

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

139713

YENİ SIVI KRİSTAL MOLEKÜLLERİN DİZAYNI;
SENTEZİ VE MESOMORFİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

139713 -

Kimyager Çiğdem YÖRÜR

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Ulvi Avcıata

Doç. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Prof. Dr. Süheyla Uzman

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

İSTANBUL, 2003

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
TEZ KURULU BAŞKANLIĞI
MÜHÜRÜ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	ii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. SIVI KRİSTALLER.....	2
2.1 Genel Bilgi.....	2
2.2 Uygulama Alanları.....	4
3. KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER.....	6
3.1 Kalamitik Mesofaz Yapıları.....	6
3.1.1 Nematik Mesofaz.....	7
3.1.2 Simektik Mesofaz.....	8
3.1.3 Kolesterik Mesofaz.....	10
3.2 Kimyasal Yapı ve Mesogenite İlişkisi.....	10
3.2.1 Çekirdek Yapıları.....	14
3.2.1.1 Üç ve Beş Üyeli Halkalar.....	20
3.2.1.2 Altı Üyeli Halkalar.....	20
3.2.1.3 Altıdan Fazla Üyeli Halkalar.....	23
3.2.2 Bağlayıcı Gruplar.....	25
3.2.3 Terminal Substituentler.....	27
3.2.4 Yan Substituentler.....	28
4. METAL-SALİSİLALDİMİN KOMPLEKSLERİ.....	29
4.1 Mesomorfik Komplekslerin Düzenlemesindeki Prensipler.....	30
4.1.1 Moleküler Şekilde Anisotropi.....	31
4.1.2 İntermoleküler Etkiler.....	31
4.1.3 Aksiyal koordinatif Etkileşim.....	32
4.2.4 Çevresel Düzenlenmeler.....	32
4.2 Metal-Salisilaldimin Komplekslerinin Sıvı Kristal Davranışları.....	33
4.2.1 Nematik Yapıdaki Kompleksler.....	33
4.2.2 Simektik Yapıdaki Kompleksler.....	38
4.2.3 Kolumnar Yapıdaki Kompleksler.....	43

5.	MATERYAL	46
5.1	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	46
5.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler	47
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	48
6.1	4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid Bileşiklerinin (2) Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	48
6.2	Salisilaldimin Bileşiklerinin (5 ve 6) Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	58
6.3	Bakır(II) Komplekslerinin (7 ve 8)Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	128
6.4	2, 3, 4-Tridodesiloksibenzaldehid (10) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	171
6.5	2,3,4-Tris(dodesiloksi)benzaldehyd-(4'-nitrofenil)hidrazon(12) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	175
6.6	p-Dodesiloksibenzaldehid (14) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	182
6.7	2e,6e-Bis(4-dodesiloksifenil)-trans-1,3,5,7-tetraoksadekalin (16) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	186
7.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	193
7.1	Sentez ve Yapı Aydınlatma.....	193
7.2	Mesomorfik Özellikler.....	203
	KAYNAKLAR	215
	ÖZGEÇMİŞ	218

KISALTMA LİSTESİ

Ar	Aril
¹³ C-NMR	Karbon 13 nükleer magnetik rezonans
DMF	Dimetilformamid
EA	Etil asetat
FTIR	Fourier transform infrared
M ⁺	Moleküler iyon piki
MS	Kütle spektrumu
¹ H-NMR	Proton nükleer magnetik rezonans
I	İsotrop
LC	Sıvı kristal
LCD	Sıvı kristal display
N	Nematik mesofaz
PE	Petrol eteri
p-Tos.	p-Toluensülfanilikasid
R	Alkil
Sm	Simektik Mesofaz
TLC	İnce tabaka kromotografisi
TMS	Tetrametilsilan
T _{NI}	Nematik-isotropik faz geçiş sıcaklığı
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 2.1	Kalamitik sıvı kristal yapısı.....	3
Şekil 2.2	Diskotik sıvı kristal yapısı.....	3
Şekil 2.3	Sıvı kristal display (LCD) yapısı.....	4
Şekil 3.1	Sıvı kristal maddelerin mümkün erime prosesleri.....	6
Şekil 3.2	Nematik mesofazın yapısı.....	8
Şekil 3.3	Simektik mesofazın yapısı.....	9
Şekil 3.4	Kolesterik mesofazın yapısı.....	10
Şekil 3.5	Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısal gösterimi.....	12
Şekil 3.6	Seçilmiş aromatik çekirdek üniteleri.....	14
Şekil 3.7	Seçilmiş alisiklik çekirdek üniteleri.....	15
Şekil 3.8	Geçiş sıcaklıklarına aromatik çekirdek değişimlerinin etkileri.....	18
Şekil 3.9	Alisiklik çekirdek değişimlerinin geçiş sıcaklıklarına etkisi.....	19
Şekil 3.10	Mesogeniteye azot substituentlerinin etkisi.....	22
Şekil 3.11	4-n-Alkoksifenil-4-n-heksilbenzoatların homolog serilerinde geçiş sıcaklıkları.....	28
Şekil 4.1	Metal-salisilaldimin sistemlerinin sıvı kristal türevlerine modifikasyonu.....	30
Şekil 4.2	Bis[N-(n-alkil)salisilaldiminato]bakır(II) komplekslerinin faz diyagramları.....	33
Şekil 4.3	Cu1 (n,3) serisi için faz diyagramı.....	34
Şekil 4.4	Cu1 (n,1), Cu1 (n,3), Cu1 (n,8), Cu1 (n,13) serilerinin faz diyagramları.....	34
Şekil 4.5	Cu1 (1,m), Cu1 (6,m), Cu1 (10,m), Cu1 (14,m) serilerinin faz diyagramları.....	35
Şekil 4.6	Cu2 (n,2) serilerinin faz diyagramları.....	37
Şekil 4.7	Cu4 (n,2) serilerinin faz diyagram modeli.....	39
Şekil 4.8	M7 (10,A*)'nın SmC* fazlarında moleküler eğimin şematik gösterilişi.....	42
Şekil 6.1	Bileşik 2d'nin başlangıç aldehidi ile karşılaştırmalı UV spektrumu.....	53
Şekil 6.2	Bileşik 2d'nin IR spektrumu.....	54
Şekil 6.3	Bileşik 2d'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 6.4	Bileşik 5a'nın UV spektrumu.....	59
Şekil 6.5	Bileşik 5a'nın IR spektrumu.....	60
Şekil 6.6	Bileşik 5a'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 6.7	Bileşik 5a'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 6.8	Bileşik 5a'nın MS (HR) spektrumu.....	63
Şekil 6.9	Bileşik 5a'nın DSC termogramı.....	64
Şekil 6.10	Bileşik 5b'nin UV spektrumu.....	66
Şekil 6.11	Bileşik 5b'nin IR spektrumu.....	67

Şekil	6.14	Bileşik 5b'nin MS (EI) spektrumu.....	70
Şekil	6.15	Bileşik 5b'nin DSC termogramı.....	71
Şekil	6.16	Bileşik 5c'nin UV spektrumu.....	73
Şekil	6.17	Bileşik 5c'nin IR spektrumu.....	74
Şekil	6.18	Bileşik 5c'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil	6.19	Bileşik 5c'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	76
Şekil	6.20	Bileşik 5c'nin MS (HR) spektrumu.....	77
Şekil	6.21	Bileşik 5c'nin DSC termogramı.....	78
Şekil	6.22	Bileşik 5d'nin UV spektrumu.....	80
Şekil	6.23	Bileşik 5d'nin IR spektrumu.....	81
Şekil	6.24	Bileşik 5d'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	82
Şekil	6.25	Bileşik 5d'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
Şekil	6.26	Bileşik 5d'nin MS (HR) spektrumu.....	84
Şekil	6.27	Bileşik 5d'nin DSC termogramı.....	85
Şekil	6.28	Bileşik 5e'nin UV spektrumu.....	87
Şekil	6.29	Bileşik 5e'nin IR spektrumu.....	88
Şekil	6.30	Bileşik 5e'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	89
Şekil	6.31	Bileşik 5e'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	90
Şekil	6.32	Bileşik 5e'nin MS (HR) spektrumu.....	91
Şekil	6.33	Bileşik 5e'nin DSC termogramı.....	92
Şekil	6.34	Bileşik 6a'nın UV spektrumu.....	94
Şekil	6.35	Bileşik 6a'nın IR spektrumu.....	95
Şekil	6.36	Bileşik 6a'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	96
Şekil	6.37	Bileşik 6a'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	97
Şekil	6.38	Bileşik 6a'nın MS (EI) spektrumu.....	98
Şekil	6.39	Bileşik 6a'nın DSC termogramı.....	99
Şekil	6.40	Bileşik 6b'nin UV spektrumu.....	101
Şekil	6.41	Bileşik 6b'nin IR spektrumu.....	102
Şekil	6.42	Bileşik 6b'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	103
Şekil	6.43	Bileşik 6b'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	104
Şekil	6.44	Bileşik 6b'nin MS (EI) spektrumu.....	105
Şekil	6.45	Bileşik 6b'nin DSC termogramı.....	106
Şekil	6.46	Bileşik 6c'nin UV spektrumu.....	108
Şekil	6.47	Bileşik 6c'nin IR spektrumu.....	109
Şekil	6.48	Bileşik 6c'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	110
Şekil	6.49	Bileşik 6c'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	111
Şekil	6.50	Bileşik 6c'nin MS (EI) spektrumu.....	112
Şekil	6.51	Bileşik 6c'nin DSC termogramı.....	113
Şekil	6.52	Bileşik 6d'nin UV spektrumu.....	115
Şekil	6.53	Bileşik 6d'nin IR spektrumu.....	116
Şekil	6.54	Bileşik 6d'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	117
Şekil	6.55	Bileşik 6d'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	118
Şekil	6.56	Bileşik 6d'nin MS (EI) spektrumu.....	119
Şekil	6.57	Bileşik 6d'nin DSC termogramı.....	120
Şekil	6.58	Bileşik 6e'nin UV spektrumu.....	122
Şekil	6.59	Bileşik 6e'nin IR spektrumu.....	123
Şekil	6.60	Bileşik 6e'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	124
Şekil	6.61	Bileşik 6e'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	125
Şekil	6.62	Bileşik 6e'nin MS (EI) spektrumu.....	126
Şekil	6.63	Bileşik 6e'nin DSC termogramı.....	127
Şekil	6.64	Bileşik 7a'nın UV spektrumu.....	130

Şekil 6.65	Bileşik 7a'nın IR spektrumu.....	131
Şekil 6.66	Bileşik 7a'nın MS (HR) spektrumu.....	132
Şekil 6.67	Bileşik 7a'nın DSC termogramı.....	133
Şekil 6.68	Bileşik 7b'nin UV spektrumu.....	135
Şekil 6.69	Bileşik 7b'nin IR spektrumu.....	136
Şekil 6.70	Bileşik 7b'nin MS (EI) spektrumu.....	137
Şekil 6.71	Bileşik 7b'nin DSC termogramı.....	138
Şekil 6.72	Bileşik 7c'nin UV spektrumu.....	140
Şekil 6.73	Bileşik 7c'nin IR spektrumu.....	141
Şekil 6.74	Bileşik 7c'nin MS (EI) spektrumu.....	142
Şekil 6.75	Bileşik 7c'nin DSC termogramı..	143
Şekil 6.76	Bileşik 7d'nin UV spektrumu.....	145
Şekil 6.77	Bileşik 7d'nin IR spektrumu.....	146
Şekil 6.78	Bileşik 7d'nin MS (EI) spektrumu.....	147
Şekil 6.79	Bileşik 7d'nin DSC termogramı.....	148
Şekil 6.80	Bileşik 7e'nin UV spektrumu.....	150
Şekil 6.81	Bileşik 7e'nin IR spektrumu.....	151
Şekil 6.82	Bileşik 7e'nin MS (EI) spektrumu.....	152
Şekil 6.83	Bileşik 7e'nin DSC termogramı.....	153
Şekil 6.84	Bileşik 8a'nın UV spektrumu.....	155
Şekil 6.85	Bileşik 8a'nın IR spektrumu.....	156
Şekil 6.86	Bileşik 8a'nın MS (EI) spektrumu.....	157
Şekil 6.87	Bileşik 8a'nın DSC termogramı.....	158
Şekil 6.88	Bileşik 8c'nin UV spektrumu.....	160
Şekil 6.89	Bileşik 8c'nin IR spektrumu.....	161
Şekil 6.90	Bileşik 8c'nin DSC termogramı.....	162
Şekil 6.91	Bileşik 8d'nin UV spektrumu.....	164
Şekil 6.92	Bileşik 8d'nin IR spektrumu.....	165
Şekil 6.93	Bileşik 8d'nin DSC termogramı.....	166
Şekil 6.94	Bileşik 8e'nin UV spektrumu.....	168
Şekil 6.95	Bileşik 8e'nin IR spektrumu.....	169
Şekil 6.96	Bileşik 8e'nin DSC termogramı.....	170
Şekil 6.97	Bileşik 10'nun UV spektrumu.....	172
Şekil 6.98	Bileşik 10'nun IR spektrumu.....	173
Şekil 6.99	Bileşik 10'nun ¹ H-NMR spektrumu.....	174
Şekil 6.100	Bileşik 12'nin UV spektrumu.....	177
Şekil 6.101	Bileşik 12'nin IR spektrumu.....	178
Şekil 6.102	Bileşik 12'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	179
Şekil 6.103	Bileşik 12'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	180
Şekil 6.104	Bileşik 12'nin MS-FAB spektrumu.....	181
Şekil 6.105	Bileşik 14'ün UV spektrumu.....	183
Şekil 6.106	Bileşik 14'ün IR spektrumu.....	184
Şekil 6.107	Bileşik 14'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	185
Şekil 6.108	Bileşik 16'nın UV spektrumu.....	188
Şekil 6.109	Bileşik 16'nın IR spektrumu.....	189
Şekil 6.110	Bileşik 16'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	190
Şekil 6.111	Bileşik 16'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	191
Şekil 6.112	Bileşik 16'nın MS (EI) spektrumu.....	192

Şekil 7.1	Aldehid (2), imin ligandları (5, 6) ve bakır(II) komplekslerinin (7, 8) sentez şeması.....	194
Şekil 7.2	Hidrazon bileşiği (12)'nin sentez şeması.....	195
Şekil 7.3	1,3,5,7-Tetraoksadekalin bileşiği (16)'nin sentez şeması.....	196
Şekil 7.4	İmin ligandları ve bakır(II) komplekslerinin karşılaştırmalı UV-VIS spektrumları.....	197
Şekil 7.5	İsotropik fazın soğutulması sırasında imin ligandı 5d ve bakır(II) kompleksi 7d'nin optik tekstürleri.....	204
Şekil 7.6	Çizgi grafiğinde imin (5) ve bakır(II) komplekslerinin (7) yan zincirlerindeki karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	209
Şekil 7.7	Çizgi grafiğinde imin (6) ve bakır(II) komplekslerinin (8) yan zincirlerindeki karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	210
Şekil 7.8	Bar diyagramında imin ligandları (5) ve onların bakır(II) komplekslerinin (7) yan zincirlerindeki değişimlerin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	211
Şekil 7.9	Bar diyagramında imin ligandları (6) ve onların bakır(II) komplekslerinin (8) yan zincirlerindeki değişimlerin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	212
Şekil 7.10	İmin bileşiği 6d'nin örnek DSC termogramı ve tekstürü.....	213

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Vorländer tarafından sentezlenen bileşiklerin geçiş sıcaklıkları.....	11
Çizelge 3.2	Alkilsiyano-bifenil türevlerinin geçiş sıcaklıkları.....	17
Çizelge 3.3	En çok kullanılan üç ve beş atom içeren halka sistemleri.....	20
Çizelge 3.4	Bazı oligofenil türevleri.....	21
Çizelge 3.5	Altı atomlu halka sistemleri.....	21
Çizelge 3.6	Altı atomdan daha fazla atom içeren halka sistemleri.....	23
Çizelge 3.7	Bisiklik halka sistemleri.....	24
Çizelge 3.8	Merkezi bağlayıcıların uzunluğunun mesogeniteye etkisi.....	25
Çizelge 3.9	Bağlayıcı gruplar.....	25
Çizelge 3.10	Doymamış bağlayıcı grupları içeren bileşik örneği.....	26
Çizelge 3.11	Farklı bağlayıcı grupların geçiş sıcaklıklarına etkisi.....	26
Çizelge 3.12	En çok kullanılan terminal substituentler.....	27
Çizelge 4.1	M8-n ve M9-n komplekslerinin seçilmiş homologları için mesomorfik faz geçiş sıcaklıkları.....	43
Çizelge 7.1	İmin ligandları (5 ve 6) ve bakır(II) komplekslerinin (7-8) ilgili spektroskopik verileri.....	199
Çizelge 7.2	İmin ligandları (5 ve 6)'nın ¹ H-NMR spektrumlarının yapı için önemi olan kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	201
Çizelge 7.3	İmin ligandları (5 ve 6)'nın ¹³ C-NMR spektrumlarının yapı için önemi olan kimyasal kayma değerleri.....	202
Çizelge 7.4	İmin ligandlarının (5 ve 6) faz geçiş sıcaklıkları.....	205
Çizelge 7.5	Bakır(II) komplekslerinin (7 ve 8) faz geçiş sıcaklıkları.....	207

ÖNSÖZ

Tez çalışma konumu belirleyen, çalışmamı yönlendiren, değerlendirilmesini sağlayan, her konuda bilgilendiren ve desteğini esirgemeyen Değerli Hocam Doç. Dr. Belkız BİLGİN ERAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasındaki yönlendirmelerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Süheyla Uzman'a ve organik kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi belirtmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Kendi kendine organize olabilen sistemlere en güzel örneklerden biri sıvı kristallerdir. Sıvı kristaller, başta elektro optik olmak üzere tıp, materyal kontrolü ve dayanıklı materyal üretiminde (örn. sıvı kristal polimerler) çok büyük bir kullanım alanına sahiptir.

1900'lü yıllardan günümüze kadar yapılan sıvı kristal çalışmalarında moleküler yapı ve mesogenite arasında önemli bir bağlantının olduğu anlaşılmıştır. Molekül yapısı, düzenlenmeyi önemli derecede etkilediğinden molekül çekirdeğinde veya substituentlerde yapılan küçük değişiklikler farklı mesofazların oluşmasına neden olmaktadır.

Sıvı kristal göstergelerdeki kullanımlarıyla ilgi gören kalamitik sıvı kristaller, genellikle düz çubuksu bir çekirdek ve iki ucunda hareketli substituentlerden meydana gelir. Ayrıca metallomesogen olarak adlandırılan metal içeren sıvı kristaller, hem organik sıvı kristal bileşiminin özelliklerini hem de metal iyonunun varlığında oluşan özellikleri kombine etmişlerdir. Özellikle salisilaldimin (imin) türevleri, sıvı kristal özelliklerin keşfinden sonra, ligandların mesogenik doğası ve geçiş metalinin getirdiği özellikleri ile yeni anisotropik materyallerin hazırlanmasını hızlandırmıştır.

Sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin dizaynını ve molekül yapısının mesogenik özelliklere etkisini incelemeyi amaçlayan bu çalışmada, farklı substituentlere sahip imin, hidrazon ve trans-1,3,5,7-tetraoksadekalin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. İmin ligandlarının alkil çevresi farklılaştırılarak, yeni mesogenik bileşikler elde edilmiş ve iminlerin bakır(II) asetat ile reaksiyonları sonucu yeni kalamitik yapıda bakır kompleksleri oluşturulmuştur. Yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılan bileşiklerin sıvı kristal (mesomorfik) özellikleri polarizasyon mikroskobu ve termal analizler ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Sıvı kristaller, Metallomesogenler, Schiff bazları, Salisilaldiminler, İminler.

