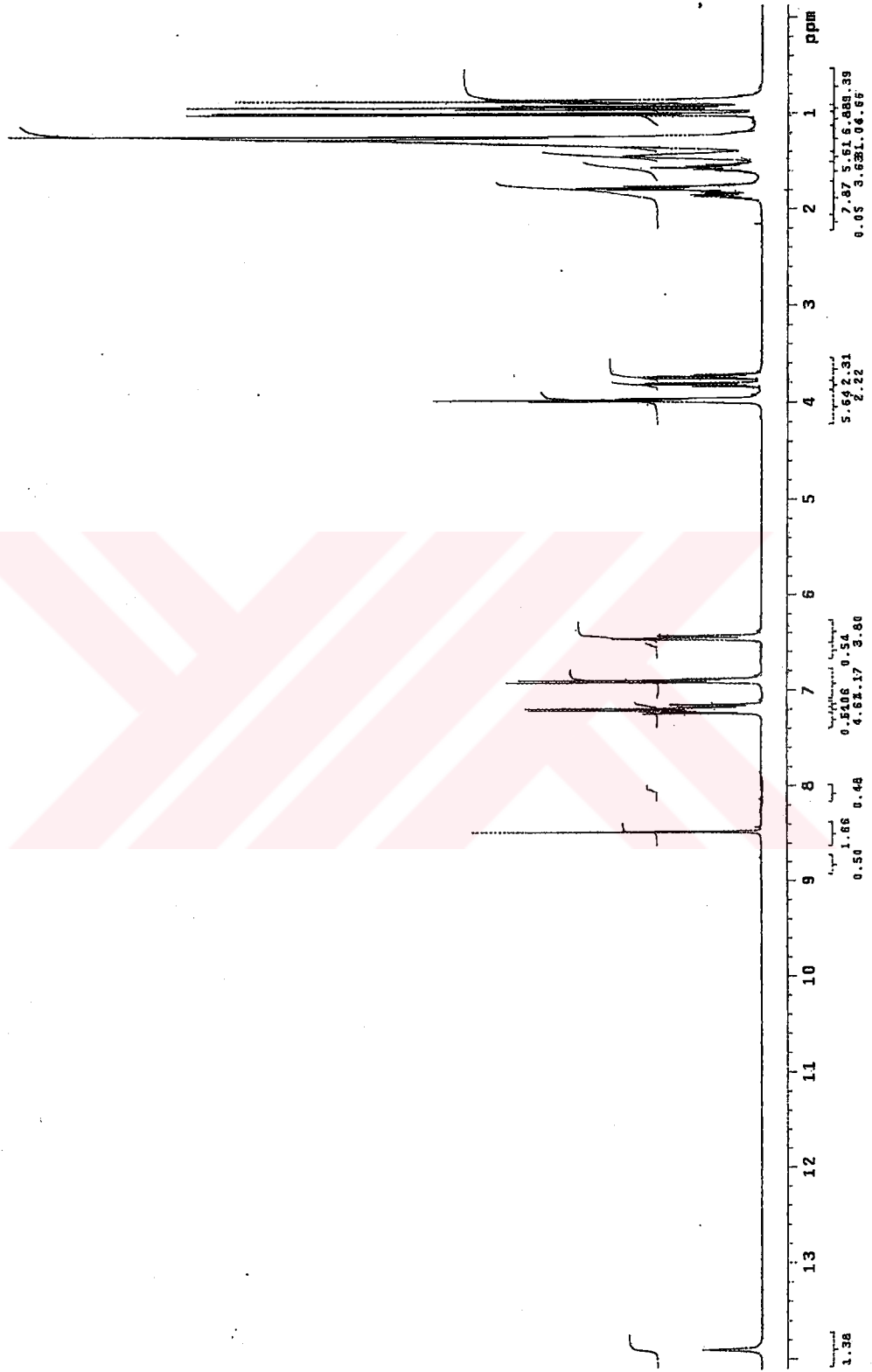
MS: m/z (%)= 411 (100) [M⁺], 341 (18) [M⁺ - C₅H₁₁], 229 (35) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₈H₁₇].



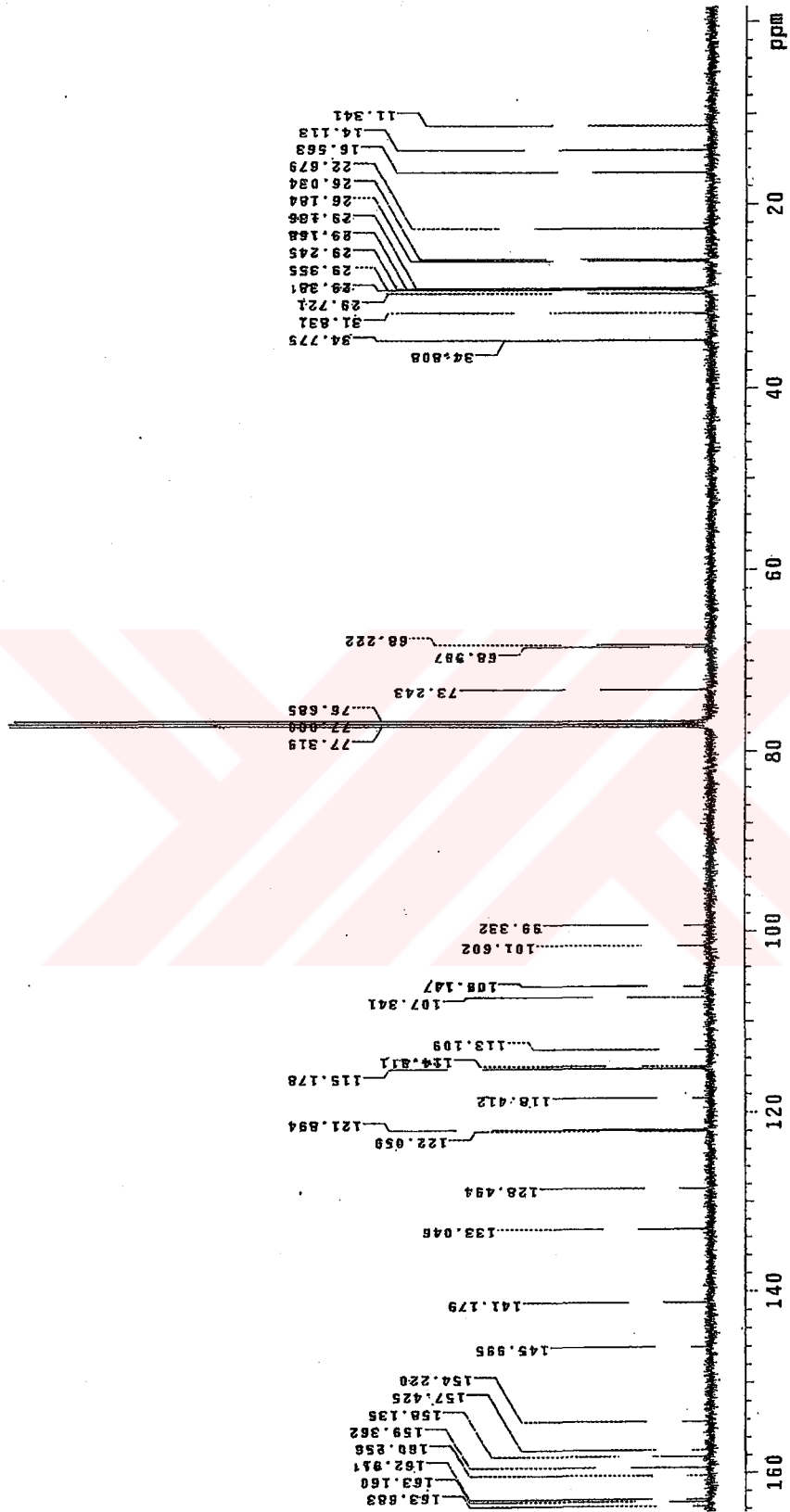
Şekil 5.35 Bileşik 5b'nin UV spektrumu



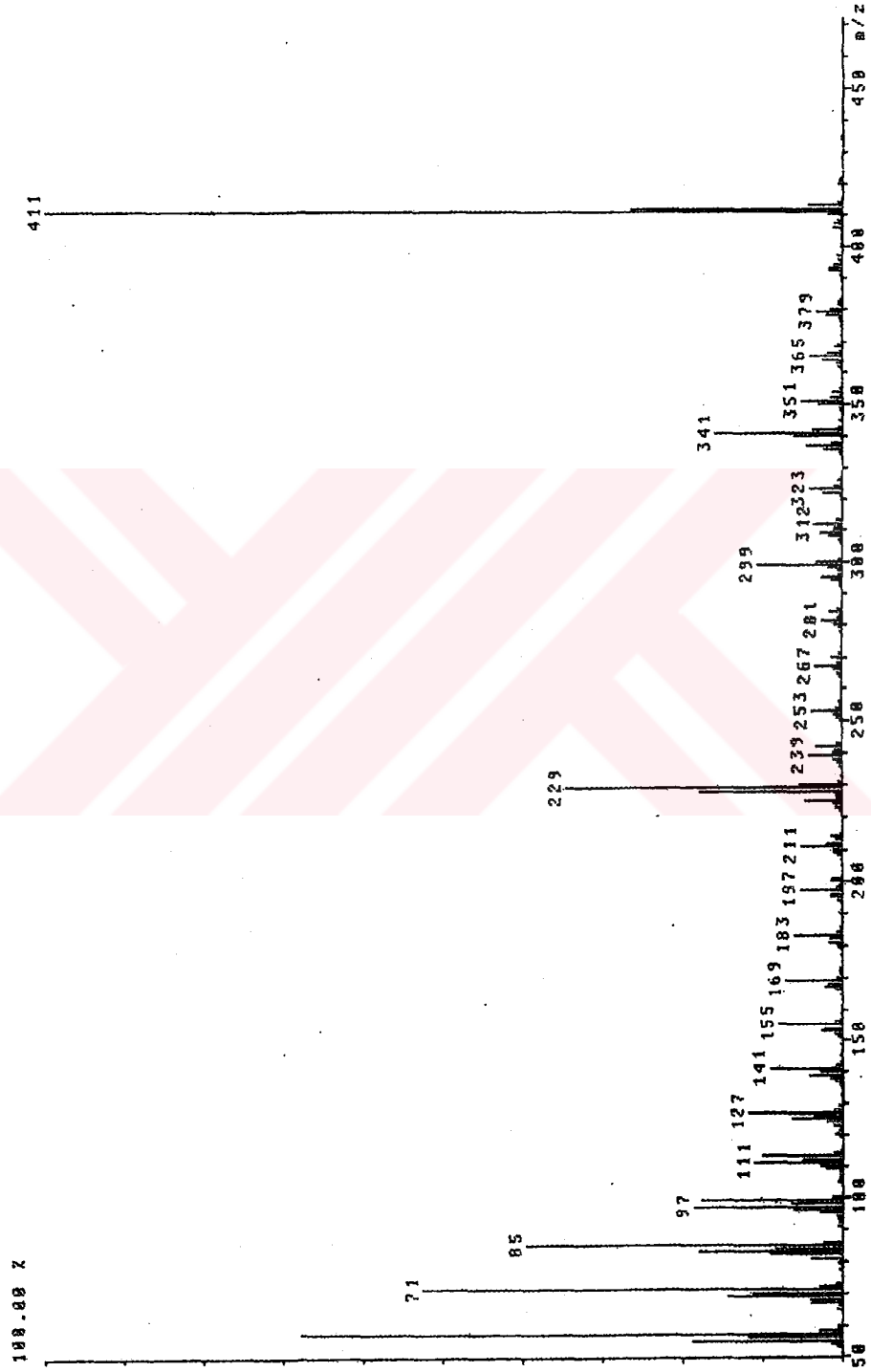
Şekil 5.36 Bileşik 5b'nin IR spektrumu



Şekil 5.37 Bileşik 5b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

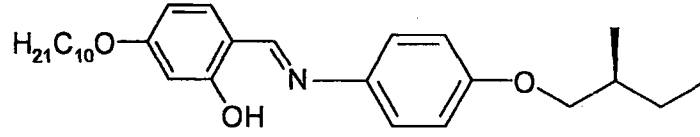


Şekil 5.38 Bileşik 5b'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.39 Bileşik 5b'nin MS spektrumu

(S)-5-Desiloksi -2[4-(2-metilbutoksi)-fenilimino]-metil]-fenol (5c) (Barbera, 1989)
(C₂₈H₄₁NO₃; 439.64g/mol)



5c

Reaktifler:

2,5mmol 4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonik asid

20ml Toluen

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 0.80g (%73), sarı kristaller

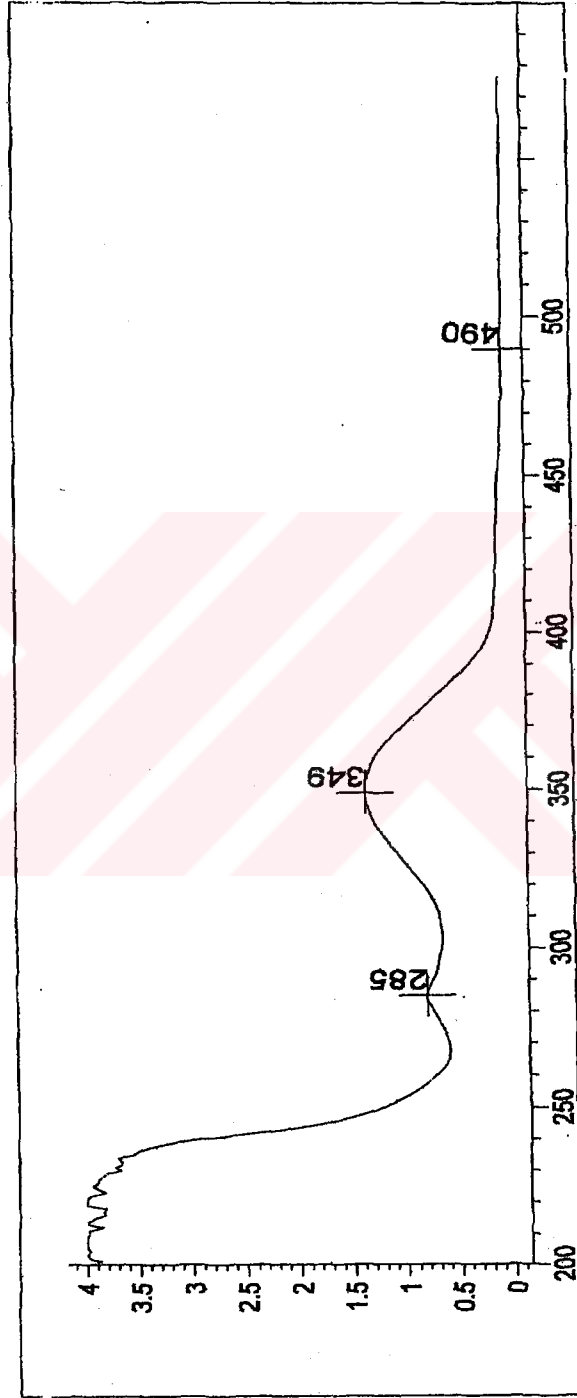
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 285.0, 349.0$

IR: $\gamma = 1615\text{cm}^{-1}$ (C=N gerilmesi)

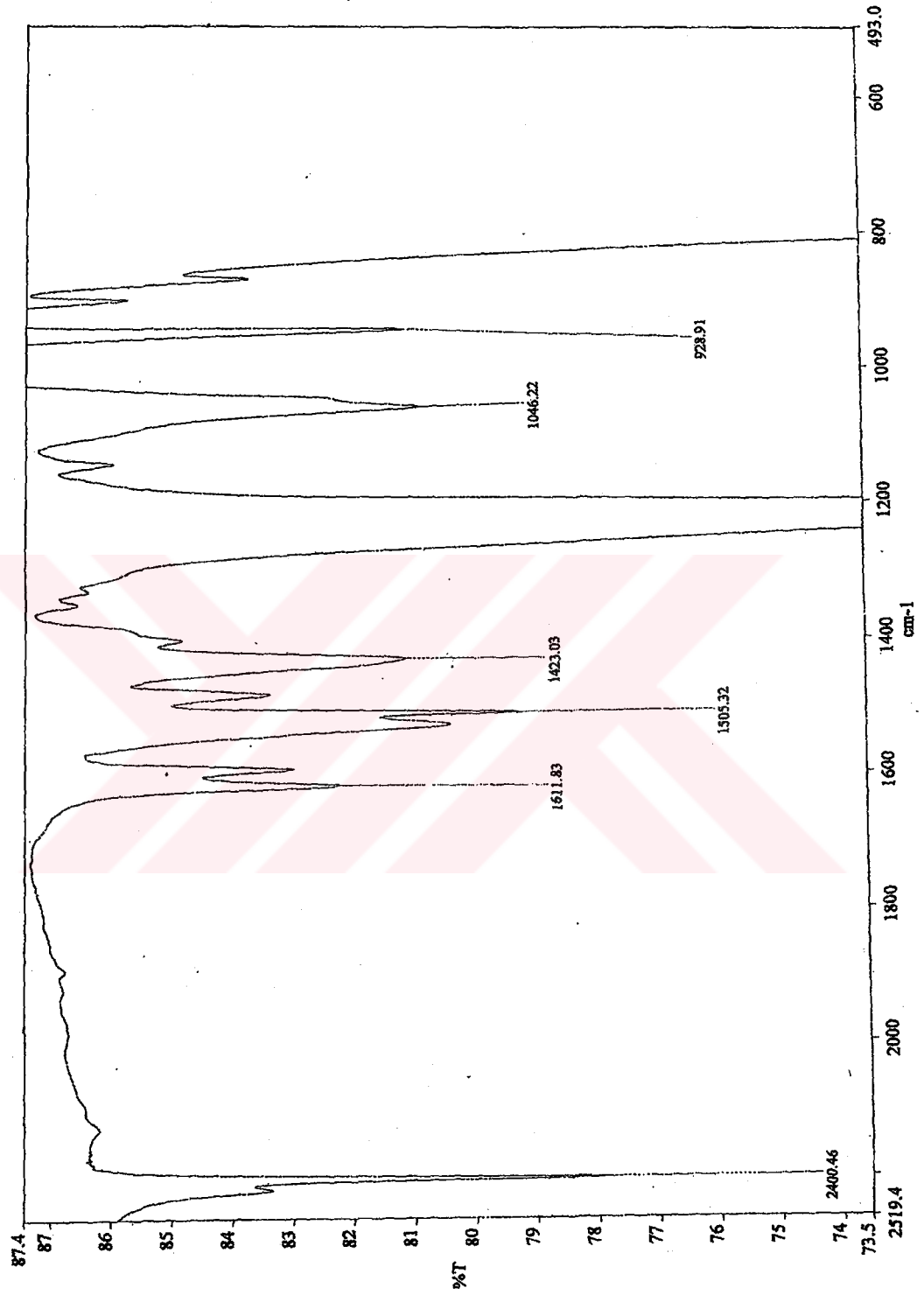
¹H-NMR: δ (ppm) = 13.90 (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.24-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.43 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, $J \approx 6.6$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.74 (2dd, herbiri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.87-1.85 (m; CH), 1.80-1.76 (m; CH₂), 1.59-1.23 (m; 8CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.6$ Hz; CH₃), 0.95 -0.87 (2t, sırasıyla $J \approx 7.4$ Hz ve $J \approx 6.8$ Hz; 2 CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm) = 163.68, 163.17, 158.13, 141.18, 113.09 (5s; 5 aromatik C), 159.37 (d, HC=N), 133.04, 121.89, 115.18, 107.34, 101.60 (5d; 5 aromatik CH), 73.24, 68.22 (2t; 2 OCH₂), 34.78 (d; kiral CH), 31.92, 29.72, 29.58, 29.39, 29.33, 29.13, 26.18, 26.03, 22.71 (9t; 9 CH₂), 16.56, 14.13, 11.34 (3q, 3 CH₃).

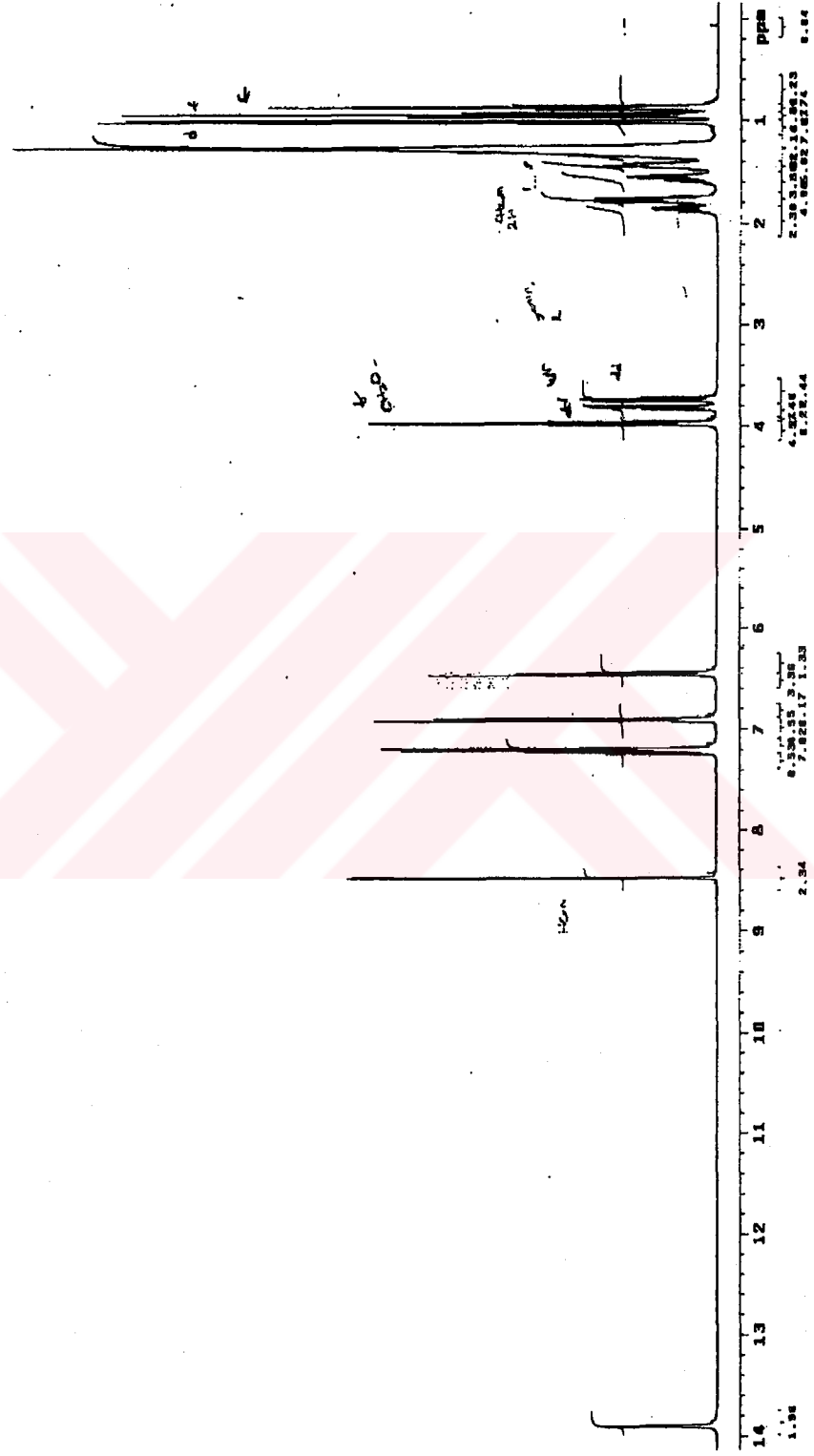
MS: m/z (%) = 439 (100) [M⁺], 368 (16) [M⁺ - C₅H₁₁], 229 (41) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₁₀H₂₁].



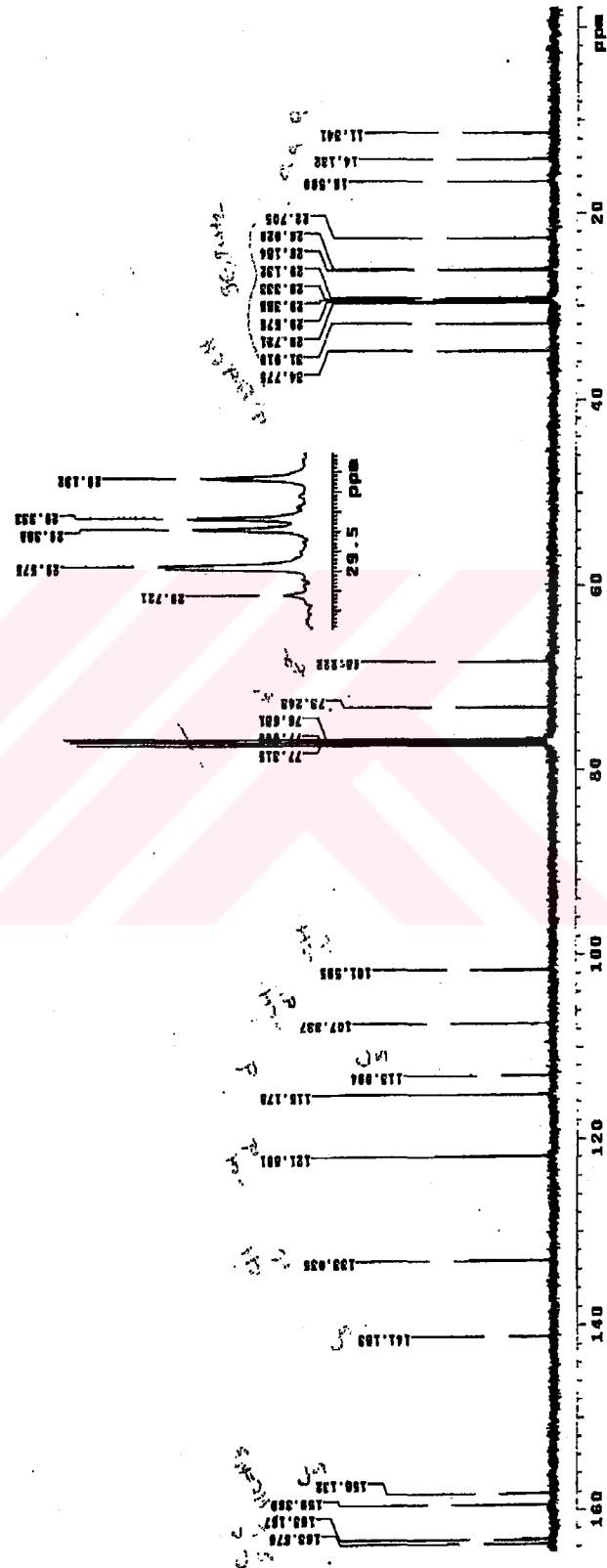
Şekil 5.40 Bileşik 5c'nin UV spektrumu

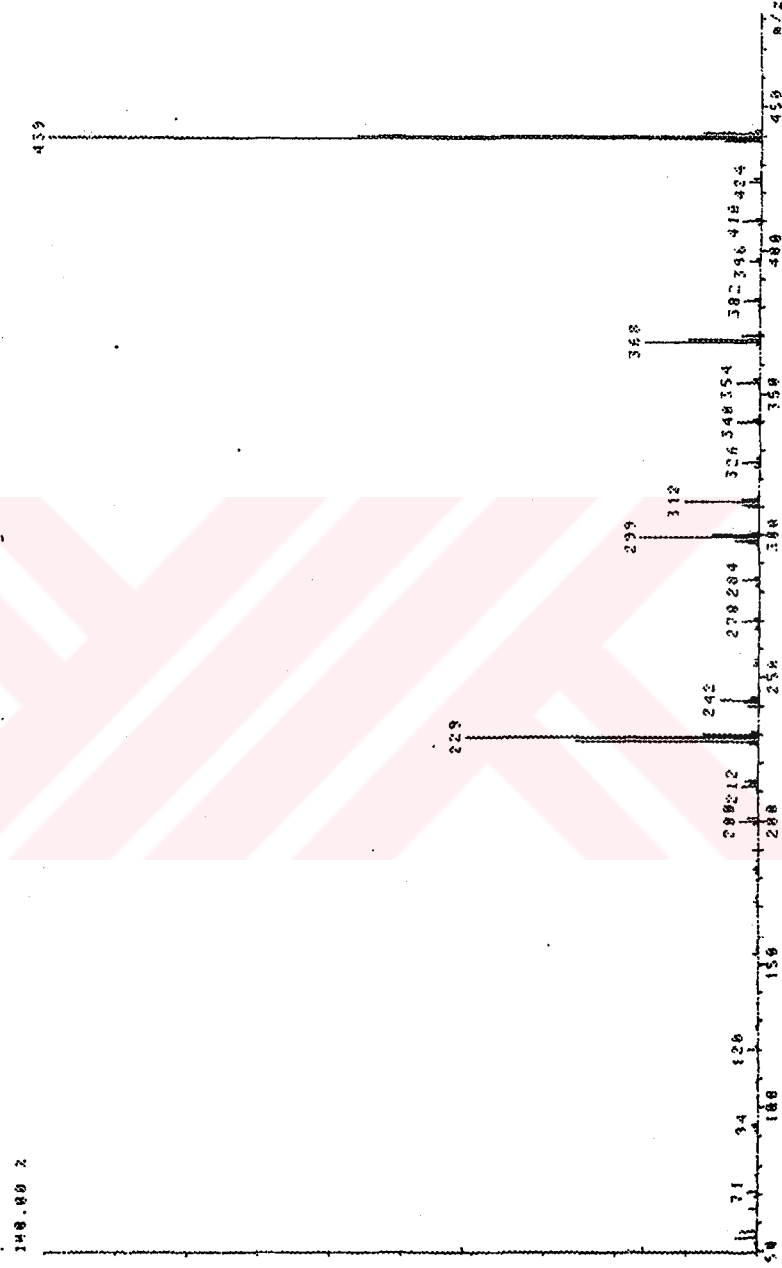


Şekil 5.41 Bileşik 5c'nin IR spektrumu



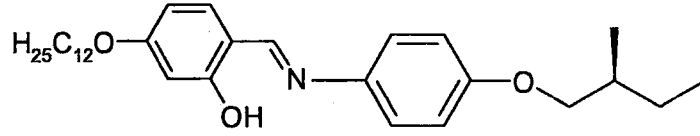
Şekil 5.42 Bileşik 5c'nin ¹H-NMR spektrumu





Şekil 5.44 Bileşik 5c'nin MS spektrumu

(S)-5-Dodesiloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol (5d) ($C_{30}H_{45}NO_3$; 467.694g/mol)



5d

Reaktifler:

2,5mmol 4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonikacid

20ml Toluen

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 1.23g (%52), sarı kristaller

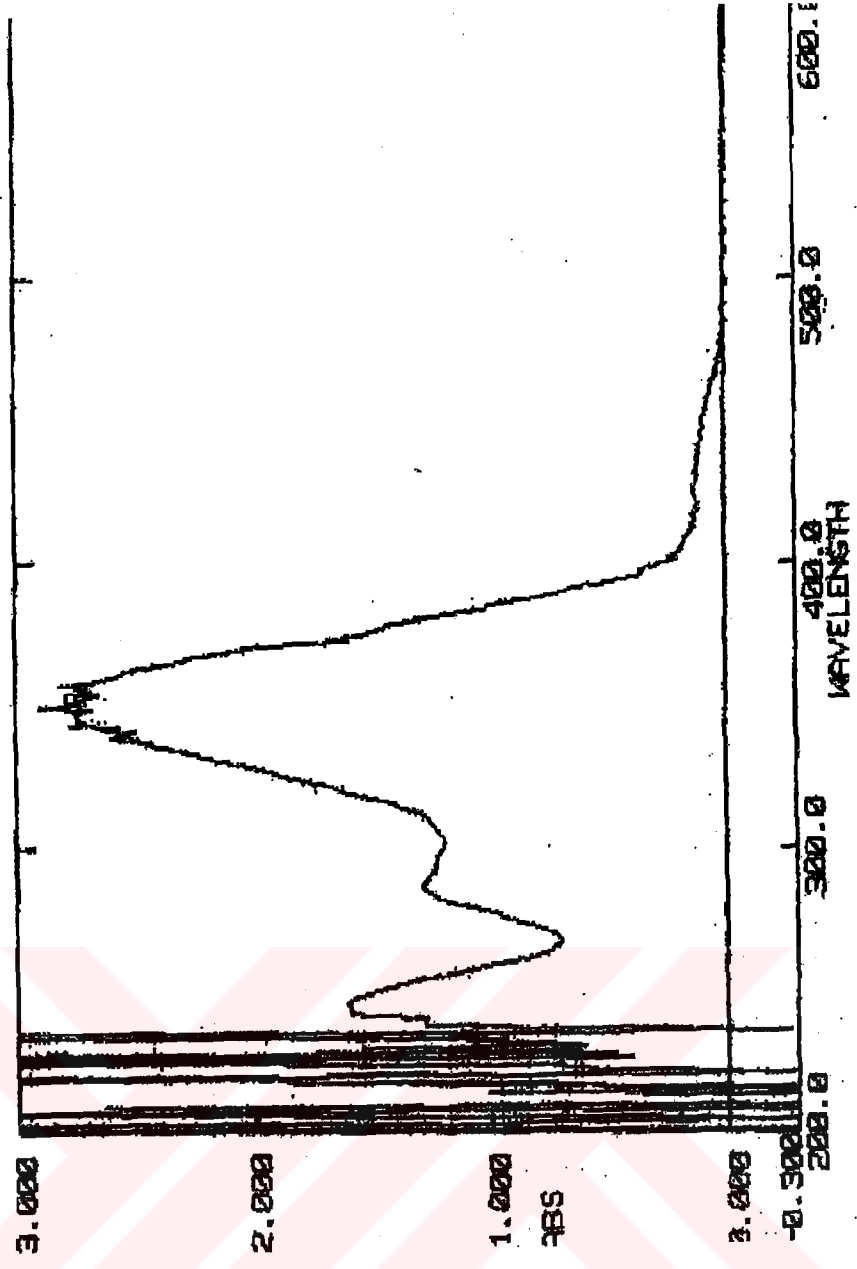
UV-VIS: : λ (nm)= 286.0, 349.0

IR: $\gamma = 1625\text{cm}^{-1}$ (C=N gerilmesi)