ABSTRACT

Liquid Crystals constitute one of the best examples for self-organizing systems. Liquid crystals have a wide application starting with electro optics and leading to different areas such as medicine, materials control and production of durable materials (e.g. liquid crystalline polymers).

The research on LC 's which has started in the early 20. th century has shown the existence of a strong relation between molecular structure and mesogeneity. Since the molecular structure can strongly effect the molecular order, small changes in the molecular core or in the substituents can cause the development of different mesophases.

Calamitic LC s which attract attention due to their applications in LC displays, generally consist of a rod-like core with mobile substituents on each end. Also, metal containing LC s termed 'Metallomesogens', combine both the properties of the organic LC compound and the properties due to the presence of the metal ion. Especially the salicylaldimines(imine) derivatives , due to the nature of the ligands and contribution of the transition metal, have promoted the production of new anisotropic materials .

In this work, the synthesis, of imine, hydrazone- and trans-1,3,5,7-tetraoxadecaline derivatives with different substituents have been achieved with the aim to design liquid crystalline compounds and to determine the effect of molecular structure on mesogenic properties. By changing the alkyl periphery new mesogenic compounds have been produced, and with the reaction of the imines with copper(II) acetate copper complexes with calamitic structure have been obtained. The structures of the compounds have been elucidated with spectroscopic methods and their LC (mesomorphic) properties have been examined with polarization microscopy and thermal analysis.

Keywords: Liquid Crystals, Metallomesogens, Schiff Bases, Salicylaldimines, İmines.

1. GİRİŞ

Günümüzde kalamitik sıvı kristaller üzerine olan ilgi, özellikle 'Display' teknolojilerindeki kullanım alanları nedeniyle giderek artmaktadır. Kalamitik yapıda meydana getirilen değişiklikler farklı sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Böylece teknolojik gelişmeler için kullanılan materyal sayısı artmaktadır.

Bu nedenle hedeflenen çalışma, sıvı kristal özelliğe sahip olabilecek yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve sıvı kristal özelliklerinin aydınlatılması amacıyla başlatılmıştır.

Üç aşama halinde gerçekleştirilen çalışmanın birinci basamağında, salisilaldimin bileşiklerinin sentezi için gerekli olan 4-alkiloksibenzaldehid (2) bileşikleri, hidrazon bileşiği (12)'nin sentezi için gerekli 2,3,4-trialkiloksibenzaldehid bileşiği (10) ve 1,3,5,7-tetraoksadekalin bileşiği (16)'nın sentezi için gerekli p-alkiloksibenzaldehid (14) bileşiklerini sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise, 4-alkiloksibenzaldehid (2) bileşiklerini, 4-heksilanilin (3) veya 4-heksiloksianilin (4) ile reaksiyona sokularak imin ligandlarının 5 ve 6 serileri elde edilmiştir. Son aşamada ise mesomorfik imin ligandlarının (5 ve 6) metal/ligand 1/2 oranıyla bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Ayrıca kalamitik yapıdaki çekirdek ve yan substituent değişimlerinin etkisini gözlemek amacıyla, 4-alkiloksibenzaldehid ile (R,S)-1,2,3,4-butantetrol (15)'ün reaksiyonundan alisiklik çekirdek merkezine sahip 1,3,5,7-tetraoksadekalin bileşiği (16) elde edilmiştir. 2,3,4-trialkiloksibenzaldehid (10) ile p-nitrofenilhidrazin (11)'in reaksiyonuyla NO₂ gibi büyük bir substitüente sahip hidrazon bileşiği (12) sentezlenmiştir.

Tüm elde edilen yeni bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmaları sonucundaki verileri ve sıvı kristal özellikleri tartışma bölümünde ayrıntılı olarak sunulmuştur.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Genel Bilgi

Sıvı kristallerin varlığı ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı Botanist Friedrich Reinitzer tarafından ortaya çıkarılmıştır. Reinitzer, çalışmaları sonucu sentezlediği kolesteril benzoat'da atmosferik basınçta iki erime noktası olduğunu tespit etmiştir. Katı madde 145°C sıcaklıkta aniden katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüşmüştür. Sıcaklığın artması ile bu bulanık sıvı 179°C'de berrak bir sıvı haline dönüşmüştür. Reinitzer, Lehmann polarizasyon mikroskobu ile yaptığı incelemeler sonucunda bu maddenin anisotropik olduğunu görmüş ve onu '**LİKİD KRİSTAL**' olarak tanımlamıştır.

Sıvı kristal maddelerin yapılarının karakteristik yönelimsel düzeni, alışılmış katı ve sıvı fazlar arasında yer almaktadır. Bu faz, katı ve sıvı fazlar arasında yer aldığı için *mesofaz* olarak tanımlanır (Emsley ve Lindon, 1975).

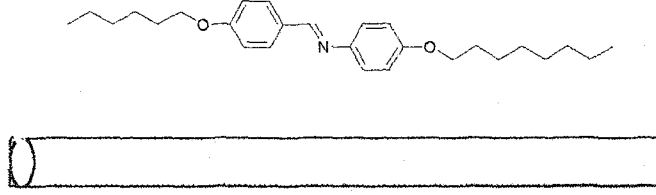
Fizik araştırmacılarının penceresinden sıvı kristaller, belli derecede anisotropi gösteren ve uzayda en az bir yön gösteren sıvı benzeri düzenleri olan sistemlerdir. Bir sıvı kristal ailesinin şeklini düşünürsek büyük pozisyonel düzenlemelerle üç dimensiyonlu (3D), iki dimensiyonlu (2D), bir dimensiyonlu (1D) ve hiç düzeni olmayan (0D) şekilde olabilirler (Gennes ve Prost, 1993).

Sıvı kristal fazları, mesofazı oluşturma metoduna göre *termotropik* (sıcaklığın etkisi), *liyotropik* (çözücünün etkisi) ve yüksek molar kütleyle yada düşük molar kütleyle sahip olmasına göre sınıflandırılır (Emsley ve Lindon, 1975).

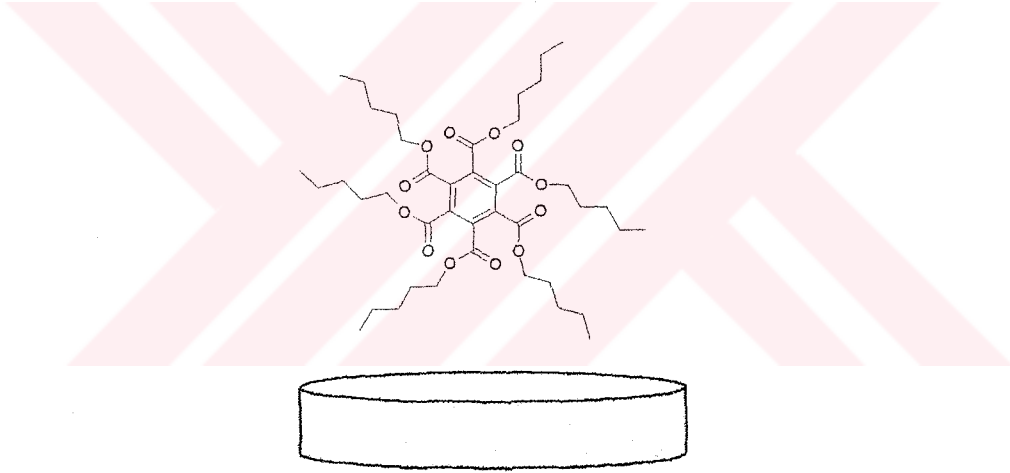
Termotropik sıvı kristaller sıcaklığın etkisi ile oluşur ve ortamdaki sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı arafazlar gösterirler. Termotropik mesofaz hem ısıtma hem de soğutma sırasında termodinamik olarak kararlı ise *enansiyotropik*, sadece soğutma sırasında görülen, termodinamik olarak kararsız mesofazlara *monotropik* fazlar denir. Enansiyotropik fazlar kristalin erime noktası ile berraklaşma noktası (clear noktası) arasındadır. Clear noktası, sıvının geri dönüşümlü olarak isotropik hale geçtiği sıcaklıktır. Liyotropik sıvı kristaller ise, çözelti halindeki maddelerdir. Liyotropik sıvı kristallerin gösterdiği sıvı kristal fazlarının oluşması maddenin uygun bir çözücü içinde belirli konsantrasyonda ve sıcaklıkta çözünmesiyle oluşur.

Bazı sıvı kristaller hem termotropik fazları hem de liyotropik fazları göstermektedir. Bunlar *amfotropik* sıvı kristaller olarak adlandırılmaktadır.

Yapısal faktörler gözönüne alındığı zaman sıvı kristaller, kalamitik (çubuksu) ve diskotik (disk görünümünde) olmak üzere iki temel gruba ayrılırlar. Her iki durumda da moleküller büyük bir anisotropiye sahip silindirler olarak tanımlanır.



Şekil 2.1 Kalamitik sıvı kristal yapısı



Şekil 2.2 Diskotik sıvı kristal yapısı

Son birkaç sene içinde bu modellere uymayan yeni mesogenik bileşikler de tanımlanmıştır (Sage, 1990). Kalamitik sıvı kristaller ince uzun yapıda bir düzen gösterirler ve büyük bir anisotropiye sahiptirler (Espinet vd., 1992). Friedel 1922'de kalamitik sıvı kristal fazlarını nematik, kolesterik ve simektik fazlar olarak üç sınıfa ayırmıştır (Emsley ve Lindon, 1975).

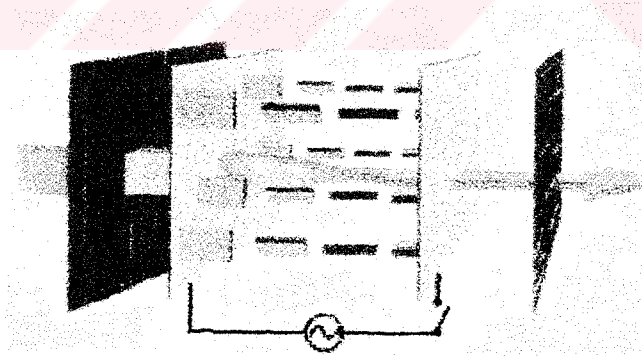
Sıvı kristaller yapısal faktörlerine göre sınıflandığında, diğer büyük bir grup diskotik sıvı kristallerdir. Bu sıvı kristallerin görünümleri disk şeklinde olduğu için bu ismi almıştır. Bu durumdaki moleküllerde büyük bir anisotropiye sahiptirler. Vorländer, yıldız benzeri veya çapraz (haç) benzeri moleküllerin oluşumlarında mesogenik özellikler için bağıntılar aramış ancak bu alanda başarılı olamamıştır. 1977'de Chandrasekhar ve Billard birbirinden bağımsız

olarak disk benzeri moleküllerin sıvı kristal özelliklerini kanıtlamışlardır. O zamandan beri yüzlerce çeşit diskotik bileşik sentezlenmiştir (Demus, 1998).

Metal içeren bileşiklerin oluşturduğu sıvı kristaller de bilinmektedir ve günümüzden 89 yıl öncesine dayanmaktadır. 1910'da Vorländer alifatik karboksilik asitlerin alkali metal tuzlarının, metal içeren sıvı kristaller olduğunu ilk kez ifade etmiştir. *Metallomesogenler*, metal atomunun ve sıvı kristallerin sentezinde kullanılan organik bileşiklerin sahip olduğu fiziksel özellikleri birleştirmektedir (Hudson ve Maitlis, 1993).

2.2 Uygulama alanları

Sıvı kristaller organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısıdan, havadan ve sudan (elde ettiği oksijenden dolayı), ışıktan (UV ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bunun sonucu kimyasal bir değişim meydana gelir ve kristalin bozulması, dağılması hızlanır. Bu nedenlerden dolayı sıvı kristal moleküllerine sahip bir ekran havadan, sudan, yüksek ısıdan ve UV ışınlarından korunacak şekilde tasarlanmıştır. Ekran paneli iki cam arasına yerleştirilmiş ve iyice izole edilmiş sıvı kristalden oluşmaktadır. Camların iç kısmında elektronlar vardır. Dışında ise iki kat olmak üzere polarizatör ve camın üstünde yansıtıcı yada aydınlık kaynak bulunmaktadır [2].



Şekil 2.3 Sıvı kristal display (LCD) yapısı [2]

Sıcaklık, manyetik alan, elektrik alan ve basınç gibi dış etkilerle sıvı kristallerin (Liquid Crystal = LC) renkleri kırmızıdan mora kadar değişebilmektedir. Bu renk değişimleri birbirini izleyerek ortaya çıkmaktadır ve genel olarak tersinir bir olaydır. Yani hem bu etkilerin artması esnasında hem de azalması sırasında aynı renk değişimlerini görmek mümkündür. Bu değişim özelliklerinden yararlanarak LC'ler ile değişik yerlerde sıcaklık ölçülmesi, hesap makineleri,

saatler, bilgisayarlar, televizyon ekranlarında görüntü elde edilmesi ve optikte hologram depolanması gibi çeşitli uygulamalar yapılabilmektedir.

LC-Display (LCD) monitörler henüz her kullanıcıya hitap edememektedir. Çünkü fiyatları çok yüksektir. LC ekranların öncelikle çok büyük avantajı vardır. En büyük özelliği sadece 1mm'lik bir kalınlığa sahip olabilmeleridir. Bu yüzden notebook bilgisayarlarda ve bazı masaüstü bilgisayarlarda 15 cm'lik kasa kalınlığıyla normal bir 17" monitörden yaklaşık olarak üç kat daha az yer kaplamaktadırlar.

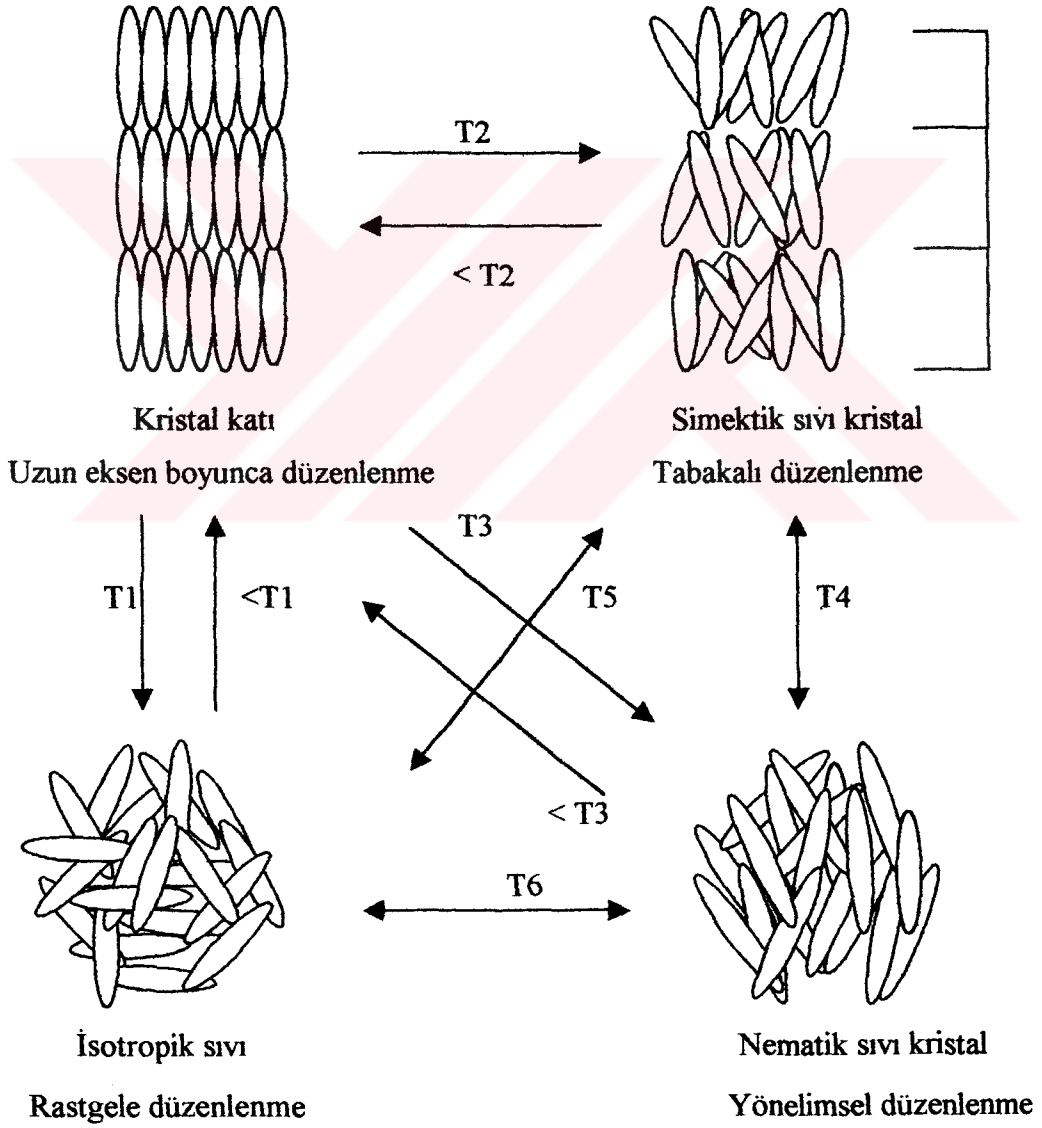
Genel olarak kolesterik fazdaki LC'ler sıcaklık ölçülmesinde kullanılırken, nematik fazdaki LC'ler ise elektronik cihazların ekranlarında görüntü elde etmek için kullanılmaktadır. Sıcaklığı ölçülecek yüzeyin veya akımın komplikeliği hassas sıcaklık ölçmede negatif bir durum oluşturmaz. Bu nedenle özellikle ısı transferi ve akışkanlar mekaniği çalışmalarında LC'lerin kullanımı daha da önem kazanmaktadır [3].



3. KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER

3.1 Kalamitik Mesofaz Yapıları

Kristal yapı, üç yönde moleküler pozisyonların uzun eksenleri boyunca düzenlenmesine sahip yapı olarak tanımlanır. Tam düzenli kristalde molekül ögeleri yönelimsel olarak uzun eksenleri boyunca düzenlenmiştir. Tam düzenli moleküler kristal (C) ısıtıldığı zaman örgü içerisinde termal davranışlarının ve titreşimlerinin çoğalmasının ardından moleküllerin düzenli sıralanışı bozulur ve düzenlenmemiş pozisyonel düzenli isotropik sıvı (I) oluşur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sıvı kristal maddelerin mümkün erime prosesleri

Bu proses oluşumundaki sıcaklık, erime noktası olarak adlandırılır. Bu proses bütün bileşikler için genel değildir. Birçok bileşik için sıcaklıktaki artmayla bir veya daha fazla orta faz gösteren bir proses oluşur. Bu fazlar *mesofaz* olarak adlandırılır. Sıvı kristal fazları düzenli kristal katı (C) ve isotropik sıvının (I) arasında özellik gösterir; sıvı kristal mesofazları molekül öğelerinin tam olmayan yönelimsel düzenlenmesinden dolayı akıcıdır, kırılma indisi, elastikiyet ve viskoziteye sahip olmalarıyla anisotropiktir.