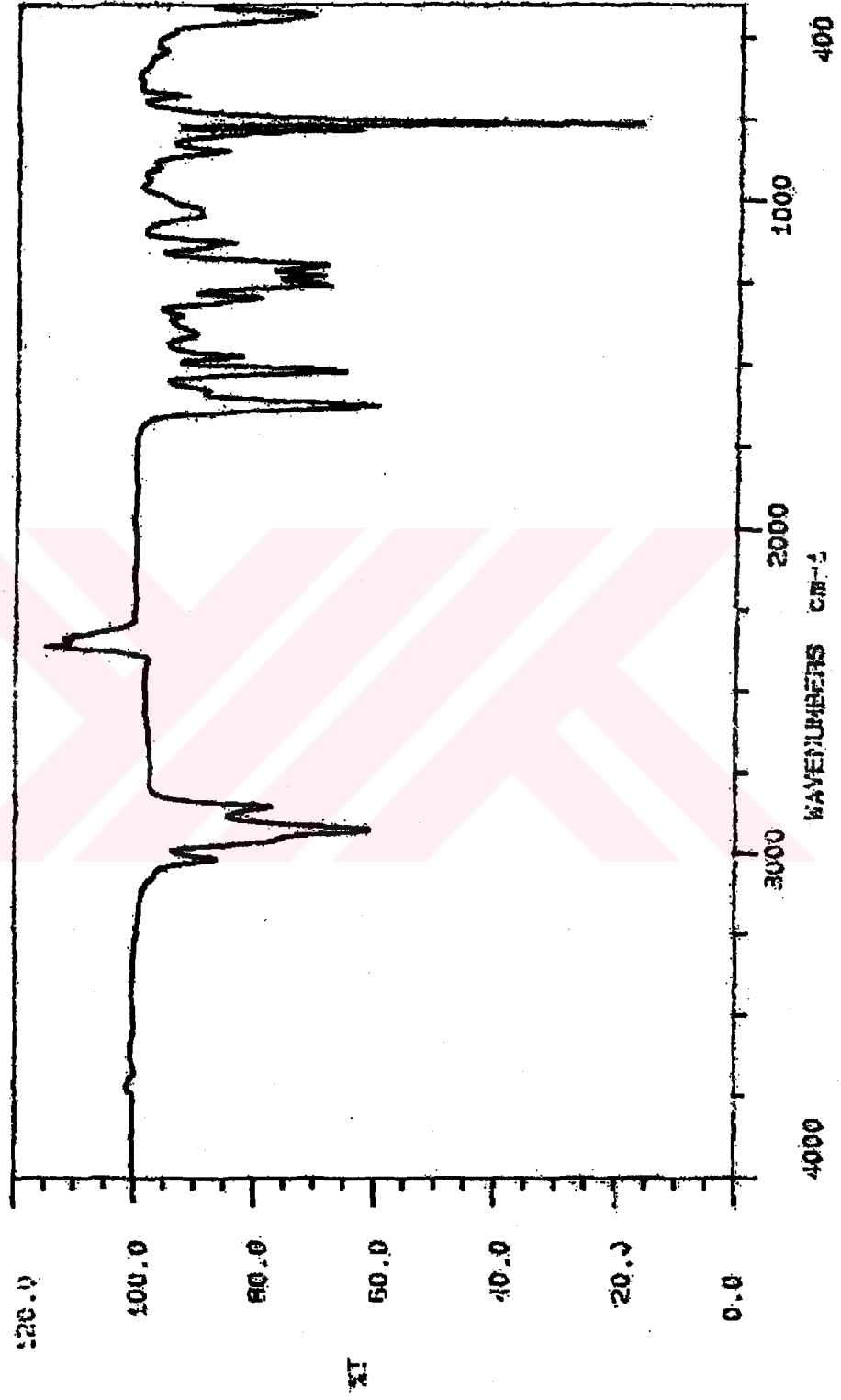
$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm)= 13.90 (s;OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.90 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.44 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, $J \approx 6.6$ Hz; OCH₂), 3.86-3.73 (2dd, herbiri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.84 (m; CH), 1.80-1.75 (m; CH₂), 1.59-1.24 (m; 10CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.7$ Hz; CH₃), 0.94 –0.90 (2t, sırasıyla $J \approx 7.5$ Hz ve $J \approx 7.0$ Hz; 2 CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ (ppm)= 163.73, 163.21, 158.17, 141.20, 113.10 (5s; 5 aromatik C), 159.42 (d, HC=N), 133.08, 121.93, 115.18, 107.36, 101.58 (5d; 5 aromatik CH), 73.22, 68.20 (2t; 2 OCH₂), 34.74 (d; kiral CH), 31.54, 29.69, 29.06, 26.14, 25.66, 22.58 (11t; 11 CH₂), 16.52, 14.01, 11.30 (3q, 3 CH₃).

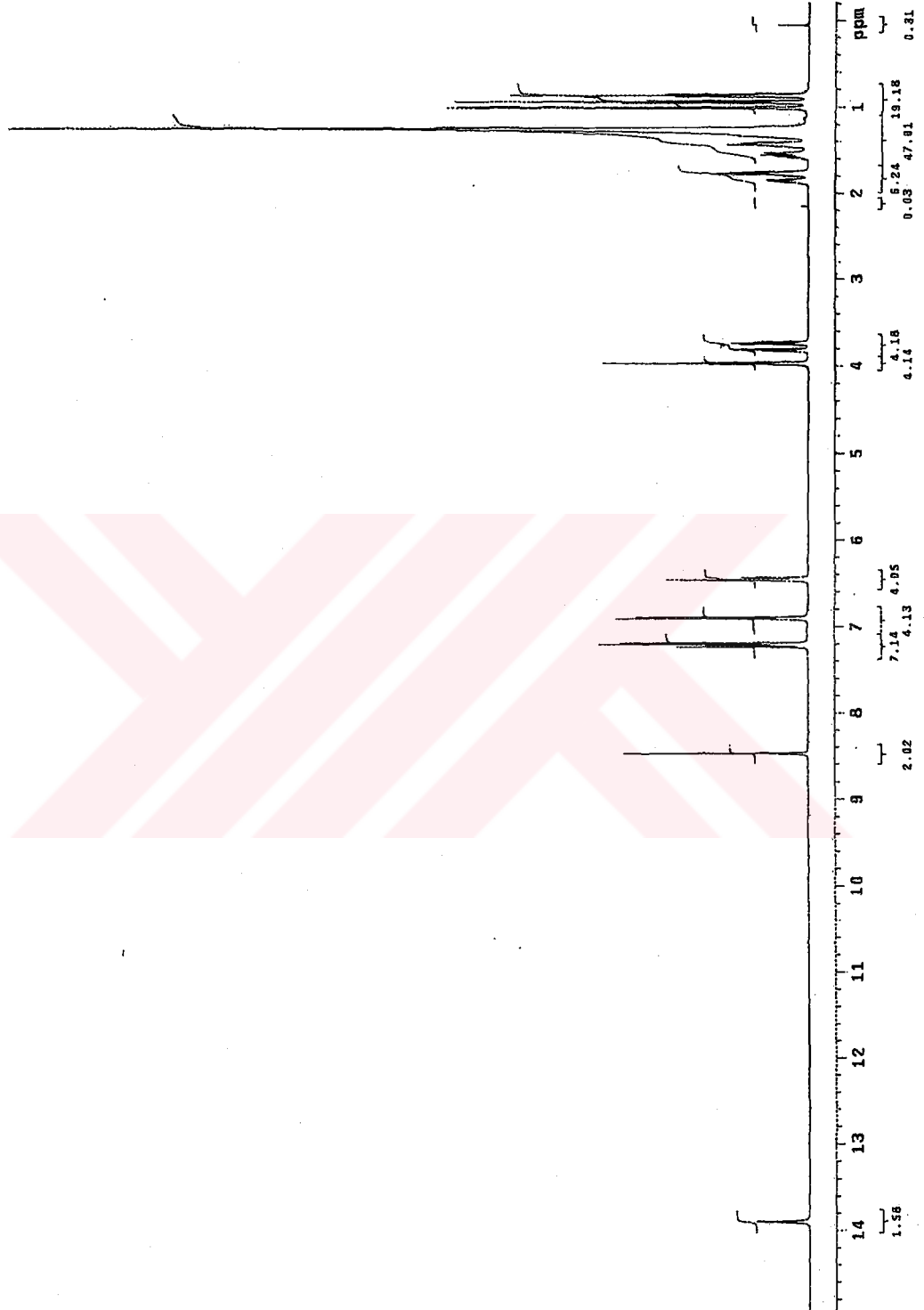
MS: m/z (%)= 467 (100) [M^+], 396 (8) [$M^+ - C_5H_{11}$], 229 (35) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{12}H_{25}$].



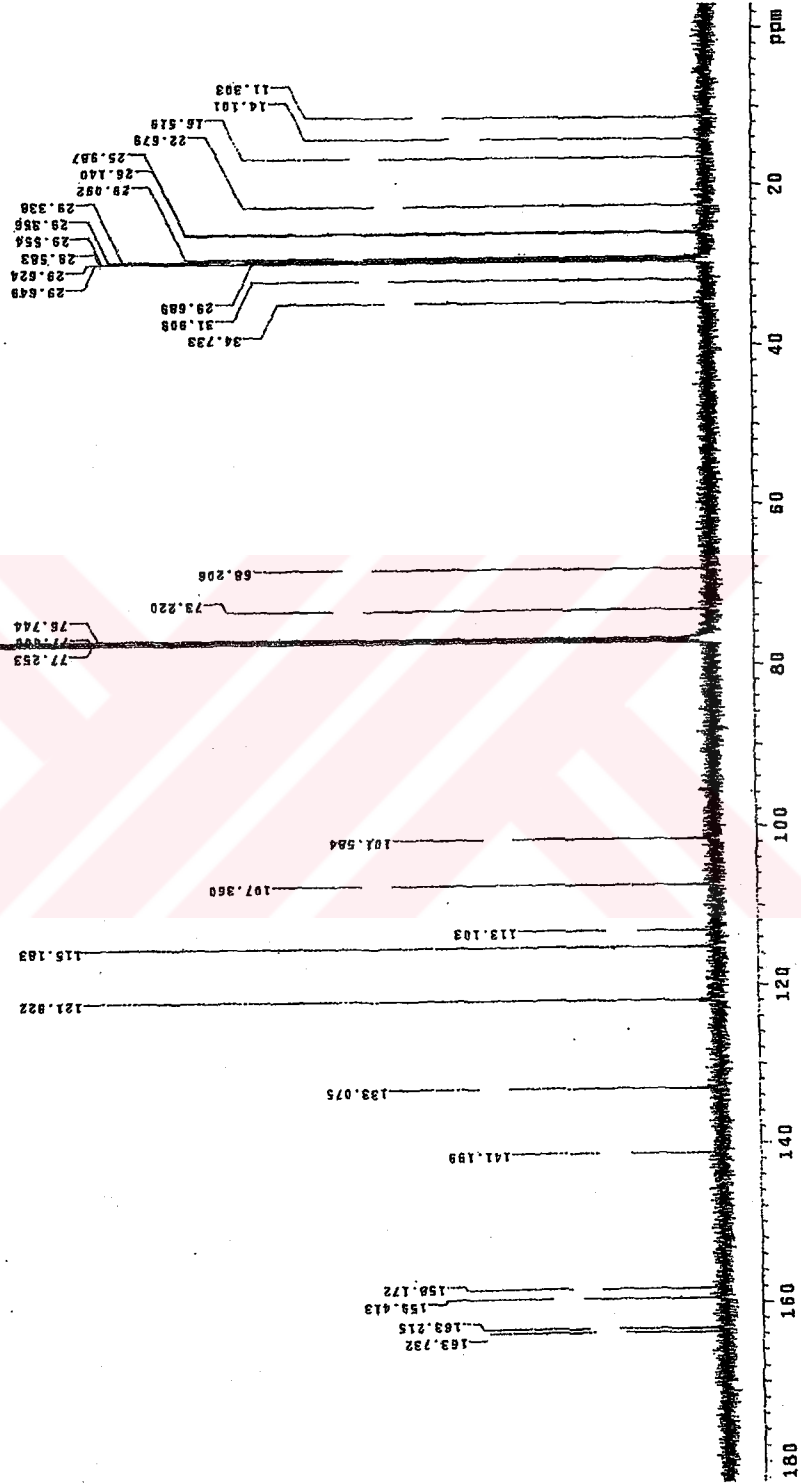
Şekil 5.45 Bileşik 5d'nin UV spektrumu



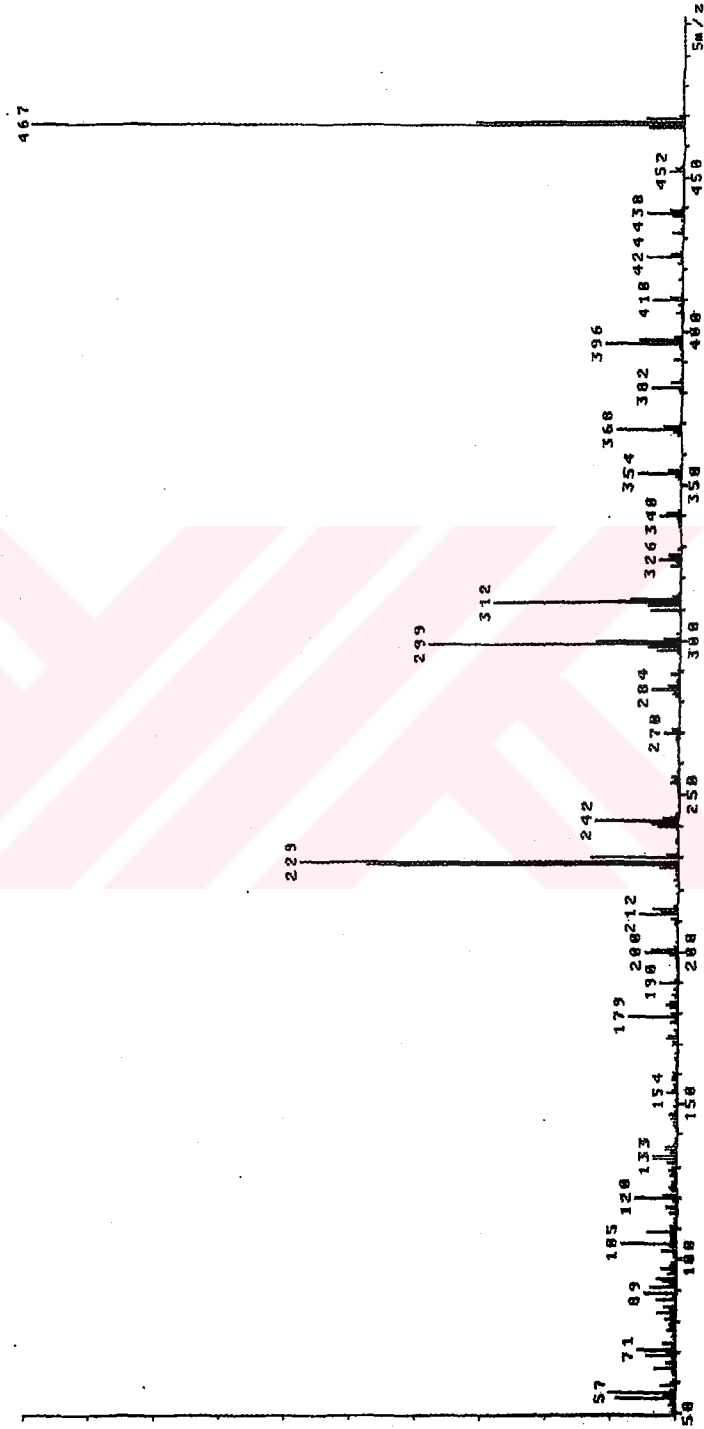
Şekil 5.46 Bileşik 5d'nin IR spektrumu



Şekil 5.47 Bileşik 5d'nin ^1H -NMR spektrumu

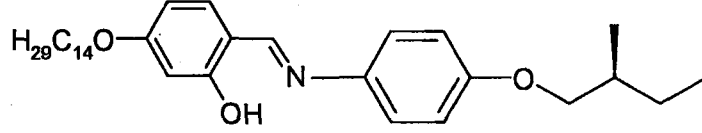


Şekil 5.48 Bileşik 5d'nin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.49 Bileşik 5d'nin MS spektrumu

(S)-5-Tetradesiloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol (5e) (C₃₂H₄₉NO₃; 495.748g/mol)



5e

Reaktifler:

2,5mmol 4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonikacid

20ml Toluen

Saflaştırma: Kolon kromatografisi (bazik Al₂O₃; Hekzan: Etilasetat (20:1)), birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 0.5194g (%52.32), sarı kristaller

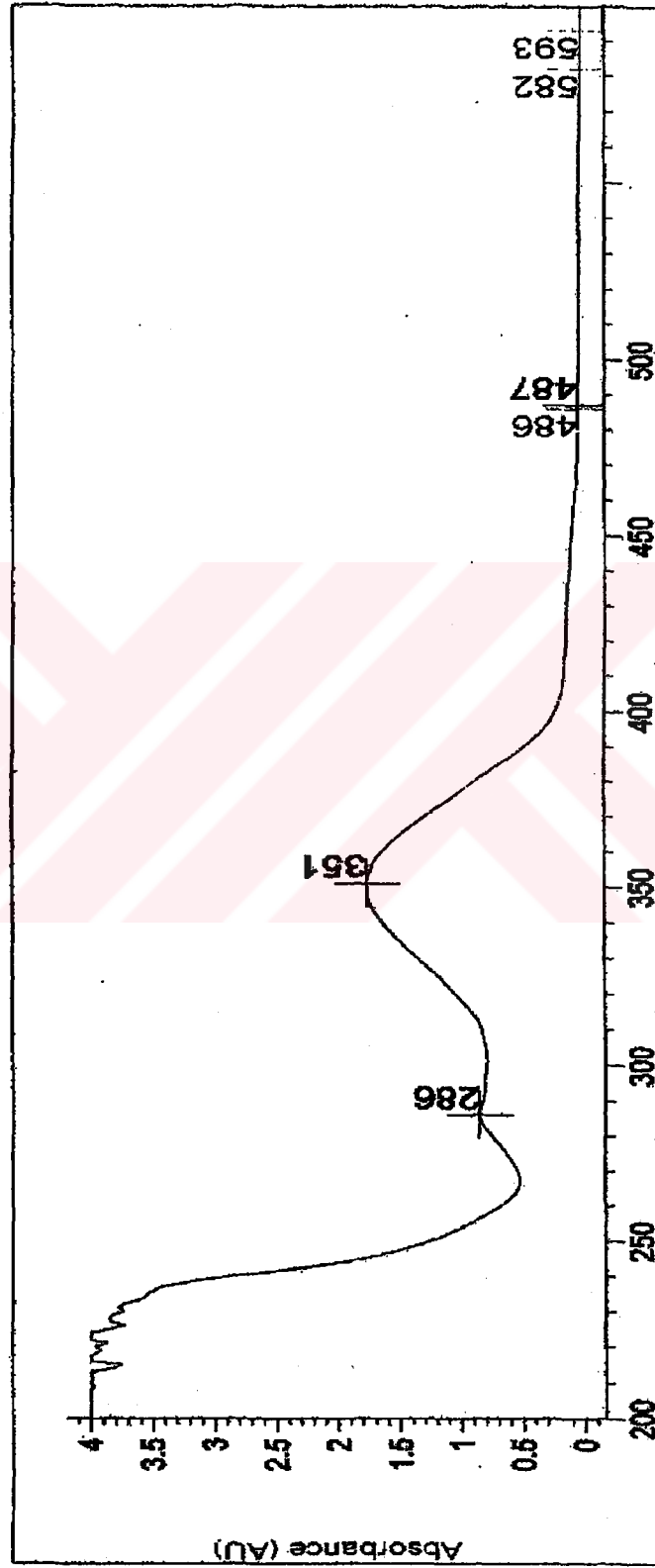
UV-VIS: λ (nm)= 286.0, 351.0, 487.0

IR: γ = 1615cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

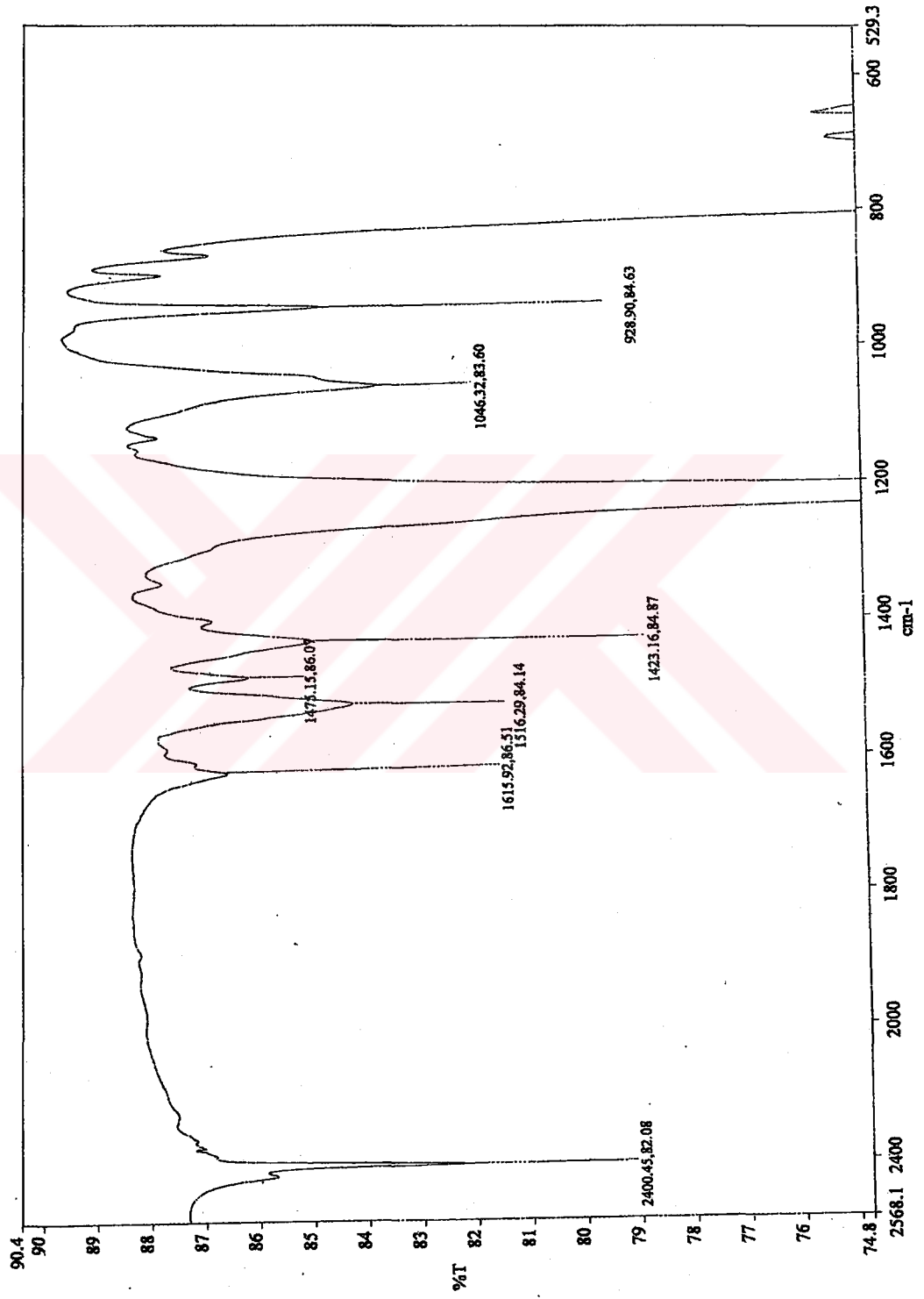
¹H-NMR: δ (ppm)= 13.91 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.24-7.21 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d, J $\approx$ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 6.48-6.45 (m; 2 aromatik H), 3.99 (t, J $\approx$ 6.5 Hz; OCH₂), 3.84, 3.75 (2dd, herbiri J $\approx$ 6.0 Hz ve J $\approx$ 8.9 Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.87-1.81 (m; CH), 1.80-1.77 (m; CH₂), 1.58-1.22 (m; 12CH₂), 1.03 (d, J $\approx$ 6.6 Hz; CH₃), 0.96 –0.89 (2t, sırasıyla J $\approx$ 7.5 Hz ve J $\approx$ 6.7 Hz; 2 CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm)= 163.68, 163.17, 158.13, 141.18, 113.10 (5s; 5 aromatik C), 159.36 (d, HC=N), 133.04, 121.89, 115.17, 107.34, 101.60 (5d; 5 aromatik CH), 73.24, 68.22 (2t; 2 OCH₂), 34.78 (d; kiral CH), 31.96, 29.72, 29.70, 29.68, 29.62, 29.59, 29.14, 26.19, 26.03, 22.72 (13t; 13 CH₂), 16.56, 14.14, 11.34 (3q, 3 CH₃).

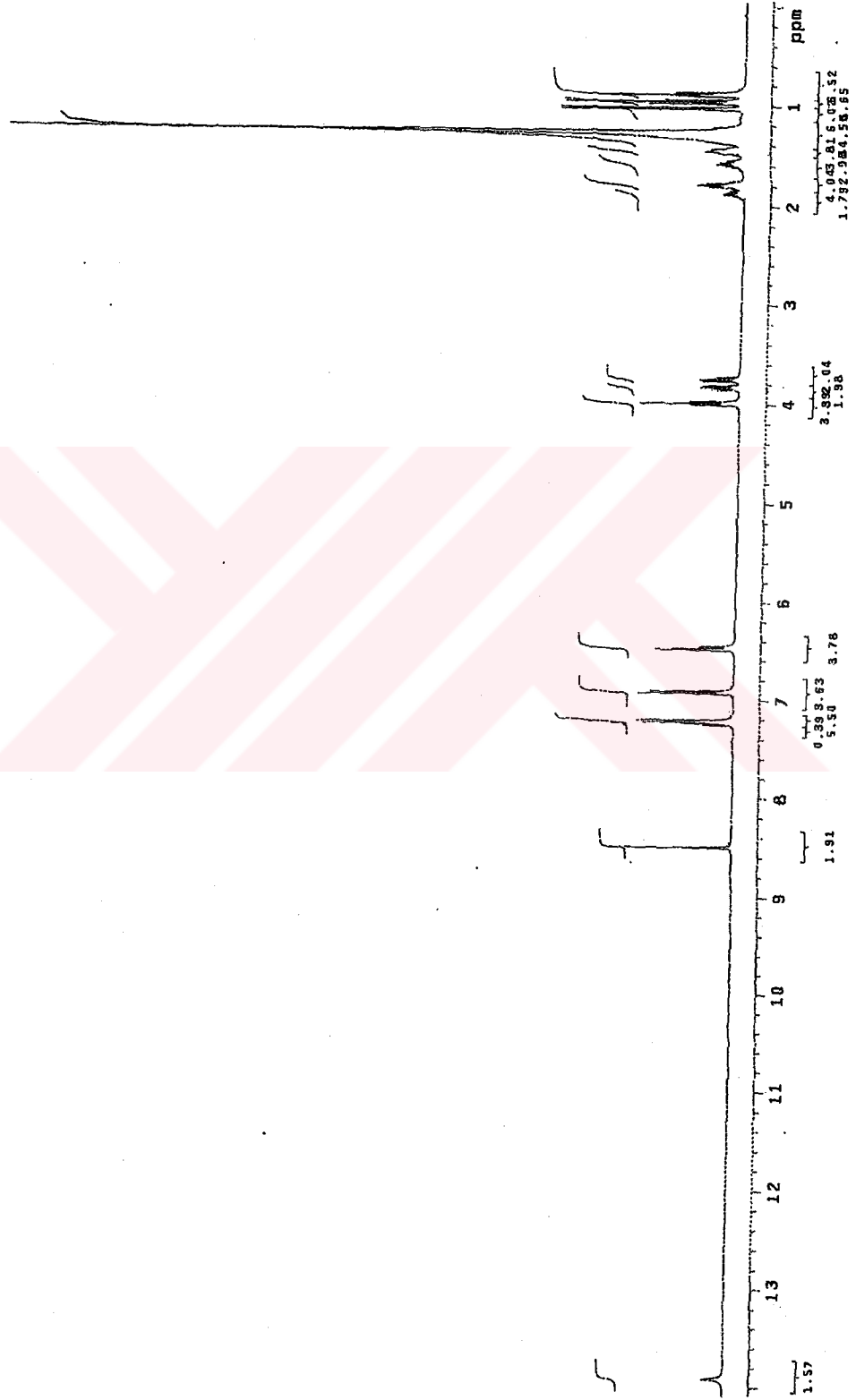
MS: m/z (%)= 495 (100) [M⁺], 424 (13) [M⁺ - C₅H₁₁], 229 (28) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₁₄H₂₉].