Mesogenik bileşikler genellikle uzun-dar kalem benzeri ve oldukça sert moleküllerden ibarettir. Kristal yapısında (C), çubuksu yapısından dolayı güçlü moleküllerarası kuvvetlerle birarada tutulurlar, bu anisotropik yapıdır. Basit terimlerle, sıcaklıkla (ısıtılmasıyla), yan moleküller arası kuvvetler eğer terminal kuvvetlerden çok daha kuvvetliyse simetik faz oluşur. İlk önce terminal kuvvetler kırılır, düzlemdeki yönelimsel düzen kaybolur ve sonuçta katmanları çok iyi açıklanamayan moleküllerin katmanlı düzenlenmesi olur (T2).

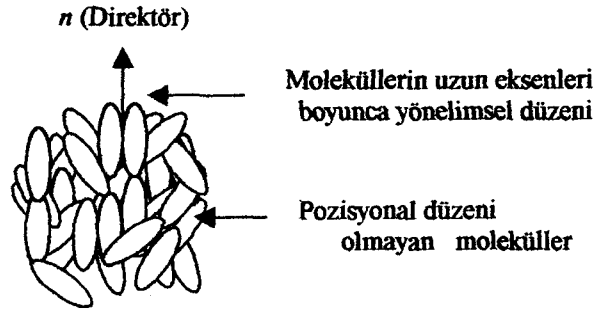
Nematik fazda moleküllerin yönelimsel düzeni istatistiksel paralel düzenlenmeyi bırakarak düzlemde ve düzlem dışında düzenin kaybolmasına neden olur. Simetik faz ısıtıldığı zaman, düzlem dışı düzen kaybolur (T4), nematik faz oluşur veya ek olarak yönelimsel düzenin kaybolmasıyla (T5), isotropik sıvı oluşur. T6, nematik fazın yönelimsel düzeninin kaybolmasıyla isotropik sıvıyı verir. Tek LC madde bütün LC fazların tiplerini gösteremez fakat birçok madde LC fazların farklı tiplerinden iki veya üç tanesini gösterebilir (Collings ve Hird, 2001).

3.1.1 Nematik Mesofaz

Nematik sıvı kristaller, mikroskopta polarize ışık altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı Yunanca iplik anlamına gelen bir sözcükten türetilmiştir. Nematik sıvı kristal fazda, moleküller yaklaşık olarak belirli bir yön boyunca dizilirler. Her yönde hareket edebilirler ama yalnızca uzun eksenleri etrafında dönebilirler. Ortamda yönelimsel bir düzen sözkonusudur. Bilinen sıvılarla benzer özellik gösteren nematik sıvı kristaller, sıvılardan farklı olarak anisotropik özellik gösterirler. Anisotrop terimi, yönlenmeye göre özellikleri değişen kristal maddeler için kullanılır. Nematik mesofaz, tüm sıvı kristal sınıfındaki en düşük düzene sahiptir. Bu nedenle hem nematik faza hem de diğer fazlara sahip olan bir bileşik için isotropik (sıvı) hale geçişten önce gelir (Gündüz, 1992).

Nematik faz, moleküller oryantasyonal düzende, bir yönde düzenlenmiştir. Fakat moleküllerin uzun eksenleri boyunca pozisyonel düzeni yoktur. Moleküllerin yönü fazın direktörü

(yönlendiricisi) olarak adlandırılır ve genellikle n sembolü ile gösterilir. Nematik fazda çubuksu moleküller uzun eksenleri etrafında serbest dönebilirler. Nematik faz yapısı Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Nematik mesofazın yapısı (Goodby, 1998)

Hacimli nematik fazda baştan sona moleküller düzensizliğe sahiptir. Bununla beraber faz, direktöre bağlı rotasyonal simetriye sahiptir.

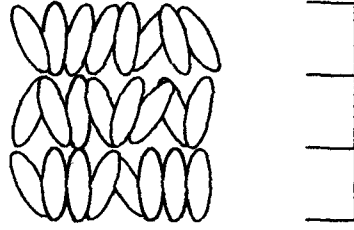
Nematik faz, optiksel özellikleri, anisotropik doğası yüzünden çift kırınım gösterir. Faz optiksel tek eksenlidir. Geniş şekilli moleküllerin makroskopik düzenlenmeleri iki eksenli nematik faz verir (Goodby, 1998).

3.1.2 Simektik Mesofaz

Simektik sıvı kristaller, sabunlara benzer özellikler göstermesi nedeniyle Yunanca sabunsu anlamına gelen bir sözcükten türetilmiştir. Simektik sıvı kristallerde, moleküller tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptir (Gündüz, E., 1992). Moleküller katmanlar içinde hareket eder ama katmanlar arasında hareket edemezler. Moleküller tabaka içindeki yerleşim düzenine bağlı olarak dokuz farklı tip simektik sıvı kristal belirlenmiştir (Harwood ve Petrucci, 1994). Birçok mesofaza sahip bileşikler için simektik faz, nematik ve kolesterik fazlardan daha yüksek moleküler sıralanma derecesine sahiptir. Bu nedenle mesofaz geçiş sıcaklığı daha düşüktür. Simektik fazlar katmanlı yapılardır. Bu katmanlar içinde moleküller birbirlerine paralel uzanmak isterler ve birbirlerine doğru kolaylıkla hareket ederler (Emsley ve Lindon, 1975).

Simektik mesofaz, nematik mesofazdan daha düzenlidir. Ayrıca simektik ve nematik faz birlikte görülürse, bu olaya polimorfizm denir. Simektik fazların birçok farklı tipleri vardır

(Collings ve Hird, 2001). Nematik fazlar gibi simektik fazların yapıları da optiksel polarizlenmiş mikroskopta belirlenebilir.



Tabakalı düzenlenme

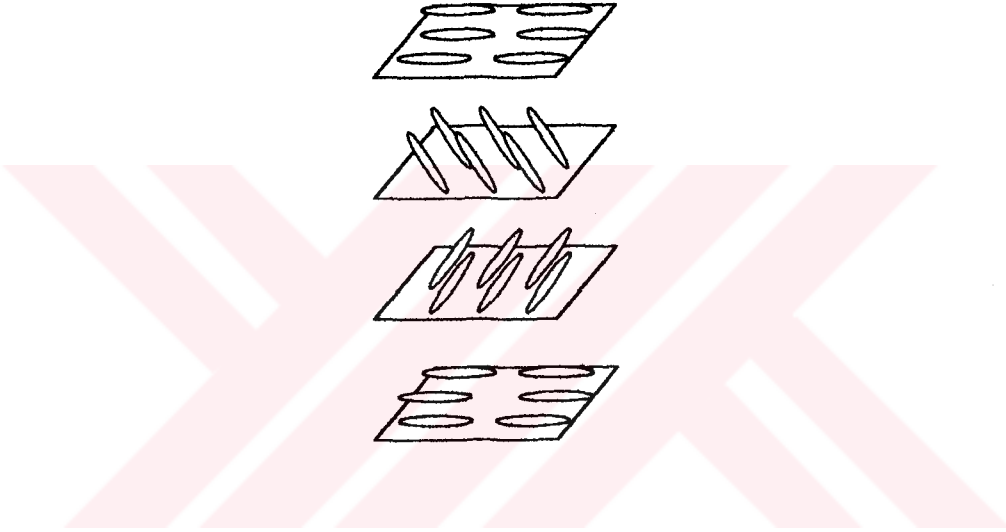
Şekil 3.3 Simektik mesofaz yapısı (Goodby, 1998)

Simektik fazlar büyük Sm harfi ile gösterilir, simektik mesofazın türü, örneğin simektik A için SmA şeklinde gösterilir. Kristal simektikler daha düzenlidir. Kristal simektikler sıvı değil kristaldir; bununla beraber moleküler yönelmenin düzensizliği çok önemlidir ve onlar mesofazlardır fakat LC fazları değildir. Gerçek simektik sıvı kristaller önemli bir düzensizlikte ve sıvıdırlar. Simektik fazlar için ikinci önemli nokta moleküllerin oluşumu ve eğimli yada eğimli olmamalarıdır. Simektik A (SmA)'nın molekül öğeleri eğimli değildir ve moleküller tabakalarda pozisyonel düzenli değildir. Simektik C (SmC), SmA fazının analogudur fakat tabakalarda moleküller eğimli düzenlenmişlerdir. Simektik B (SmB) molekülleri heksagonal düzenlenmeye sahiptir ve SmA'dan daha düzenlidir. Heksagonal yapıdaki SmB fazının iki eğimli analogu simektik I ve F fazlarıdır. Sırasıyla üste ve yana doğru heksagonal örgü eğilir. Kristal B (B) fazında moleküller de heksagonal düzenlenmiştir fakat ek olarak heksagonal örgülerin pozisyonları üç yönde uzun eksenleri boyunca yönelmişlerdir. Kristal E fazı sınırlı dönüşle herringbone-benzeri yapıya sahip heksagonal örgüden oluşur. Kristal J (J) ve kristal G (G) fazları ile kristal H (H), kristal K (K), B fazının eğimli analoglarıdır (Collings ve Hird, 2001).

Nematik ve simektik fazlar özetle, sırasıyla 0D ve 1D pozisyonel düzene sahiptirler (Hoshino, 1998).

3.1.3 Kolesterik Faz

Kolesterik adı bu arafazın genel olarak kolestrol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir. Sıvı kristallerde moleküller heliksel bir periyotla dönme hareketi yapmaktadırlar. Kolesterik mesofaz, nematik mesofazın özel bir örneğidir ve optikçe aktif moleküller tarafından oluşturulurlar. Fakat burada moleküller tabakalaşmıştır. Kolesterik yapıda her bir tabakada moleküllerin yönelimi alt ve üst tabakalardan farklıdır. Fakat belli bir tabakalar demetinde her özel yönelim yinelenir ve aynı yönelimsel molekül düzlemleri aralığı kolesterik sıvı kristallerin ayırtedici bir özelliğidir (Gündüz, E., 1992).



Şekil 3.4 Kolesterik mesofazın yapısı (Gündüz, E., 1992)

3.2 Kimyasal Yapı ve Mesogenite İlişkisi

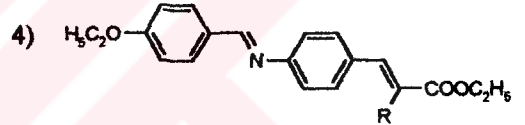
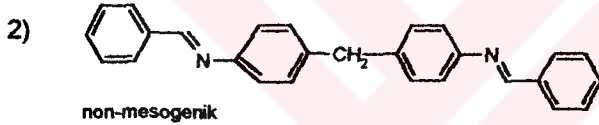
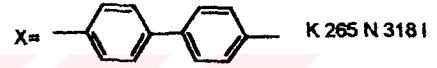
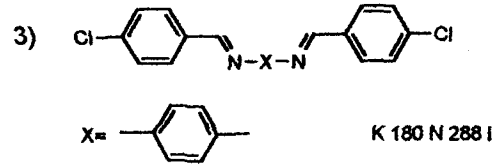
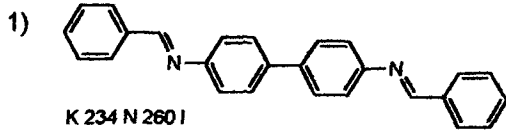
Kalamitik sıvı kristaller, çubuk veya kalemsi şekle sahip moleküllerden türeyen sıvı kristallerdir. Tam olarak teorisi geliştirilememiştir ancak bu tür sıvı kristallerin spesifik davranışlarının moleküllerin yapılarıyla ilgili olduğu, birçok çalışma sonucunda kanıtlanmıştır (Thiemann ve Vill, 1998).

1908'de Vorländer, sıvı kristal özelliğine sahip bileşiklerin moleküler yapıları için birtakım kurallar ortaya koymuştur. Bu kurallar kalamitik bileşikler için hala geçerlidir. Çizelge 3.1'de Vorländer tarafından sentezlenen kalamitik bileşikler ve geçiş sıcaklıkları görülmektedir. Vorländer, bu maddelerin mesomorfik özellikleri üzerine moleküllerin uzunluğunun etkilerini araştırmış ve bu araştırmalar sırasında oligomerik veya polimerik sıvı kristallerin ilk

incelemelerini yapmıştır. Moleküllerin geometriksel şekillerinin, mesomorfik özelliklerine bağlılığı basit modeller üzerinde kabul edilmiştir.

Sistemik araştırmaları sırasında Vorländer, basit çubuksu şekillerden sapan moleküler yapılar da sıvı kristal özelliğın ortaya çıktığını bulmuştur.

Çizelge 3.1 Vorländer tarafından sentezlenen bileşiklerin geçiş sıcaklıkları.

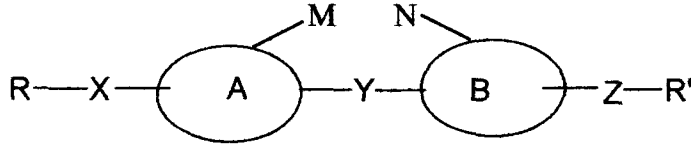


R= H	K 81 Sm 157 N 160 I
R= metil	K 95 Sm 77 N 123 I
R= etil	K 73 N 62 I
R= Fenil	K 104 I

Son 15 yıldır sıvı kristal araştırma konuları, aşılmamış moleküler yapıya sahip farklı dimerler, trimerler, dallanmış ve yan substituenlerin değişikleri, polikatenar bileşikler vs. gibi bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır.

Son yıllarda moleküler yapı ve mesogenik özellikler arasındaki ilişkilerin sistemik çalışmaları çok hızla artmaktadır (Demus, 1998).

şekil 3.5'de kalamitik sıvı kristallerin genel yapıları tanımlanmıştır. A ve B çekirdek üniteleri genellikle direkt olarak, bazen de Y bağlayıcı gruplarıyla bağlanır. Benzer olarak terminal zincirler R ve R' çekirdeğe X ve Z gruplarıyla veya direkt olarak bağlanırlar. Yan substituentler (M ve N) daha çok mesofaz morfolojisini değiştirmek için kullanılır ve bu şekilde sahip olacakları yeni fiziksel özelliklerin uygulamada büyük önemi vardır. Üniteler bu genel yapıdaki gibi kullanılır ve onların kombinasyonları sıvı kristal fazın tipini belirler.

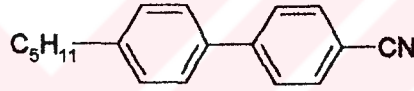


Şekil 3.5 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısal gösterimi

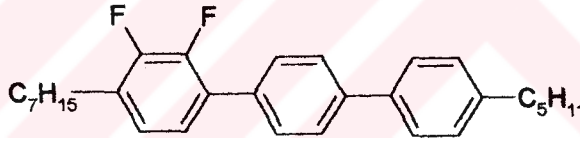
Anisotropik moleküler yapı oluşumunda sert çekirdeğe ihtiyaç vardır; Yapı çekirdekleri, genellikle düz bağlanmış halka sistemleri (A ve B)'dir, çekirdek olarak aromatik yapılar daha sık kullanılır (örneğin: 1,4-fenil, 2,5-pirimidinil, 2,6-naftil) fakat alisiklik de olabilir (örneğin: trans-1,4-sikloheksil). Halkalar direkt olarak bağlanabilir yada bağlayıcı (Y) gruplarla (-CO₂, -C=C-, -CH₂-CH₂-) birleştirilebilir. Çekirdeğin polarize olabilme anisotropisi ve lineer yapısı devam eder. Sert çekirdek tek başına sıvı kristal fazların oluşumu için yeterli değildir, mesofaz yapısında moleküler düzenlenebilme kararlılığı ve düşük erime noktalarına sahip gruplarla bükülebilme sağlanmalıdır. Bükülebilirlik R ve R' terminal gruplarıyla sağlanır, genellikle düz zincirli alkil ve alkiloksi zincirleri kullanılır. Terminal ünite olarak küçük polar substituentler kullanılır (-CN, F, NCS, NO₂). Terminal zincirler dallanmış olarak da kullanılabilir ve dallanma üniteleri non-polar (CH₃ gibi) veya polar (CN, F, CF₃ gibi) olabilir; normalde bu dizayn moleküllerde kiralleştirme için kullanılır. Yan substituent olarak birçok farklı atom veya grup kullanılır (F, Cl, CN, CH₃ gibi). Bununla beraber yüksek elektronegativitesi ve küçük boyutundan dolayı en çok flor substituenti kullanılır. Aslında birçok sıvı kristal madde nematik faz ve simektik fazın her ikisini de gösterebilir. Pek çok yapısal özellik sıvı kristal fazların her iki tipini de destekleyebilir. Bununla beraber nematik faz oluşumu genellikle yüksek boylamsal polarize olabilmenin çekirdekle birleşmesinde nisbeten kısa terminal zincirler (uzun olanlar moleküllerin tabakalı düzenlenmesini stabilize edecek yöndedir) kullanılmasıyla kolaylaşır.

Bahsedilen yapısal özelliklere sahip bileşiklerde simektik mesofazın bütün tipleri görülebilir. Bununla beraber en sık simektik A (SmA) fazı görülür. Bazı maddeler de eğilmiş simektik fazlar ortaya çıkar, en sık olanı simektik C (SmC) fazıdır. Daha düzenli simektik fazlar zor belirlenebilir ve basitçe S ve S_x gibi yazılır. Tek bir madde bütün simektik mesofazları gösteremez. Birçok madde simektik fazların farklı birkaç tipini gösterebilir ve birçok simektik madde yüksek sıcaklıkta nematik faz gösterebilir.

Simektik fazlar nematik fazdan daha düzenlidir ve yapı tabakalaşmıştır. Bir simektik fazın oluşumunda moleküller arası çekimler oldukça önemlidir. Bundan dolayı simetrik moleküler yapıyla simektik fazlar oluşur. Bununla beraber birçok molekülde aromatik çekirdek veya alisiklik çekirdeklere uygun terminal alkil/alkoksi zincirlerinin bağlanmasıyla meydana gelen yönlenme ve istiflenme sonucu tabaka benzeri yapıların meydana gelmesiyle simektik fazlar oluşabilir. Simetrinin bozulmasıyla meydana gelen kararsız simektik oluşum, çekirdeğin göreceli uzun olmasıyla da nematik fazın oluşumunu kolaylaştırır. Buna ilaveten, yan substituentlerin kullanımı ile simektik fazların kararsızlığından dolayı tabakalı oluşum bozulur ve nematik fazın oluşumu görülür. Çekirdek ünitelerinin genişlemesi (örneğin, 2,6-disubstitue çekirdek ünitesi) tabakalı istiflenmeyi sağlayamaz ve nematik fazın oluşumu görülür. Nematik fazlar kesin olarak açıklanabilmiş fakat daha düzenli simektik fazların oluşumu için kesin kurallar belirlenememiştir.



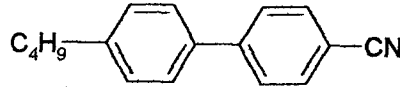
Bileşik 1



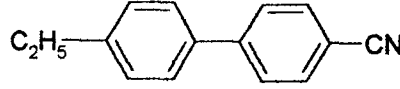
Bileşik 2

Nematik faza sahip birçok madde grubu bilinir; büyük yapıya sahip nematik maddelerin sentezleri ve dizaynları, nematik fazın teknolojik önemi ve akademik ilginçliği nedeniyle tercih edilir. Bu maddeler nematojen olarak adlandırılır (örn. Bileşik 1), sadece nematik faz gösterirler; bazı bileşikler (örn. Bileşik 2) simektik mesofazların üzerindeki sıcaklıklarda nematik faz da gösterirler. Ancak benzer yapıda birçok simektogenik bileşik de bulunmaktadır.

Pek çok kalamitik yapıdaki bileşik, soğutma sırasında kristallenmeden önce, yarı kararlı erime noktasının altında nematik faz gösterir, nematik faz kararlılığı erime noktasının altındadır ve bu faz *monotropik* olarak adlandırılır. Bununla beraber nematik faz kararlılığı erime noktasından daha yüksek ise bu faz *enansiyotropik* olarak adlandırılır.



Bileşik 3

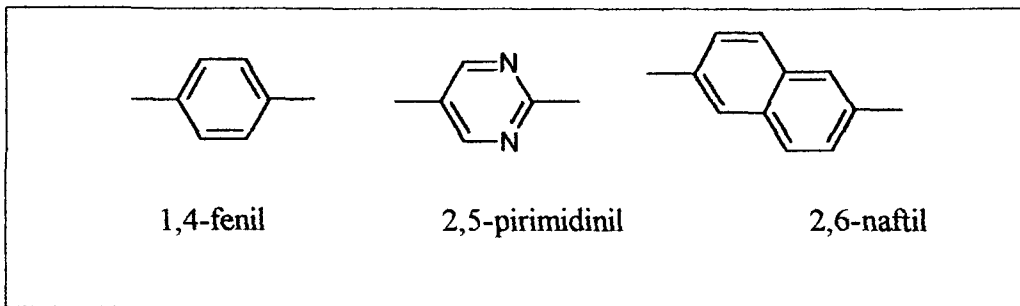


Bileşik 4

Örneğin Bileşik 1, 3 ve 4 sıvı kristal displaylerde (LCD) kullanılan çok iyi bilinen nematogenik maddelerdir. Bileşik 1, 24.0°C'de erir ve 35°C'de nematik mesofaz kararlılığına sahiptir, 11 °C'lik bir nematik faz bölgesi içerir, faz enansiyotropiktir. Bileşik 3'de ise isotropik sıvı 48°C'de erir ve aşırı soğutmayla sıvı 16.5°C'de nematik faz oluşturur. Sonuç olarak nematik alan enansiyotropik değil, faz monotropiktir. Bileşik 4 ise daha yüksek sıcaklıkta erir ve aşırı soğutmayla nematik faz oluşur (Collings ve Hird, 2001).

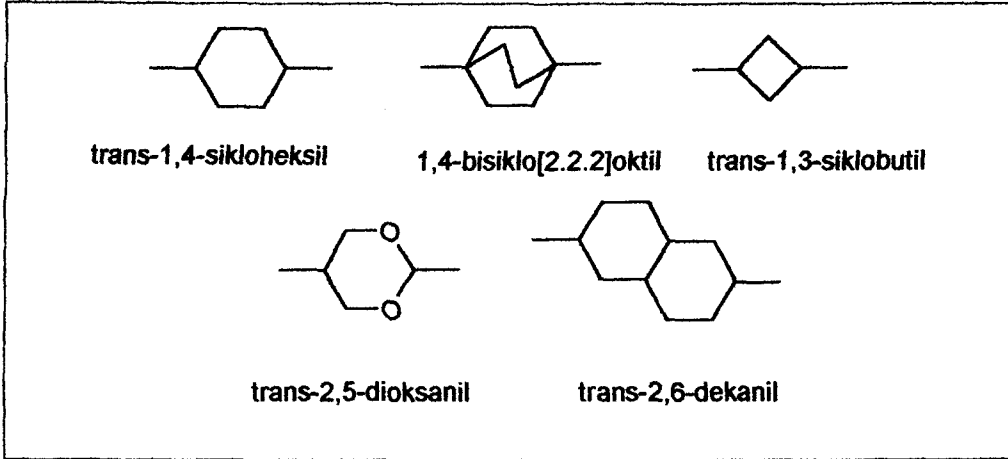
3.2.1 Çekirdek Yapıları

Sıvı kristal maddelerin yapısal özellikleri incelendiğinde çekirdek en önemli kısmı oluşturur. Gerçekte, çekirdeği kesin belirlemek zordur, fakat genellikle halka ünitelerinin lineer bağlanmasıyla kurulan sert üniteler olarak belirtilir.



Şekil 3.6 Seçilmiş aromatik çekirdek üniteleri.

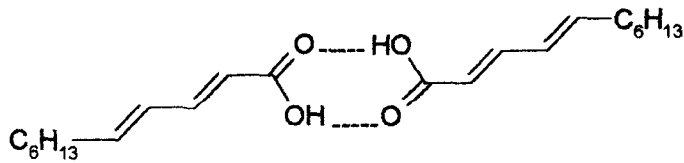
Kalamitik sıvı kristallerde molekülün çekirdeği genellikle 1,4-fenil gibi aromatik halkadan oluşur (Şekil 3.6), çünkü sentezleri kolaydır. Fakat 2,5-pirimidin ve 2,6-naftelen de yaygın olarak seçilen gruplardır.



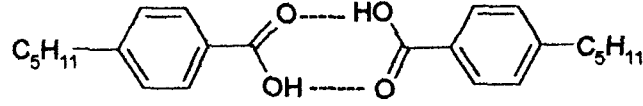
Şekil 3.7 Seçilmiş alisiklik çekirdek üniteleri

Nematik faz, simektik faza benzer olarak alisiklik halkalardan kurulmuş çekirdeklerden oluşan birçok alisiklik madde de görülebilir (Şekil 3.7). Bu nedenle çekirdek tiplerine bağlı olarak nematik veya simektik fazların ortaya çıkışının genelleştirilmesi zordur.

Sıvı kristal bileşiklerin dizaynında molekülde farklı çekirdeklerin kullanımı simektik fazın farklı tiplerinin oluşumuna yol açar. Bununla beraber nematik fazın oluşumunda terminal zincirlerin etkisi çok önemlidir. Nematik faz terminal zincirler kısa olduğu zaman tercih edilebilir yönlenmedir. Bu nedenlerle bileşik 5 ve 6 simektik ve nematik faza örnek olarak verilebilir.



Bileşik 5

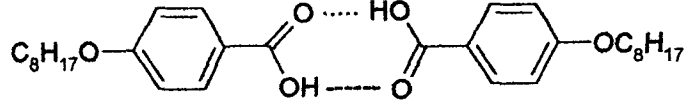


Bileşik 6

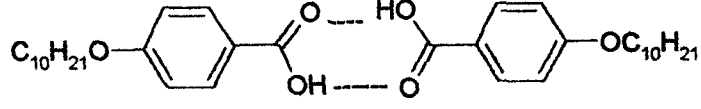
Genellikle, sıvı kristal fazların oluşumu için en az iki halka gereklidir; bununla beraber bileşik 5 burada asiklik nematogenin nadir örneğidir. Sert merkezi çekirdeği oluşturan moleküller arası hidrojen bağıdır. Merkezi çekirdeğin her iki yanında iki trans-substitue alkenik ünitelerle önemli derece de uzatılarak lineer bir ünite oluşturulmuştur. Bileşik 5'in çekirdeği, konjuge olmuş di-alkenik ünitelerin her ikisi ve merkezi halkadan ibarettir. Bükülebilir terminal zincirler, doymuş heksil zincirleridir.

Bileşik 6, sıvı kristal bileşiklere ilginç bir örnektir. Molekül uzun ve kalemsi değildir ve bu nedenle mesomorfizm göstermesi beklenmez; bununla beraber, hidrojen bağıyla dimerizasyon nedeniyle üç halka ve iki bükülebilir terminal pentil zincirleriyle uzun kalemsi bir yapı oluşur. Sıvı kristal özelliği kazanabilmek için uzun terminal zincirlerle stabilize olmayan yapılar yan etkilerle tabakalar halinde istiflenerek simektik mesofaz gösterebilirler. İstiflenmenin bu şekilde olmasının birçok nedeni vardır. Örneğin, sert çekirdeğin etrafındaki terminal zincirler kısa olabilir. Yan grupların etkileşimleri, moleküler şekilde sık sık sterik problemler meydana getirir, polar grupların bulunması bu nedenlerle sık sık istenmez fakat polarite, simektik faz oluşumu için gereklidir, çünkü dipol-dipol etkileşimleri moleküllerin tabakalı istiflenerek düzenlenmesini stabilize eder. Bileşik 5, dar çevresel etkilerle oldukça küçük merkezi çekirdeğe sahiptir, çekirdeğin merkezinde sterik hacim stabilize tabakalı istiflenme için fazla alan meydana getirir ve simektik fazlar oluşabilir. Bileşik 6, sert merkezi çekirdeğe sahiptir, bununla beraber erime noktası oldukça büyüktür ve simektik faz oluşumu maskelenebilir.

Tabakalı istiflenme uzun terminal zincirlerle stabilize edilir; örneğin Bileşik 7, iki uzun terminal alkoksizincirlerine sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda simektik C (SmC) fazı gösterir. Daha uzun terminal zincirlere sahip Bileşik 8'de simektik faz stabilitesi artar ve nematik faz stabilitesi azalır.



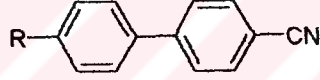
Bileşik 7



Bileşik 8

Hull Üniversitesi'nden Gray ve arkadaşları 1972'de alkilsyanobifenil bileşiklerini sentezlediler. Nematik sıvı kristal olan bu maddeler ticari amaçla "display" dijital göstergelerin yapımında kullanılmıştır. Çizelge 3.2'de alkilsyanobifenil türevlerine ait örneklerin geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

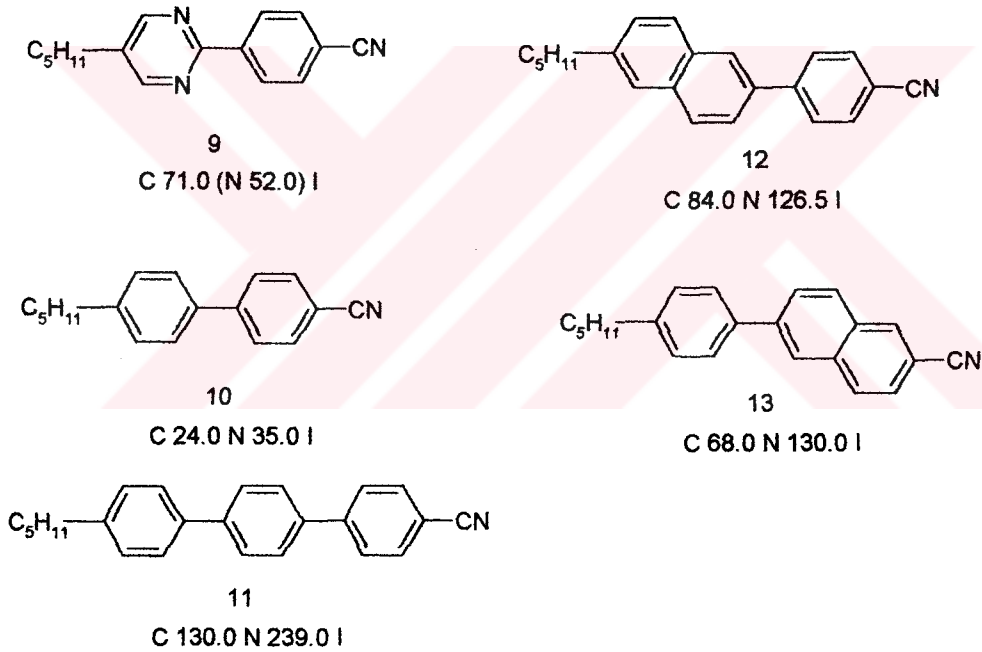
Çizelge 3.2 Alkilsyanobifenil türevlerinin geçiş sıcaklıkları



Bileşik	Geçiş Sıcaklıkları T(°C)				
	R	C	SmA	N	I
CH ₃	•	109.0	—	{ • 45.0 }	•
C ₂ H ₅	•	75.0	—	{ • 22.0 }	•
C ₃ H ₇	•	66.0	—	{ • 25.5 }	•
C ₄ H ₉	•	48.0	—	{ • 16.5 }	•
C ₅ H ₁₁	•	24.0	—	• 35.0	•
C ₆ H ₁₃	•	14.5	—	• 29.0	•
C ₇ H ₁₅	•	30.0	—	• 43.0	•
C ₈ H ₁₇	•	21.5	• 33.5	• 40.5	•
C ₉ H ₁₉	•	42.0	• 48.0	• 49.5	•
C ₁₀ H ₂₁	•	44.0	• 50.5	—	•

Alkilsyanobifenil bileşiklerinde aromatik çekirdeğin terminal siyano grubu ile konjugasyonu yüksek optiksel anisotropiyi (çift kırılım) ve pozitif dielektrik anisotropiyi verir. Bu bileşikler düşük viskoziteye sahiptir, kimyasal ve fotokimyasal olarak da kararlıdır. Bu maddeler hala basit saat ve hesap makinesi displaylerinde başarılı olarak kullanılmaktadır. Bu maddeler oldukça küçük moleküler uzunlukta yüksek $T_{N \rightarrow I}$ (nematik \rightarrow isotropik faz geçiş sıcaklığı) değerleri gösterir. Çizelge 3.2'de verilen bileşiklerin geçiş sıcaklıkları terminal zincirlerin uzunluğuyla oldukça değişkendir. Bu bileşikler uzun alkil zincirleriyle nematik faza ek olarak SmA faz da gösterirler. Alkil grubu olarak desil zincirini içeren bileşikte, alkil zincir uzunluğu kararlı SmA fazı için yeterli uzunluktadır ve nematik faz göstermez.

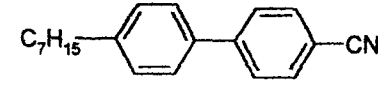
Çekirdek yapıları çeşitlendirilerek pek çok terminal siyano-substitue bileşikler sentezlenmiştir.



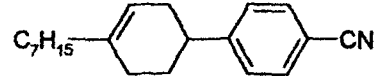
Şekil 3.8 Geçiş sıcaklıklarına aromatik çekirdek değişimlerinin etkileri

Şekil 3.8'de çekirdek değişimlerinin nematik faz stabilitesi üzerine etkileri örneklerle açıklanmıştır. Heterosiklik pirimidin halkalarının (Bileşik 9) kullanımıyla geçiş sıcaklıklarında artış olmuştur, çünkü halkalar arasında sterik engeller mümkündür. Bileşik 10'da protonlarından iç kısımdakilerin uzaklaştırılmasıyla ve iki aromatik halka tüm sistemin halkasal biçimde dönmesiyle planar düzenlenme olabilir; bu boylamsal polarizebilitiyi artırır.

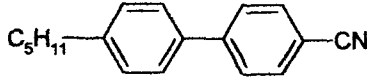
Bununla beraber, azotla artan polarite yüksek erime noktası oluşturur. Ayrıca aromatik halkalar lineer çekirdeğe eklenerek çekirdek uzatılır bu en yüksek genişlik oranı ile polarizebilenin artmasına neden olur. Sonuçta, geçiş sıcaklıklarının daha fazla artmasıyla madde (Bileşik 11) daha geniş nematik alan oluşturur.



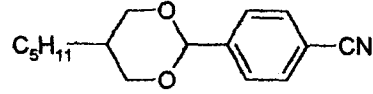
14
C 47.5 N 61.0 I



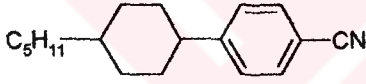
15
C 35.0 (N 5.0) I



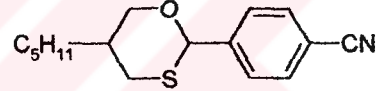
10
C 24.0 N 35.0 I



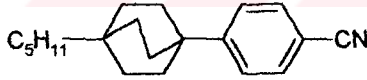
18
C 56.0 (N 52.0) I



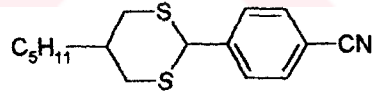
16
C 31.0 N 55.0 I



19
C 74.0 (N 19.0) I



17
C 62.0 N 100.0 I



20
C 98.0 I

Şekil 3.9 Alisiklik çekirdek değişimlerinin geçiş sıcaklıklarına etkisi

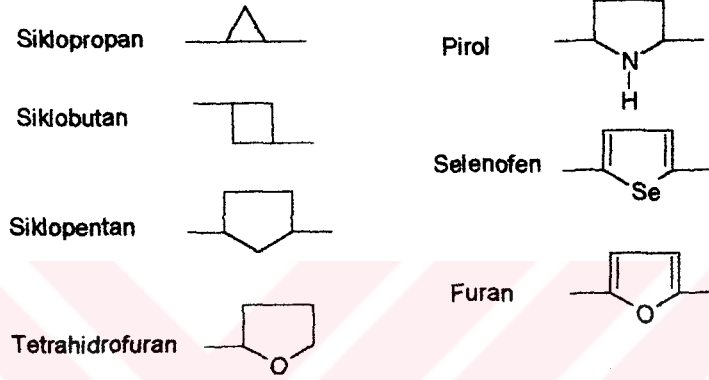
Yüksek erime noktasına rağmen, bileşik 11'in nematik faz kararlılığı artar. Bu gibi bileşikler ticari amaçla nematik karışımlarda kullanılmaktadır. 2,6-disubstitue naftalen ünitesi nematik faz oluşturur. Naftalen ünitelerinin kullanıldığı 12 ve 13 bileşiklerinde moleküler çekirdek uzunluğu artar, fakat şekil lineerliğini korur.

Şekil 3.9'da sıvı kristal moleküllerinde fenil halkalarının aromatik olmayan halkalarla yerdeğiştirmesinin mesogenite üzerine etkileri verilmiştir (sikloheksan, bisiklooktan, dioksan gibi) (Collings, 2002).

3.2.1.1 Üç ve Beş Üyeli Halkalar

Sıvı kristallerin dizaynında üç veya beş atom içeren birçok halka kullanılmıştır. Çizelge 3.3 'de seçilmiş bazı örnekleri görülmektedir (Demus, 1998).