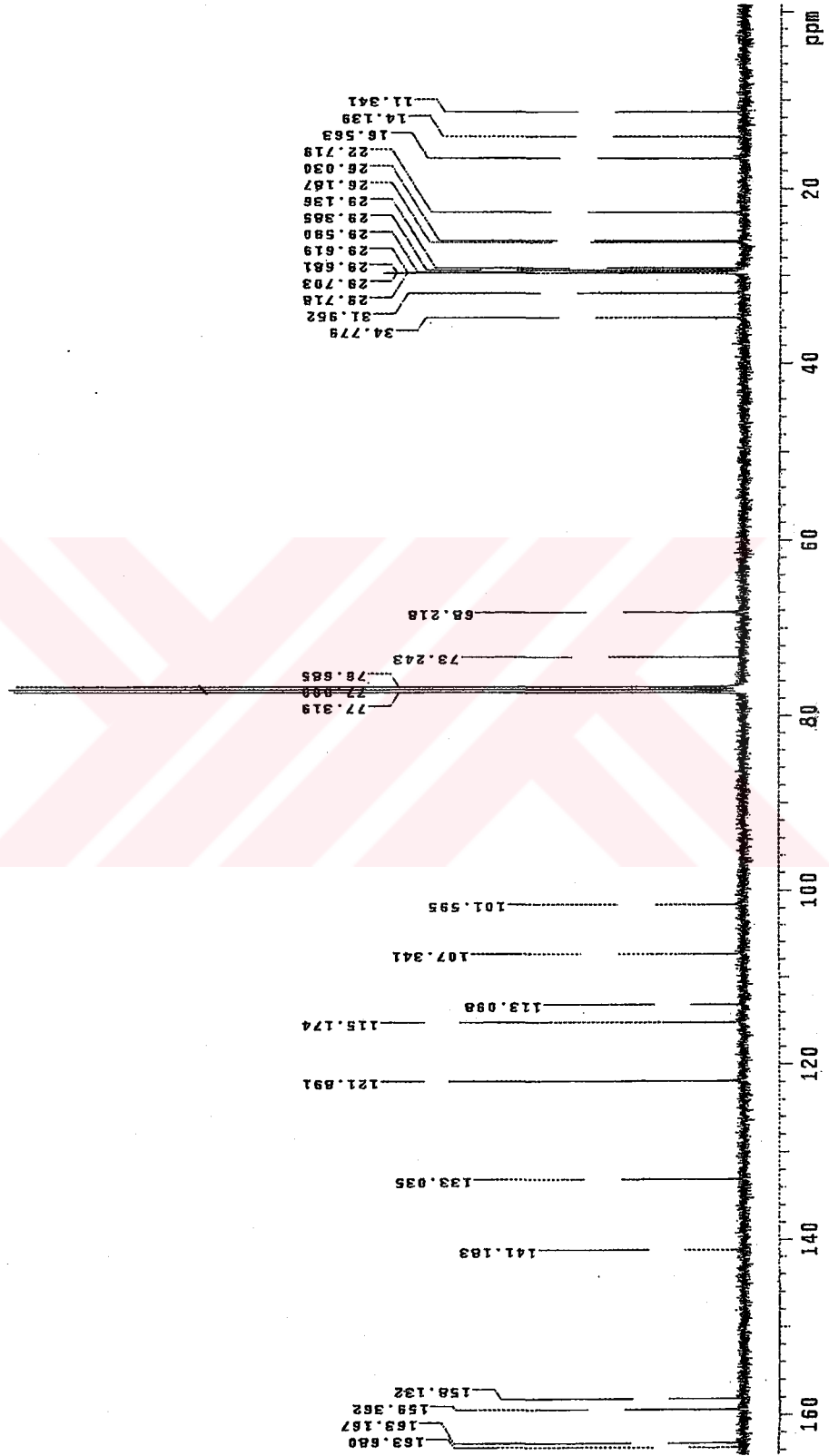
Şekil 5.50 Bileşik 5e'nin UV spektrumu



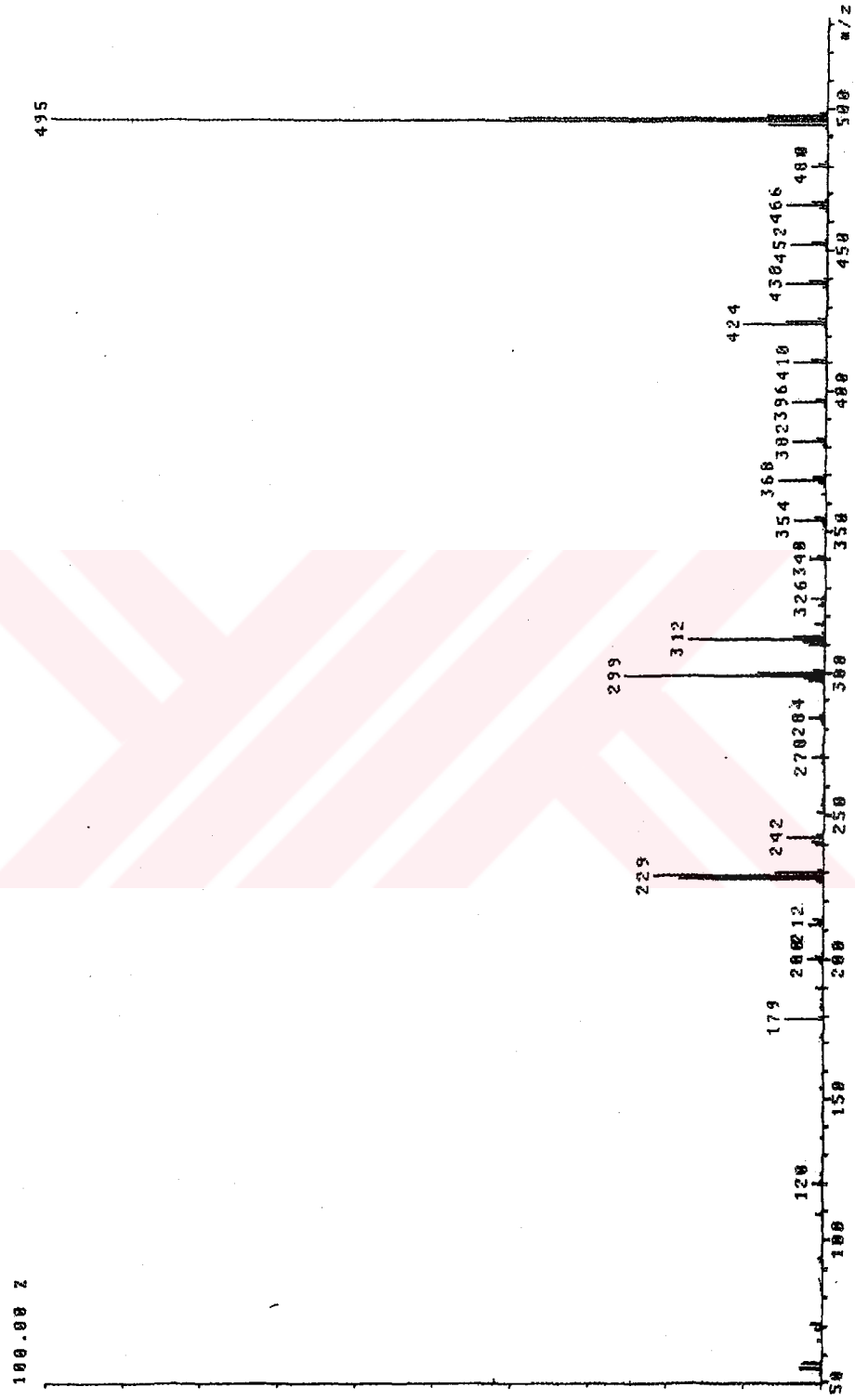
Şekil 5.51 Bileşik 5e'nin IR spektrumu



Şekil 5.52 Bileşik 5e'nin ¹H-NMR spektrumu

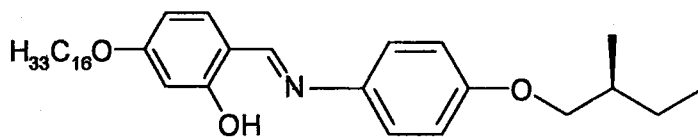


Şekil 5.53 Bileşik 5e'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.54 Bileşik 5e'nin MS spektrumu

(S)-5-Hekzadesiloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol (5f) (C₃₄H₅₃NO₃; 523.802g/mol)



5f

Reaktifler:

2mmol 4-Hekzadesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

2,5mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonikasıd

20ml Toluen

Saflaştırma: Kolon kromatografisi (bazık Al₂O₃; Hekzan: Etilasetat), birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 0.6635g (%63.43), sarı kristaller

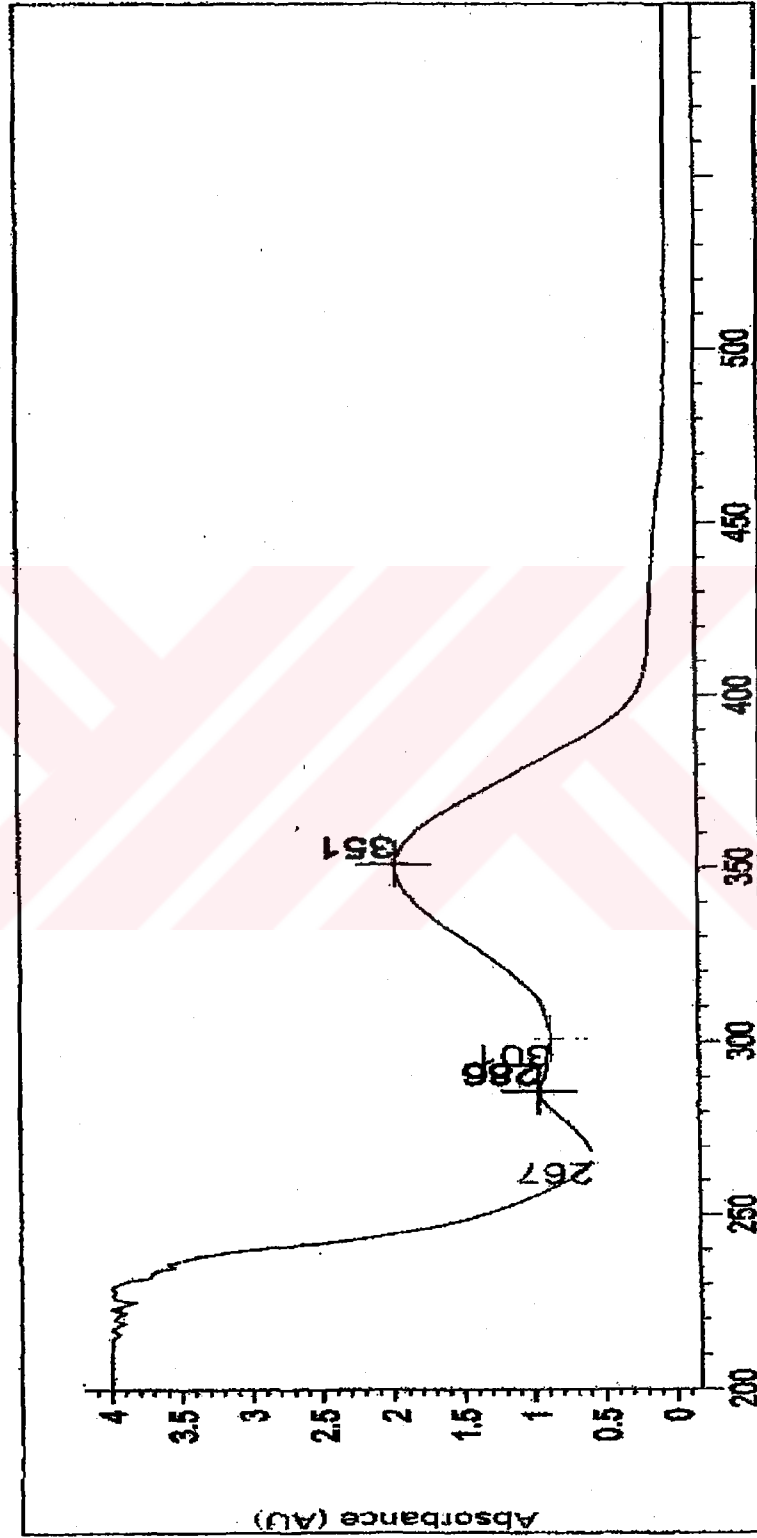
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 286.0, 351.0$

IR: $\gamma = 1617\text{cm}^{-1}$ (C=N gerilmesi)

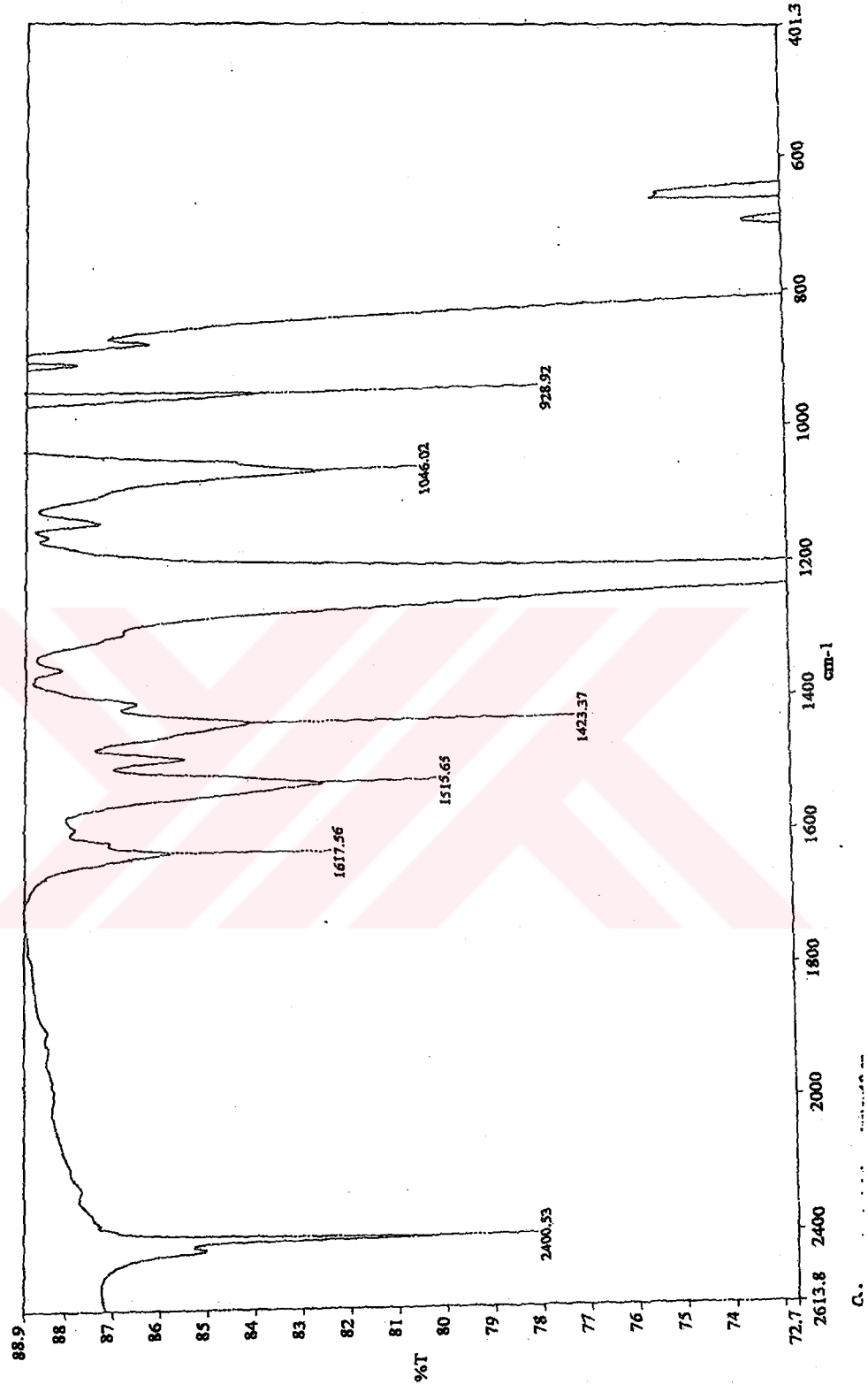
¹H-NMR: δ (ppm)= 13.90 (s;OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 6.46-6.43 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.81 (m; CH), 1.79-1.76 (m; CH₂), 1.59-1.25 (m; 14CH₂), 1.11 (d, $J \approx 6.8$ Hz; CH₃), 0.94 –0.87 (2t, sırasıyla $J \approx 7.5$ Hz ve $J \approx 6.6$ Hz; 2 CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm)= 163.68, 163.17, 158.14, 141.19, 113.10 (5s; 5 aromatik C), 159.37 (d, HC=N), 133.04, 121.90, 115.19, 107.35, 101.60 (5d; 5 aromatik CH), 73.25, 68.22 (2t; 2 OCH₂), 34.78 (d; kiral CH), 31.96, 29.72, 29.71, 29.69, 29.62, 29.59, 29.39, 29.14, 26.19, 25.03, 22.72 (15t; 15 CH₂), 16.57, 14.14, 11.35 (3q, 3 CH₃).

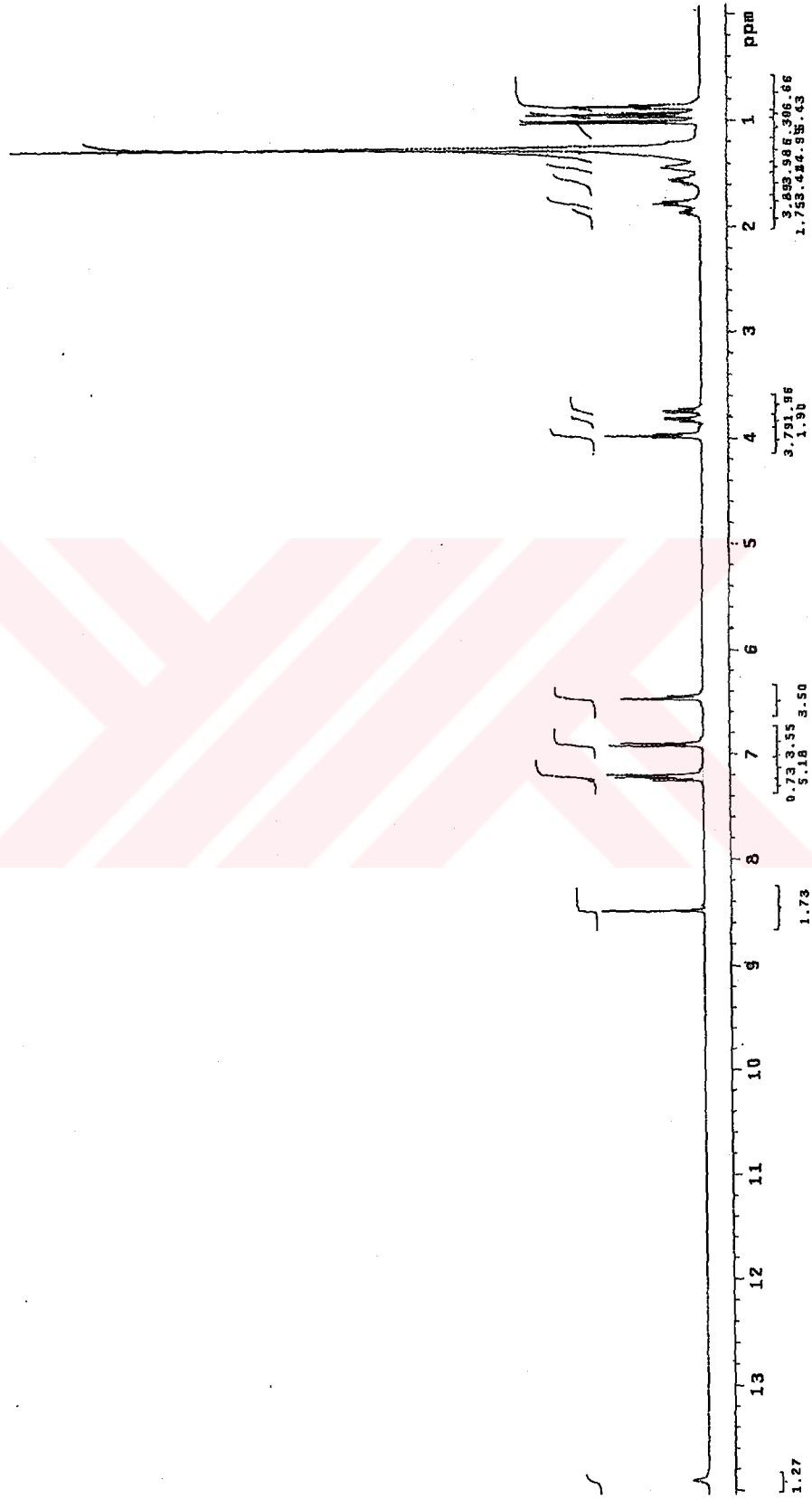
MS: m/z (%)= 523 (12) [M⁺], 452 (8) [M⁺ - C₅H₁₁], 229 (35) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₁₆H₃₃].



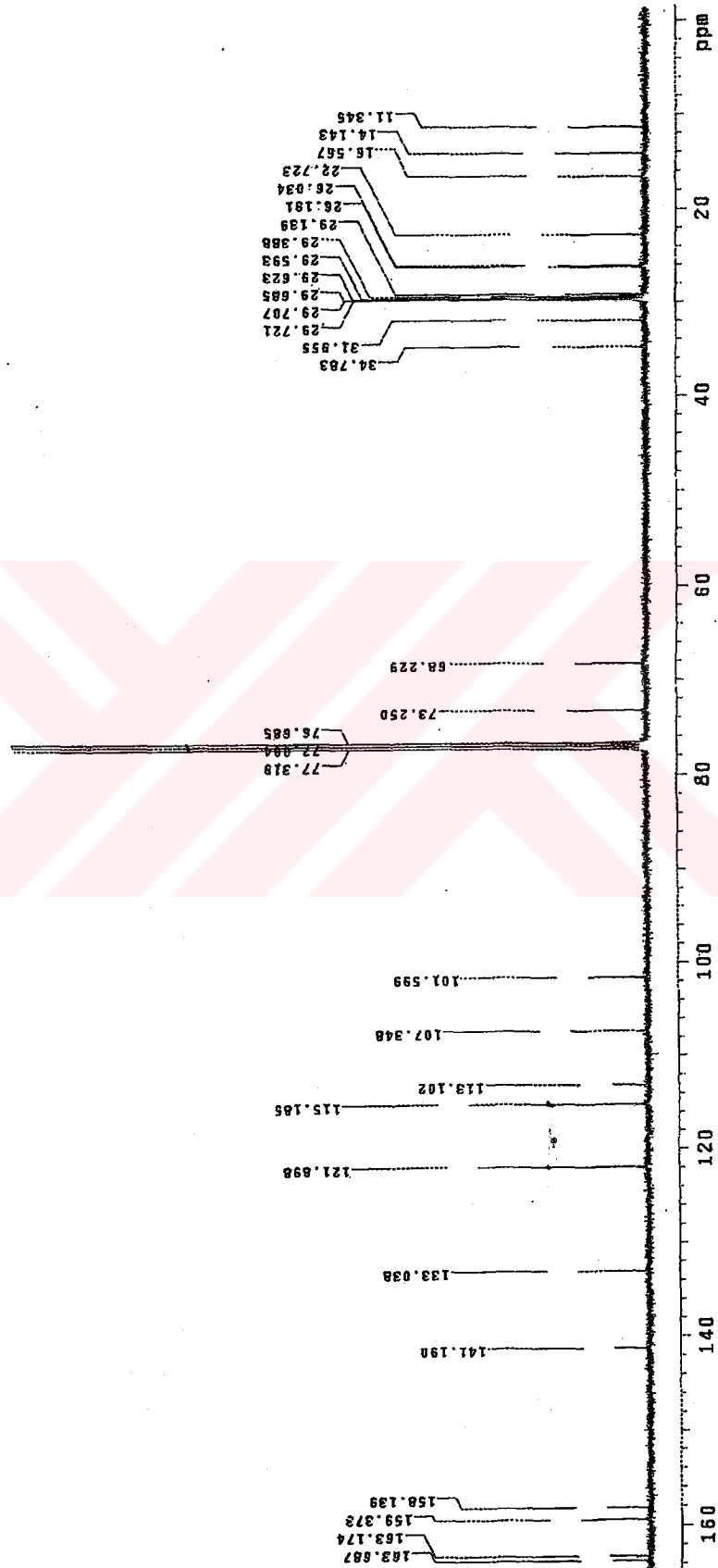
Şekil 5.55 Bileşik 5f'nin UV spektrumu



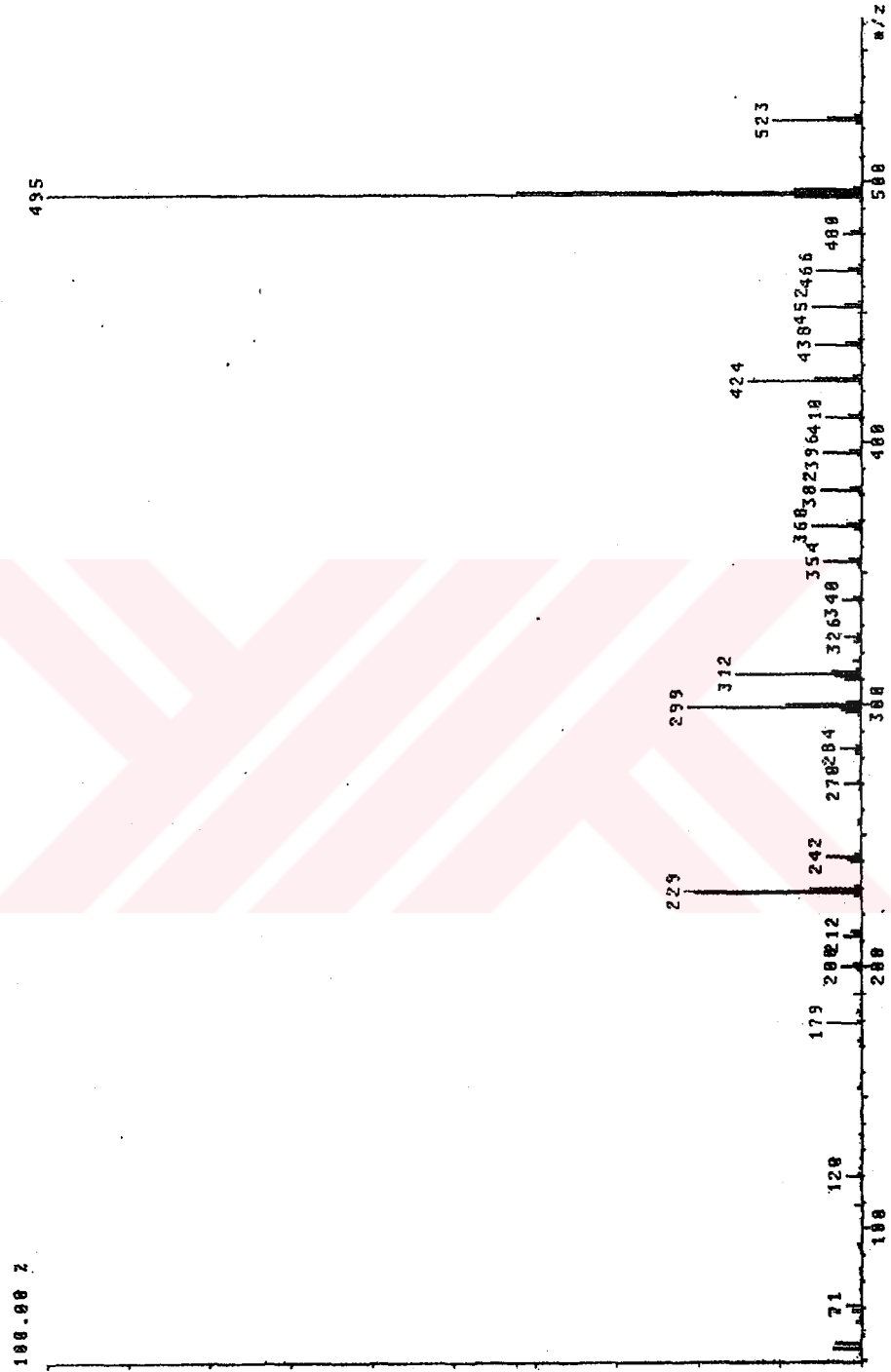
Şekil 5.56 Bileşik 5f'nin IR spektrumu



Şekil 5.57 Bileşik 5f'nin ¹H-NMR spektrumu

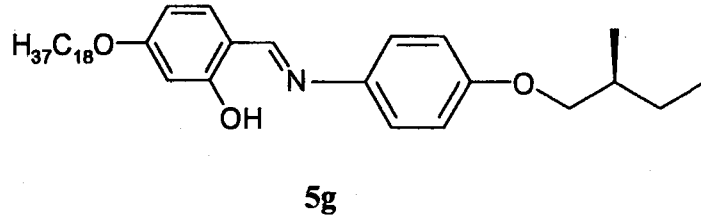


Şekil 5.58 Bileşik 5f'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.59 Bileşik 5f'nin MS spektrumu

(S)-5-Oktadesiloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol (5g) (C₃₆H₅₇NO₃; 551.856g/mol)



Reaktifler:

1,5mmol 4-Oktadesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

2 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin

40mgr p-Toluensülfonikacid

20ml Toluen

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

Verim: 0,6385gr (%77,25), sarı kristaller

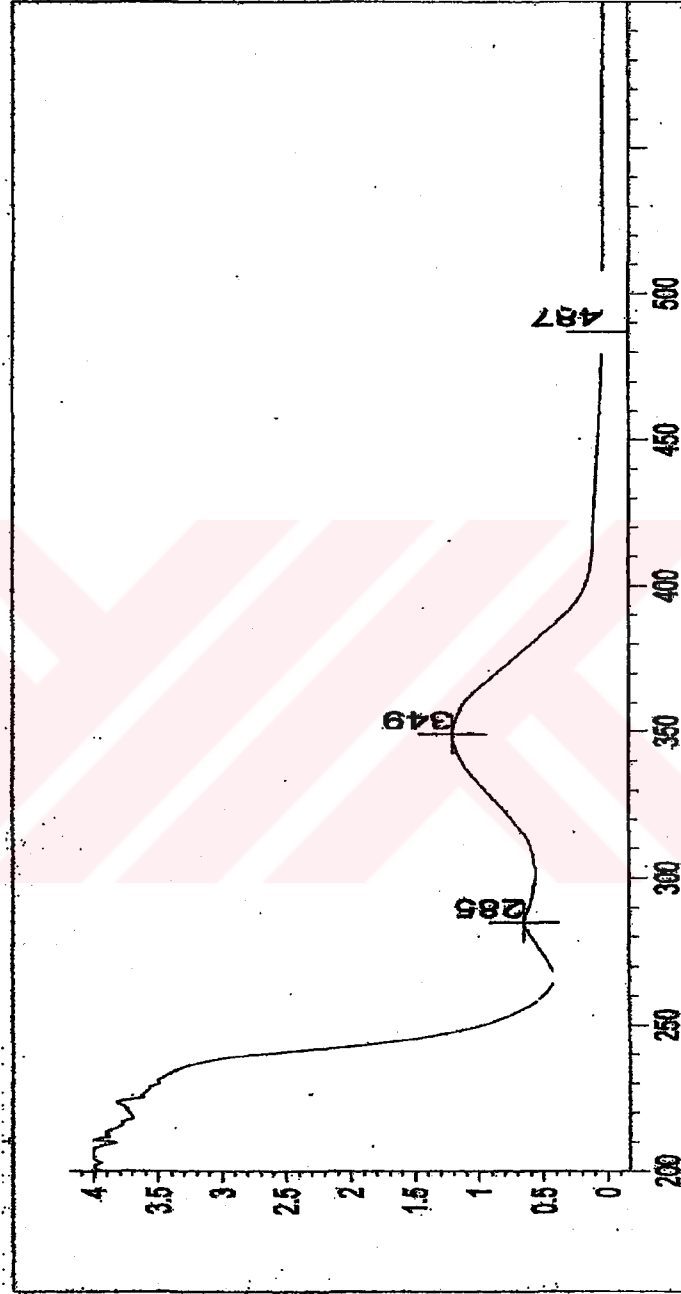
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 285.0, 349.0, 487.0$

IR: $\gamma = 1617\text{cm}^{-1}$ (C=N gerilmesi)

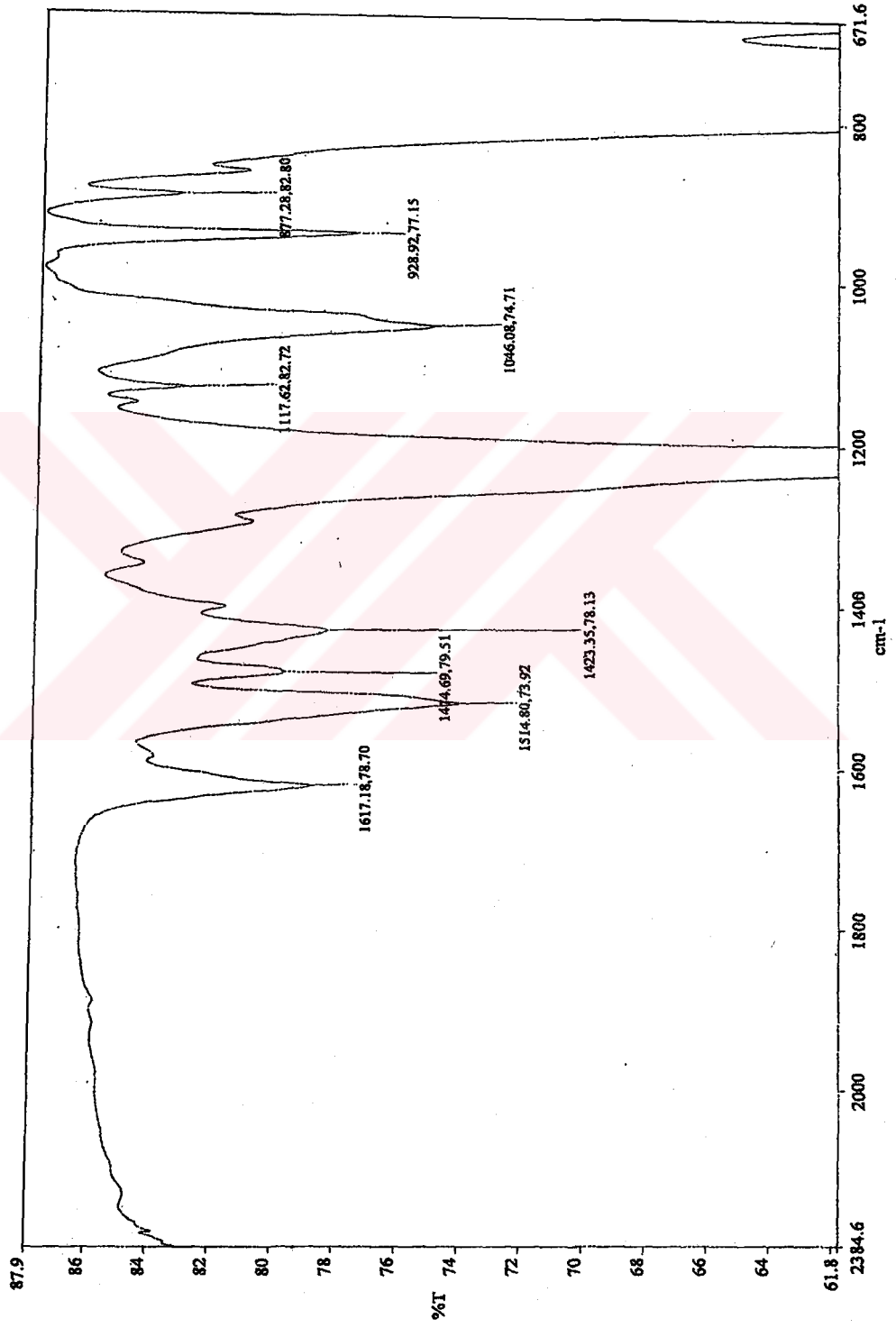
¹H-NMR: δ (ppm)= 13.89 (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.14 (m; 3 aromatik H), 6.90 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 6.46-6.42 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.81 (m; CH), 1.79-1.74 (m; CH₂), 1.60-1.24 (m; 16CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.8$ Hz; CH₃), 0.94 –0.86 (2t, sırasıyla $J \approx 7.5$ Hz ve $J \approx 6.7$ Hz; 2 CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm)= 163.58, 163.06, 158.03, 141.10, 113.06 (5s; 5 aromatik C), 159.26 (d, HC=N), 132.99, 121.85, 115.13, 107.30, 101.58 (5d; 5 aromatik CH), 73.24, 68.23 (2t; 2 OCH₂), 34.82 (d; kiral CH), 32.01, 29.79, 29.68, 29.45, 29.19, 26.25, 26.09, 22.79 (17t; 17 CH₂), 16.64, 14.22, 11.43 (3q, 3 CH₃).