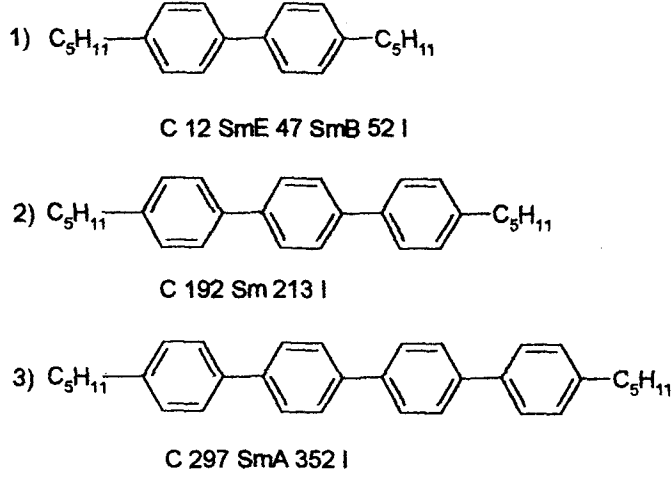
Çizelge 3.3 En çok kullanılan üç ve beş atom içeren halka sistemleri



3.2.1.2 Altı Üyeli Halkalar

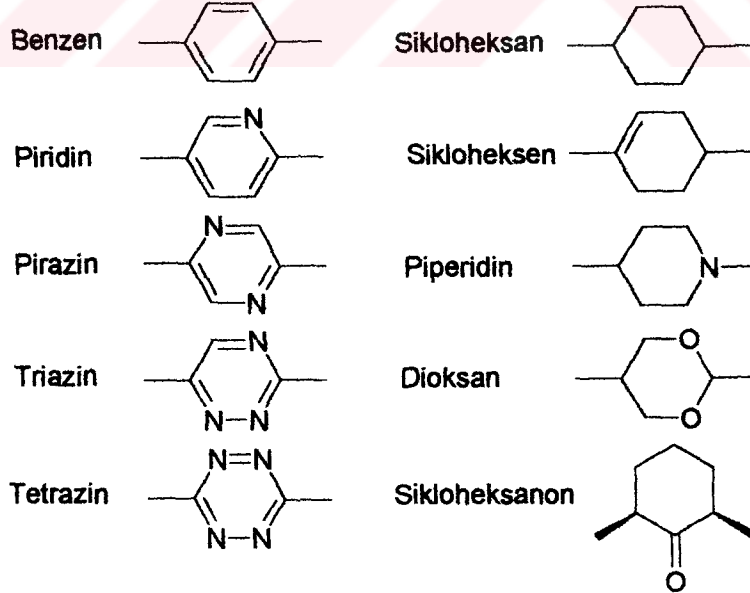
Sıvı kristal araştırmalarının ilk yıllarında klasik olarak benzen halkası kullanılıyordu. Halkaların oluşumuna bakılmaksızın, genel olarak halkaların sayılarının artmasıyla erime noktaları artar. Lineer bağlanmış halkaların sayılarının artmasıyla bileşiklerin mesogenitesi artar. Büyük konjuge olmuş aromatik sistemlerden dolayı, moleküllerin moleküller arası çekimleri çok büyüktür ve bu yüksek erime noktasının nedenini açıklar. Bifenil, terfenil ve quaterfenil gibi çekirdekler ile uygun terminal grupların substitüsyonu mesomorfik maddeleri oluşturur.

Çizelge 3.4 Bazı oligofenil türevleri

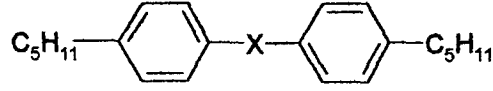


Çizelge 3.4'de oligofenil türevlerinin bazı örnekleri verilmiştir. Herbir substitüsyon sadece erime noktasını değil, clear noktasını da etkiler bununla beraber polimorfizm de çok artar.

Çizelge 3.5 Altı atomlu halka sistemleri

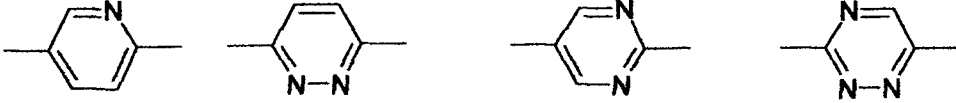


Çizelge 3.5'de sıvı kristallerde karşılaşılan en önemli altı üyeli halkalar sunulmuştur. Bu sistemlerin bir bölümü veya tamamı doymamış halkaları ve aromatik halkaları içerebilir.



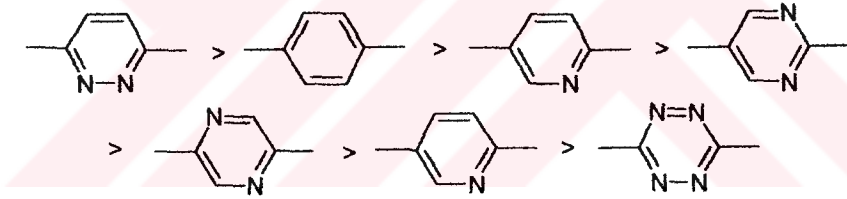
X grubu için değişik heterosiklik halkalar kullanılarak ilginç sıvı kristal özelliklerine neden olabilen çekirdek sistemleri oluşturulabilir.

Örneğin; X grubu,



Azot içeren aromatik halka sistemlerinden türeyen birçok sıvı kristal madde vardır.

Yukarıda bunların birkaç örneği görülmektedir. Halkada bir -CH grubu azot atomuyla yer değiştirirse moleküller arası değişimlerle elektronik özellikler değişir ve oldukça büyük dipollere neden olur. Şekil 3.10'da mesogeniteye azot substituentlerin etkisine örnekler verilmiştir.

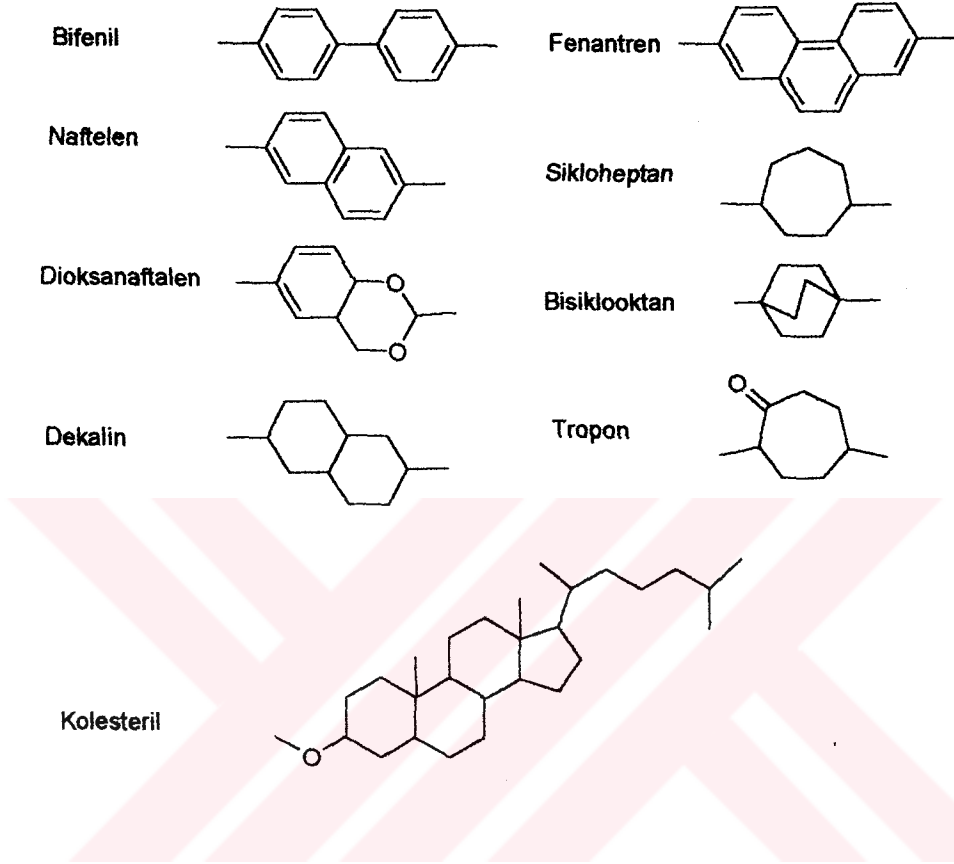


Şekil 3.10 Mesogeniteye azot substituentlerinin etkisi

Sikloheksan halkası da aromatik halkalardan sonra en önemli gruptur. Benzenden farklı olarak daha hacimlidirler, bükülebilme kabiliyetine sahiptir ve aromatik olmayan karakterdedir. Bununla beraber, yüksek uzunluk ve genişlemeden dolayı clear noktaları yüksektir. Bu maddelerin anisotropi ve polarize olabilmesi aromatik analoglarından önemli derecede düşüktür. Sikloheksan türevleri, displaylerde sıvı kristal uygulamaları için en önemli sınıfı oluşturur (Demus, 1998).

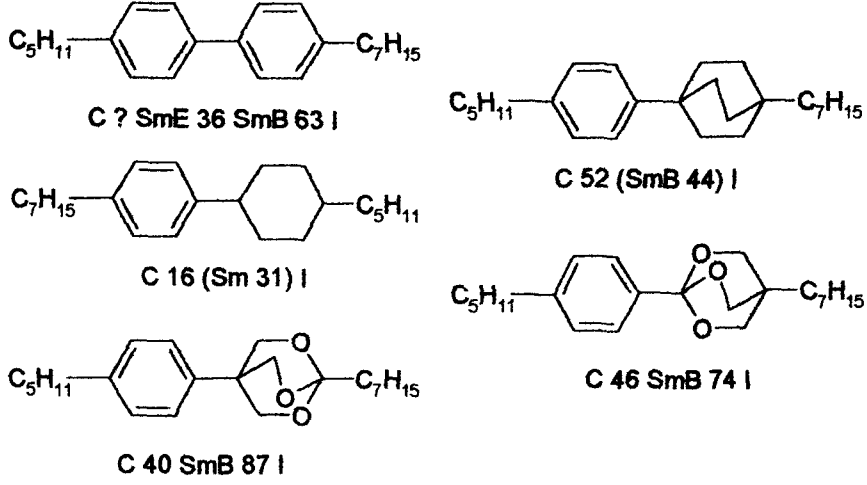
3.2.1.3 Altıdan Fazla Üyeli Halkalar

Çizelge 3.6 Altı atomdan daha fazla atom içeren halka sistemleri.



Çizelge 3.6'da sıvı kristallerin sentezinde kullanılan altı atomdan daha fazla atom içeren halka sistemlerine örnekler görülmektedir. Yüksek clear noktalarına rağmen bu halkalarla birçok sıvı kristal özellik gösteren madde elde edilebilir. Bu halkalar göreceli olarak büyük viskoziteye sahiptirler. Bu nedenle displaylerde bu halkaların kullanımı elverişli değildir.

Çizelge 3.7 Bisiklik halka sistemleri

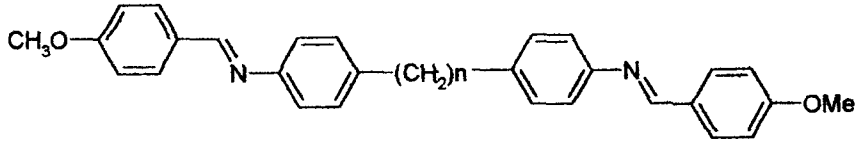


Çizelge 3.7'de bazı bisiklik halkalar içeren bileşikler, benzen analogları ve sikloheksan türevleriyle karşılaştırılmıştır. Daha lineer ve bükülebilirliği az üç bisikloktan bileşiği en yüksek kristal-mesofaz geçiş sıcaklığına sahiptir. Dörtlü ve beşli bileşiklerin kristal-mesofaz geçiş sıcaklıkları oldukça güçlü dipollerinden dolayı daha yüksektir (Demus, 1998).

3.2.2 Bağlayıcı Gruplar

Halkaların arasındaki küçük kimyasal gruplar lineer şekli korurken molekülün uzunluğunu artırır. Bununla beraber bazen bağlayıcı gruplar molekül şeklinin eğimli olmasına sebep olabilir ve böylece mesogenik potansiyel azalır. Çizelge 3.8’de bir örneği görülmektedir.

Çizelge 3.8 Merkezi bağlayıcıların uzunluğunun mesogeniteye etkisi



n	K	N	I
0	• 266	• 390	•
1	• 161	—	•
2	• 171	• 312	•
3	• 134	—	•
4	• 156	• 270	•

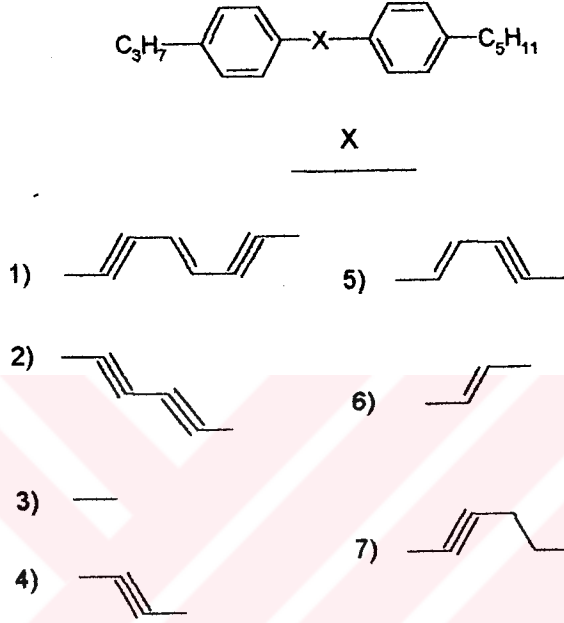
Merkezi bağlayıcı grupta karbon atomlarının sayılarının artması, lineer moleküler şekilde kırılmaya neden olur.

Çizelge 3.9 Bağlayıcı gruplar

$-CH_2-CH_2-$	$-COO-$
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-OOC-(CH_2)_n-COO-$
$-CH=CH-$	$-N=N-$
$-C\equiv C-$	$-CH=N-$
$-C=C-C=C-$	$-CH=N-OOC-$
$-CH_2O-$	$-CH=N-N=HC-$

Çizelge 3.9’da yaygın olarak kullanılan bağlayıcı grupların bir kısmı görülmektedir. Bağlayıcı grupların sıvı kristal özelliklere etkisi molekülerin geometrileriyle sınırlandırılmamalıdır çünkü aromatik gruplarla konjugatif etkileşiminin ek etkileri vardır. Doymamış halkaları içeren bileşiklerde cis/trans izomer stabilitesinin ve bağlayıcı grupların polarize olabilmeye etkisi vardır.

Çizelge 3.10 Doymamış bağlayıcı gruplar içeren bileşik örneği



Çizelge 3.10’da doymamış bağlayıcı grupları içeren bileşiklere örnekler verilmiştir.

Çizelge 3.11 Farklı bağlayıcı grupların geçiş sıcaklıklarına etkisi



M	K	N	I
-CH=CH-	• 116	• 121	•
-CH=CCl-	• 40	• 38	•
-C≡C-	• 49	• 37	•
-COO-	• 40	• 24,5	•
-CH=N-	• 22	• 47	•
-N=N-	• 32	• 47	•

Çizelge 3.11'de sıvı kristal bileşiklerin dizaynında kullanılan bağlayıcı gruplara örnekler verilmiştir. Burada ayrıca konjugatif etkilerin mesogeniteye etkileri de görülmektedir.

Bağlayıcı grupların etkileri aromatik ve aromatik olmayanlar bileşiklerde farklı olabilir çünkü aromatik olmayan gruplarda konjugatif etkiler yoktur (Demus, 1998).

3.2.3 Terminal Substituentler

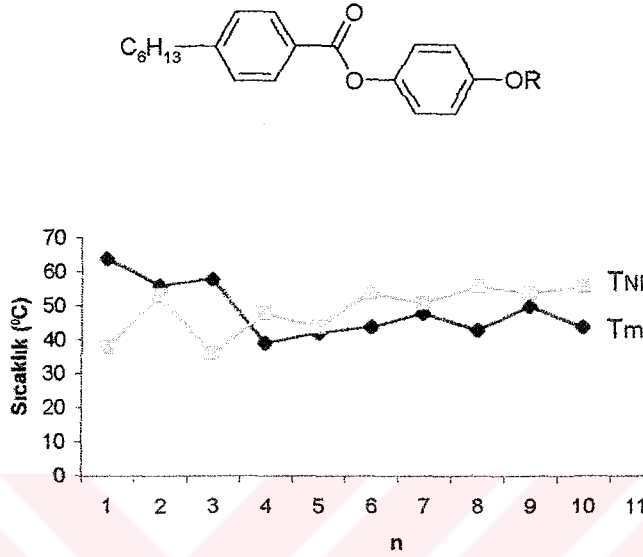
Terminal substituentlerin en yaygın kullanılanlarından bazıları Çizelge 3.12'de listelenmiştir.

Çizelge 3.12 En çok kullanılan terminal substituentler

Alkil	$-C_nH_{2n+1}$
Alkenil	$-(CH_2)_m-CH=CH-C_nH_{2n+1}$
Alkinil	$-(CH_2)_m-CH\equiv CH-C_nH_{2n+1}$
Alkiloksi	$-OC_nH_{2n+1}$
Alkilamino	$-NH-C_nH_{2n+1}$
Asil	$-CO-C_nH_{2n+1}$
Siyano	$-CN$
Nitro	$-NO_2$
Siyanoalkil	$-(CH_2)_n-CN$
Perfloroalkil	$-C_nF_{2n+1}$
Halojen	$-F, -Cl, -Br, -I$
Alkilester	$-COO-C_nH_{2n+1}$

En yaygın olarak kullanılan terminal substituentler alkil ve alkiloksi gibi bükülebilirliğe sahip gruplardır. Bileşiklere farklı sıvı kristal özelliği kazandırmak içinde daha sık olarak halojenler kullanılır.

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi bu tip bileşikler, düşük karbon sayısına sahip üyelerinde göreceli yüksek erime noktası gösterirler. T_m (erime noktası), 4-8 karbonlu üyelerde orta derecede, daha yüksek üyelilere doğru ise T_m daha düşük değere sahiptir.



Şekil 3.11 4-n-alkoksifenil-4-n-heksilbenzoatların homolog serilerinde geçiş sıcaklıkları (Collings ve Hird, 2001)

Yüksek T_m nedeniyle, düşük karbon sayısına sahip üyelerde LC fazları sık sık monotropik olarak görülür ve sadece yüksek karbon sayılı üyeliler enansiyotropik davranış gösterirler.

Pek çok benzer serinin en düşük üyelileri nematik, orta üyelileri nematik ve simektik, yüksek üyelileri sadece simektiktir (Şekil 3.11) (Collings ve Hird, 2001).

3.2.4 Yan Substituentler

LC sistemlerinde birçok farklı yan substituent kullanılabilir (F, Cl, CN, NO₂, CH₃, CF₃ gibi). Yan substituent moleküle lineer ekseninden bağlanır, genellikle aromatik çekirdeğin yanından (Şekil 3.5). Bununla beraber yan substituentler alisiklik gruplarla da bağlanabilir. Birçok madde, yan fluoro substituentleri ve yan siyano gruplarının sikloheksan halkasına bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Fluoro ve siyano grupları, metil gibi terminal alkil zincirler sık sık yan substituentler olarak kullanılır (Demus, 1998).

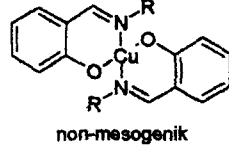
4. METAL-SALİSİLALDİMİN KOMPLEKSLERİ

Geçiş metal elementlerinin özelliklerinin sıvı kristal ligandların özellikleriyle birleştirilmesine karşı ilginin giderek artması, araştırmacıları bu yeni sıvı kristal sınıfında pek çok maddenin sentezine yoğunlaştırmıştır.