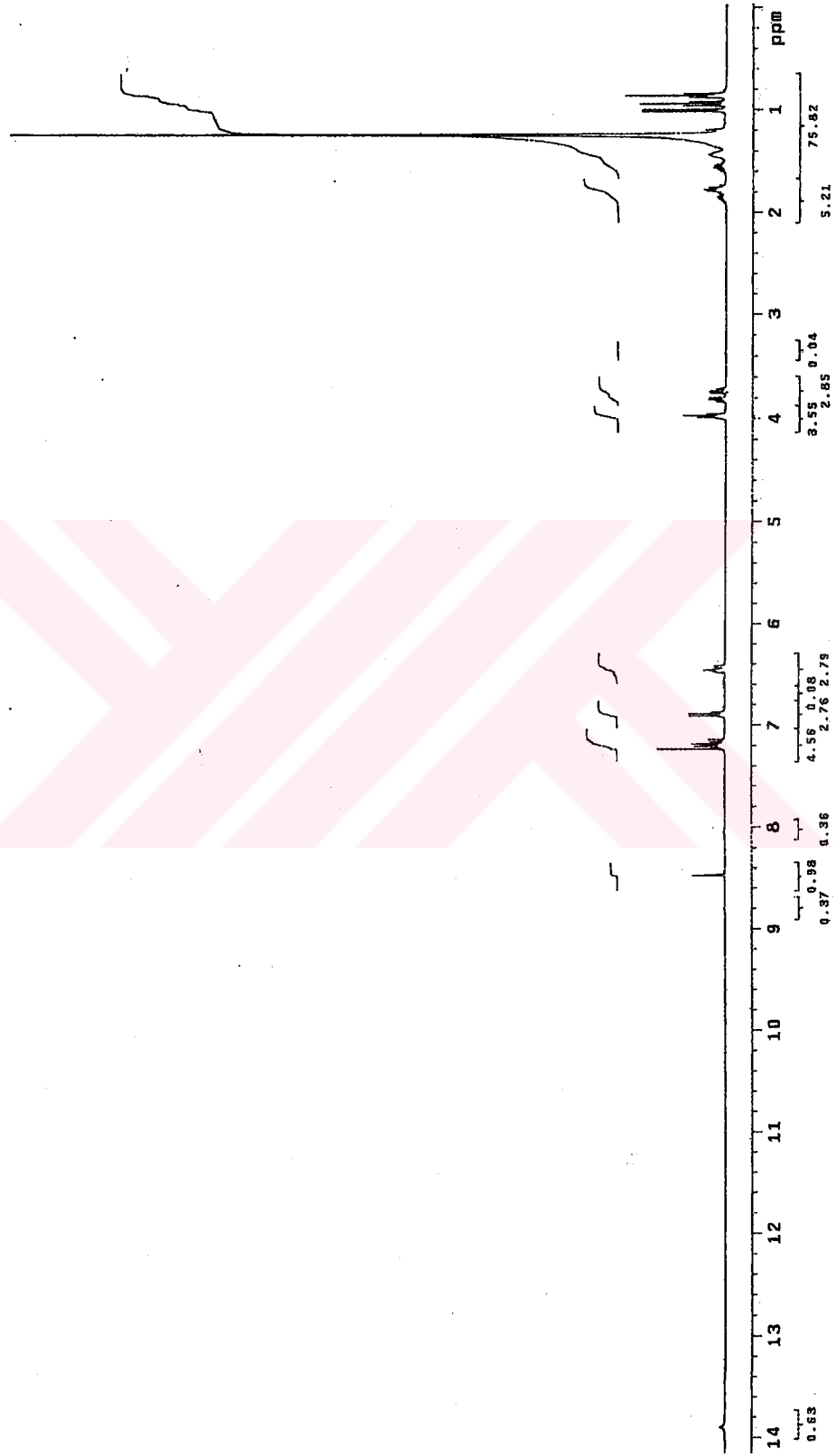
MS: m/z (%)= 5511 (100) [M⁺], 480 (12) [M⁺ - C₅H₁₁], 228 (24) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₁₈H₃₇].



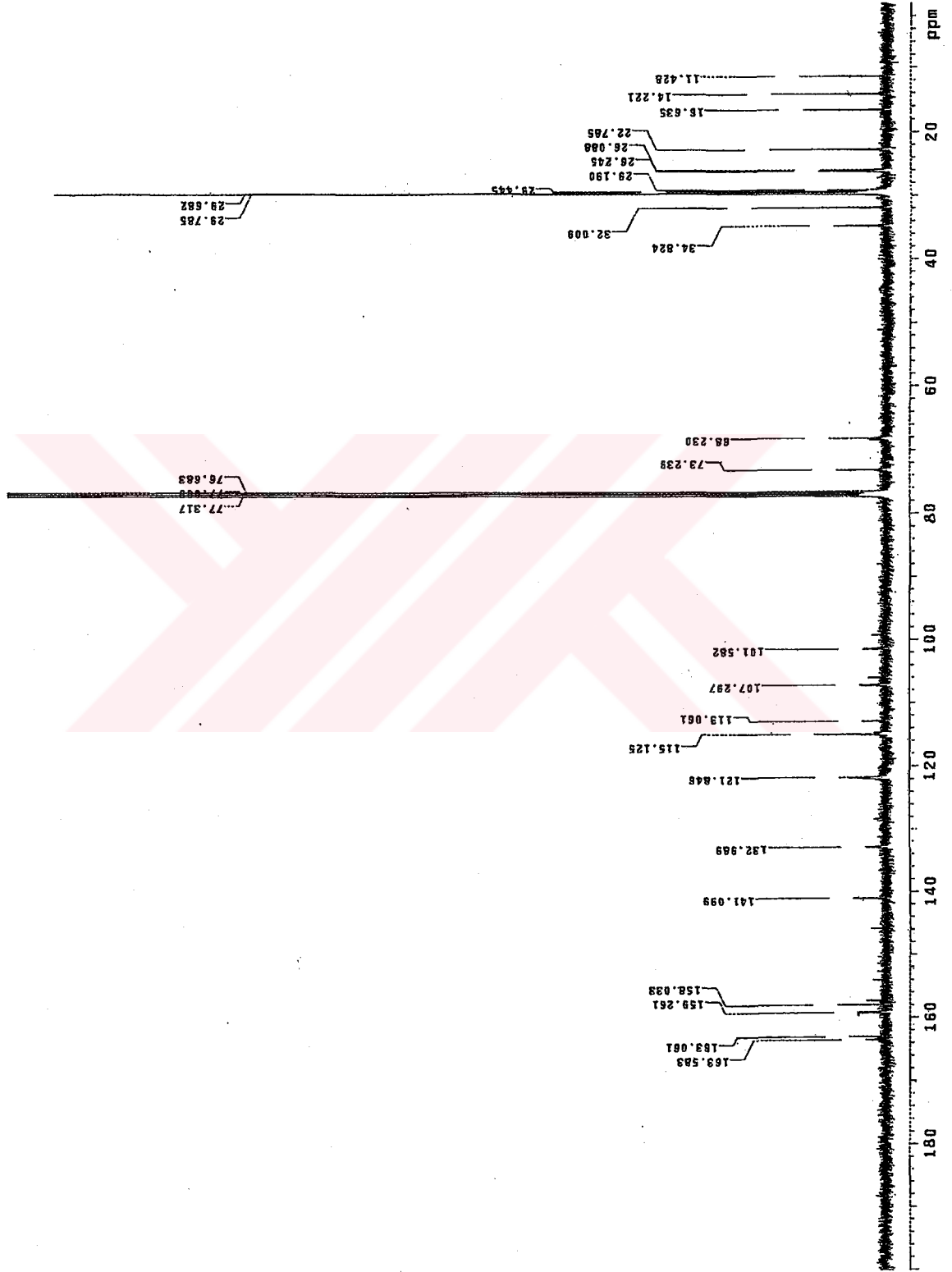
Şekil 5.60 Bileşik 5g'nin UV spektrumu

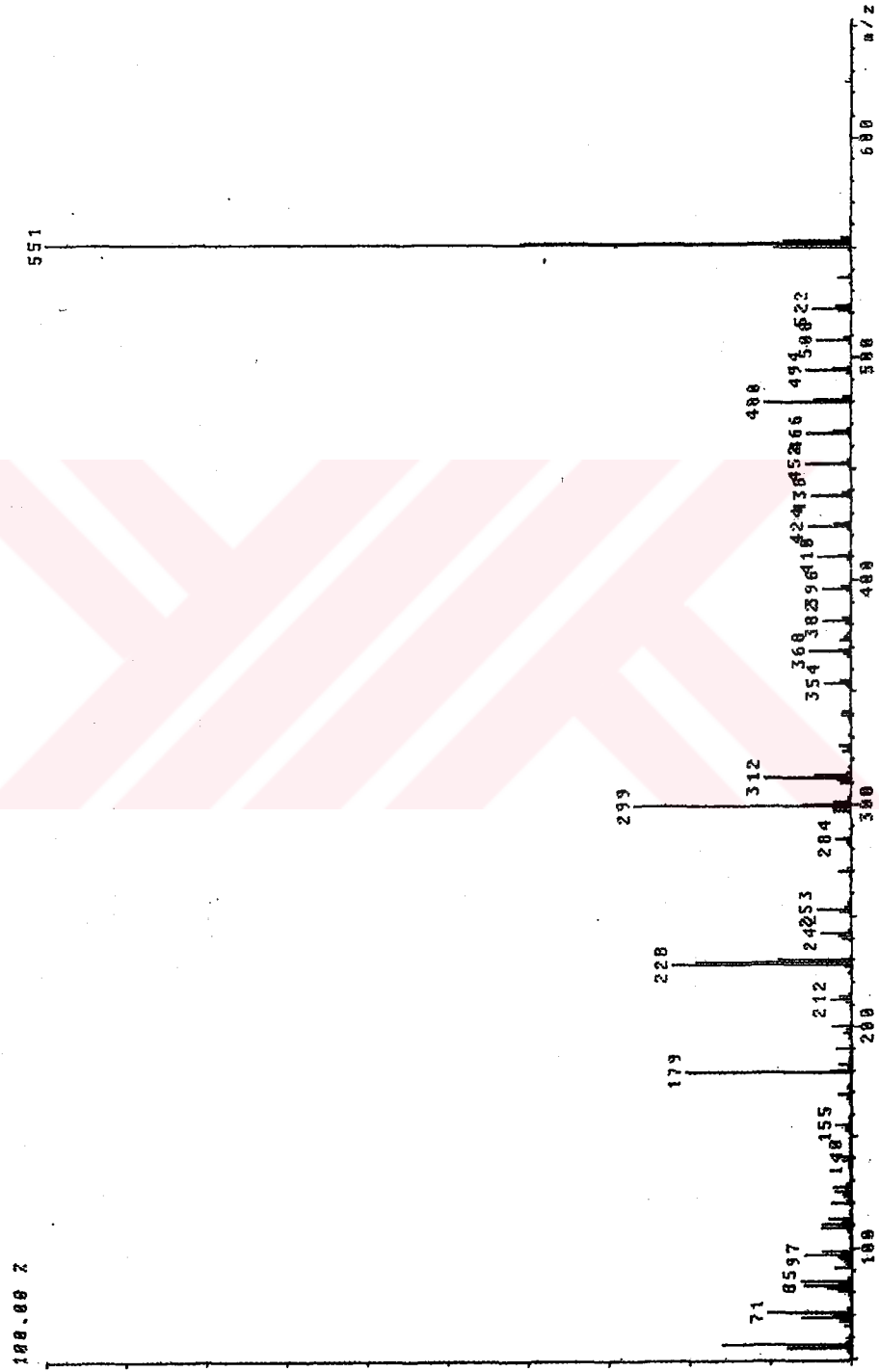


Şekil 5.61 Bileşik 5g'nin IR spektrumu



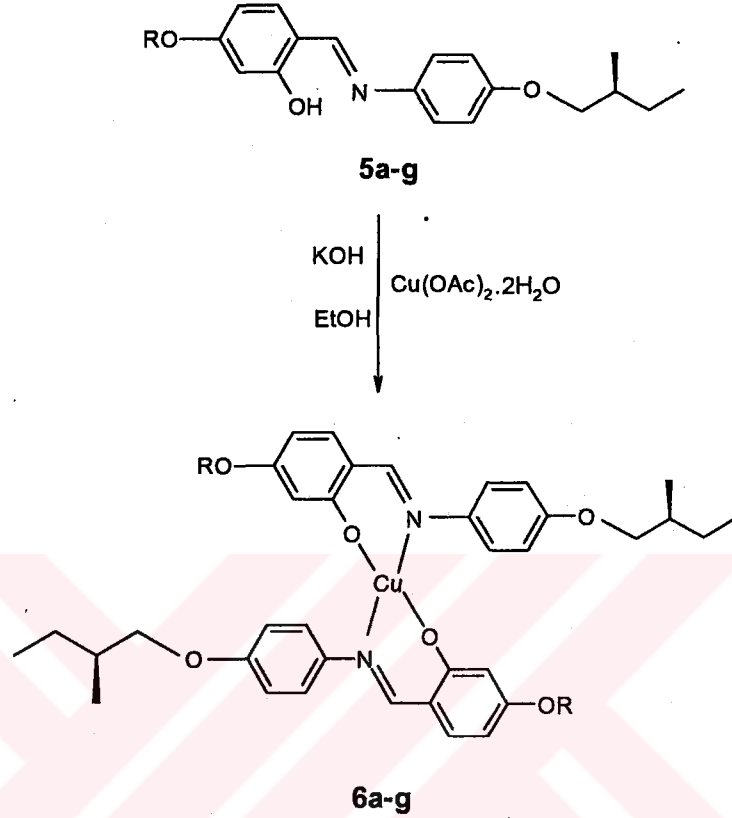
Şekil 5.62 Bileşik 5g'nin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 5.63 Bileşik 5g'nin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.64 Bileşik 5g'nin MS spektrumu

5.1.6 Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-alkoksisalisilaldiminato]bakır(II) Bileşiklerinin Sentezi:



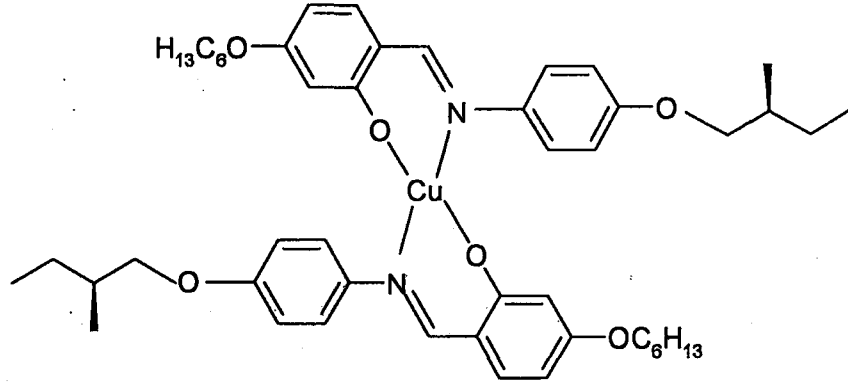
İmin ligandlarının (**5a-g**) susuz etanoldeki (15ml) çözeltisine, KOH'in (0.4683g) susuz etanoldeki (50ml) çözeltisinden yeterli miktarda eklenerek ortamın bazik olması sağlandı. Karışıma bakır(II)asetatdihidrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eklenerek oda sıcaklığında, argon atmosferinde 24 saat karışması sağlandı. Elde edilen madde etanol ile yıkanarak süzüldü. Diklorometan / metanol karışımından tekrarlanan kristalizasyon ile saflaştırıldı.

Bakır (II) komplekslerinin yapıları MS ve elementer analiz ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.65-Şekil 5.81).

Bakır (II) komplekslerinin erime ve berraklaşma (clear) noktaları sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-hekziloksisilisilaldiminato]bakır(II)

(6a) (C₄₈H₆₄CuN₂O₆; 828.594g/mol)



6a

Reaktifler:

0,5mmol (S)-5-Hekziloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

0.4683g KOH'ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (diklorometan/metanol)

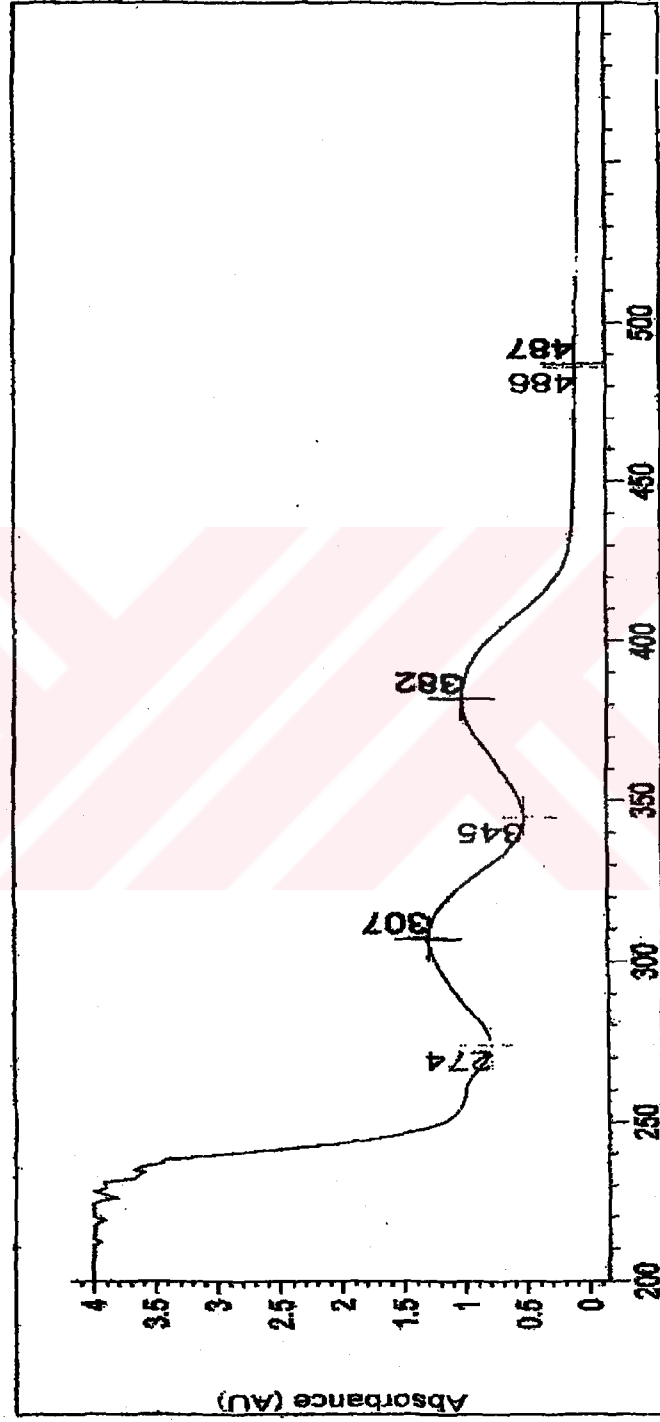
Verim: 0,0694gr (%32,13), açık toprak rengi

UV-VIS: λ(nm)= 307.0, 382.0, 482.0

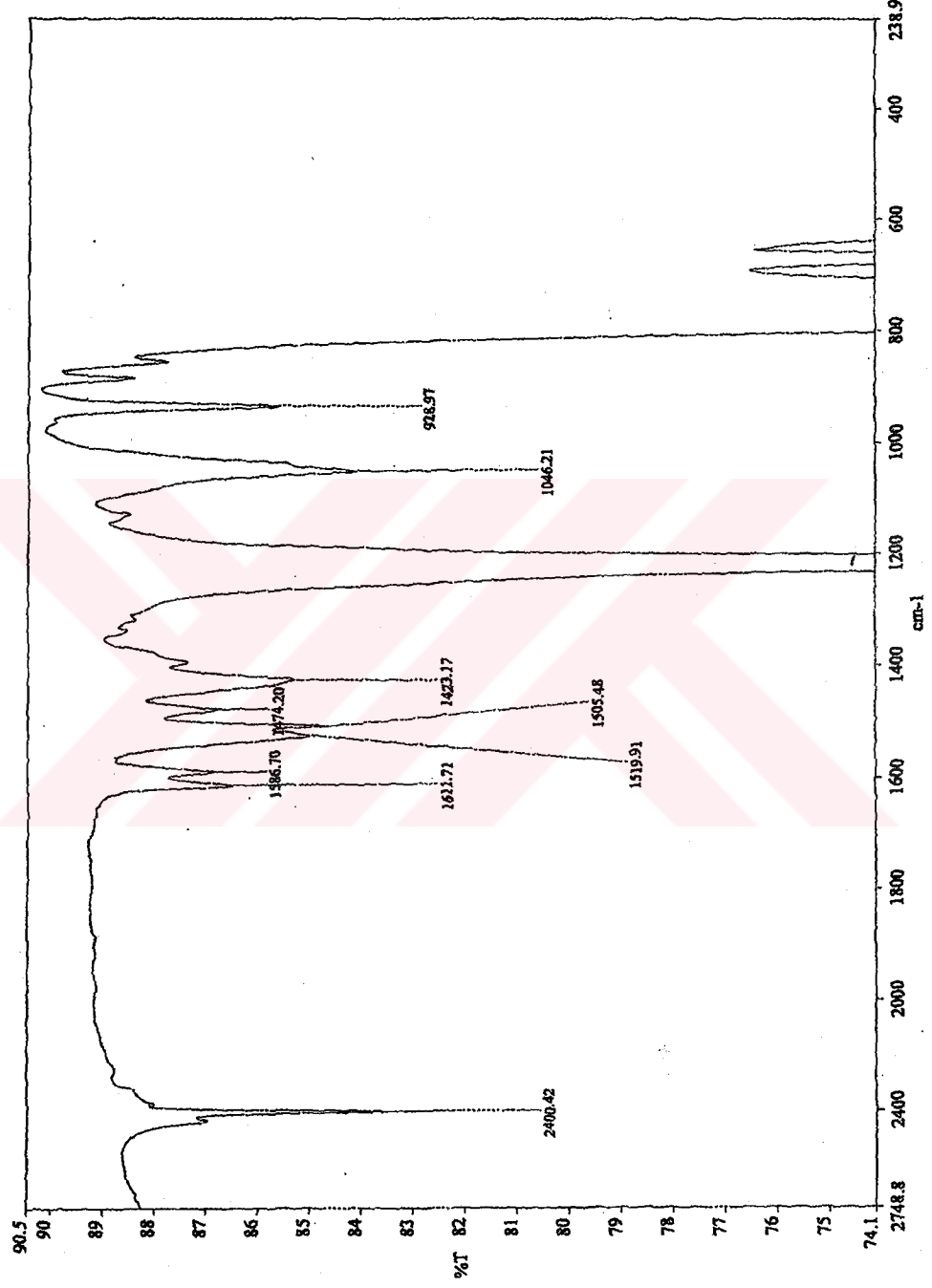
IR: γ =1611cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

EA: hesaplanan: C %69.58, H %7.79, N %3.38; bulunan: C %69.60, H % 7.77, N %3.36.

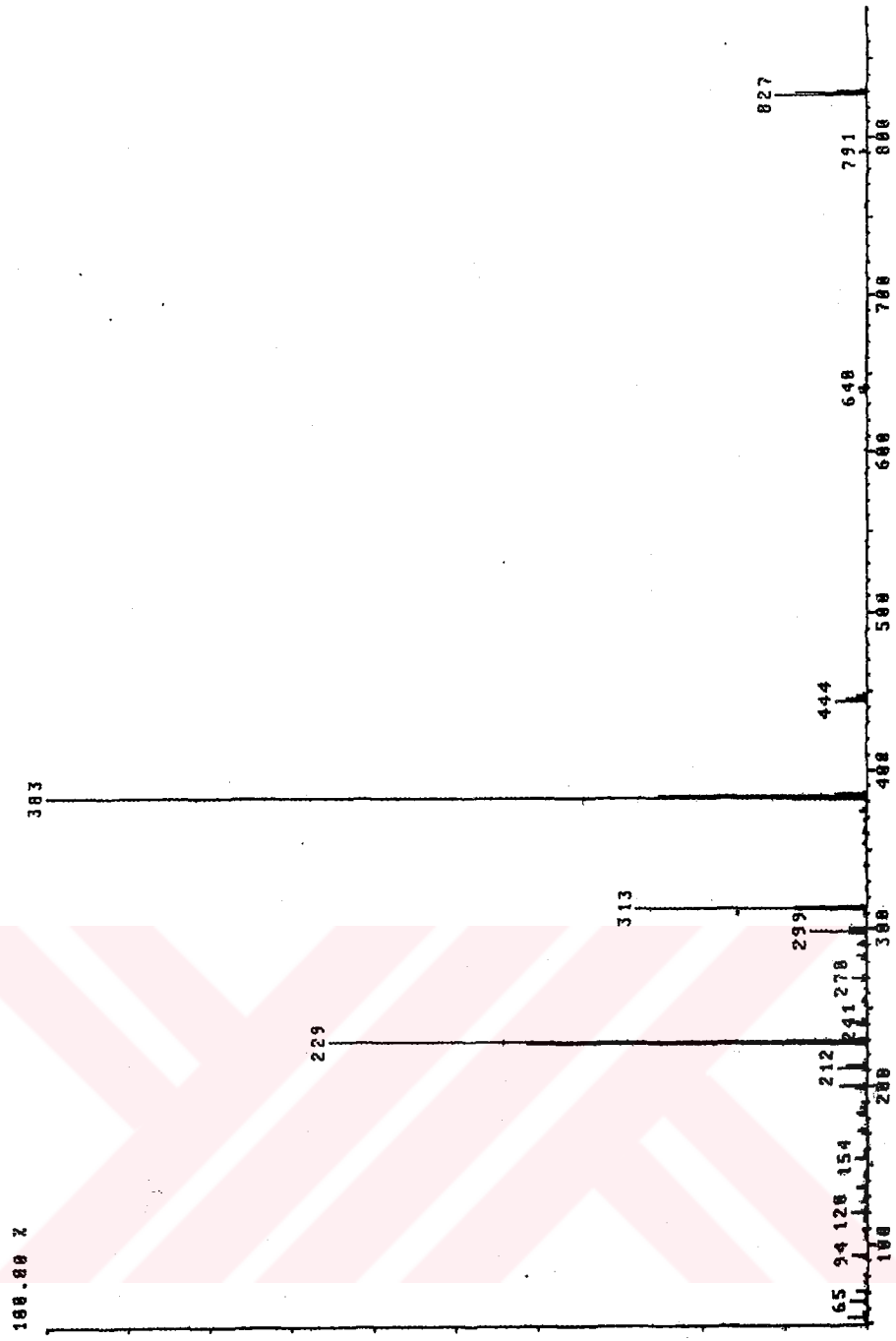
MS(EI): m/z (%)= 827 (12) [M⁺], 383 (100) C₂₄H₃₃NO₃



Şekil 5.65 Bileşik 6a'nın UV spektrumu

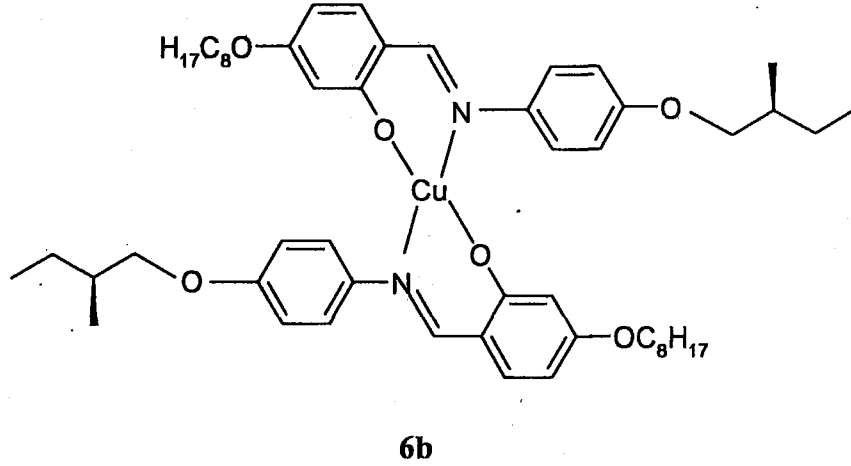


Şekil 5.66 Bileşik 6a'nın IR spektrumu



Şekil 5.67 Bileşik 6a'nın MS spektrumu

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-oktiloksisalisilaldiminato]bakır(II) (6b)
(C₅₂H₇₂CuN₂O₆; 884.702g/mol)



Reaktifler:

0,5mmol (S)-5-Oktiloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

0.4683g KOH' ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

Saflaştırma:

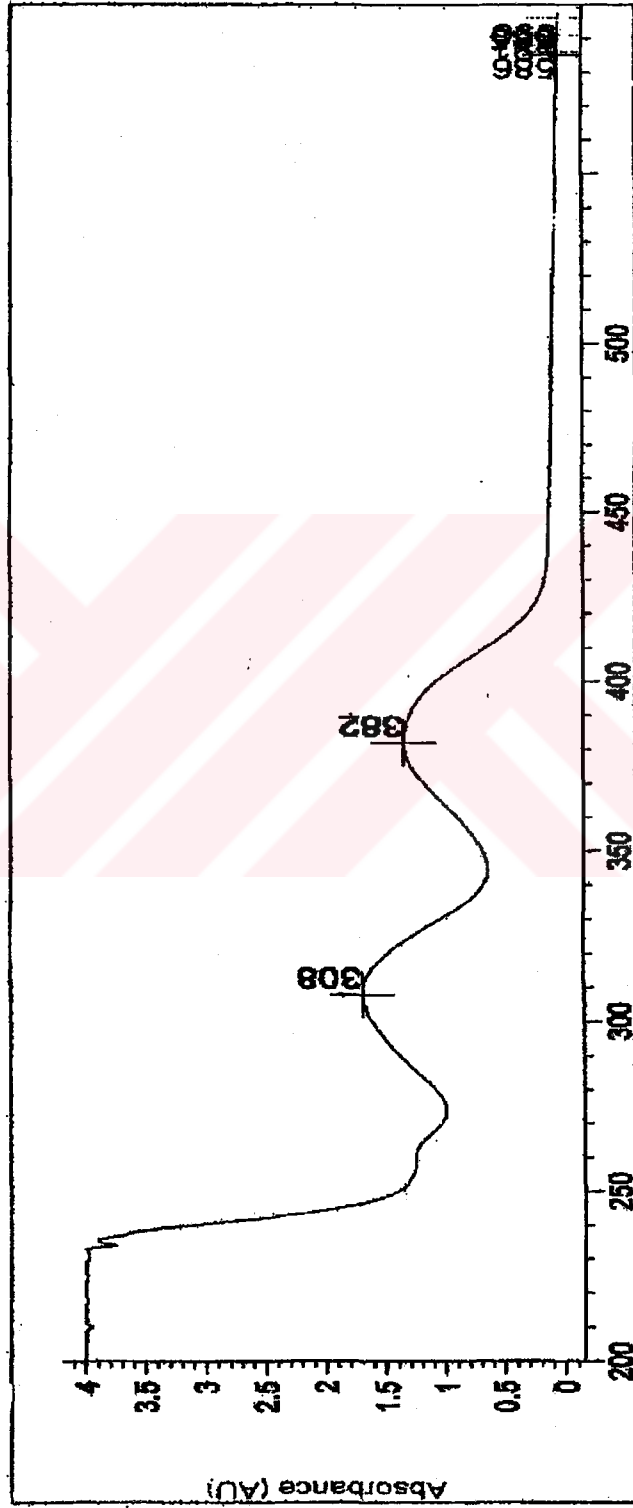
Verim: 0,1307gr (%29,54), aöık toprak rengi

UV-VIS: λ(nm)= 308.0, 382.0, 585.0

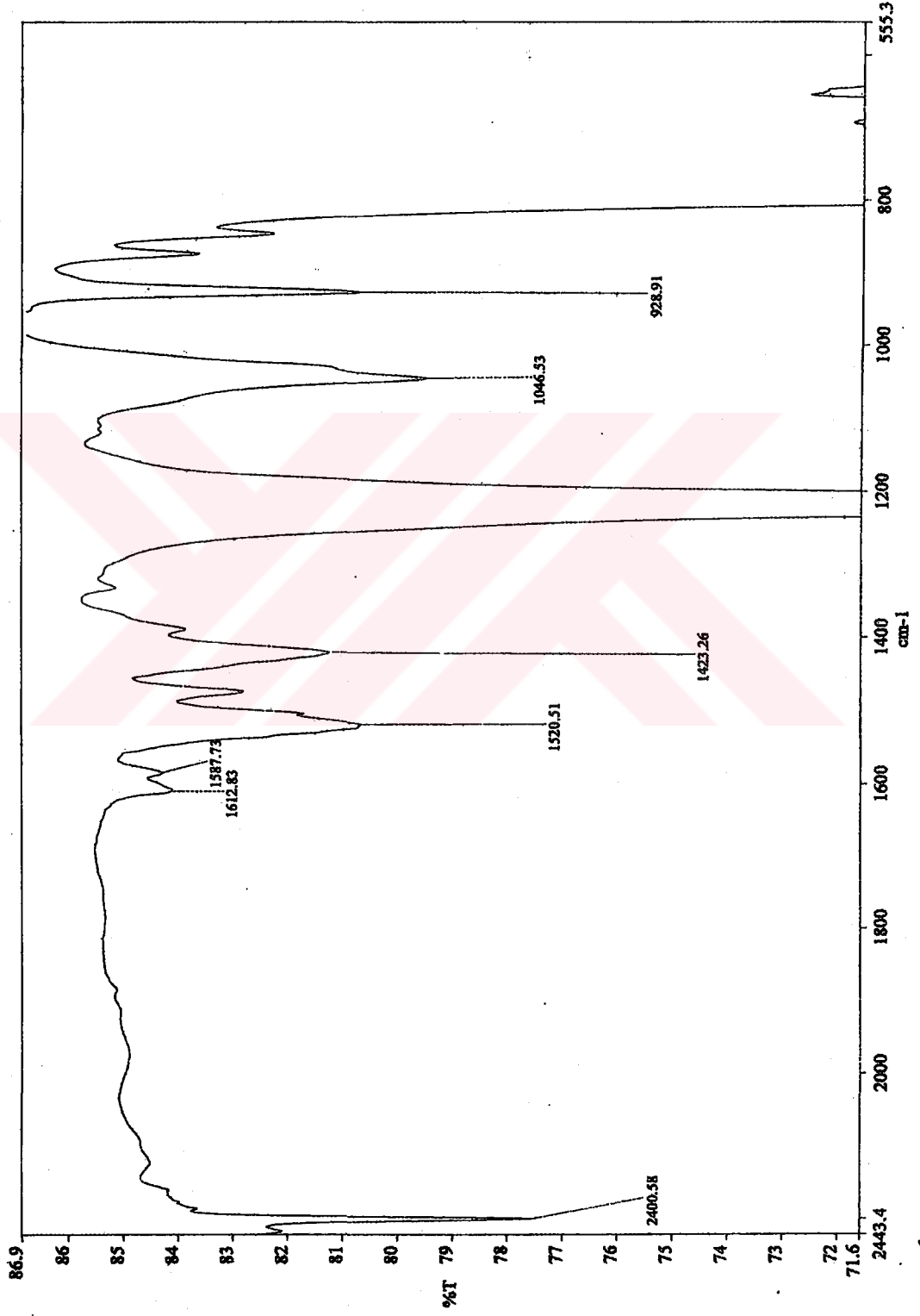
IR: γ =1612cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

EA: hesaplanan: C %70.60, H %8.20, N %3.17; bulunan: C %70.58, H %8.18, N %3.16.