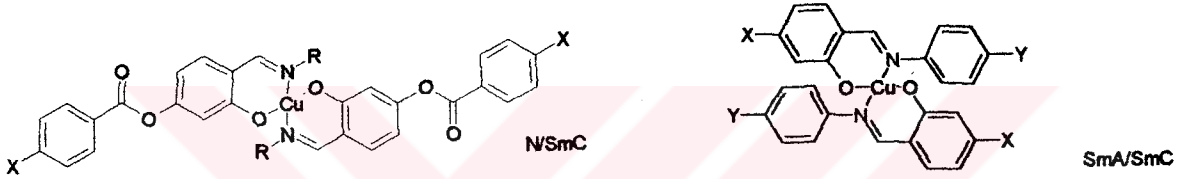
Salisilaldimin-geçiş metal komplekslerinin sıvı kristal özellikleri üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır. En düşük simetrisinin sıvı faza yaklaşmasıyla koordinasyon bileşiklerinden türeyen mesofazlar üzerinde durulmuştur. Metal salisilaldimin mesogenlerinin örnekleri mesofaz türlerine göre sınıflandırılarak çalışılmış, burada yönelimsel düzen faktörü ön planda tutulmuştur. Bununla ilgili olarak ilk önce Bis[4-(4-alkoksi)benzoiloksi-N-alkilsalisilaldiminato]metal kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşikler nematik faz göstermiştir. Simektik değişim ve nematik fazların sonraki düzenlenmeleri birlikte ele alınmış ve faz özellikleri üzerine diğer etkiler araştırılmıştır. Daha sonra sentezlenen Bis[4-alkoksi-N-arilsalisilaldiminato]metal komplekslerinde saf simektik fazlar bulunmuştur. Sert çekirdekdeki değişim ve terminal alkil zincir substituentlerinin bağlanmasının pozisyonel düzenlenme ile ilişkisi araştırılmıştır. Farklı lokal düzenlenmeye nedenin moleküler yapının biaksiyal karakteri olduğu düşünülmüştür. Uzun alkil zincirleri ile oluşturulan komplekslerde kolumnar fazlar tanımlanmıştır. Dialkillenmiş komplekslerde ise simektogenik karakter görülmüştür (Hoshino, 1998).

4.1 Mesomorfik Komplekslerin Düzenlenmesindeki Prensipler

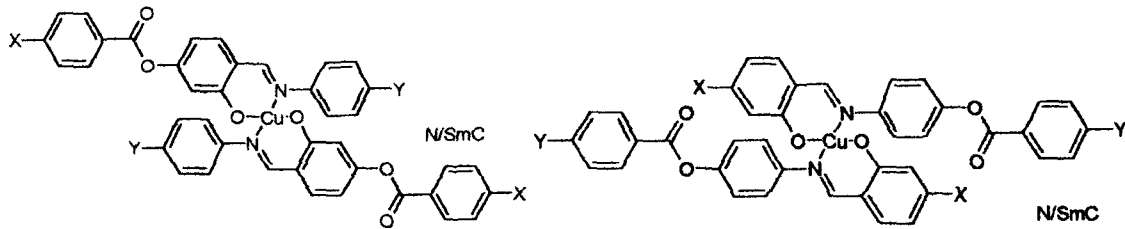
Schiff bazı ligandlarının metal şelatları oldukça yaygın komplekslerdir. Salisilaldiminler metallomesogenlerin sentezine çok elverişlidir (Serrano, 1996).



İki halkalı ligand sistemi



Üç halkalı ligand sistemi



Şekil 4.1 Metal-salisilaldimin sistemlerinin sıvı kristal türevlerine kimyasal modifikasyonu

Bu komplekslere örnekler şekil 4.1'de gösterilmiştir; lineer alkil gruplarının n-tetradesil grubuna kadar genişletilmesiyle sırasıyla en düşük 57°C ve 87 °C'de eriyen N-(n-alkil) salisilaldiminlerin nikel(II) ve bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak yönelimsel düzene nedenin sert çekirdek olduğu fikri gelişmiştir. Salisiliden kısmının 4-pozisyonuna benzoiloksi grubunun yerleştirilmesiyle mesomorfik değişimler oluşmuş ve

çeşitlendirilmiştir. Sonuçta iki halkalı ligand sistemleri kullanılarak (Şekil 4.1'de) kompleksler uzatılmış ve komplekslerin mesofaz tipleri şekil 4.1'de birleştirilerek N/SmC faz sembolleriyle gösterilmiştir. N-(n-alkil) kısmında n-alkil grubu yerine p-fenilen grubunun eklenmesiyle diğer bir şekil hazırlanmıştır, molekül hala uzun bir yapıda fakat daha geniş ve düz bir çekirdek yapısı oluşturmuştur. Alkoksî (X) zincirlerinin substitusyonuyla simetrik faz gösteren örnekler ortaya çıkmıştır. Bu iki modifikasyonun üç-halka ligand sistemine uygulanması, yapıyı daha da uzatmış ve sonuçta geniş kompleksler oluşmuştur. Bileşiklerin bu grubyula oluşan mesofaz modelleri N/SmC tiplerinin karışımlarıyla ilk önemli faktörün şekil faktörü olduğunu göstermiştir. Şekil 4.1'de metal salisilaldimin komplekslerinin moleküler yapısının değişmesiyle kalamitik mesomorfizmin oluşum yönü özetlenmiştir

Sıvı kristal maddeler hazırlamak için kimyasal değişimler yapılarak, moleküller arası kuvvetlerde değişiklik ile anisotropi hazırlanabilir. Şekil uzatma faktörü sadece yaklaşımlarda kalmış, mümkün kimyasal sebepler yüzünden kuralları kesinleştirilememiştir. Kesin kuralların belirlenebilmesi için çeşitli fonksiyonel gruplarla substitusyonlar incelenmiştir. Ancak bu bilgiler mesomorfik komplekslerin düzenlenmesine ait prensipler ile incelendiği zaman daha doğru sonuçlar elde edilebilmiştir (Hoshino, 1998).

4.1.1 Moleküler Şekilde Anisotropi

Molekül her zaman uzun veya yassı her iki şekilden en rahat konumu tercih eder. LC ile ilgili ilk önemli faktör budur. Önceden beri moleküller tek başına kullanılarak değişik sterik etkiler teoriksel olarak gösterilmiş, hacim etkisi hariç tutularak yönelimsel düzenlenme oluşturulmuştur. 'Şekil' sözcüğü LC fazlarda moleküler şekli olduğu gibi baştan başa içine alır; mesogenik molekülün düzenine sadece metal çekirdeğinden ibaret bakmak ve sadece bükülebilir alkil gruplarının getirdiği düzensizliğe bakmak yanlış olur. Onları bir bütün olarak düşünmek gereklidir (Vertogen ve Jeu, 1988).

4.1.2 İntermoleküler Etkiler

Van der Waals etkileriyle sistem birarada tutulur. Nematik LC'e gerekli anisotropik çekici etkilerden en büyük öneme sahip kuvvetin dispersiyon kuvveti olduğu göze çarpar (Vertogen ve Jeu, 1988). Bununla beraber moleküler polarizabilitede (polarize olabilme) anisotropi üzerinde etkili bir yaklaşım olabilir. SmC fazının oluşumuna dipol-indüklenmiş dipol etkileri yardım eder (Goodby and Gray, 1984). Nematik yapı için ise dipol-dipol etkileri sık sık ihmal edilir. Metallomesogenler karboniloksi ve azometin grupları gibi birçok polarizlenmiş

bağlar içerir. Eğer komplekslerde, moleküller serbestçe dönemiyorsa polarizasyonun etkileri önemli olabilir (Hoshino, 1998).

4.1.3 Aksiyal Koordinatif Etkileşim

Metal-metal veya metal-ligand bağlanması gibi etkileşimler, yönlendirilmiş ve anisotropiktir. Örneğin, dört dişli kare planar komplekslerde, doymamışlık moleküllerin aksiyal olarak yönlendirmelerini sağlar. Molekül çok az anisotropik şekle sahip olsa bile bu ilave etkileşim moleküllerin bir boyutlu düzenlenmelerini sağlar. Gerçekte kolumnar LC'ler oluşturan çubuk-şekilli metal alkanoat dimerler bu tip düzenlenmelere örnek teşkil eder. Bu etkileşim nispeten kısa bir aralıkta kuvvetli bir etkileşimdir ve sistemin bir koordinasyon polimeri olarak katılaşmasını engeller. Alkanoat sistemlerindeki etkileşimler dinamiktir. Dirodyum tetranonanoat ile yapılan ¹³C-NMR çalışmaları kolumnar mesofazında bir metalik merkezin komşu dimerdeki 4 oksijene doğru kaydığını göstermiştir. Kalamitik mesogenlerdeki bağlanma etkileşimlerinin etkilerini açıklamak zordur. Bu yapıların fiziksel modeline göre, etkilenme yönüne dikey bir eksen etrafında serbest bir moleküler dönüş yaptığı düşünülmektedir (Hoshino, 1998).

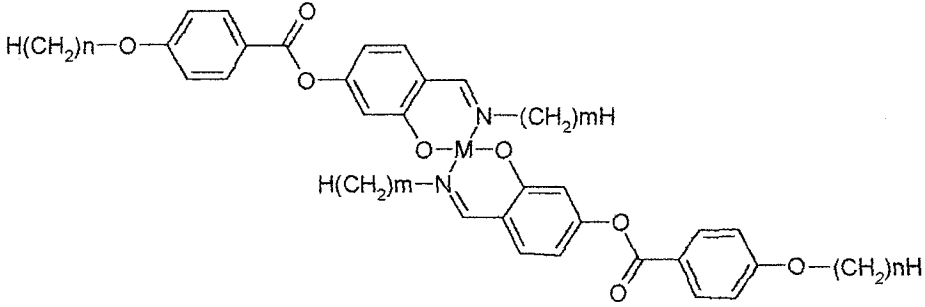
4.1.4 Çevresel Düzenlenmeler

Bu terim, mesofaz oluşumunun moleküllerin çevresel şekillenmeleriyle de ilgili olduğunu ifade etmektedir. Örneğin oktahedral koordinasyon geometrisine sahip komplekslerde orta kübik simetrideki değişik etkiler nedeniyle anisotropik düzenlenmeye uymadıkları kolayca görülmektedir. Kübik koordinasyon geometrisine sahip kalamitik komplekslerin düşük molekül ağırlıklı türevlerinde mesogenite görülmemiştir. Ancak daha sonraları 2-(N-salisilidenamino)etanol türevlerinin dimerik Cu(II) komplekslerinin kullanılmasıyla Cu₄O₄ kübik benzeri çekirdekler kullanarak disk benzeri yapılar sentezlenmiş ve LC özellikleri incelenmiştir (Hoshino vd., 1996).

4.2 Metal-Salisilaldimin komplekslerinin Sıvı Kristal Davranışları

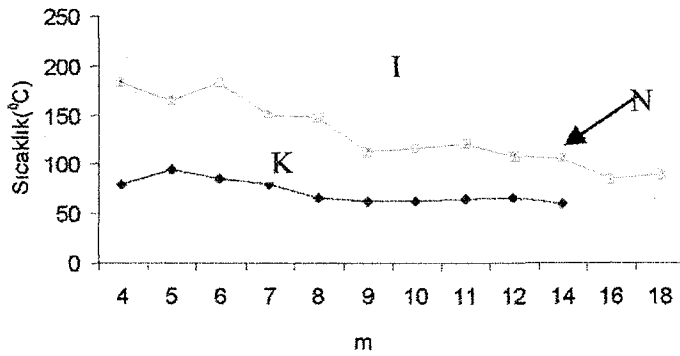
4.2.1 Nematik Yapıdaki Kompleksler

Bis[N-(n-alkil)-salisilaldiminato]bakır(II) bileşiğinin pozisyonel düzeni ve/veya yönlenmesi birçok yolla elde edilebilmektedir. Hacimli kompleksin ilk tipi M1 (n,m) bileşiği aşağıda gösterilmiştir.



M1 (n, m) bileşiği

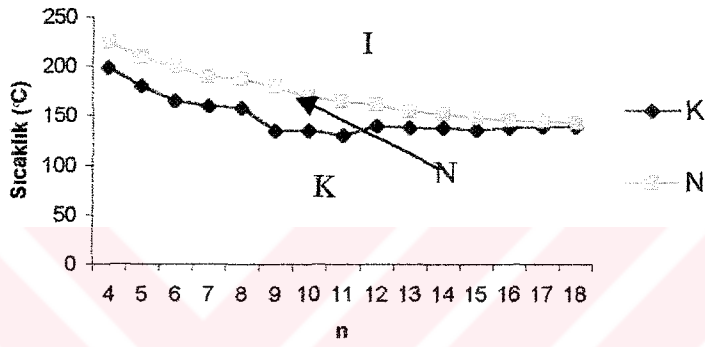
Bu bileşik serisindeki bakır(II) komplekslerinin çoğu nematogenik karakterdedir. Şekil 4.2'de, ilk seri için CuI (4, m) (n=4) için m (Kve I sırasıyla kristal ve isotropu gösterir)'e karşı faz geçiş sıcaklıklarını gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Bis[N-(n-alkil)salisilaldiminato]bakır(II) komplekslerinin faz diyagramları (Hoshino, 1998)

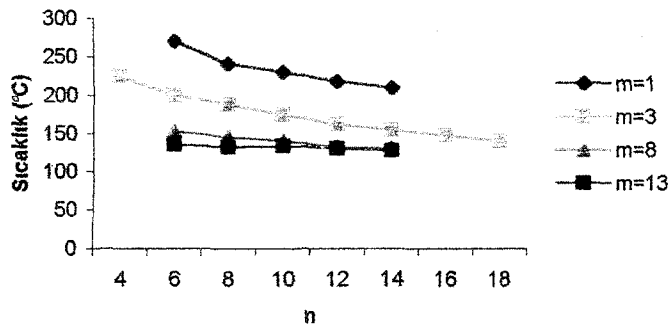
Rastgele seçilmiş homologlarda faz geçişlerinden çok bileşik serilerinin faz örnekleri karşılaştırılmıştır. Metilen sayılarının değişmesiyle, yapısal tiplerin stabilite karakterleri ve

düzenlenmeleri gözlenmiştir. Bununla beraber belirli alkil homologlarında sonuçların anormalliği yüzünden bu yoldan sakınılmıştır. Bu tip bileşiklerde 4-metoksibenziloksi gruplarının birleşmesiyle erime noktaları yükselirken $4 \leq m \leq 8$ bölgesinin her tarafında K (kristal) fazlarına bağlı olarak N fazları yeterince kararlıdır. Yan zincirlerin derece derece uzatılmasıyla N→I (Nematik → Isotrop) faz geçiş sıcaklıklarındaki değişimler diyagramdaki gibi görünür, üst eğrinin azalmasıyla $T_{N \rightarrow I}$ değeri azalır ve N fazlarının alanı sınırlanır. Benzer davranışlar Cu1 (n,3) serilerinde terminal zincirlerin etkileri için de bulunmuştur.

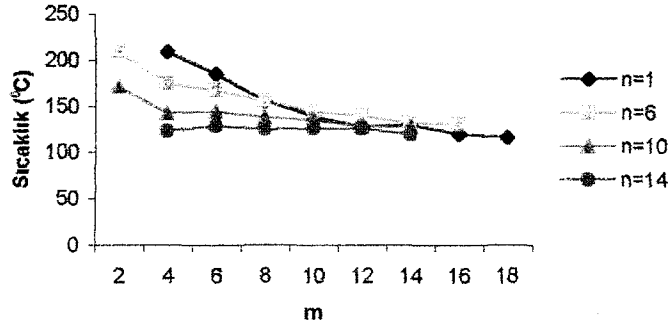


Şekil 4.3 Cu1 (n,3) serisi için faz diyagramı (Hoshino vd., 1990)

Şekil 4.3'de T-n faz diyagramı görülmektedir. Cu1 (n, m)'in diğer homolog serilerini Sirigu ve arkadaşları (1990) çalışmış ve Marcos ile arkadaşları (1990) $T_{N \rightarrow I}$ için ulaşılabilen tüm bilgileri Şekil 4.4 ve 4.5' de toplamışlardır.



Şekil 4.4 Cu1 (n,1), Cu1 (n,3), Cu1 (n,8), Cu1 (n,13) serilerinin faz diyagramları (Hoshino, 1998).



Şekil 4.5. CuI (1,m), CuI(6,m), CuI(10,m), CuI(14,m) serilerinin faz diyagramları (Hoshino, 1998)

Ne yazık ki deneysel bilgiler, T-n-m ile üç yönde, N faz alanının görünüşünü sınırlayamamaktadır. Fakat çıkartılan diyagramları kullanarak N fazlarının termal stabilitesinde terminal (n) veya yan (m) alkil zincirlerinin her ikisinin uzunluğunun etkilerini incelemeye n ve $T_{N \rightarrow I}$ 'a bakmayarak m ($m \rightarrow 3$)'deki artışla başlanmıştır. Burada görüldüğü gibi $T_{N \rightarrow I}$ 'da m'e benzer olarak eğride düz düşüş görülmektedir (Şekil 4.4). Şekil 4.5'de m'in artmasıyla $4 < n < 6$ bölgesinde pozitif meyil başladığı görülür. Bu iki faz diyagramında zincirin iki türünde (n ve m değerlerine bağlı olarak) uzatılması yapılan çalışmalar sonucunda $T_{N \rightarrow I}$ geçiş sıcaklıklarındaki değişimler gözlenmiştir. 120-130°C civarında her iki diyagramda da n ve m'in büyük değerlerinde belli bir yönde birleşme görülür, n ve m orta derecede büyürse, $T_{N \rightarrow I}$ değerlerindeki değişimler birbirinden çok farklı değildir.

$T_{N \rightarrow I}$ eğrisine alkil zincirlerinin etkisi organik nematogenler için araştırılmış ve dallanma eğilimlerinin yüksek $T_{N \rightarrow I}$ değerlerine neden olduğu görülmüştür.

CuI (n,m) kompleksleri, sert çekirdekleri bulunan nematogenik moleküller gibi düşünülebilirler. Bu bileşiklerde N-alkil grupları sert çekirdek kısmı boyunca dizilirler ve etkileşimlerin önemli kısmı nematik faz kararlılığına katkıda bulunur. Aynı şekilde Sirigu ve çalışma arkadaşlarının (Sirigu vd., 1991) yaptığı çalışmalarda, alkanamino terminal gruplarının alkoksi gruplarına oranla daha çok mesofaz kararlılığını arttırdığı saptanmıştır.

Yan zincirin uzunluğundaki dengesizlik sterik yorumlara neden olmaktadır. Polishckuk ve Timofeeva (1993), kristal fazın bu durumda simetrik mesofazı atlayarak doğrudan doğruya nematik fazla karşılaştığına işaret etmişlerdir. CuI (n,m) (m; 3-9) komplekslerinin,

n'e bakmaksızın nematogen olmaları değişmeyen sert çekirdek grubundaki sterik düzensizlikle bağlantılıdır.

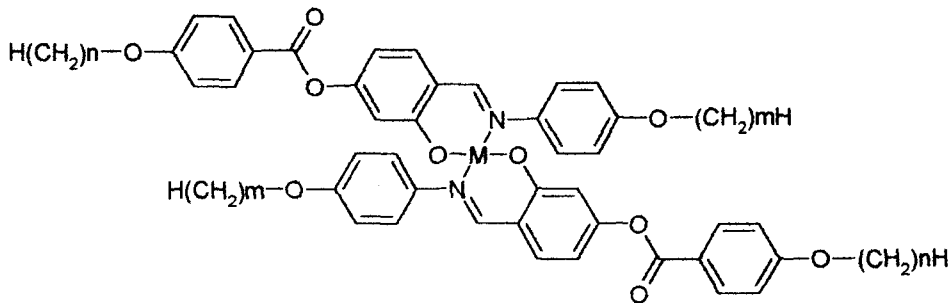
M1 (n,m) kompleksinin tek eksenli silindirik cisim gibi dönmesi düşünülen bir yaklaşımdır, fakat dönme durumunu modellendirmek için temel eksenlerinin nasıl bulunacağı ve gerçekçi olarak nasıl tanımlanacağı gerçekten zor bir problemdir (Serrano, 1996).

Bir kare düzlemlili yapı, normal olarak Ni (II) salisilaldimin şelatları için varsayılmaktadır. Griesar ve arkadaşları (Griesar vd., 1994), N-(n-butil) grubun β pozisyonuna sokulan bir metil grubu ile kiral özellik kazanan Ni1 (7,4) ve Ni1 (12,4)'lere benzer olan Ni1 (7,5*) ve Ni1 (12,5*) bileşiklerin kiral nematik (N*) fazlarının paramanyetikliği konusunda çalışmışlardır. Kare düzlem geometrisinin kararlılığı, Pd1 (n,m)'in bazı homologları da yüksek sıcaklıklarda N fazının ortaya çıkması ile de doğrulanmıştır.

Cu1 (n,m) (m=1,2)'nin N-metil ve etil homologları için, nematik \rightarrow isotropik geçiş sıcaklıkları ($T_{N \rightarrow I}$) üzerine alkil zincir uzunluğunun etkisi konusu araştırmaların dışında bırakılmıştır. İtalyan grup (Sirigu vd., 1990), Cu1 (14,1) için sadece SmC fazını gözlemlemiş ve Cu1 (14,2) için hiç mesofaz bulamamışlardır. Muhtemelen, bu olay kristal fazıyla ilişkili herhangi bir mesofazın yarı kararlılığından (metastabilite) ileri gelmektedir. Cu1 (14,1) ve Cu1 (14,15) bileşiklerine ait SmC fazları, farklı yapısal kalıplara sahiptirler. Cu1 (10,m) bileşiğinin 5-izomeri hakkında önceden belirtilen raporlarda Cu1 (10,1)'ye ait N-metil kompleksindeki yan grubu genişleterek SmC fazının elimine edildiği açıklanmaktadır.

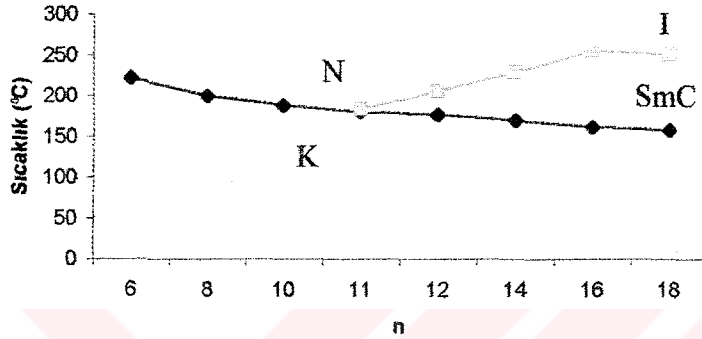
Moleküler paketlenme fikirleri bu çalışmalar sırasında ileri sürülmüştür. M1 (n,m) bileşiklerinin simetrik fazlarının genel olarak neden eğimli olduğu ve eksenel etkileşimin bir yardımcı faktör olarak görüldüğü ilgi çekicidir.

Aşağıda görülen M2 (n,m) üç halkalı ligandın kompleksleri, daha kararlı mesogenler olarak kabul edilebilirler.



M2 (n,m) bileşiği

Yüksek oranda uzunluk ve genişliğe sahip olan M1 (n,m)'deki temel mesogenik özellikler birbirine intikal etmez ve böylece N/SmC gibi farklı faz tipleri görülür. M1 (n,m) tipi için birçok çalışmalar yapılmış, fakat N fazlarının genellikle yüksek sıcaklıkların üzerinde moleküldeki sert çekirdeğin büyüyen boyutuyla uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Burada simetrik C davranışı açıkça artmaktadır: faz modeli diyagramı Cu₂(n,2) (n=6-18) serisi için Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Cu₂ (n,2) serilerinin faz diyagramları (Hoshino vd., 1990)

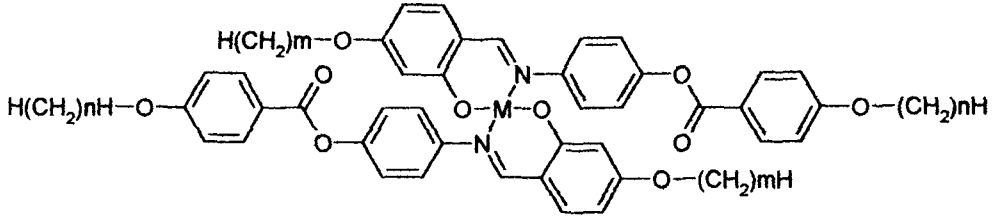
Daha büyük n değeri için mesofaz alanının daha büyük kısmı SmC alanıyla işgal edilmektedir. Bu olayda bahsi geçen ligandlar tamamen nematogenik (n=18'in en yüksek homoloğu hariç) oldukları için komplekslere ait yeni faktörler düşünmek gereklidir.

p-Fenilenoksi gruplarının bağlanmasıyla oluşan SmC fazına sahip M2(10,m) (m=1-14) serileri Marcos ve arkadaşları (1990) tarafından araştırılmıştır. Cu₂ (10,m) serisinde SmC mesofazının üstünlüğü görülmektedir. Nematik faz m=1 ve 2 olduğu iki durumla sınırlıdır. Kararlı SmC fazı propoksi içeren yan gruplarla bile ortaya çıkmıştır. Merkezdeki metal çeşidine bağlı olarak mesomorfik özelliklerde oluşan farklar, İspanyol grup tarafından açıklanmıştır. VO₂ (10,m) serilerinin N faz alanlarına ait sınırlayıcı eğrisinin Cu₂ (10,m) serilerinininkine hemen hemen paralel olduğu görülmüştür. Bakır(II) kompleksleri olan Cu₂ (10,m) bileşiklerinde, M'ye hassas olmayan en düşük erime noktalarına sahiptirler. Böylece komplekslerin arasında kararlı N/SmC mesofazlarının en geniş alanları görülmektedir (Hoshino vd., 1996).

Moleküldeki polarize olmuş bağların etkisi üzerine yapılan araştırmalar yeterli derecede sistematik değildir. Polar olmayan ve güçlü bağlanan gruplarla test yapmak istenilebilir.

Polar grupların etkisi, F, Cl ve CN gruplarıyla substitue N-fenil halkalı türevler veya başka hareketli halkalarla da çalışılmıştır. Cu₂ (10,1)'deki metoksi uç grubunun yerine CN gibi kuvvetlice polar bir grubun kullanılması tekrar bir SmA fazıyla N fazının hemen hemen tamamen maskelenmesine yol açmaktadır.

Aşağıda görülen M3 (n,m) kompleksleri üzerine daha az çalışılma yapılmıştır.



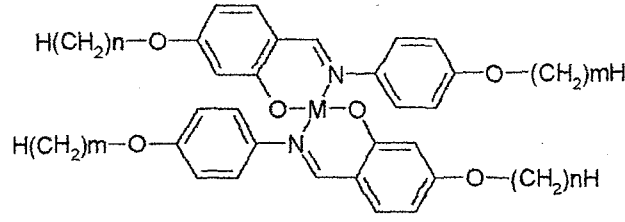
M3 (n,m)

Cu₃ (7,12) ve benzer bir kompleksler hakkındaki ilk raporlar onların N fazlarını gösterdiklerini belirtmektedir. Cu₃ (n,x) kompleksleri (n = 6-18; x= salisiliden türü substitue olmayan grup) araştırılmış ve nematogenik özelliği tesbit edilmiştir. Sadece uzun zincirleri taşıyan Cu₃ (12,12) homologunda SmC fazı tesbit edilmiştir.

Metalonematik özellikte, moleküler şekil anisotropisinin avantajı dikkat çekmektedir. Özellikle, itici sterik ve çekici van der Waals kuvvetlerine dayanan açıklamalar kullanılabilir. Burada ki sterik faktörler alışılmış nematogenlerden çok daha fazla karmaşıktır. "Genişletilmiş, Uzatılmış" kelimesi belirsiz bir ifadedir. Bunun için şekil düzensizliği problemini de akılda tutmak gerekir (Hoshino, 1998).

4.2.2 Simektik Yapıdaki Kompleksler

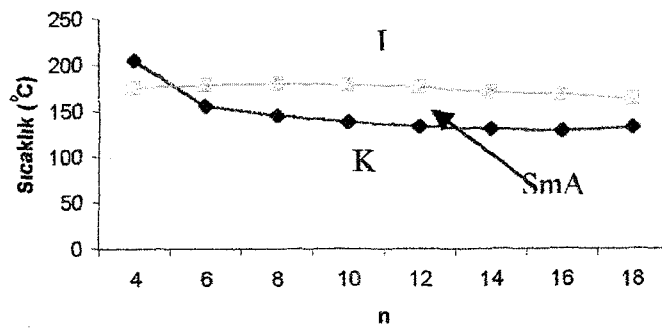
N-salisilidienanilinlerin kompleksleri, M4 (n,m) metalsimektogenlerini oluşturmak üzere iki halkalı liganda 4,4'-dialkoksi substituentlerini bağlamak suretiyle kolayca türetilirler. Geçmişte bu kompleks grubu üzerine Ovchinnikov ve arkadaşları (Bruce, 1992)'nin raporları, metal-salisilaldimin mesogenleriyle ilgili tüm araştırma faaliyetleri için bir başlangıç kabul edilmiştir.



M4 (n,m)

İki mesogen ligandın uç uca bağlandığı M4 (n,m) kompleksleri tamamen 'tuğla benzeri' moleküler yapıya sahiptirler. Önceki altı halkalı Cu₂ (4,6) kompleksi hakkındaki kristallografi bilgisi, moleküler uzunlukta azalmanın bir ölçüsünü göstermektedir. Mevcut dört halkalı komplekslerin kısa homologları takriben 9 Å'luk genişliği kabul eden Onsager modelinin sınırına oldukça yakındır. Yönelimsel düzenlenme daima pozisyonel düzenlenmeye uymaktadır ve gözlemlenen mesofazlar değişmez bir şekilde simektiktirler. 'Uzatılmış' homologlar (n,m) bir eksenli gibi nazara alınabilen sadece SmA fazlarını gösterebilir, halbuki bir SmC fazı daha çok yapıları uzun alkil zincirlerini taşıyan komplekslerle gözlemlenir. Bu grubun faz tipinin karakteri böylece SmA/SmC dir. Bir SmA fazından bir SmC fazına girdiğimiz zaman geçiş genellikle ikinci mertebeden olur. Halbuki hem SmC→N hem de SmC→I geçişleri bir gizli ısı içermektedir.

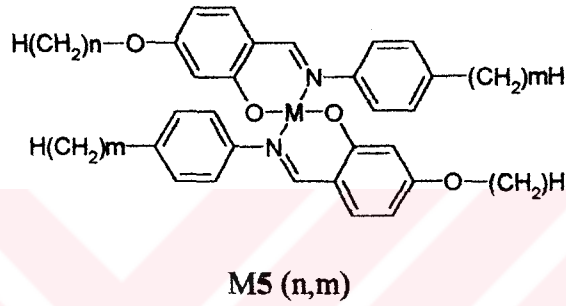
Cu₄ (n,2) (n=3-18) serileri için bir faz diyagram modeli Şekil 4.7'de örnek olarak verilmiştir.

Şekil 4.7 Cu₄ (n,2) serisi için faz diyagram modeli (Hoshino, 1998)

Şekil 4.7 de SmA→I geçiş sıcaklıkları n = 8-10'da maksimum değere ulaşmaktadır. SmA → I geçişlerinde zincir uzunluğunun artışı ile clear noktalarında değişimler az miktarda olurken,

erime noktalarında ($K \rightarrow \text{SmA}$) düşüş görülmektedir. Cu_4 (n,m) komplekslerindeki SmA fazlarının termal kararlılığı her iki zincirin uzunluğuna karşı çok hassas olmadığını göstermektedir.

Eter bağının getirdiği dipol moment katkısı, Ghedini ve arkadaşları (1991) tarafından 4-alkilnilinlerin kullanılmasıyla sentezledikleri ($m=1-8$) M5 ($12,m$) komplekslerin LC özellikleri, bir önceki seriyle karşılaştırılmalarıyla aydınlatılmıştır. Halbuki SmA faz alanı, Cu_4 ($12,6$) ve Cu_5 ($12,6$) bileşiklerine ait $T_{\text{SmA} \rightarrow \text{I}}$ değerleri arasındaki farktan yorumlanarak sadece takriben 10°C aşağı kaydığı görülmektedir.

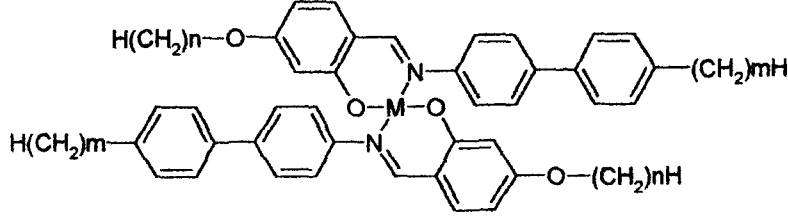


Diğer metal merkezlerinin oluşturduğu M5-n,m tipi kompleksler üzerine de çalışılmıştır. Oksovanadyum(IV) merkezi bu iki halkalı ligand ile kompleksleştirilmiş ve VO5 ($12,m$) ($m=4-8$) Cu_5 ($12,m$) ile karşılaştırıldığında sınırlı alana sahip olan SmA fazı meydana gelmiştir.

Salisilaldimin metal komplekslerinden palladyum atomları ve bakır atomları (Cu_4 ($7,m$) ve Pd_4 ($7,m$) ($m=6-10$)) arasında yapılan bir karşılaştırma sonucu $40-45^\circ\text{C}$ civarında $T_{\text{SmA} \rightarrow \text{I}}$ yükseldiği görülmektedir ve bu durum Pd şelatının geometrik değişmezliği ile açıklanmaktadır. Bununla beraber bu artış kısmen daha ağır metal olan Pd atomundan ileri gelmiş olmalıdır.

Bakır(II) komplekslerinde tetrahedral şekil bozukluğu simetrik faz oluşumuna iyi derecede uymaktadır. Tabiki düzlemsel durumda anisotrop çevreyi sürdürmek için yeterli derecede yoğunlaşmaları gerekir. Diğer taraftan M_4 ($7,8$) ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) ve Co_4 ($7,1$) ve Ni_4 ($7,1$) bileşiklerindeki kararlı mesofazların eksikliği onların inatçı tetrahedral geometrilerine dayandırılır. Daha sonraları Ghedini ve arkadaşları (1991) tarafından yapılan Cu_5 ($12,m$) ile yapılan son EPR çalışmaları esas olarak kare düzlem geometrisiyle uyumlu olan sonuçları vermiştir.

N-aril gruplaşması şeklindeki diğer modifikasyon olan aşağıda görülen M6 (n,m) kompleksleri M3 (n,m) gibi altı halkalı komplekslerle birlikte incelenmiştir. M6 ve M3 bileşiklerinin yapısal tipleri arasında dikkat çeken özellik, bu tip koordinasyonun başlangıç ligandlarındaki simetrik özelliği desteklememesidir.



M6 (n,m)

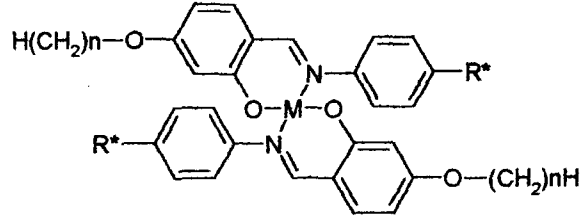
Fenilen gruplarının, alkil gruplarına bağlanmasının eterik okso bağlarından daha çok simetrik davranışı yükselttiği bulunmuştur. Bu durum sırasıyla 213-295 °C ve 234-290 °C arasındaki $T_{SmA \rightarrow I}$ değerleriyle Cu6 (n,12) (n=1,2,18) ve VO6 (n,10) (n=4,12,18) serilerinde görülmüştür.

Diğer metal atomlarının kompleksleri Pd6 (n,12) (n=1,12,18), Pt6 (n,10) (n=4,12,18) ve Ni6 (n,12) yayınlanmış ve bunların hepsi SmA/SmC'nin aynı faz modelini göstermiştir. İlk iki serinin yapılarında bulunan ağır metal atomları mesofazın çok yüksek sıcaklık aralıklarında tekrar görünmesine sebep olmaktadır. Nikel(II) komplekslerinin diğer tüm serileri Ni3 (n,m) ve Ni4 (n,m) komplekslerinin tersine mesomerik olarak ispat edilmişlerdir.

F, CF₃ ve CN gibi polar gruplara sahip N-fenil halkalarının modifikasyonları mevcut dört halkalı simektogenik (simetrik mesofaz gösteren) komplekslerle karşılaştırılmış ve sonuçlar genel olarak kuvvetli bir etkileşimle mesofazın ters yönde etkilendiğini göstermiştir.

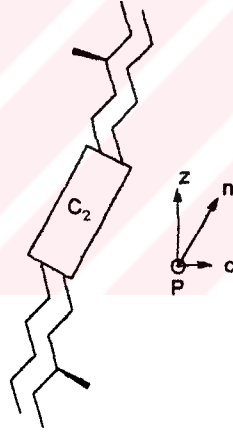
Karışık alkoksi, alkanoiloksi substitusyon kalıbı N-aril kısmına bir kiral merkezin katılmasıyla ferroelektrik maddeleri meydana getirmek için kullanılır. N-Butillaktat (-OC*H(CH₃)COOC₄H₉), İspanyol grubu (Marcos, vd., 1996) tarafından bir kiral kaynağı gibi kullanılmış ve M7 (n,R*) tipi kompleksler ile kiral simetrik C (SmC*) fazları ortaya çıkmıştır. SmA fazları genellikle yüksek geniş sıcaklık aralıklarında görülmüştür. Ferroelektrik özellikleri SmC* fazlarında ortaya çıkmıştır. Bir yarı kararlı SmC* fazına sahip olan ilgili kiral madde, R* olarak S(-)-β-sitronenil grubu kullanılarak türevlendirilmiştir. Karışık substitusyon (alkanoiloksi) sadece son zamanlarda yapılmıştır. Tian ve arkadaşları (1996) Cu4 (4,m)'in butil gruplarının yerine kiral 2-klor-3-metilbutirol gruplarını

kullanmışlar ve meydana gelen $Cu_4 (5^*,m)$ ($m=4-12$) kompleks serisinde sadece $m=8$ ve 10 olan iki homologun geçiş sıcaklık aralıkları üzerinde kararlı SmC^* fazlarıyla beraber SmA fazlarını gözlemlemişlerdir.



M7 (n,m)

Marcos ve arkadaşları (1996) $M7 (10,A^*)$ (A^* ; $H-CH-COO$)'nın (bir tuğlamanın en geniş yüzünü) moleküler düzleminin ani polarizasyonun ortaya çıkıp yükselişini açıklamak için n ve c vektörleriyle tanımlanan eğik düzleminde bulunduğunu ileri sürdüler.



Şekil 4.8 $M7 (10,A^*)$ 'nın SmC^* fazlarında moleküler eğimin şematik gösterilişi (Marcos vd., 1996)

Bu öneri eğimin bu özel yönüne uyan rotasyonel potansiyelde bir özel asimetrisinin olması gerektiği anlamına gelmektedir.