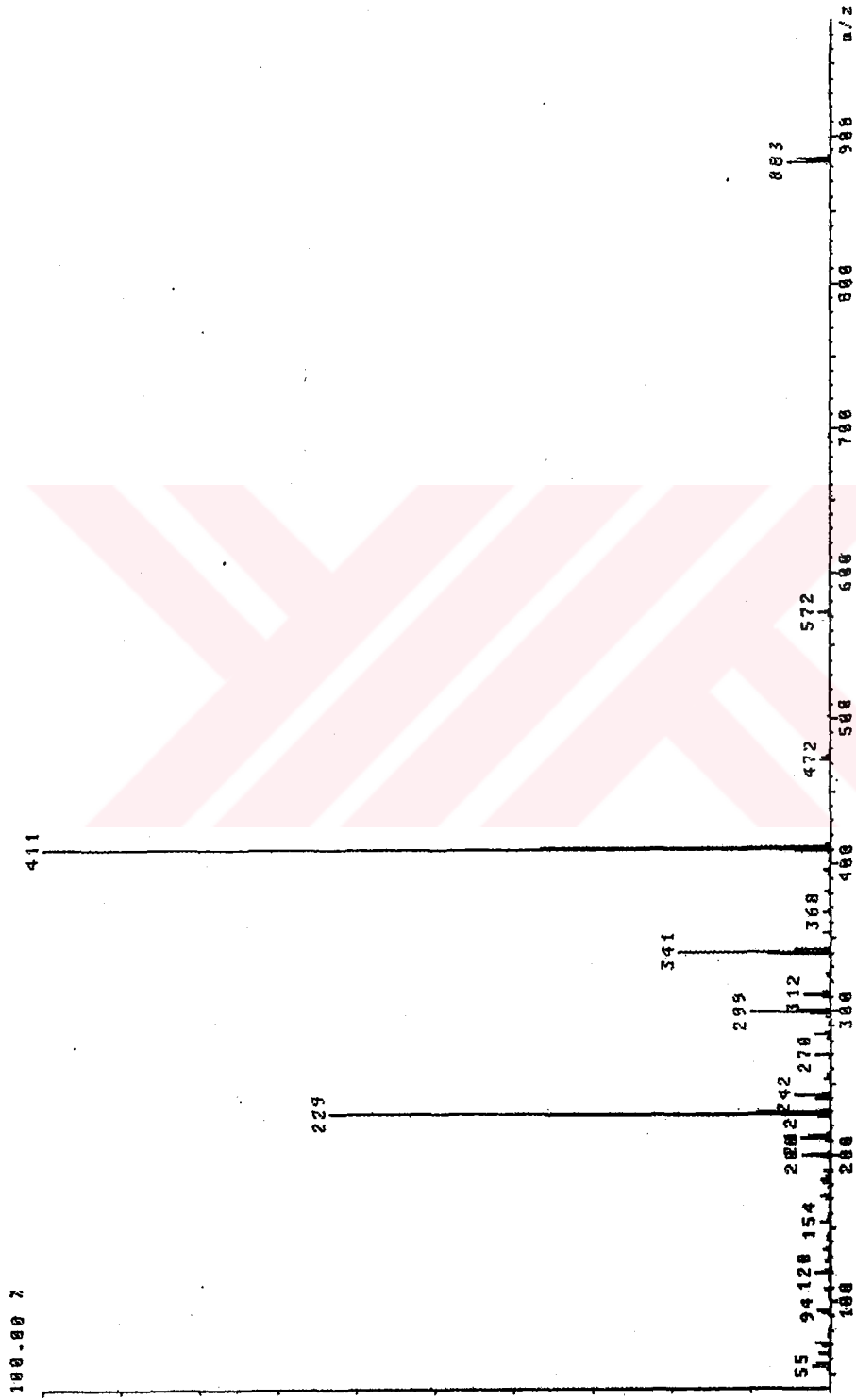
MS(EI): m/z (%)= 883 (6) [M⁺], 411 (100) C₂₆H₃₇NO₃



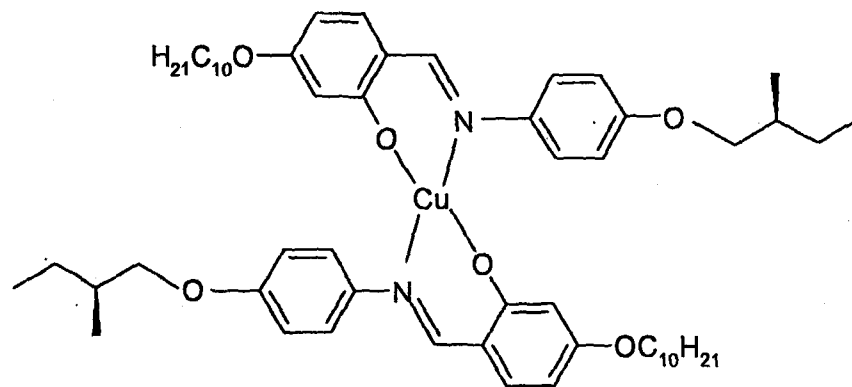
Şekil 5.68 Bileşik 6b'nin UV spektrumu



Şekil 5.69 Bileşik 6b'nin IR spektrumu



Şekil 5.70 Bileşik 6b'nin MS spektrumu

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-desiloksisilisilaldiminato]bakır(II) (6c)**(C₅₆H₈₀CuN₂O₆; 940.81g/mol)****6c****Reaktifler:**

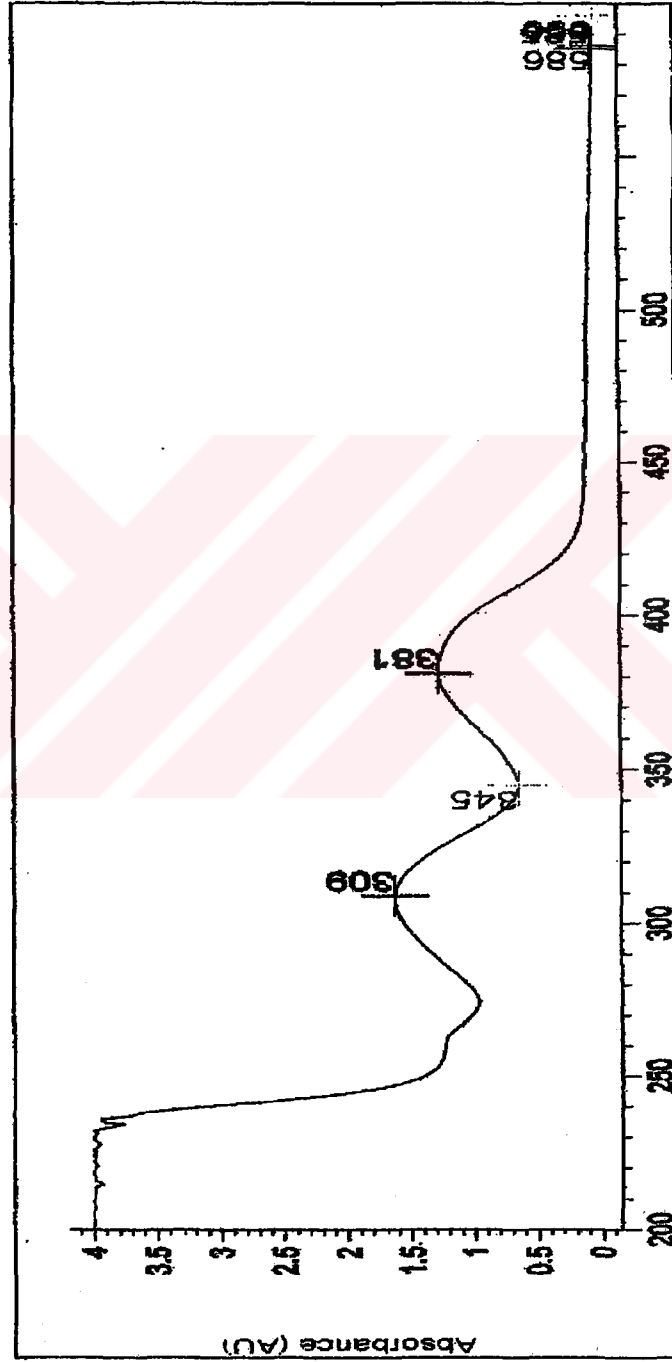
0,5mmol (S)-5-Desiloksi-2[{ 4-(2-metilbutoksi)-fenilimino }-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

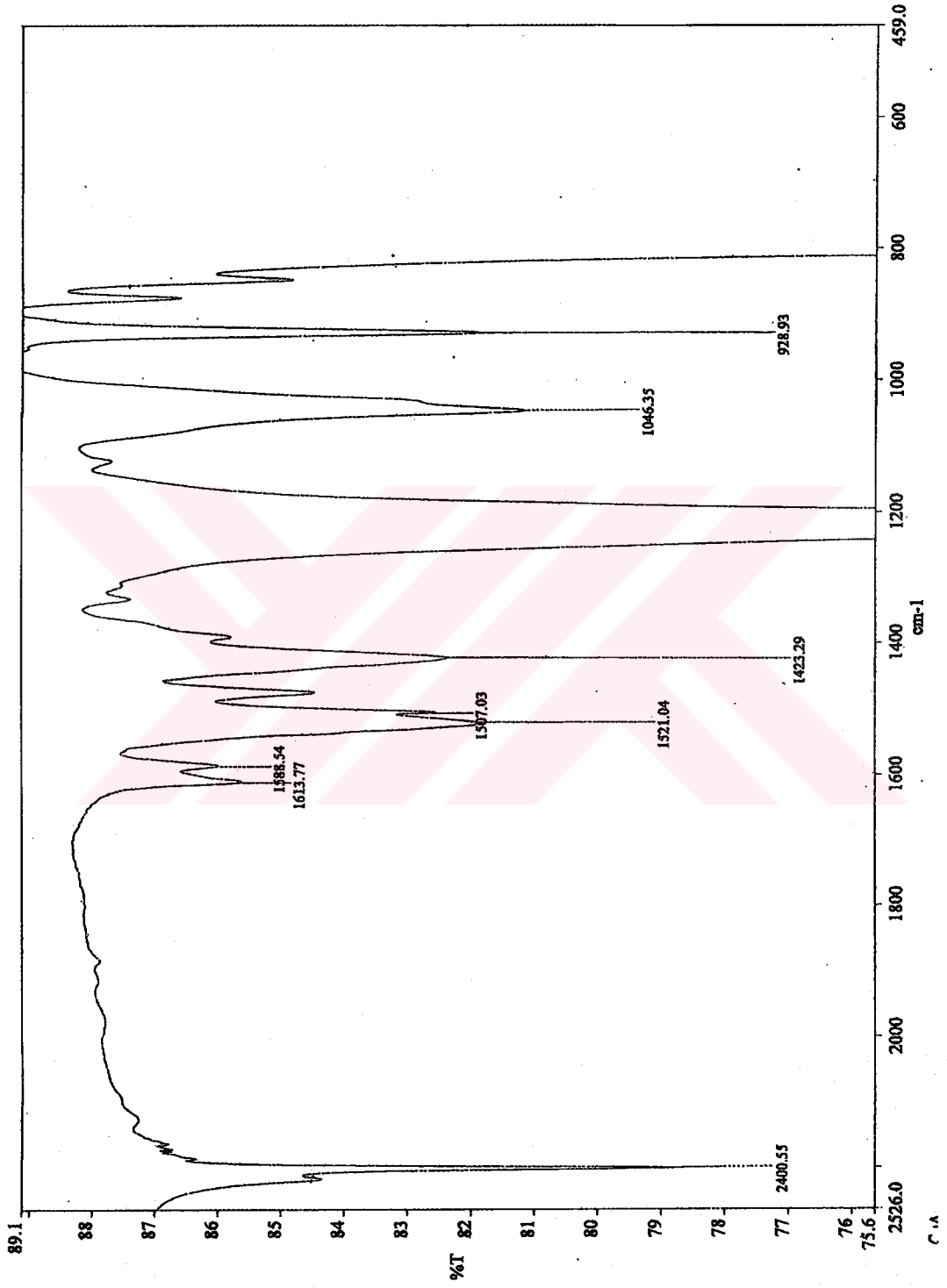
0.4683g KOH' ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

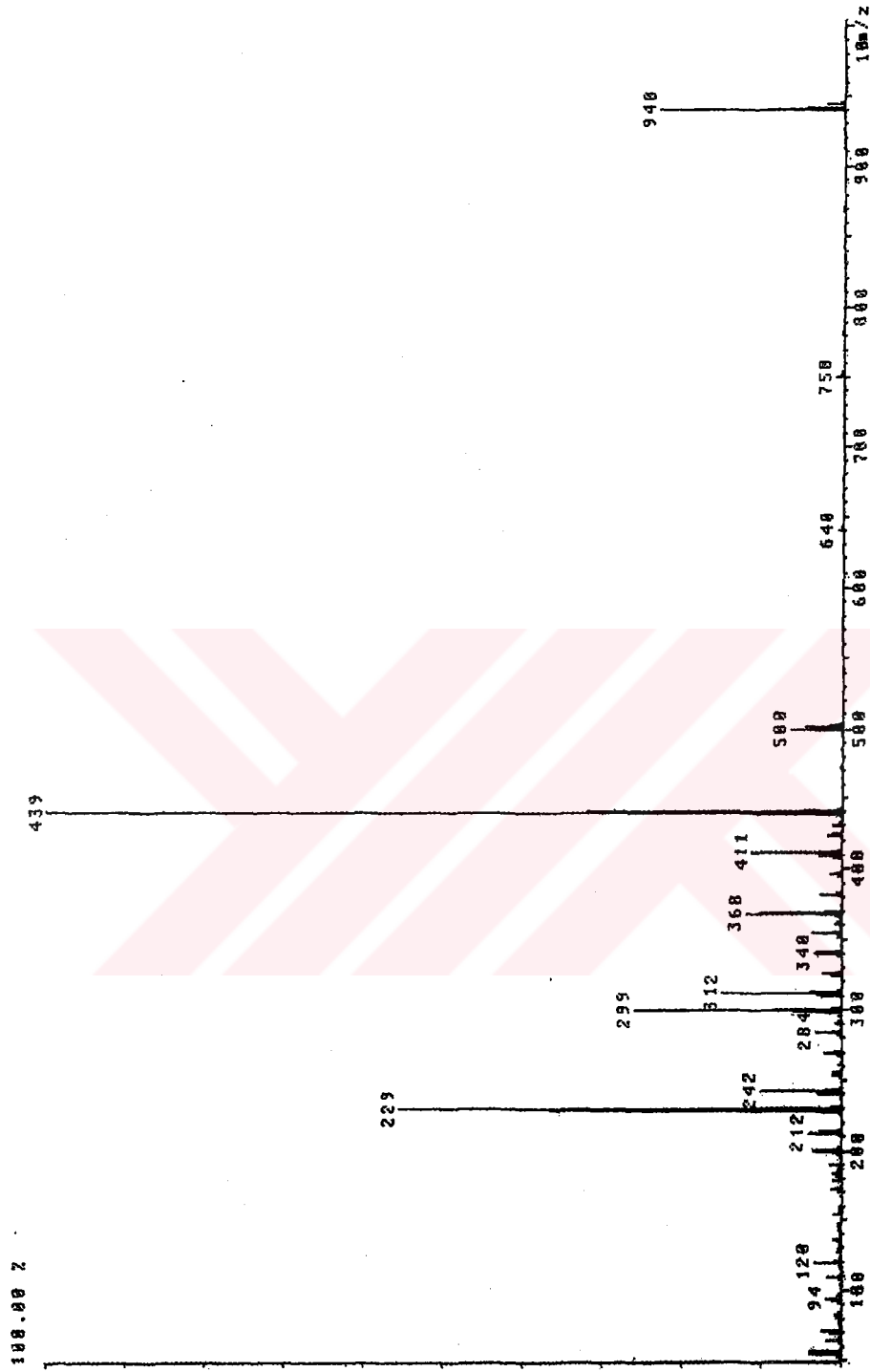
Saflaştırma:**Verim:** 0,2093gr (%44,40), açık toprak rengi.**UV-VIS:** λ(nm)= 309.0, 381.0, 585.0**IR:** γ =1613cm⁻¹ (C=N gerilmesi)**EA:** hesaplanan: C %71.49, H %8.57, N %2.98; bulunan: C%71.56, H %8.37, N %3.01.**MS(EI):** m/z (%)= 940 (28) [M⁺], 439 (100) C₂₈H₄₁NO₃



Şekil 5.71 Bileşik 6c'nin UV spektrumu

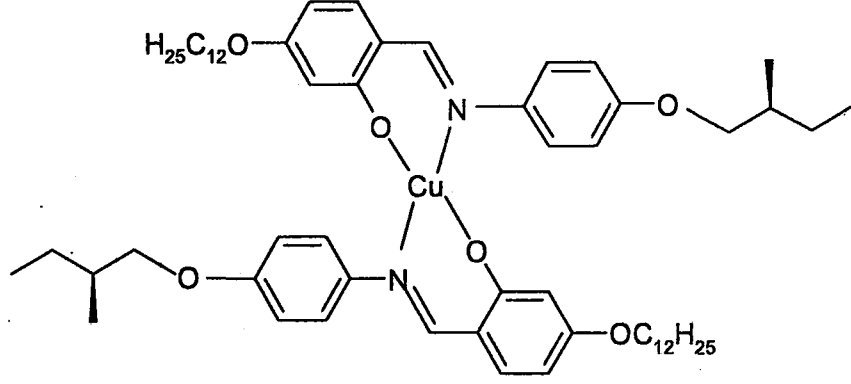


Şekil 5.72 Bileşik 6c'nin IR spektrumu



Şekil 5.73 Bileşik 6c'nin MS spektrumu

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-dodesiloksisilisilaldiminato]bakır(II) (6d)
(C₆₀H₈₈CuN₂O₆; 996.918g/mol)



6d

Reaktifler:

0,5mmol (S)-5-Dodesiloksi-2[{ 4-(2-metlbutoksi)-fenilimino }-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

0.4683g KOH' ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

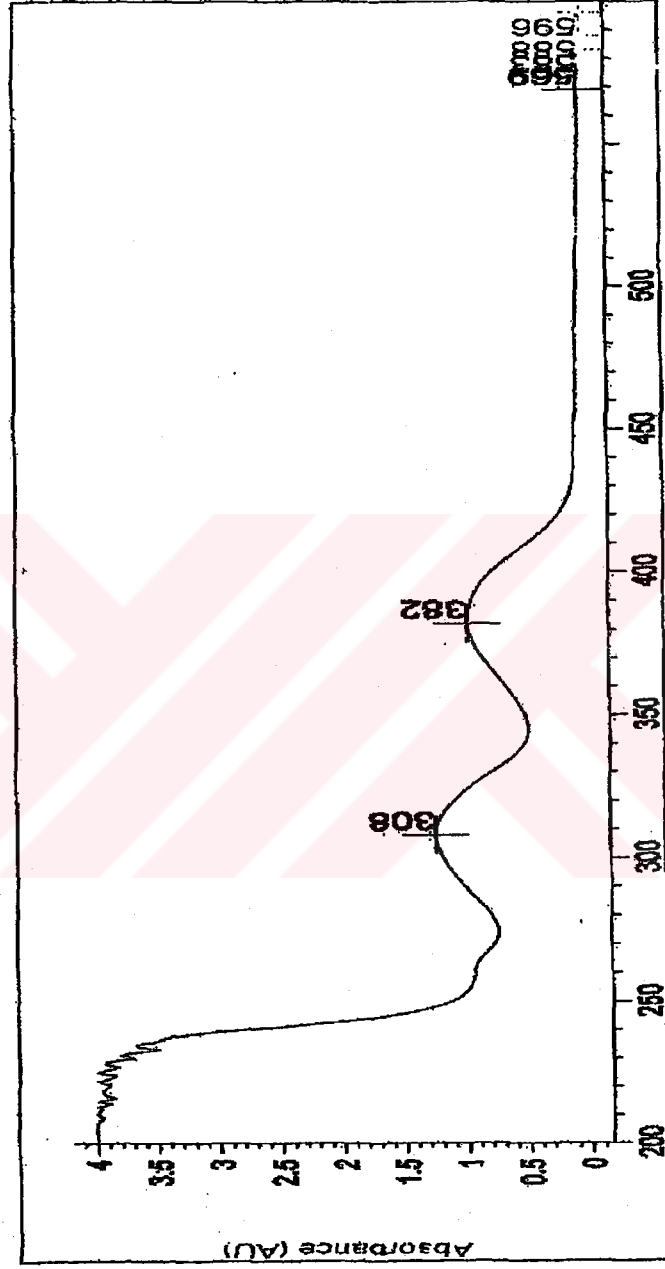
Saflaştırma:

Verim: 0,2248gr (%45,10), açık toprak rengi

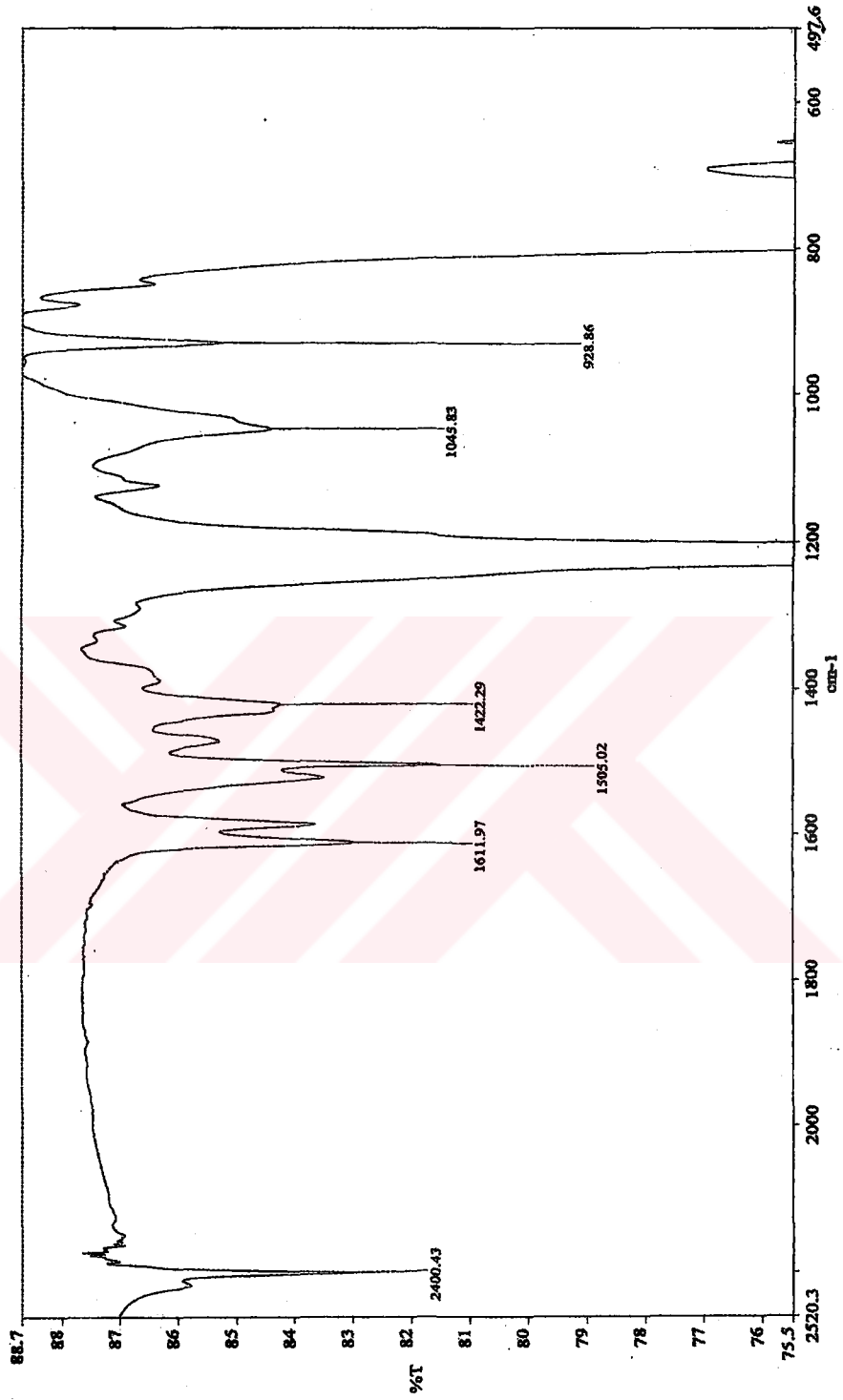
UV-VIS: λ(nm)= 308.0, 382.0, 569.0

IR: γ =1611cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

EA: hesaplanan: C %72.29, H %8.90, N %2.81; bulunan: C %72.20, H %8.93, N %2.80.

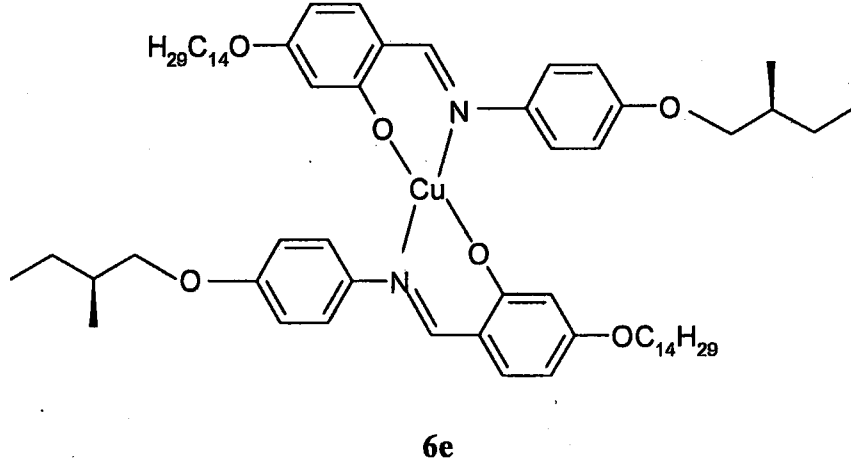


Şekil 5.74 Bileşik 6d'nin UV spektrumu



Şekil 5.75 Bileşik 6d'nin IR spektrumu

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-tetradesiloksisilisilaldiminato]bakır(II) (6e)
(C₆₄H₉₆CuN₂O₆; 1053.026g/mol)

**Reaktifler:**

0,5mmol (S)-5-Tetradesiloksi-2[{ 4-(2-metilbutoksi)-fenilimino }-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

0.4683g KOH' ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

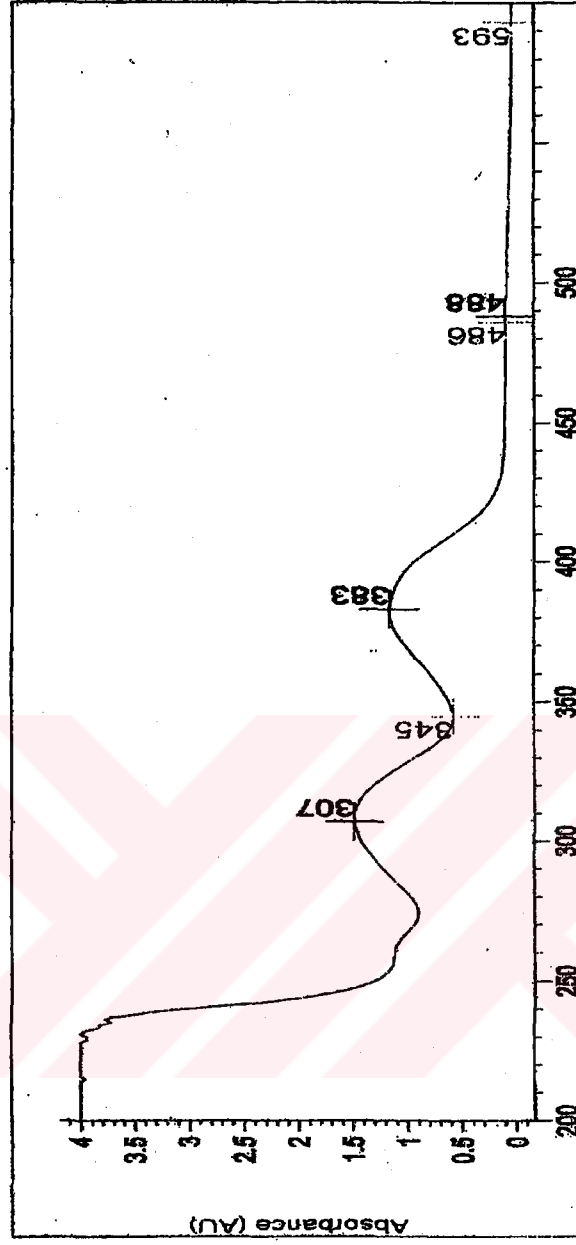
Safılaştırma:

Verim: 0,2093gr (%45,10), açık toprak rengi

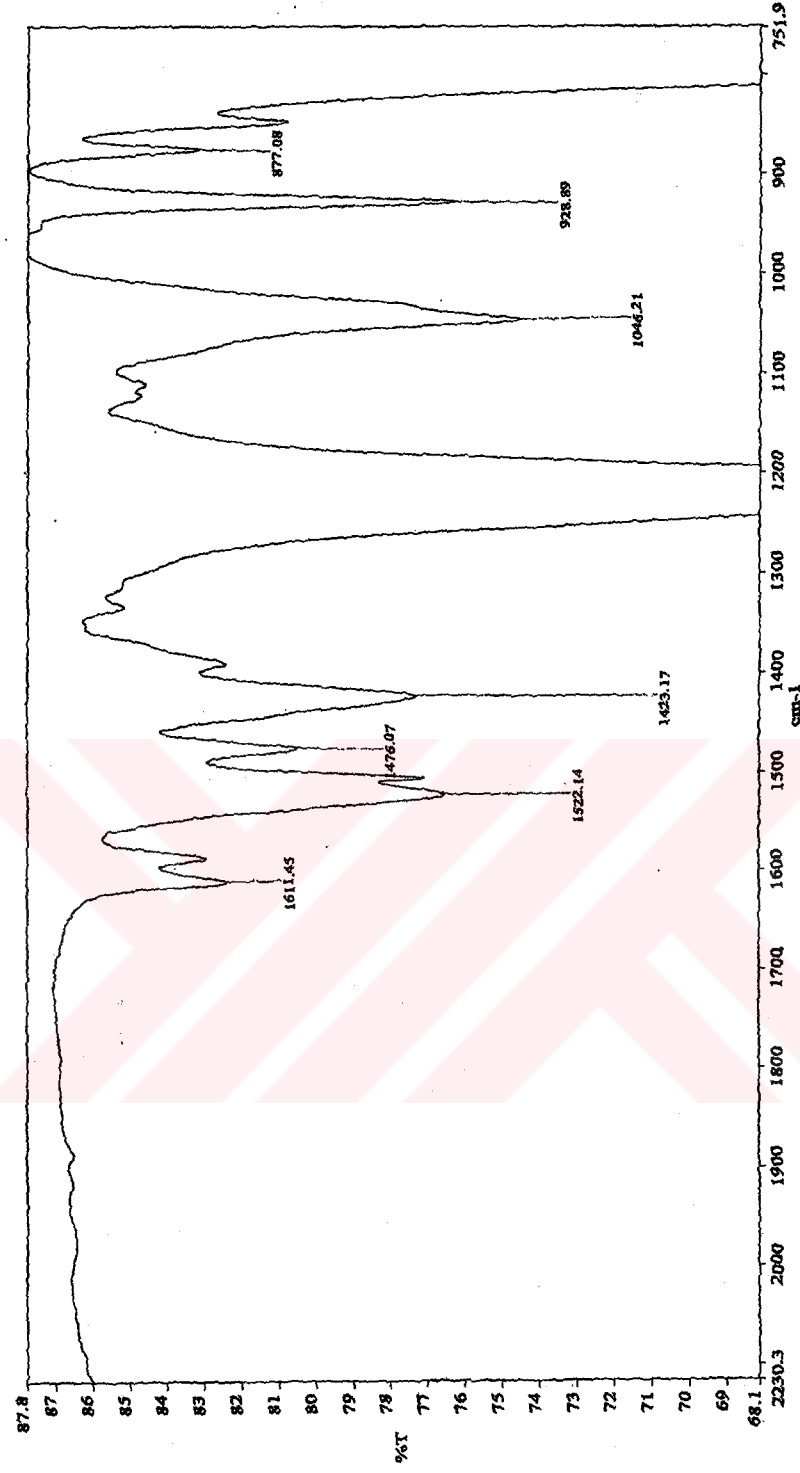
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 307.0, 383.0, 488.0$

IR: $\gamma = 1611\text{cm}^{-1}$ (C=N gerilmesi)

EA: hesaplanan: C %73, H %9.19, N %2.66; bulunan: C %72.96, H %9.20, N %2.66.

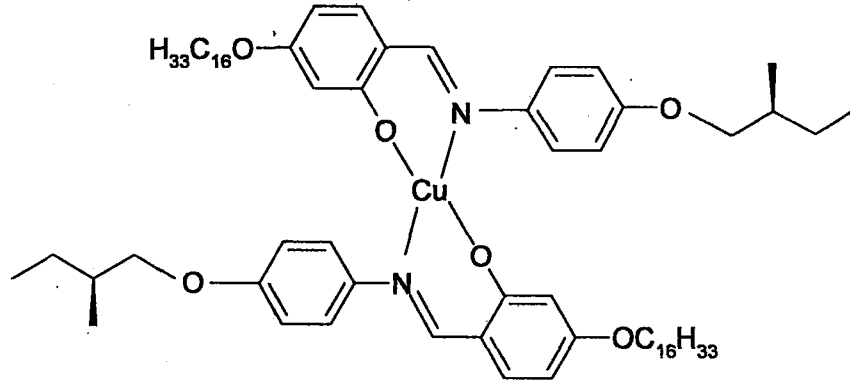


Şekil 5.76 Bileşik 6e'nin UV spektrumu



Şekil 5.77 Bileşik 6e'nin IR spektrumu

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-hekzadesiloksisilisilaldiminato]bakır(II) (6f)
(C₆₈H₁₀₄CuN₂O₆; 1109.134g/mol)



6f

Reaktifler:

0,5mmol (S)-5-Hekzadesiloksi-2[{4-(2-metilbutoksi)-fenilimino}-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

0.4683g KOH' ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

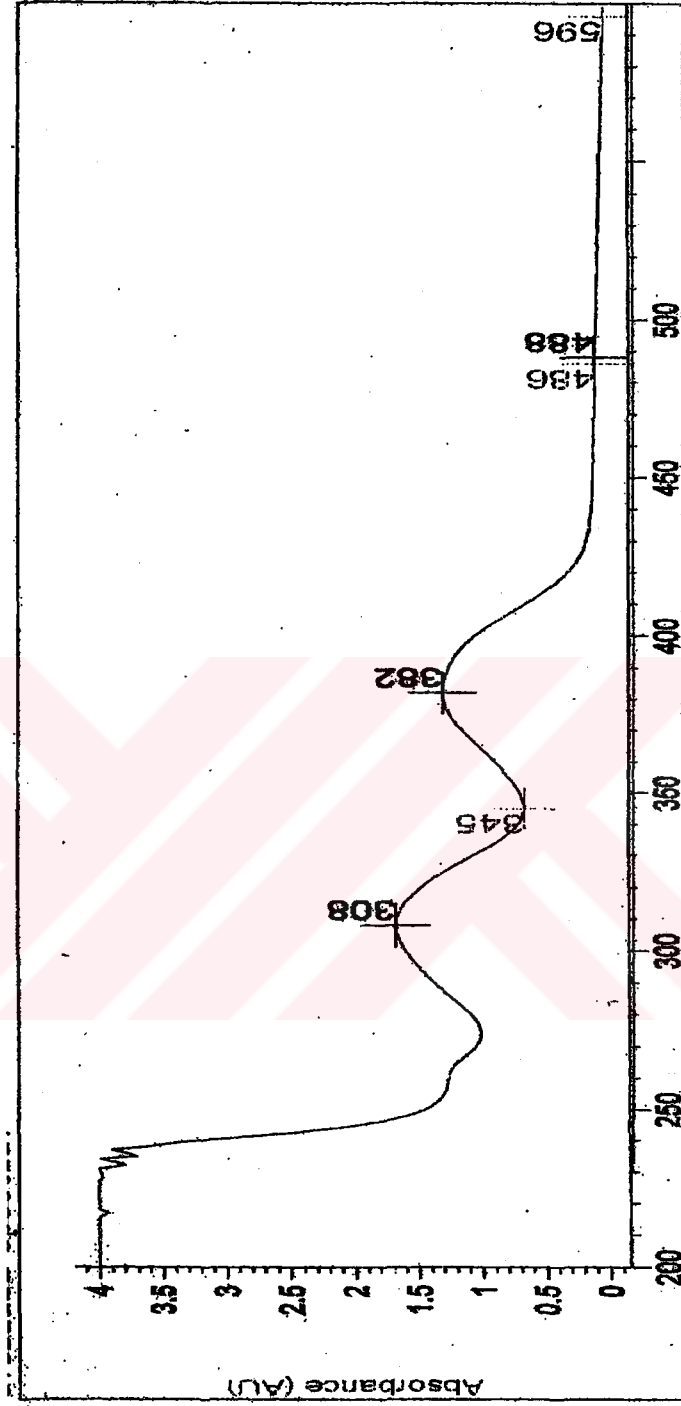
Safılaştırma:

Verim: 0,2646gr (%46,59), açık toprak rengi

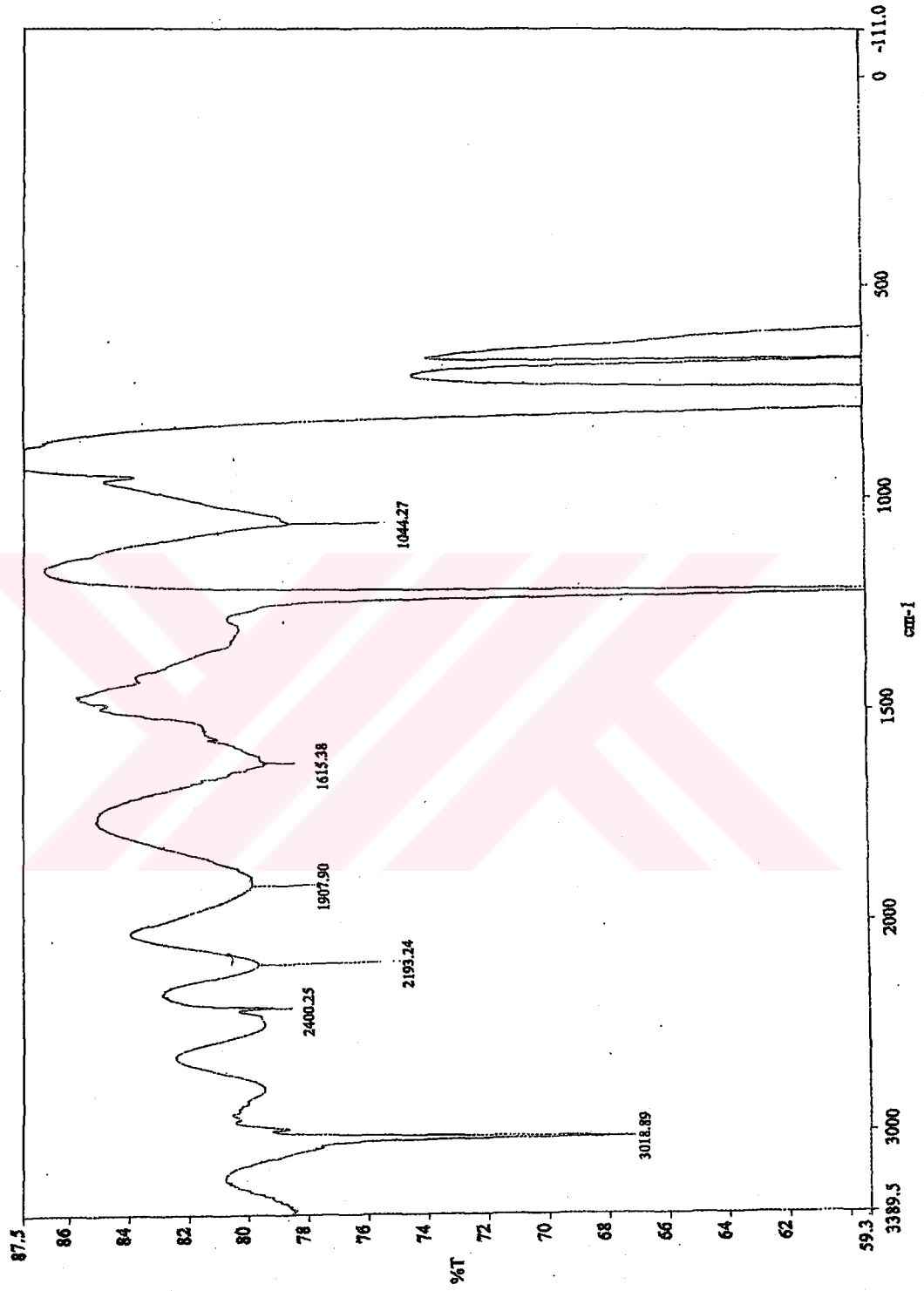
UV-VIS: λ(nm)= 308.0, 382.0, 488.0

IR: γ =1611cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

EA:hesaplanan: C %73.64, H %9.45, N %2.53; bulunan: C %73.70, H %9.42, N %2.52.

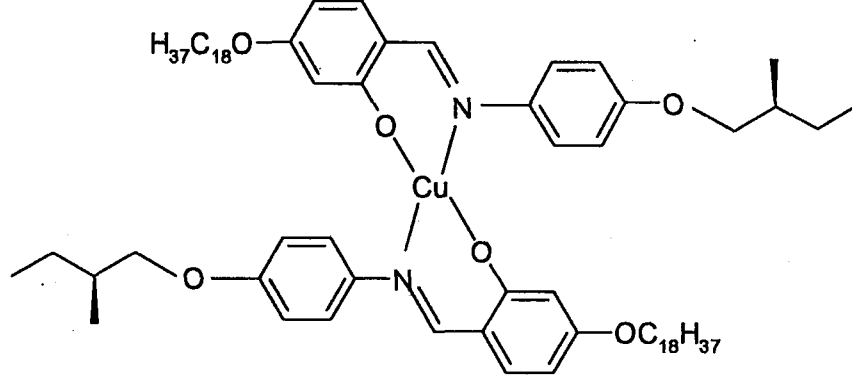


Şekil 5.78 Bileşik 6f'nin UV spektrumu



Şekil 5.79 Bileşik 6f'nin IR spektrumu

Bis[N-4'-{(S)-2metilbutoksi}-4-n-oktadesiloksisilisilaldiminato]bakır(II) (6g)
(C₇₂H₁₁₂CuN₂O₆; 1165.242g/mol)



6g

Reaktifler:

0,5mmol (S)-5-Oktadesiloksi-2[4-(2-metilbutoksi)-fenilimino]-metil]-fenol

0,25mmol Cu(OAc)₂.2H₂O

0.4683g KOH' ın 50ml etanoldeki çözeltisi

15ml EtOH

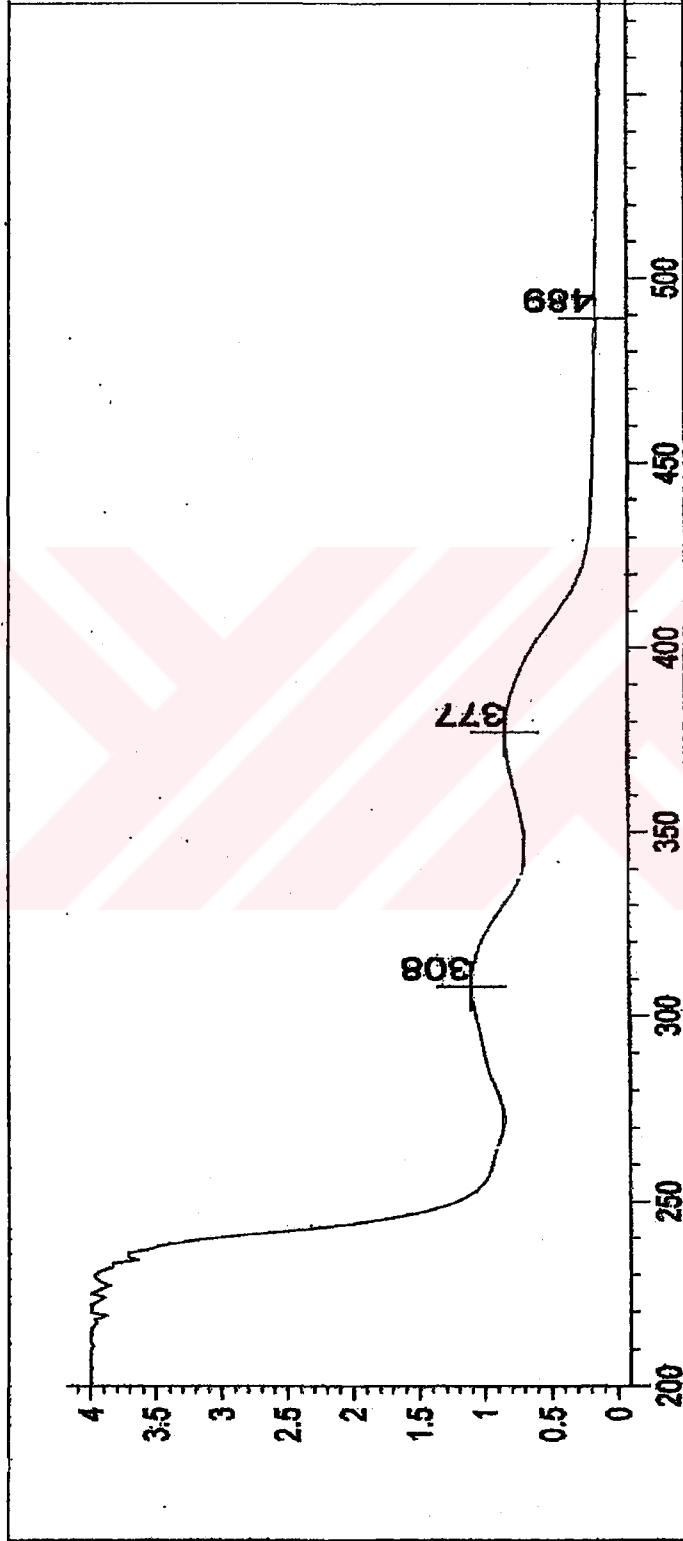
Saflaştırma:

Verim: 0,2653gr (%45,54), açık toprak rengi

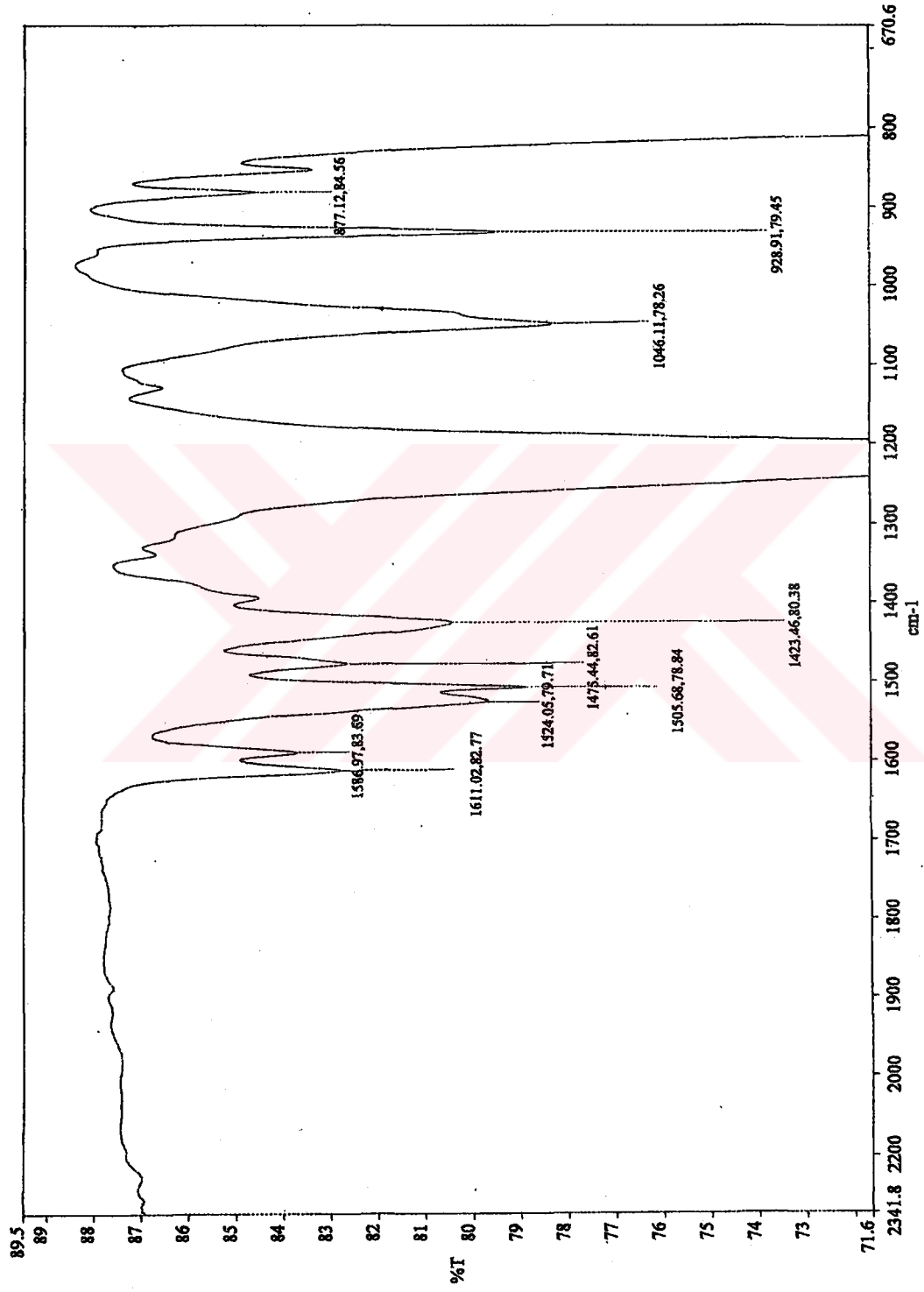
UV-VIS: λ(nm)= 309.0, 377.0,489.0

IR: γ =1611cm⁻¹ (C=N gerilmesi)

EA: hesaplanan: C %74.22, H %9.69, N %2.40; bulunan: C %74.19, H %9.71, N %2.41.



Şekil 5.80 Bileşik 6g'nin UV spektrumu



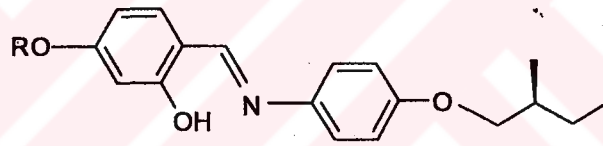
Şekil 5.81 Bileşik 6g'nin IR spektrumu

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Optik Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile sentezlenen yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri incelenmiştir.

Sıvı kristal bileşik eldesi amacı ile dizaynı yapılan 4-alkoksibenzaldehid ve (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin' in kondenzasyonundan sentezlenen imin bileşikleri **5a-5g**'nin polarizasyon mikroskobunda ısıtıcı tabla yardımı ile bileşiklerin kiral mesofaza sahip olup olmadıkları incelendi. Bu bileşiklerin. Kiral imin bileşiklerinden **5g**'de mesomorfizm gözlenmemiştir. Bileşik **5a-5g**'nin DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Soğutma sırasında bileşik; **5b**'nin 69.9°C'de, **5e**'nin 121.4°C'de mesofaz tekstürleri Şekil 5.82'de verilmiştir. İmin **5a-5f**'nin 10 K min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 83-Şekil ' de görülmektedir.

Çizelge 5.1 Kiral imin Bileşiklerinin (**5a-5g**) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

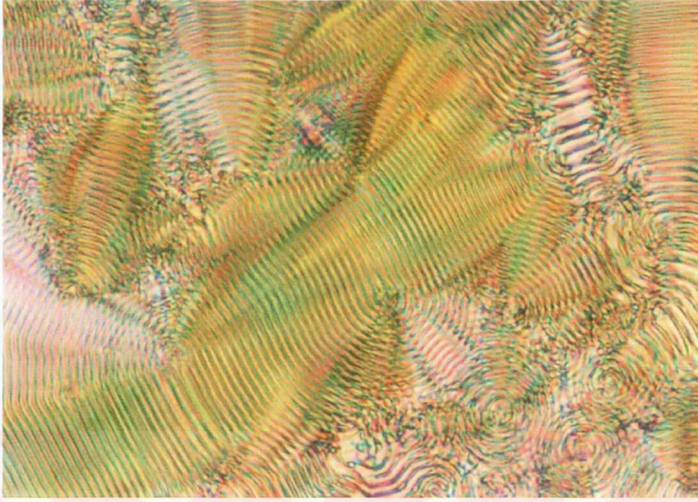


Bileşik	R	T°C(ΔH kJ/mol)
5a	C ₆ H ₁₃	K 43.4 (13.9) SmC* 84.4 (5.5) Iso
5b	C ₈ H ₁₇	K 51.9 (10.1) SmC* 81 (0.6) Iso
5c^e	C ₁₀ H ₂₁	K 50.3 (25.0) SmC* 85.9 (5.3) Iso
5d	C ₁₂ H ₂₅	K 77.3 (32.5) SmC* 83.9 (2.5) Iso
5e	C ₁₄ H ₂₉	K 72.0 (32.3) SmC* 82.0 (2.8) Iso
5f	C ₁₆ H ₃₃	K 69.3 (30.5) SmC* 80.4 (1.4) Iso
5g^b	C ₁₈ H ₃₇	K 72.6 Iso

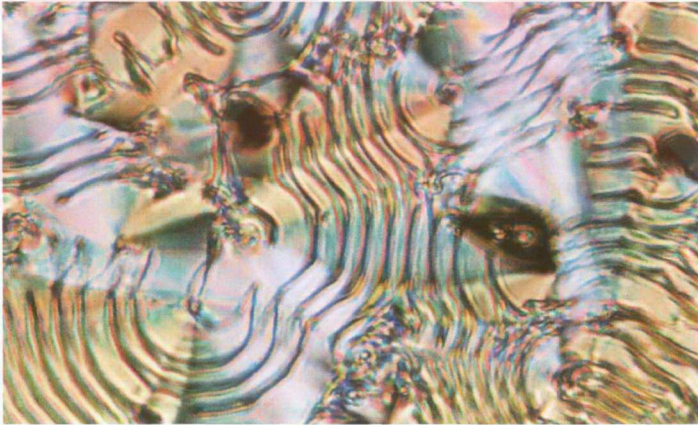
^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içindedir.

^bBileşik **5g**'nin mesofaz geçiş sıcaklıkları polarizasyon mikroskobunda 5 K min⁻¹ oranında ısıtma ile incelenmiştir.

^cBileşik **5c** (Barbera, 1989): K. 50.7 SmC* 85.2 N* 88.6 Iso.

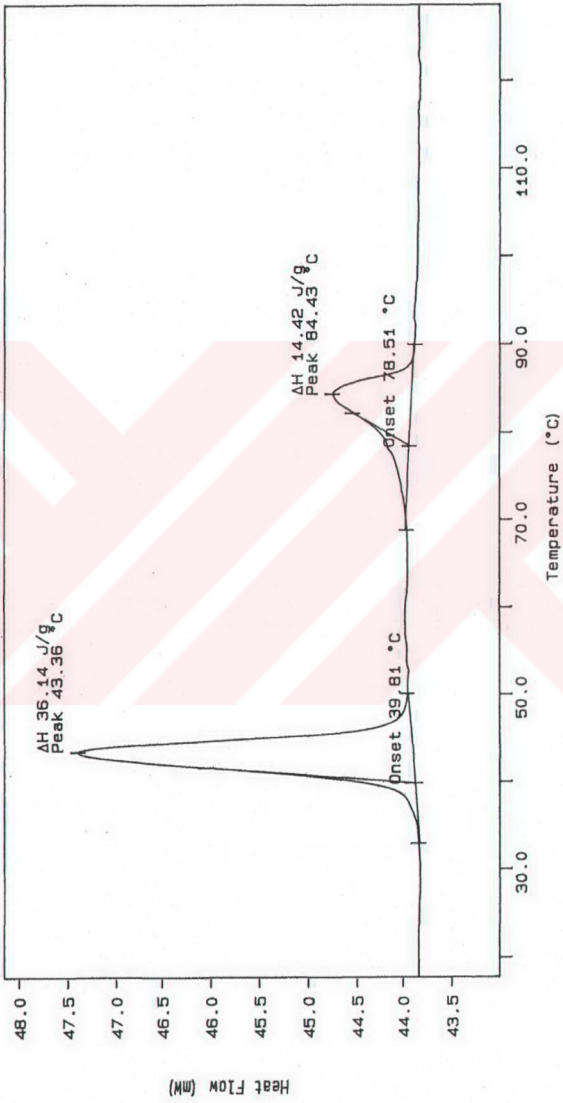


a

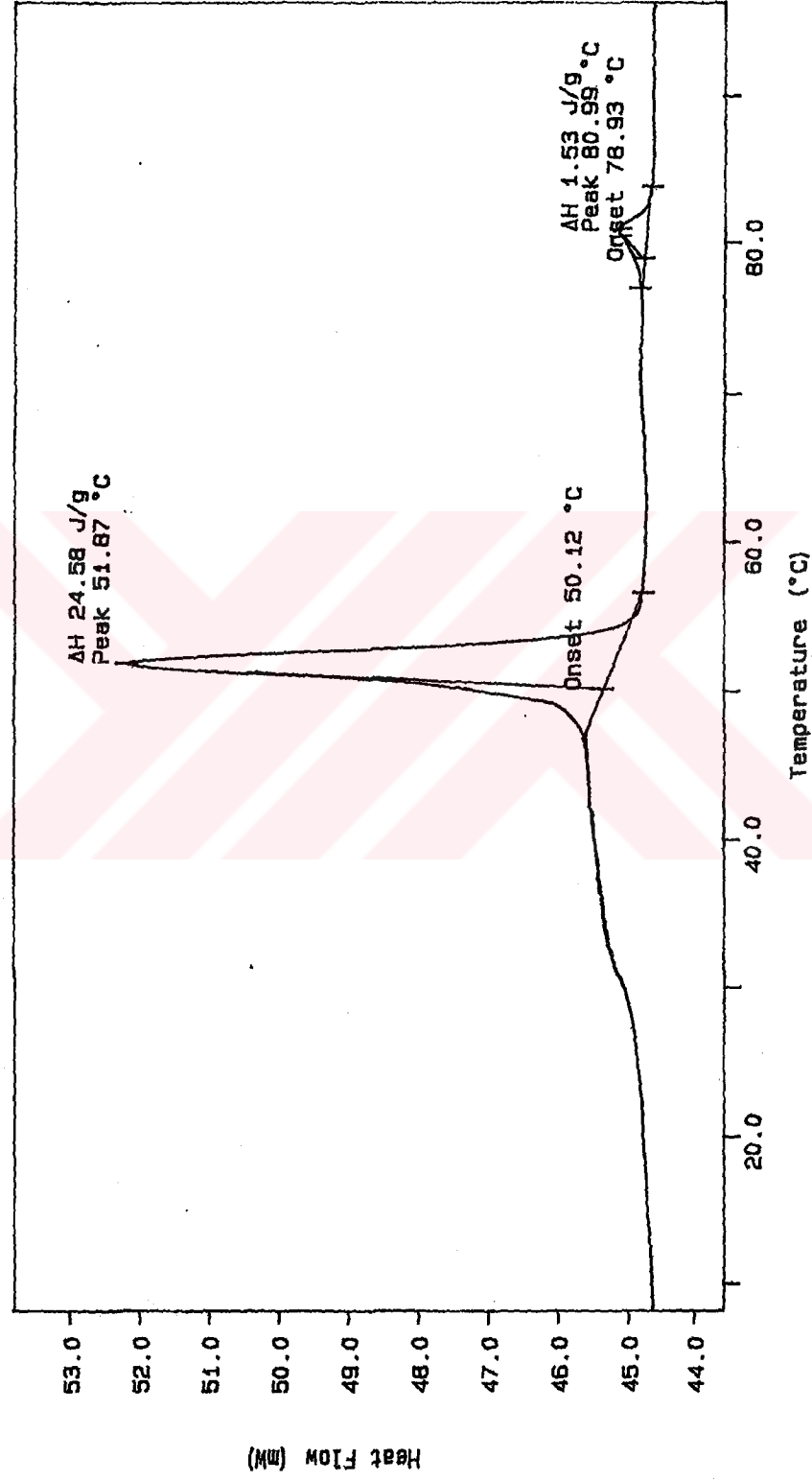


b

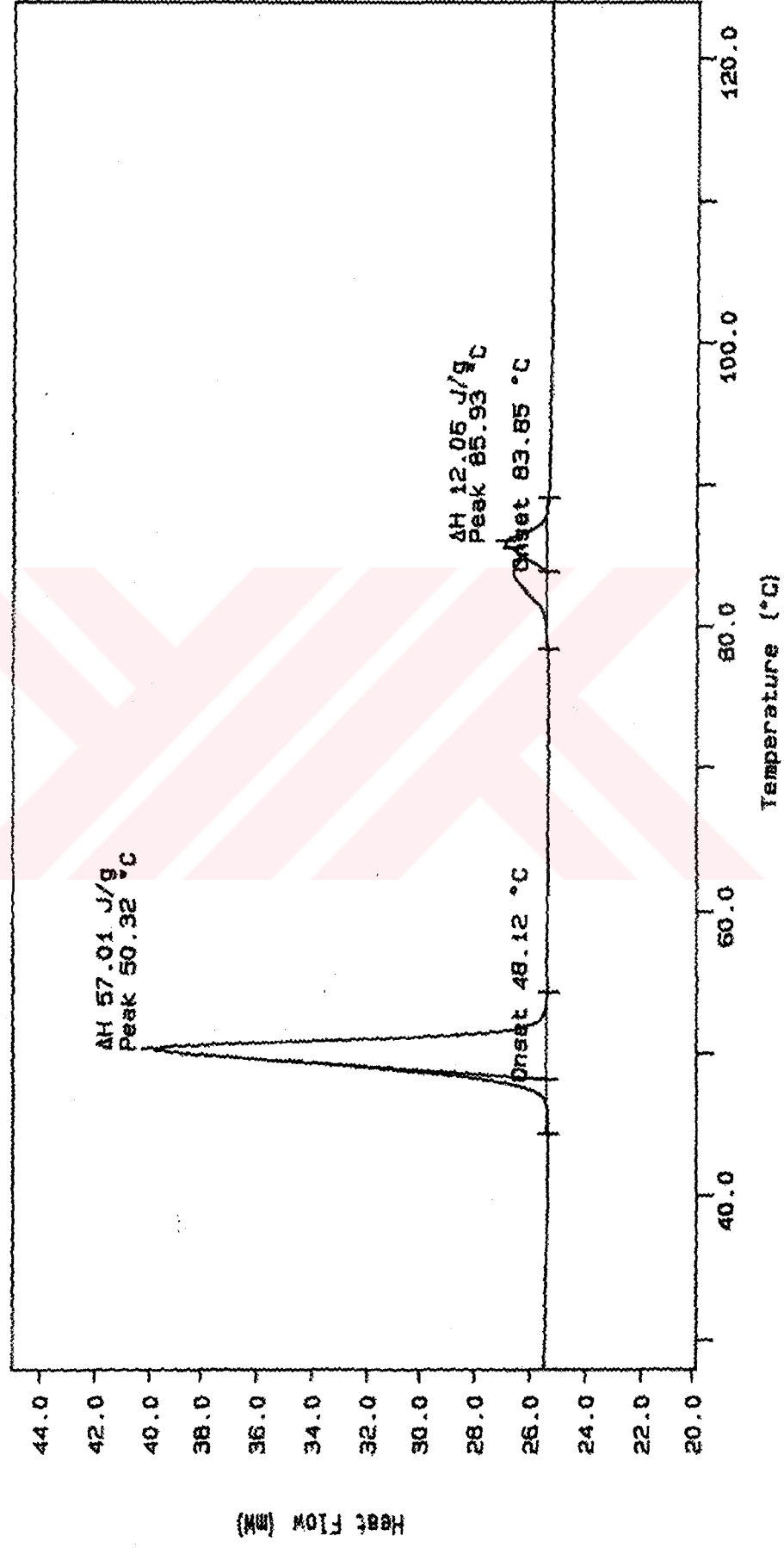
Şekil 5.82 Soğutma sırasında bileşik; (a) **5b**'nin 69.9 °C'de, (b) **5e**'nin 72.1 °C'de mesofaz tekstürleri.