Simektik maddeler magnetik alanla yönlenebilirler. Bazı bakır(II) mesogenlerinin makroskopik düzenlenmeye olan ilgisi nedeniyle anisotrop magnetik süsepbilitelerinin araştırılması yapılmıştır. Çeşitli salisilaldimin türevlerinin 16 bakır(II) ve sekiz oksovanadyum (IV) kompleksleri üzerine yapılan araştırmaların sonucu aşağıda özetlenmiştir;

Eğer moleküldeki fenil halkalarının sayısı dörtten daha büyükse o zaman pozitif diyamanyetik anisotropi bakır(II) merkezi ve moleküler uzun eksen (ve sonuç olarak direktör)

den negatif paramanyetik katkı, dış manyetik alana paralel olmaya meyil gösterir. Aksi halde bakır(II) kompleksinin uzun eksenine dik olmaya eğilim gösterir. Oksovanadyum (IV) için paramanyetik anisotropi değişmez şekilde pozitif olarak hesaplanmıştır ve bu durum gözlemlenen paralel dizilimle tamamen uyumaktadır. Yukarıda bahsedilen Cu1 (10,1)'in 5 izomerinin sadece dört tane fenil halkasına rağmen SmC fazda ki magnetik alana paralel dizilebildiğine dikkat edilmelidir. Daha çok kesinlik için moleküler çift eksenliliği hesaba katmanın önemi Ovchinikov ve Prosvirin (1997) tarafından yakın zamanda ifade edilmiştir.

Simektik polimorfizm, kiral alkoksi ve alkanoloksi substitue kompleksler için incelenmiştir. Komplekslerdeki eğik SmC fazları, karşılık gelen organik ligandlardaki gibi (SmA fazları) kararlı değildir. Bilhassa kısa terminal zincirli olan Cu (II) komplekslerinde SmC fazlarının daha az görülmesi ortogonal zincir istifine ihtiyacın olduğunu göstermiştir (Hoshino, 1998).

4.2.3 Kolumnar Yapıdaki Kompleksler

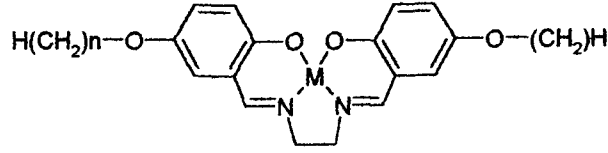
N,N'-Disalisilidenetilendiamin belki en iyi bilinen salisilaldimin ligandır. Aşağıda gösterilen M8-n ve M9-n serilerinin alkilendirilmiş türevlerinin seçilmiş homologları Çizelge 4.1'de bulunmaktadır, onların faz geçiş sıcaklıkları da listelenmiştir.

Çizelge 4.1 M8-n ve M9-n komplekslerinin seçilmiş homologları için mesomorfik faz geçiş sıcaklıkları (°C) (Hoshino, 1998)

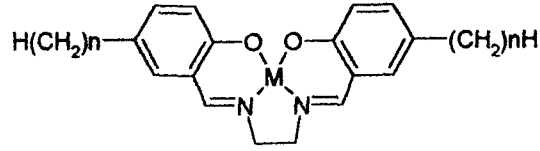
M	n	R ^a	K ₃	K ₂	K ₁ ^b	SmA	I
VO	8	H		• 62	• 179	• 198	•
VO	8	F			• 198		•
Co	8	H	• 122		• 215	• 283	•
Ni	6	H		• 126	SmE 226	• 258	•
Ni	8	F			• 250	{ • 246 }	•
Cu	8	H			• 248	• 273	•

^a Disalisiliden kısımlarının 4,4'-pozisyonlardaki substituentler

^b Belirlenebilmiş kristal simetik fazları



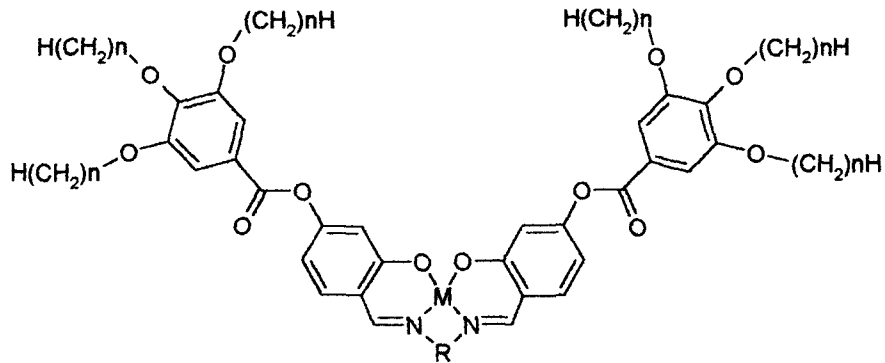
M8-n



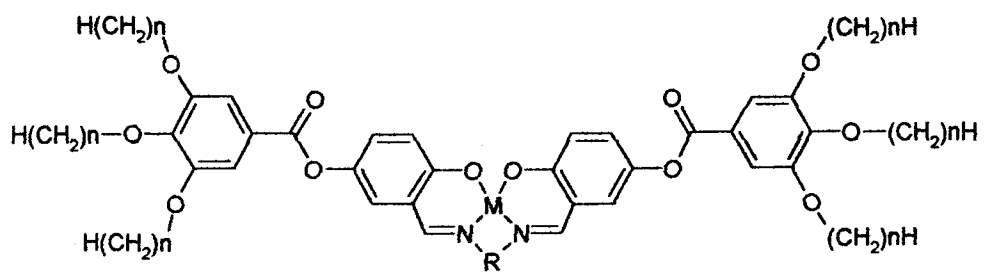
M9-n

Bu komplekslerde sıvı kristal fazları yüksek sıcaklık aralıklarında ortaya çıkar ve genellikle SmA fazlarıdır. Bu tür Cu(II) komplekslerinin mesofazlarının termal dayanıklılıkları 27-28 °C civarındaki Ni(II) komplekslerden daha dar olduğu görülmüştür, kobalt(II) türleriyle mukayese edildiğinde, Cu(II) kompleksleri için sıcaklık aralıkları, erime sıcaklıklarındaki artış ile daralmıştır.

Eğer 4-alkoksibenzoiloksi substituentleri kullanılırsa, M1 (n,1) komplekslerinin analogları üretilmiş olur. Bu kompleksler, bağlanan p-fenilenkarboniloksi gruplarına sahip M8-n'nin analogları gibi düşünülebilir. Ancak, sadece iki terminal zincirin varlığı mesofaz oluşumu için yetersizdir. Yeni M10 (M = VO) (R-14) ve M11 (M = VO) (R-14) komplekslerinde sadece kolon şeklinde bir düzenlenme ile mesomorfizm gözlemlenir. Bu düzenlenme üzerine alkil zincirlerinin sayı ve uzunluğunun etkisi büyüktür (Hoshino, 1998).



M10 (R-n)

**M11 (R-n)**

5. MATERYAL

5.1 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Elde edilen ürünlerin ve başlangıç maddelerinin UV spektrumları kloroform çözeltisinde “Philips PU 8700 UV/VIS” spektrofotometresinde ölçüldü.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları, ölçüme gereken saflıkta potasyum bromür ile tablet yapılarak “Mattson 1000” marka FTIR spektrofotometresinde alındı.

Nükleer magnetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) 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 spektrometreleriyle ölçüldü.

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

Sıvı kristal araştırmaları, Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla, DSC termogramları Mettler TA 3000/DSC-30 S ve TA 72.5 Software veya Perkin-Elmer DSC-7 ile gerçekleştirildi.

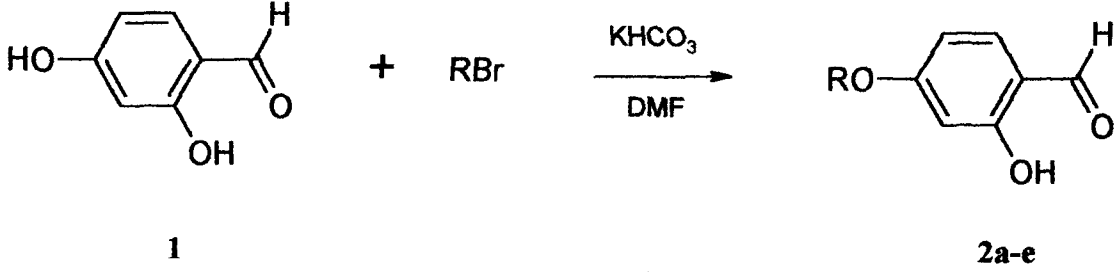
Sentezlenen yeni bileşiklerin ve başlangıç maddelerinin UV ve FTIR spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstürümantal Analiz Laboratuvarı’nda; NMR, MS ve EA spektrumları Berlin Teknik Üniversitesi ve Martin-Luther Üniversitesi Halle-Wittenberg (Almanya)’da; Polarizasyon Mikroskobu ile yapılan çalışmalar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

5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Madde adı	Firma adı	Katalog No
Bakır (II) asetat	Fluka	61146
1-Bromodekan	Merck	801676
1-Bromododekan	Merck	803268
1-Bromoheksadekan	Merck	804306
1-Bromooktadekan	Merck	814432
1-Bromooktan	Merck	801969
1-Bromotetradekan	Merck	818896
Dietil eter	Teknik	
2,4-Dihidroksibenzaldehid	Fluka	37513
Diklorometan	Merck	106049
Dimetilformamid	Merck	103034
Meso-Eritrol	Fluka	45670
Etil alkol	Teknik	
Etilasetat	Merck	100864
p-Heksilanilin	Aldrich	23,350-1
n-Heksan	Merck	104368
p-Heksiloksianilin	Aldrich	22,210-0
p-Hidroksibenzaldehid	Merck	804536
Hidroklorik asit	Teknik	
Kloroform	Teknik	
Magnezyum sülfat	Merck	106067
p-Nitrofenilhidrazin	Riedel-De-Haën	37260-72
Potasyum karbonat	Merck	104924
Potasyum hidroksit	Merck	105032
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Sodyum klorür	Teknik	
Sodyum sülfat	Merck	106645
Toluen	Merck	108323
p-Toluensülfanilik asit	Merck	822308
2,3,4-Trihidroksibenzaldehid	Fluka	91935

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

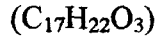
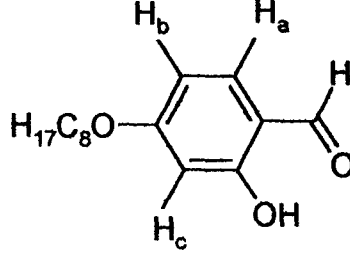
6.1 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid Bileşikleri (2)'nin Sentezi



Aldehid bileşikleri 2a-e'nin sentezi için, 2,4-dihidroksibenzaldehid'in (0.04 mol) DMF'deki (15 ml) çözeltisine, KHCO₃ (0.04 mol) ve uygun alkilbromür'ün (0.04 mol) 10 ml DMF'deki çözeltisi eklenerek karıştırıldı. Karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan KBr süzülerek ayrıldı. Süzüntü, 3 kez dietileter ile ekstrakte edildi. Birleştirilen eter fazları seyreltik HCl ve doymuş NaCl çözeltileri ile yıkandı ve MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün etanolden kristallendirildi (Binnemans, vd., 1998).

Mesogenik imin bileşiklerinin sentezi için gerekli olan başlangıç maddeleri 2a-e'nin yapıları UV-VIS, IR ve ¹H-NMR gibi spektral yöntemlerle aydınlatılmıştır, bilinen bileşikler olduğu için sadece 2d'nin tüm spektrumları verilmiştir.

2-Hidroksi-4-oktiloksibenzaldehid (2a) (Binnemans, vd., 2000):



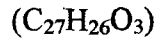
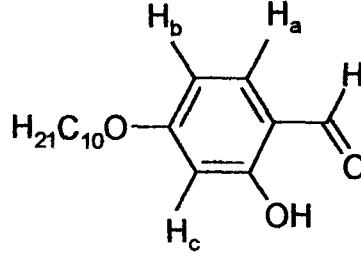
¹H-NMR (200 MHz): δ (ppm)= 11.45 (s; 1H, OH), 9.68 (s;1H, CHO), 7.38 (d; J \approx 8.7 Hz, H_a), 6.50 (dd; J \approx 8.7 Hz, J \approx 2.4 Hz, H_b), 6.38 (d; J \approx 2.3 Hz, H_c), 3.99 (t; J \approx 7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.8-1.6, 1.6-1.0 (2m; 12H, -CH₂-), 0.90 (t; 3H, CH₃); UV-VIS: λ (nm) = 282.3; IR: ν = 1753 cm⁻¹ (CHO).

%Verim	M _A (g/mol)	k.n. (°C)	Renk	Görünüm
70 (3.5 g)	250.33	150	sarı	yağimsı

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür

2-Hidroksi-4-desiloksibenzaldehid (2b) (Claramunt, vd., 1999):



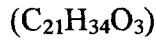
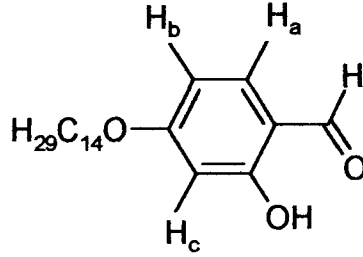
¹H-NMR (200 MHz): δ (ppm) = 11.45 (s; 1H, OH), 9.68 (s;1H, CHO), 7.38 (d; J \approx 8.7 Hz, H_a), 6.51 (dd; J \approx 8.7 Hz, J \approx 2.4 Hz, H_b), 6.37 (d; J \approx 2.3 Hz, H_c), 3.99 (t; J \approx 7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 16H, -CH₂-), 0.89 (t; 3H, CH₃); **UV-VIS**: λ (nm) = 280.3; **IR**: ν = 1753 cm⁻¹ (CHO).

%Verim	M _A (g/mol)	k.n. (°C)	Renk	Görünüm
75 (4.17 g)	278.39	185	sarı	Yağimsı-katı

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür

2-Hidroksi-4-tetradesiloksibenzaldehid (2c) (Binnemans, vd., 2000):



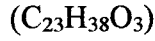
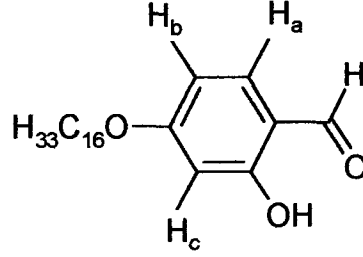
¹H-NMR (200 MHz): δ (ppm) = 11.45 (s; 1H, OH), 9.68 (s; 1H, CHO), 7.35 (d; $J \approx 8.7$ Hz, H_a), 6.51 (dd; $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.4$ Hz, H_b), 6.39 (d; $J \approx 2.3$ Hz, H_c), 3.99 (t; $J \approx 7$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.81-1.6, 1.55-1.0 (2m; 24H, -CH₂-), 0.89 (t; 3H, CH₃); **UV-VIS**; λ (nm) = 276.2; **IR**: $\nu = 1752.13$ cm⁻¹ (CHO).

%Verim	M _A (g/mol)	e. n. (°C)	Renk	Görünüm
68 (4.54 g)	334.49	39	krem	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür

2-Hidroksi-4-heksadesiloksibenzaldehid (2d) (Elliot, vd., 2001):

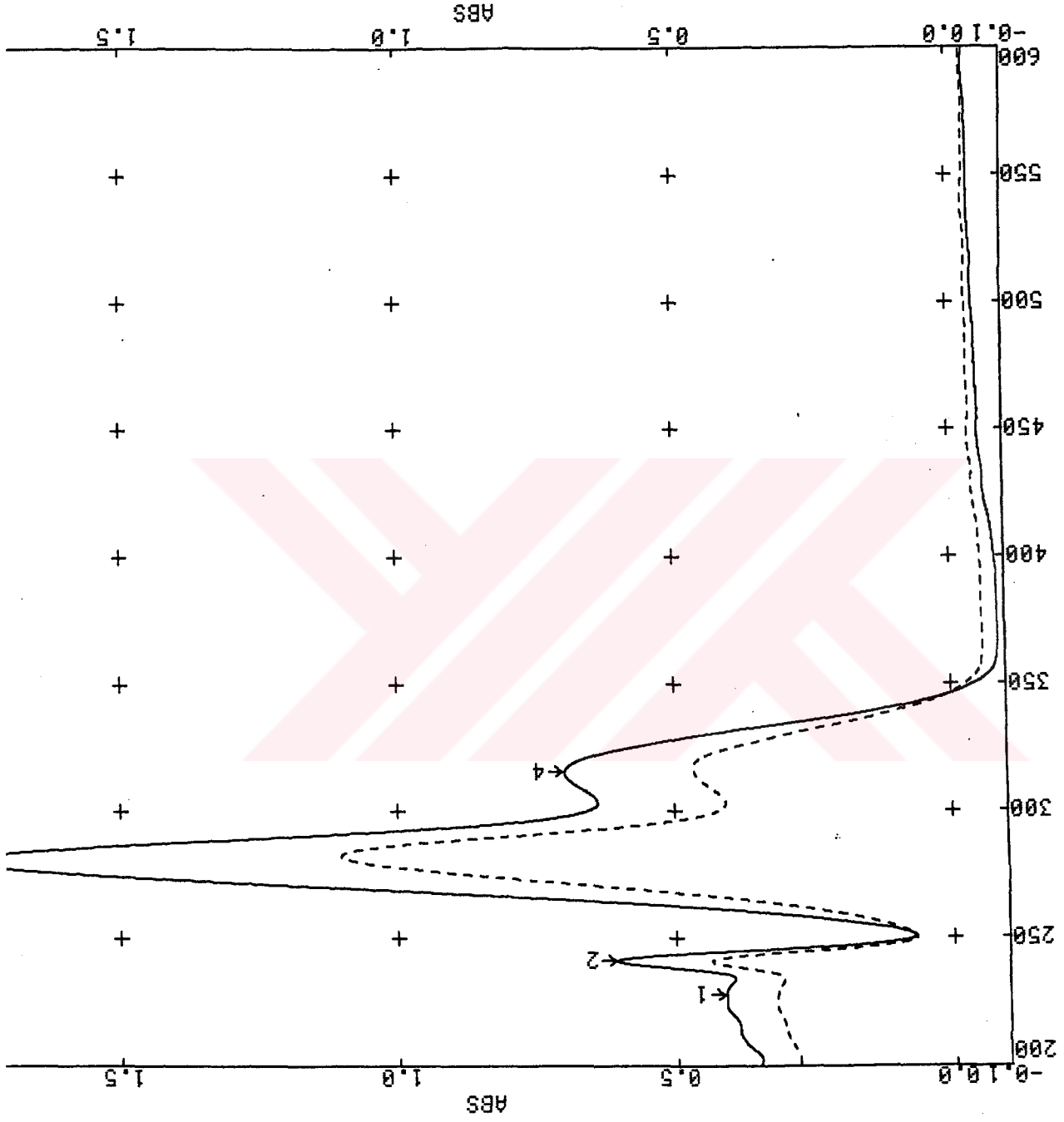


¹H-NMR (200 MHz): δ (ppm) = 11.44 (s; 1H, OH), 9.68 (s;1H, CHO), 7.41 (d; J \approx 8.7 Hz, H_a), 6.49 (dd; J \approx 8.7 Hz, J \approx 2.4 Hz, H_b), 6.40 (d; J \approx 2.3 Hz, H_c), 3.99 (t; J \approx 7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.82-1.60, 1.50-1.10 (2m; 28 H, -CH₂-), 0.89 (t; 3H, CH₃); **UV-VIS**: λ (nm) = 280.4
IR: ν = 1752 cm⁻¹ (CHO).