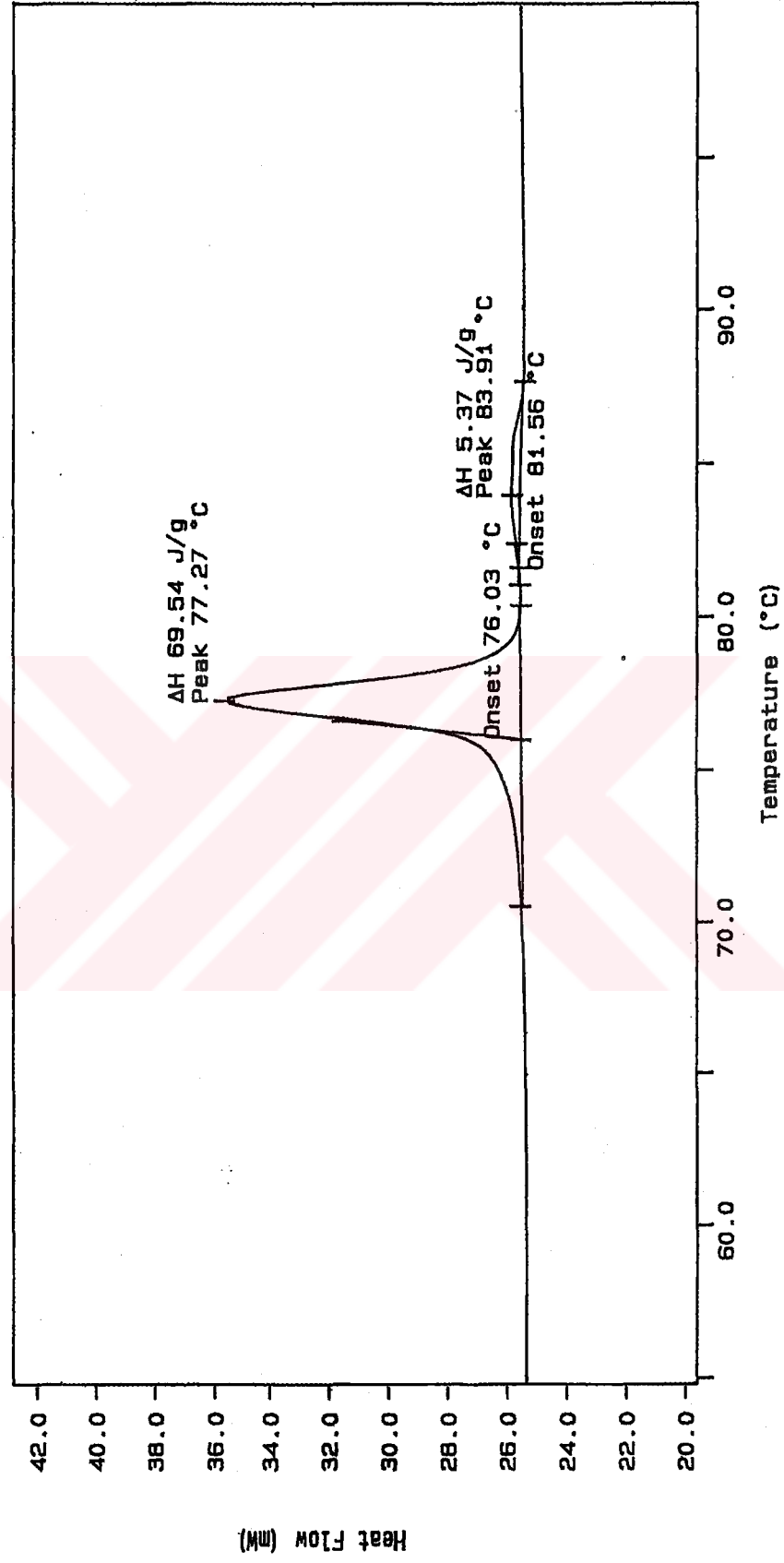
Şekil 5.83 Bileşik 5a'nın DSC spektrumu



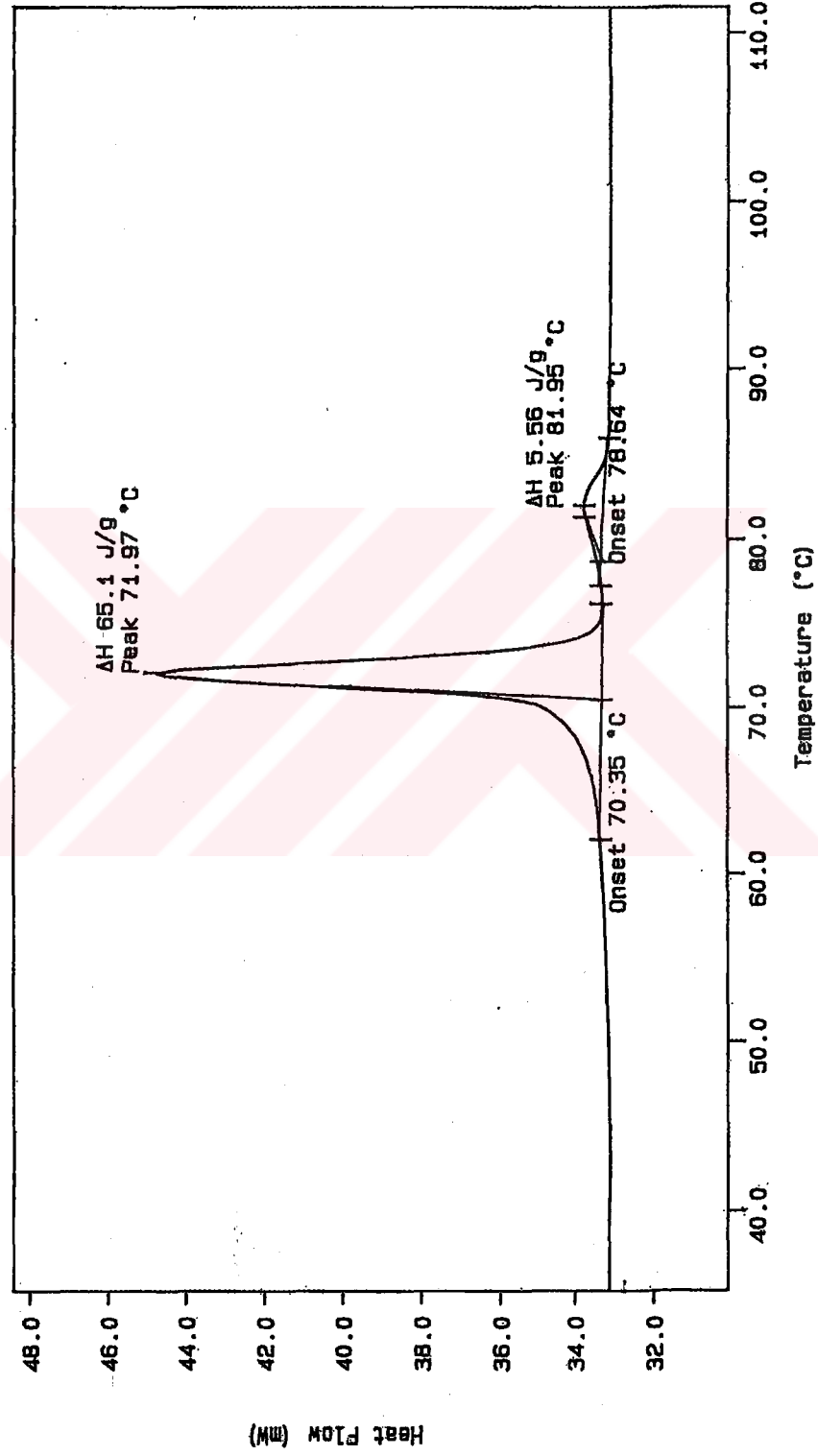
Şekil 5.84 Bileşik 5b'nin DSC spektrumu



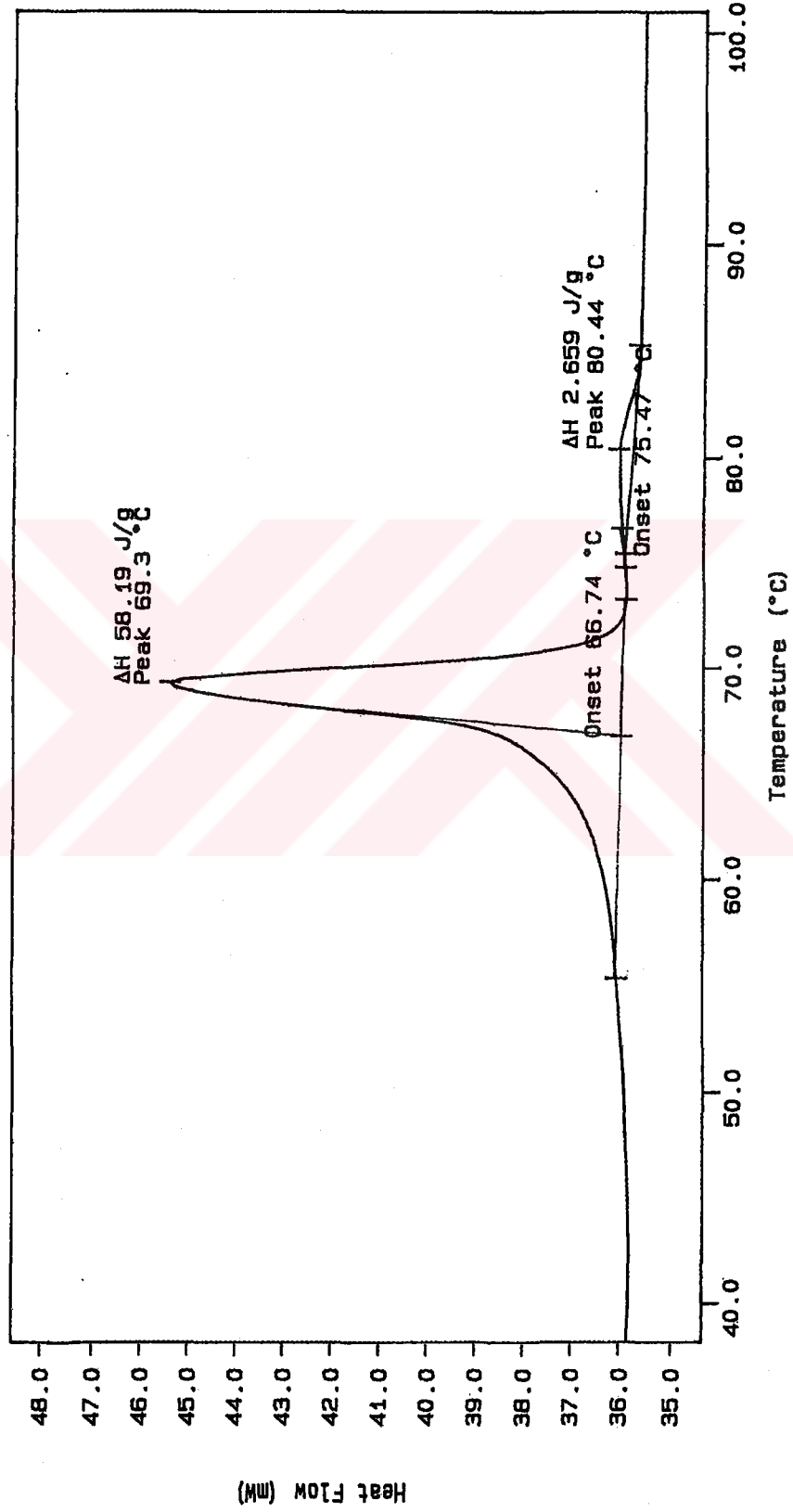
Şekil 5.85 Bileşik 5c'nin DSC spektrumu



Şekil 5.86 Bileşik 5d'nin DSC spektrumu



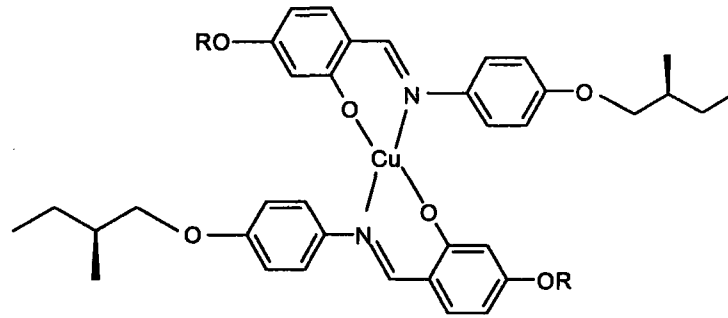
Şekil 5.87 Bileşik 5e'nin DSC spektrumu



Şekil 5.88 Bileşik 5f'nin DSC spektrumu

Bakır(II) komplekslerinden **6a-6c** ve **6g**'nin mesomorfizm gözlenmemiştir. Bileşik **6a-6g**'nin mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucu belirlenen geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.89'de **6e**'nin mesofaz tekstürleri, Şekil 5.90-Şekil 5.95'de bileşiklere ait DSC termogramları görülmektedir.

Çizelge 5.2 Bakır(II) bileşiklerinin (**6a-6g**) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ/mol) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso:isotropik mesofaz.

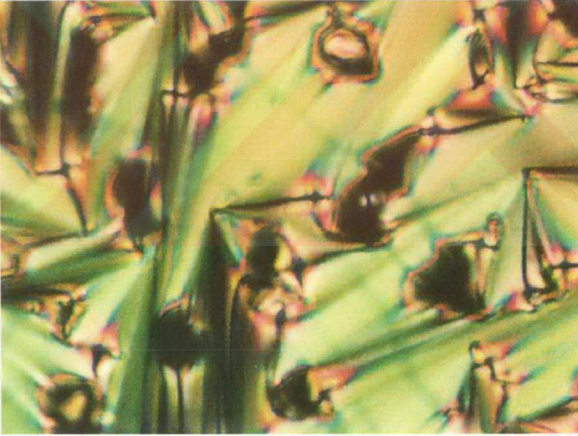
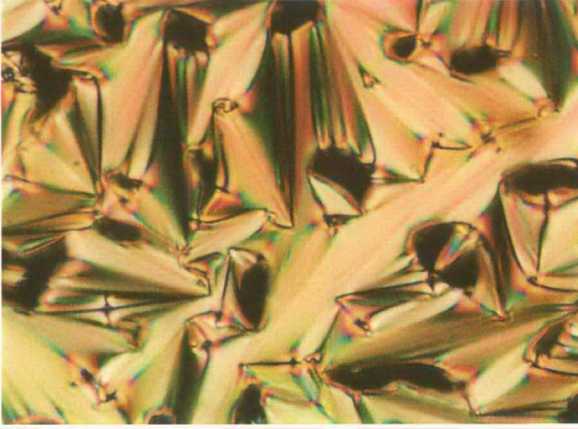


Bileşik	R	T°C(ΔH kJ/mol)
6a	C ₆ H ₁₃	K 152.7 (17.0) Iso
6b	C ₈ H ₁₇	K 138.9 (36.3) Iso
6c	C ₁₀ H ₂₁	K 131.3 (42.1) Iso
6d	C ₁₂ H ₂₅	K 121.7 (40.1) {SmA 112.7 (32.0)} Iso
6e^b	C ₁₄ H ₂₉	K 112.4 (42.1) {SmA 103} Iso
6f	C ₁₆ H ₃₃	K 111.8 (39.4) {SmA 103 (1.9)} Iso
6g^c	C ₁₈ H ₃₇	K 101.1 Iso

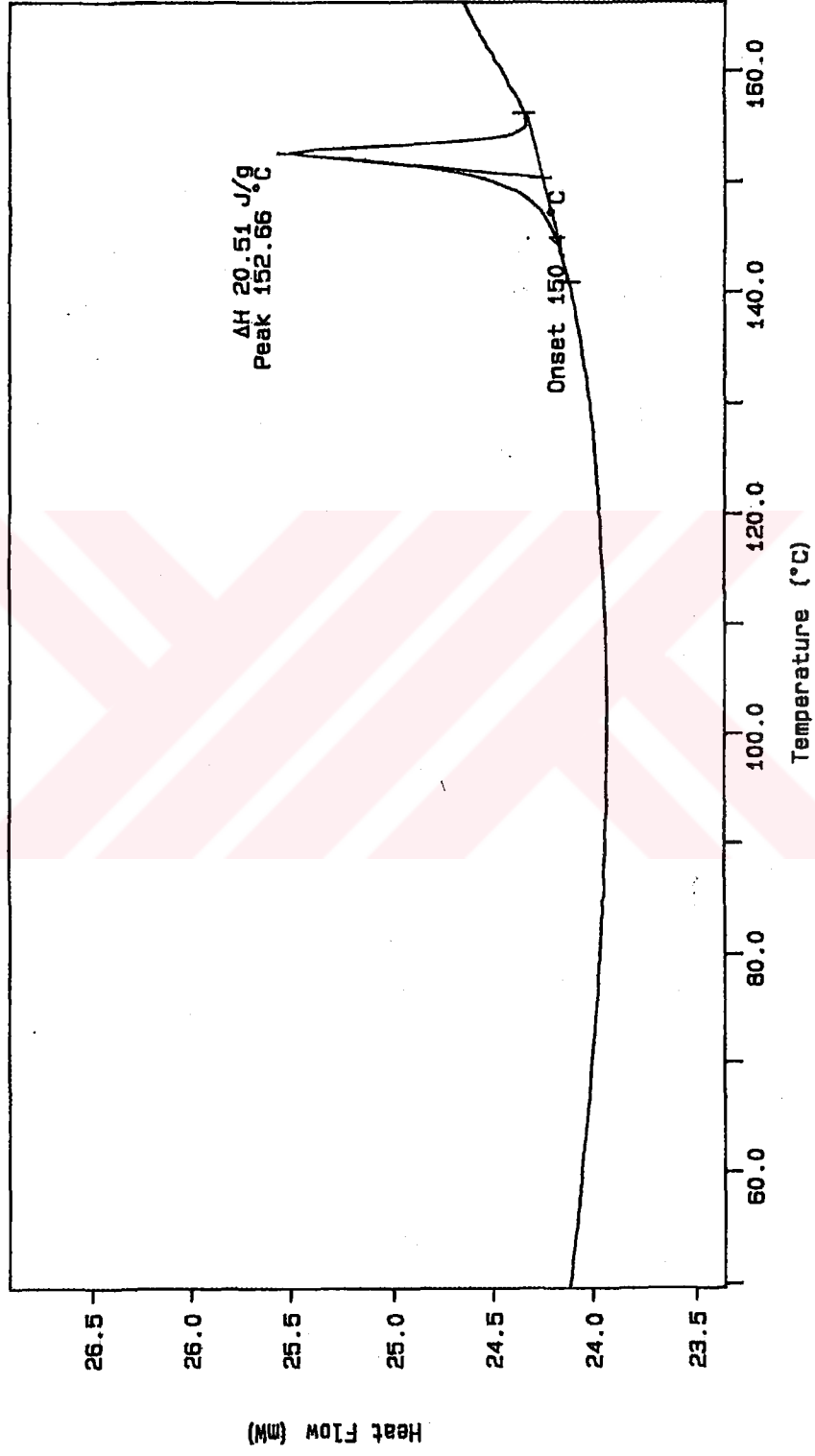
^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içindedir, { } monotropik faz geçişi.

^bBileşik **6e**'nin monotropik geçiş sıcaklığı polarizasyon mikroskopunda 5 K min⁻¹ oranında ısıtma ile belirlenmiştir.

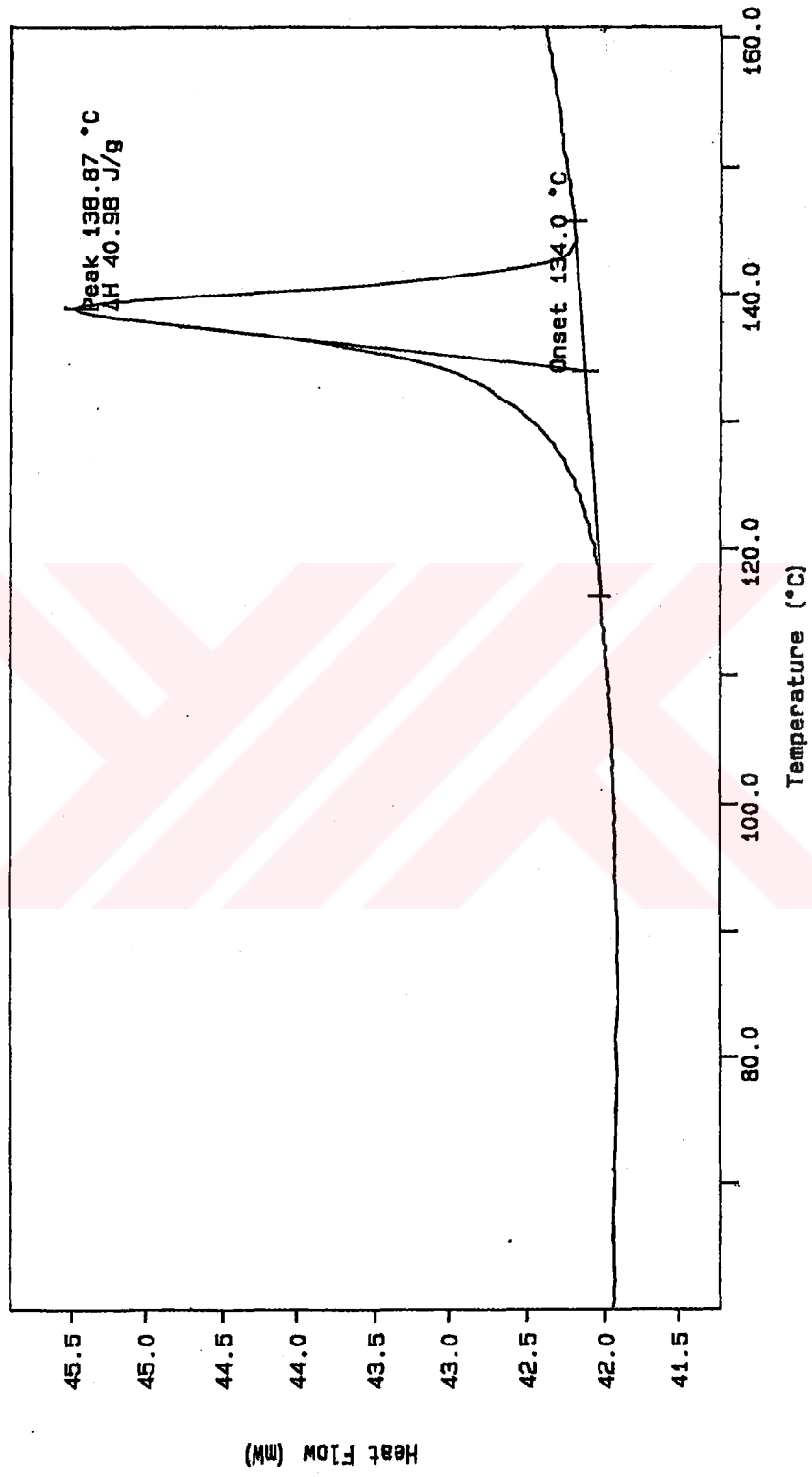
^cBileşik **6g**'nin mesofaz geçiş sıcaklıkları polarizasyon mikroskopunda 5 K min⁻¹ oranında ısıtma ile incelenmiştir.



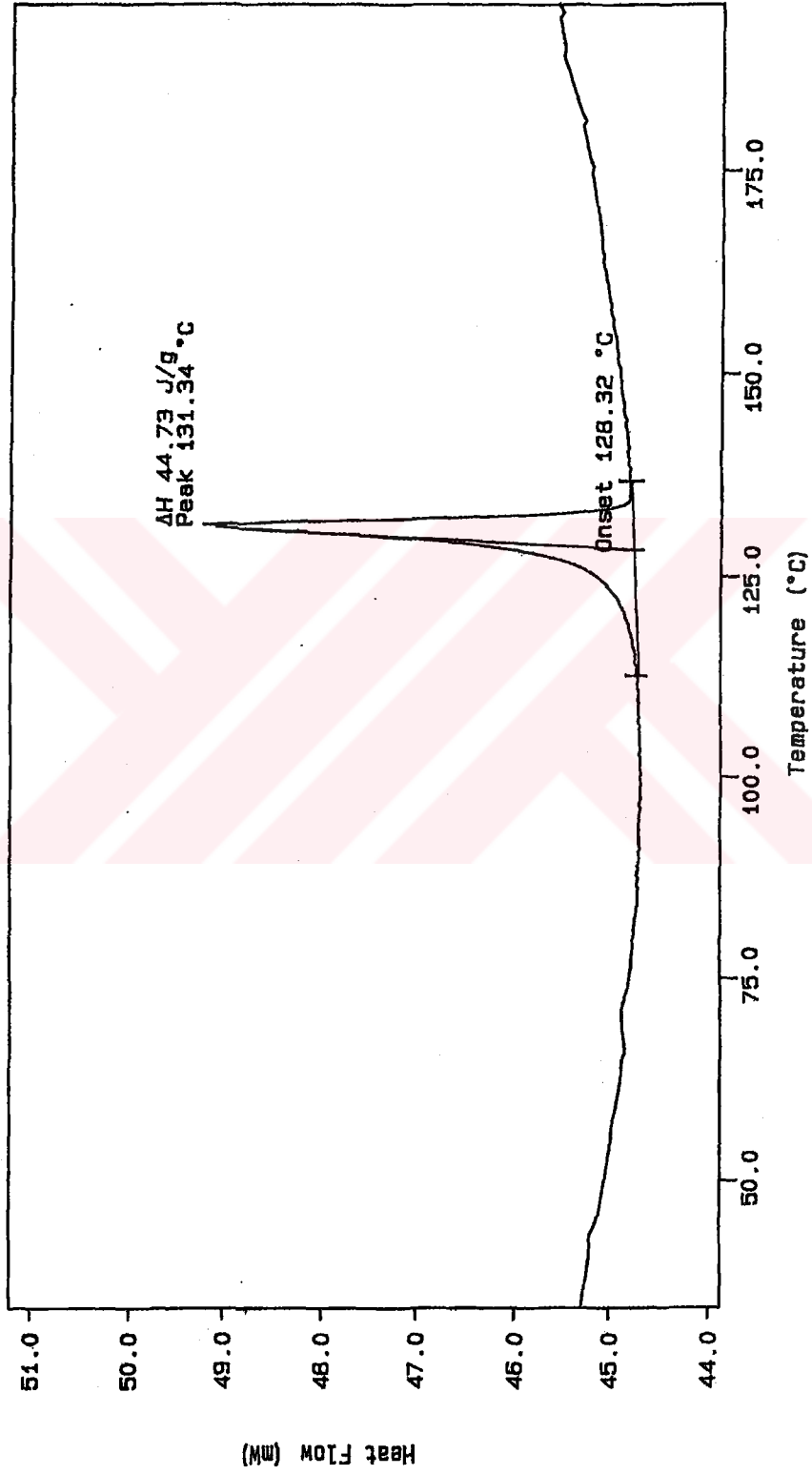
Şekil 5.89 Soğutma sırasında **6e**'nin; 108 °C'de farklı bölgelerdeki mesofaz tekstürleri.



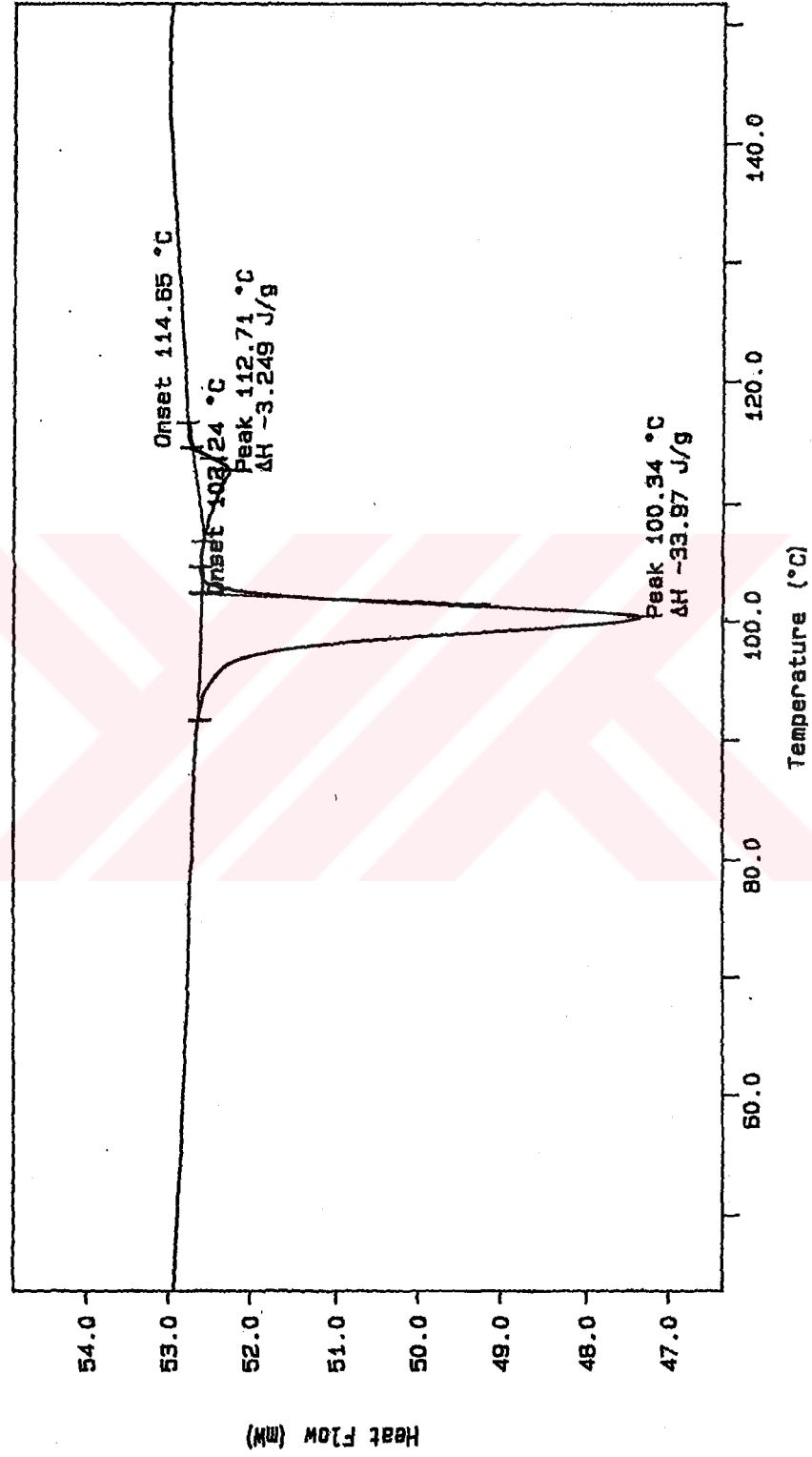
Şekil 5.90 Bileşik 6a'nın DSC spektrumu



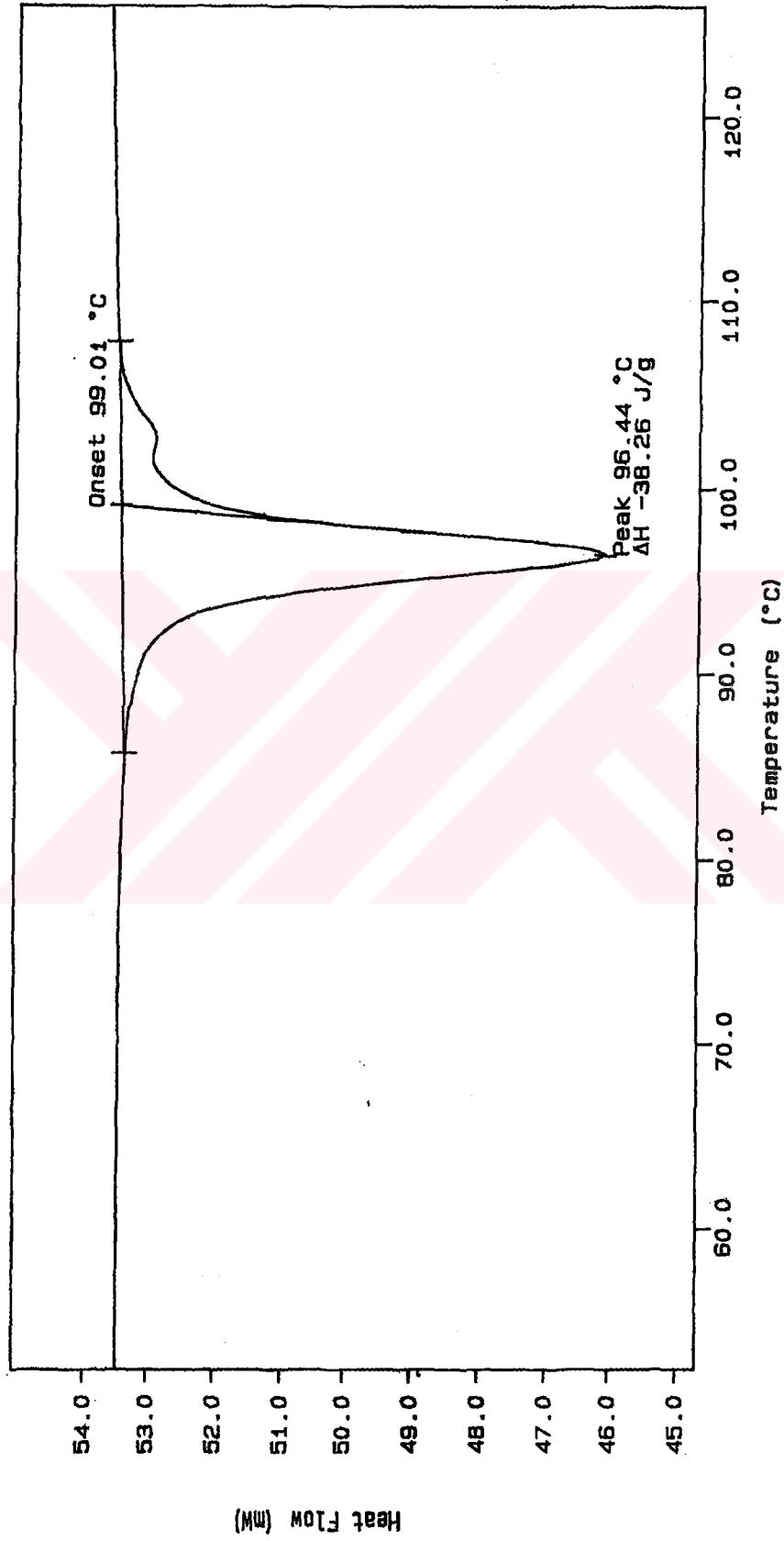
Şekil 5.91 Bileşik 6b'nin DSC spektrumu



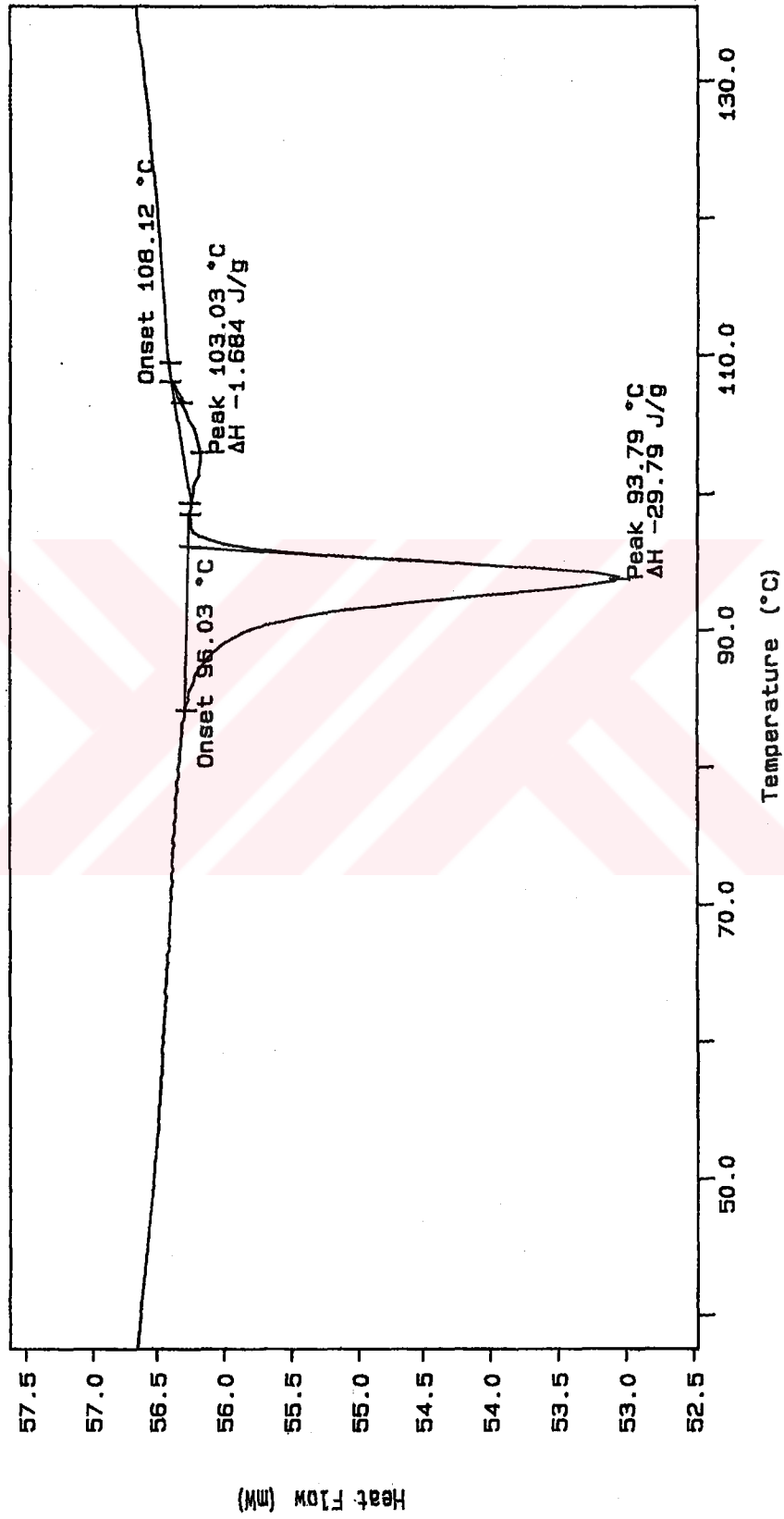
Şekil 5.92 Bileşik 6c'nin DSC spektrumu



Şekil 5.93 Bileşik 6d'nin DSC spektrumu



Şekil 5.94 Bileşik 6e'nin DSC spektrumu

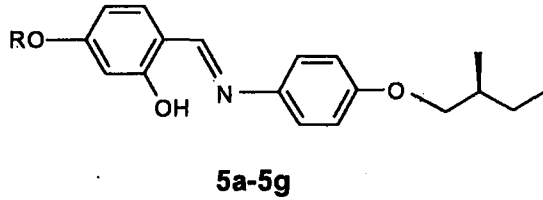


Şekil 5.95 Bileşik 6f'nin DSC spektrumu

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin sentezi amacıyla, aşağıda molekül formülleri görülen kiral imin (5a-5g) ve bakır(II) kompleksleri'nin (6a-6g) dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir ve bu sıvı kristalik sistemler, yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.



a: R=C₆H₁₃

b: R=C₈H₁₇

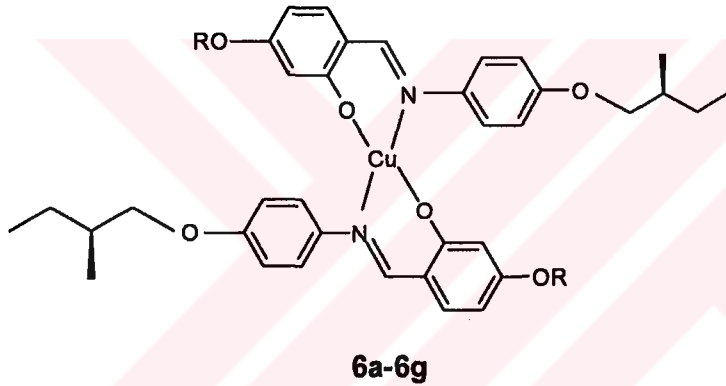
c: R=C₁₀H₂₁

d: R=C₁₂H₂₅

e: R=C₁₄H₂₉

f: R=C₁₆H₃₃

g: R=C₁₈H₃₇



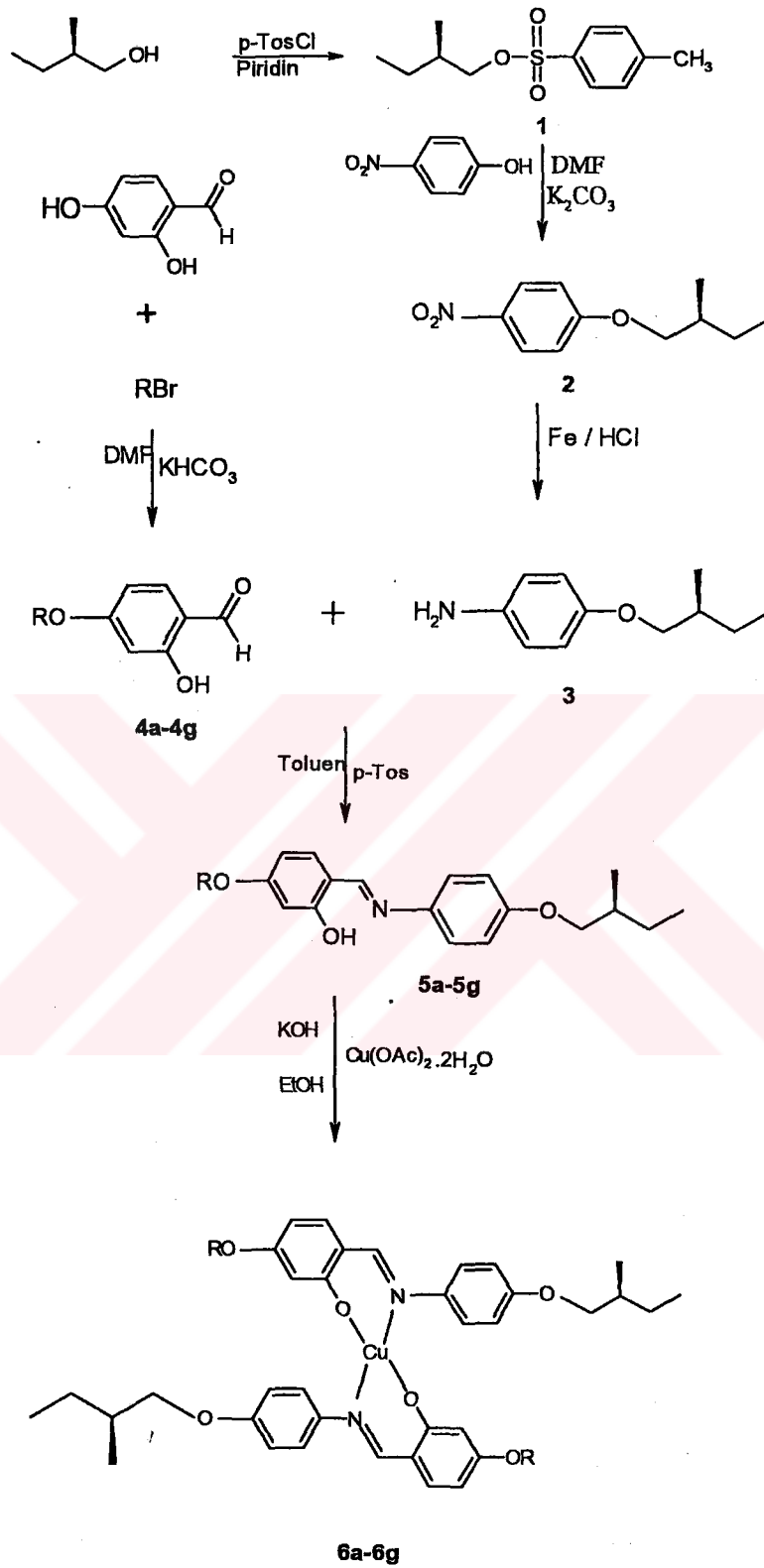
Schiff bazlarının metal kompleksleri, metallomesogenlerin gelişmesinde önemli yer tutar. Salisilaldimin komplekslerinin avantajı sentetik yönteminin önemli esnekliği ile komplekslerinin tüm çeşitlerinin hazırlanmasına izin vermesidir. Komplekslerin özellikleri metal ve ligandın yapısına bağlıdır (Campillos, E., vd., 1996). Kiral bir grup varlığında mesomorfik özelliklerin değişimini incelemek amacıyla tasarlanan kiral imin bileşikleri (5a-5g) ve bu imin ligandlarıyla oluşan bakır(II) komplekslerinde (6a-6g) kiral kısım, (S)-2-metilbutil grubu sayesinde sağlanmıştır. Bu bileşiklerin sentezi için Şekil 6.1'de sentez şemasında görülen, (S)-2-metilbutanol'den başlanarak (S)-2-metilbutiltosilat (1) (Otterholm, 1987) elde edilir. (S)-2-metilbutiltosilat'ın DMF içersinde p-nitrofenol ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu (S)-4-(2-metilbutoksi)nitrobenzen (2)'i (Bilgin-Eran, vd., 2001) verir. Bileşik 2'nin etanol içersinde Fe/HCl ile geri soğutucu altında indirgenme reaksiyonu sonucu (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin (3) (Bilgin-Eran, vd., 2001) oluşur. Alkilbromürün DMF

içersindeki 2,4-dihidroksibenzaldehid ile geri soğutucu altındaki reaksiyonundan 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehid'i (**4a-4g**) elde edilir. Bileşik **3** ve ilgili 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehid'in (**4a-4g**) p-toluensulfonik asit katalizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyonu sonucu imin bileşikleri (**5a-5g**) sentezlenir.

Ligand **5a-5g**'nin mutlak etanol içerisinde bakır(II)asetat dihidrat ile reaksiyonu bakır(II) komplekslerini (**6a-6g**) verir (bkz. Şekil 6.1). Elde edilen kompleksler aseton/metanol karışımından tekrarlanan kristalizasyon ile saflaştırılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen kiral mesogenlerin başlangıç maddeleri olan **1**, **2**, **3** ve **4a-4g**'nin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, ilgili veriler deneysel kısımda sunulmuştur.

Farklı alkil çevresine sahip tüm yeni kiral imin bileşiklerinin (**5a-5g**) yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları ve spektroskopik veriler tamamen uyum içerisinde. Paramanyetik özellikleri nedeni ile NMR spektroskopisinden yararlanılamayan bakır(II) kompleksinin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV, MS, EA yöntemleri kullanılmıştır. **6d-6g** bileşiklerinin molekül ağırlığı 1000'in üzerinde olduğu için MS spektrumları ilgili birimdeki (Martin-Luther Üniversitesi, Halle, Almanya) imkanlar dahilinde ölçülememiştir.



Şekil 6.1 Bileşik 5a-5g ve 6a-6g'nin sentez şeması.

Kiral imin ligandları (5a-5g) ve onların bakır(II) komplekslerinin (6a-6g) UV-VIS spektrumları karşılaştırıldığında, ligandlarda 348-351 nm arasında görülen absorpsiyon bantları, komplekslerde 377-383 nm'ye kaymıştır.

Yeni sentezlenen bileşiklerin ilgili elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR) Çizelge 6.1'de görülmektedir.

Çizelge 6.1 Kiral imin bileşikleri 5a-5g ve bakır(II) kompleksleri 6a-6g' nin elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).

Kiral İmin Ligandı			Kiral Bakır(II) Kompleksi		
Bileşik	λ (nm)	γ (cm ⁻¹)	Bileşik	λ (nm)	γ (cm ⁻¹)
5a	348.0	1617	6a	382.0	1611
5b	349.0	1616	6b	382.0	1612
5c	349.0	1615	6c	381.0	1613
5d	349.0	1617	6d	382.0	1611
5e	351.0	1615	6e	383.0	1611
5f	351.0	1617	6f	382.0	1611
5g	349.0	1617	6g	377.0	1611

Ligandlara oranla daha düşük enerjili absorpsiyona sahip olan komplekslerdeki kayma, yapı aydınlatılmasında kompleksleşmenin olduğunu gösteren önemli bir veridir.

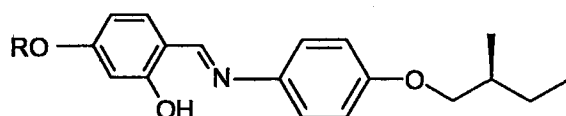
Schiff bazları kolay hidrolizlenmesinden dolayı termal kararlılığı az olan maddelerdir, bu nedenle bu bileşiklerin sentezi veya saflaştırma işlemlerinde güçlüklerle karşılaşır. Schiff bazı türevi olan 5a-5g bir serbest -OH grubu olan salisilaldimin bileşiğidir ve bu nedenden dolayı -OH süstitüe olmayan analogları ile karşılaştırıldığında daha kararlı bileşiklerdir. Hidroksi hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağları yapar, bu molekülün ve aynı zamanda mesofazın kararlılığını artırır (Otterholm, 1987). Molekül içi hidrojen köprü bağlarından dolayı IR spektrumunda OH bandı gözükmez.

Serrano ve çalışma grubu (Campillos, E., 1996) yeni sentezlenen 6a-6g bileşiklerine benzer yapıdaki bakır kompleksleri üzerine yaptıkları çalışmada 1607-1620 cm⁻¹ de görülen γ (C=N) gerilim bandının serbest Schiff bazlarında 1613-1632 cm⁻¹ frekansta olduğunu belirtmişlerdir.

Kiral imin ligandları (**5a-5g**) ve onların bakır(II) komplekslerinin (**6a-6g**) IR spektrumlarında beklenen C=N gerilim bantları sırasıyla $1615-1617\text{ cm}^{-1}$ ve $1611-1613\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.

Mesogenik kiral imin bileşiklerinin (**5a-5g**) NMR verileri beklenen yapı ile uyum içerisinde. Ligandların $^1\text{H-NMR}$ spekturumlarındaki $\delta(\text{HC=N})$ değeri $8.50-8.47\text{ ppm}$ arasında görülmektedir ve bu değer imin bileşikleri (Praefcke, 1992; Bilgin-Eran, 2001) için beklenen aralıktadır.

Çizelge 6.2 Kiral imin ligandlarının (**5a-5g**), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	R	δ_{OH}	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom.H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}, \delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
5a	$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$	13.90	8.48	m, 7.22-7.19; d, 6.90; m, 6.47-6.44	t, 3.97; 2dd, 3.82, 3.73
5b	$\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$	13.90	8.48	m, 7.23-7.15; d, 6.91; m, 6.47-6.43	t, 3.97; 2dd, 3.82, 3.74
5c	$\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	13.90	8.48	m, 7.24-7.19; d, 6.91; m, 6.47-6.43	t, 3.97; 2dd, 3.82, 3.74
5d	$\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	13.90	8.48	m, 7.22-7.19; d, 6.90; m, 6.47-6.44	t, 3.97; 2dd, 3.86, 3.73
5e	$\text{R}=\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	13.91	8.49	m, 7.24-7.21; d, 6.92; m, 6.48-6.45	t, 3.99; 2dd, 3.84, 3.75
5f	$\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	13.90	8.48	m, 7.22-7.19; d, 6.91; m, 6.46-6.43	t, 3.97; 2dd, 3.82, 3.73
5g	$\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	13.89	8.48	m, 7.22-7.14; d, 6.90; m, 6.46-6.42	t, 3.97; 2dd, 3.82, 3.73

Çizelge 6.3'de yeni sentezlenen kiral iminlerin yapı için önemli olan $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları görülmektedir. Bileşiklerin alkil çevresindeki değişiklerin kimyasal kayma değerleri üzerine etkisi olmadığı (veya yok denecek kadar az olduğu) için Çizelge 6.3'de sadece iminlerin $\delta(\text{C=N})$ $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları verilmiştir. Deneysel kısımda bileşiklerin karakterizasyonuna ait veriler ayrıntıları ile sunulmuştur.

Çizelge 6.3 Kiral imin bileşiklerinin 5a-5g'nin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarının yapı için önemi olan δ ($\text{HC}=\text{N}$) kimyasal kayma (ppm) değerleri.

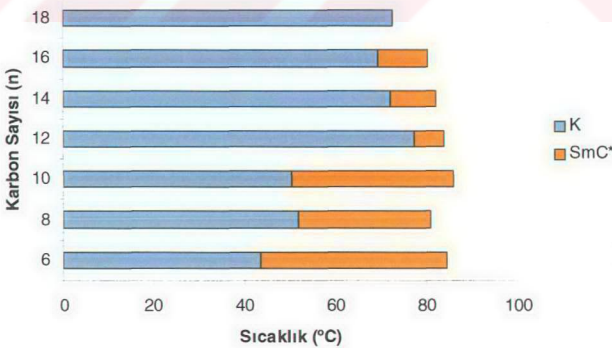
Bileşik	R	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$
5a	C_6H_{13}	d, 159.42
5b	C_8H_{17}	d, 159.36
5c	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	d, 159.37
5d	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	d, 159.42
5e	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	d, 159.36
5f	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	d, 159.37
5g	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	d, 159.26

6.2 Mesomorfik Özellikler

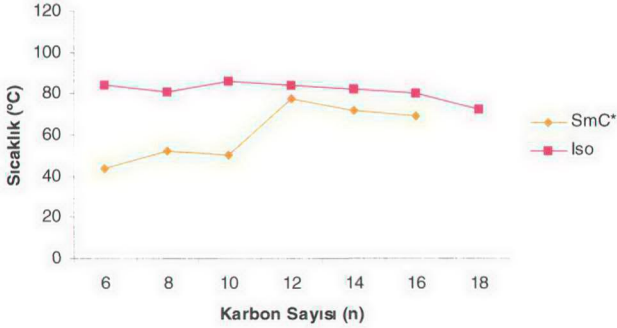
Yeni sentezlenen bileşikler üzerine polarizasyon mikroskobu ve DSC ile yapılan incelemeler sonucu kiral imin bileşiklerinden **5a-5f**'nin termotropik sıvı kristal olduğu **5g**'nin ise mesomorfik özelliğe sahip olmadığı gözlenmiştir. Kiral bakır(II) komplekslerinden **6d-6f**'in monotropik sıvı kristal özelliğe sahip olmasına rağmen, bileşik **6a-6c** ve **6g**'de mesomorfizm gözlenmemiştir.

Kiral imin bileşiklerinin (**5a-5f**) kiral özelliğe sahip olduğu mesofaz tekstürlerinde de ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 5.82). Bileşiklerin tümünde hem ısıtma hemde soğutma sırasında SmC* fazı gösterdiği görülmüştür.

Kalamitik molekül geometrisine sahip imin bileşiklerinde (**5a-5g**) sert aromatik çekirdeğe hareketlilik sağlayan yan zincirlerde artan karbon sayısı, bileşiklerin erime noktasının yükselmesine sebep olmuştur. Fakat aynı etki clear noktasının düşmesine ve mesofaz aralığının azalmasına neden olmuştur. Sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkışında, yapı ve mesogenite ilişkisi çok önemlidir. Kiral imin bileşiklerinde artan zincir sayısı belirli bir karbona kadar mesofaz aralığını genişleterek moleküllerin mesomorfik özelliklerine katkıda bulunurken, bu artışın devam etmesi moleküllerin sadece kristal olarak düzenlenmesine sebep olmuştur. Kiral imin bileşiklerinin (**5a-5g**) Şekil 6.2'de mesofaz aralığını gösteren bar diyagramı görülmektedir. Benzer karşılaştırma, geçiş sıcaklıkları değişimi göstermek amacıyla çizgi diyagramı olarak Şekil 6.3'de sunulmuştur.

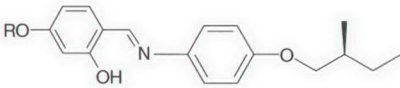


Şekil 6.2 Kiral imin **5a-5g**'nin yan zincirlerdeki karbon atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.

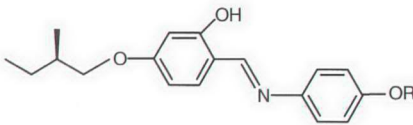


Şekil 6.3 Kiral imin **5a-5g**'in yan zincirlerdeki karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

Kiral imin **5a** ve **5d**, yapısal analogu olan ve aşağıda molekül formülü görülen imin bileşikleri **9a** ve **9d** (Keskin, M., 2003) ile karşılaştırıldığında, bileşiklerde kiral yan zincirin salisilaldehit'e veya anilin kısmına süstitüe olması, mesomorfik özelliklerde değişikliğe yol açmıştır. Kiral yan zincirin anilin tarafından süstitüe olması (bileşik **5a** ve **5d**) erime noktasında küçük bir artışa sebep olurken clear noktalarında düşüş gözlenmiştir. **5a**'da sadece tek bir mesofaz (SmC*) ortaya çıkarken, kiral grubun aldehit tarafından süstitüe olması ile bileşik **9a**'da ikinci bir mesofaz gözlenmiştir. Kiral yan zincirin anilin tarafında olması mesofaz aralığının daralmasına sebep olmuştur.



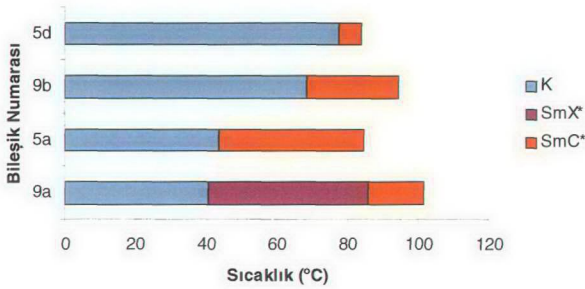
5a-5d



9a-9d

a: R = C₆H₁₃

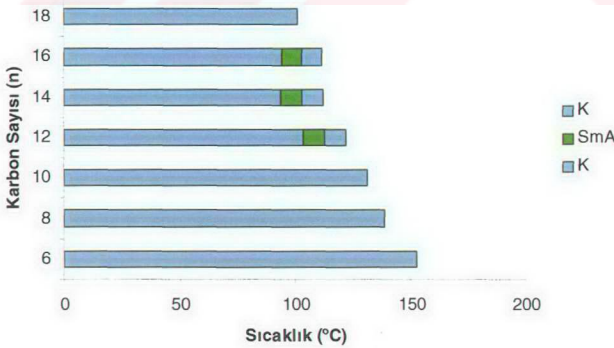
d: R = C₁₂H₂₅



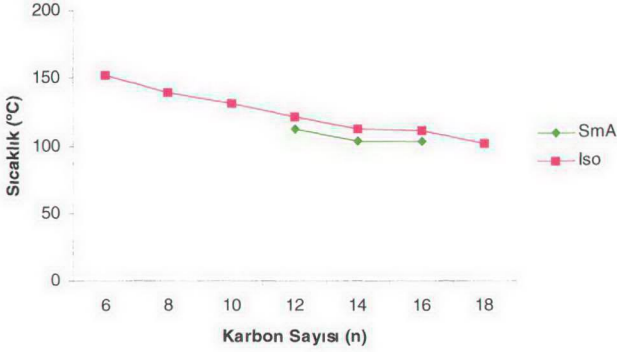
Şekil 6.4 n-Alkil ve kiral yan zincirin kalamitik çekirdekte yer değiştirmesinin mesofaz aralığına etkisi.

Kiral bakır(II) komplekslerinde (**6d-6f**) isotropik fazın soğutulması ile SmA mesofazı ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 5.89). Bu komplekslerde SmA mesofazı monotropik olarak gözlenmiştir.

Alkil grubu farklılandırılan kiral bakır(II) kompleksinin zincir sayısı arttıkça erime noktasında düşüş gözlenmiştir. Düzenli yapı olan sıvı kristaller kompleksleşme ile daha düzenli yapı oluştururlar ama fazla düzen yapının sıvı kristal özelliğinin yok olmasını da sağlayabilir. Örneğin, **5a-5c** ligandları mesomorfik özelliklere sahip olduğu halde **6a-6c** komplekslerinde sıvı kristalik davranışlar gözlenmemiştir. Şekil 6.5'de bileşik **6a-6g**'nin mesofaz aralığı bar diyagramı olarak verilmiştir. Benzer karşılaştırma, geçiş sıcaklıkları değişimi göstermek amacıyla çizgi diyagramı olarak Şekil 6.6'da sunulmuştur.

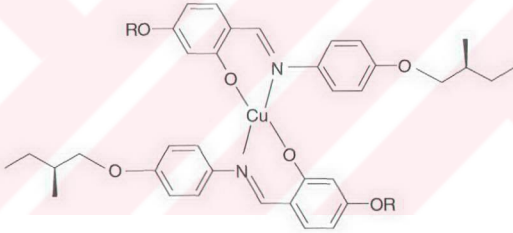


Şekil 6.5 Bakır(II) kompleksleri **6a-6g**'nin yan zincirdeki karbon atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.



Şekil 6.6 Bakır(II) kompleksleri **6a-6g**'nin yan zincirlerdeki karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

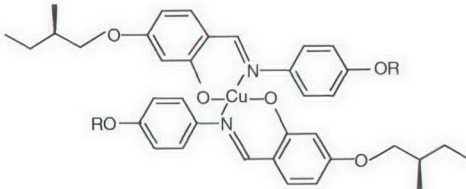
Kiral bakır(II) kompleksleri **6a** ve **6d**, aldehit kısmında süstitüe kiral yan zincire sahip olan yapısal analogu ile karşılaştırıldığında, mesomorfik özelliklerde ligandların davranışlarına benzer değişimler gözlenmiştir (bkz. Şekil 6.7).



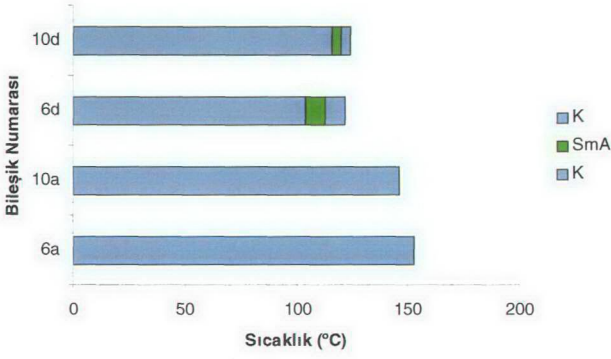
6a-6d

a: R= C₆H₁₃

d: R= C₁₂H₂₅



10a-10b



Şekil 6.7 n-Alkil ve kiral yan zincirin bakır(II) kompleksinde yer değiştirmesinin mesofaz aralığına etkisi.

KAYNAKLAR

- Barberá, J., Elduque, A., Giménez, R., Lahoz, F. J., López, J. A., Oro, L. A., Serrano, J. L., (1998), *Inorg. Chem.*, 37; 2960-2967.
- Barmotov, E. B., Pebalk, D. A., Barmatova, M. V., Shibaev, V. P., (2002), *Polymer*, 43; 2875-2880.
- Bilgin-Eran, B., Singer, D., Praefcke, K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 111.
- Compillos, E., Marcos, M., Omenat, A., Serrano, J. L., (1996), *J. Mater. Chem.* 6(3); 349-355.
- Demus, D., (1998), 'Handbook of Liquid Crystals', Wiley-VCH, Weinheim, I, Chapter VI, p. 133.
- Domracheva, N. E., Ovchinnikov IV, Turanov, A., Lattermann, G., (2001), *Phys. Solid State*, 43; 1188-1194.
- Emsley, J. W. and Lindon, J. C., (1975), 'NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents', University of Southampton Pergamon Press, Oxford.
- Espinet, P., Etxebarria, J., Marcos, M., Pérez-Jubinno, Ros, M. B., Serrano, J. L., (1995), *Mat. Res. Soc.* 392; 123-133.
- Galyametdinov, G., Ovchinnikov, V. I., Bolotin, B. M., Etingen, N. B., Ivanova, G. I., Yagfarova, L. M., (1984), *Ser. Khim.*, 2379.
- Gin, D. L., Gu, W. Q., Pindzola, B. A., Zhou, W. J., (2001), *Acc Chem Res*, 34; 973-980.
- Giroud-Godquin, A., (1998), *Handbook of liquid crystals 2A*, Weinheim.
- Gündüz, E., 'Bilim Teknik', (1992).
- Hudson, S. A. and Maitlis, P. M., (1993), *Chem. Rev.*, 93, 861.
- Keskin, M., (2003), *Yeni Sıvı Kristal Bileşiklerin Sentezi ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi*, Y.T.Ü. Yüksek Lisans Tezi.
- Marcos, M., Serrano, J. L., Sierra, T., Giménez, (1993), *Chem. Mater.* 5; 1332-1337.
- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T. ve Skarp, K., (1987), *Liquid Crystals*, 2:757-769.
- Praefcke, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündoğan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1992) 223 181.
- Pyzuk, W. ve Galyametdinov, G., (1993), *Liq. Cryst.*, 15(2); 265-268.
- Sage, I., (1990), 'Ullmann's Encyclopedia', A15.
- Serrano, J. L., (1996), *Metallomesogens*, Weinheim Giroud-Godquin, A.-M. Ve Maitlis P.M. (1991), *Angew. Chem.* 103: 370; *Angaw. Chem.* (1991), *Int. Ed. Engl.* 30: 37
- Serrano, J. L. and Sierra, T., (2000), *Chem. Eur. J.*, 6; 759-766.
- Serrano, J. L., Lydon, D. P., Giménez, R., (2003), *Mat. Science* 6; 527-535.
- Shimizu, Y., (2001), *Mol. Crys. Liq. Cryst.*, 370; 83-91.
- Steffen, W., Kohler, B., Altmann, M., Scherf, U., Stitzer, K., Zurloye, H. C., Bunz, U. H. F., (2001), *Chem. Eur.*, 7; 117-126.
- Trzaska, S. T., Hsu, H. F., Swager, T.M., (1999), *Am. Chem. Soc.*, 121; 4518-4519.
- Ziessel, R., (2001), *Coord. Chem. Rev.*, 216; 195-223.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.eng.ox.ac.uk/lc/publication

[2] www.barettresearch.ca/teaching/liquid_crystal



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.09.1980	
Doğum yeri	Erzincan	
Lise	1994-1997	Florya Tevfik Ercan Lisesi
Lisans	1998-2002	Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-.....	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı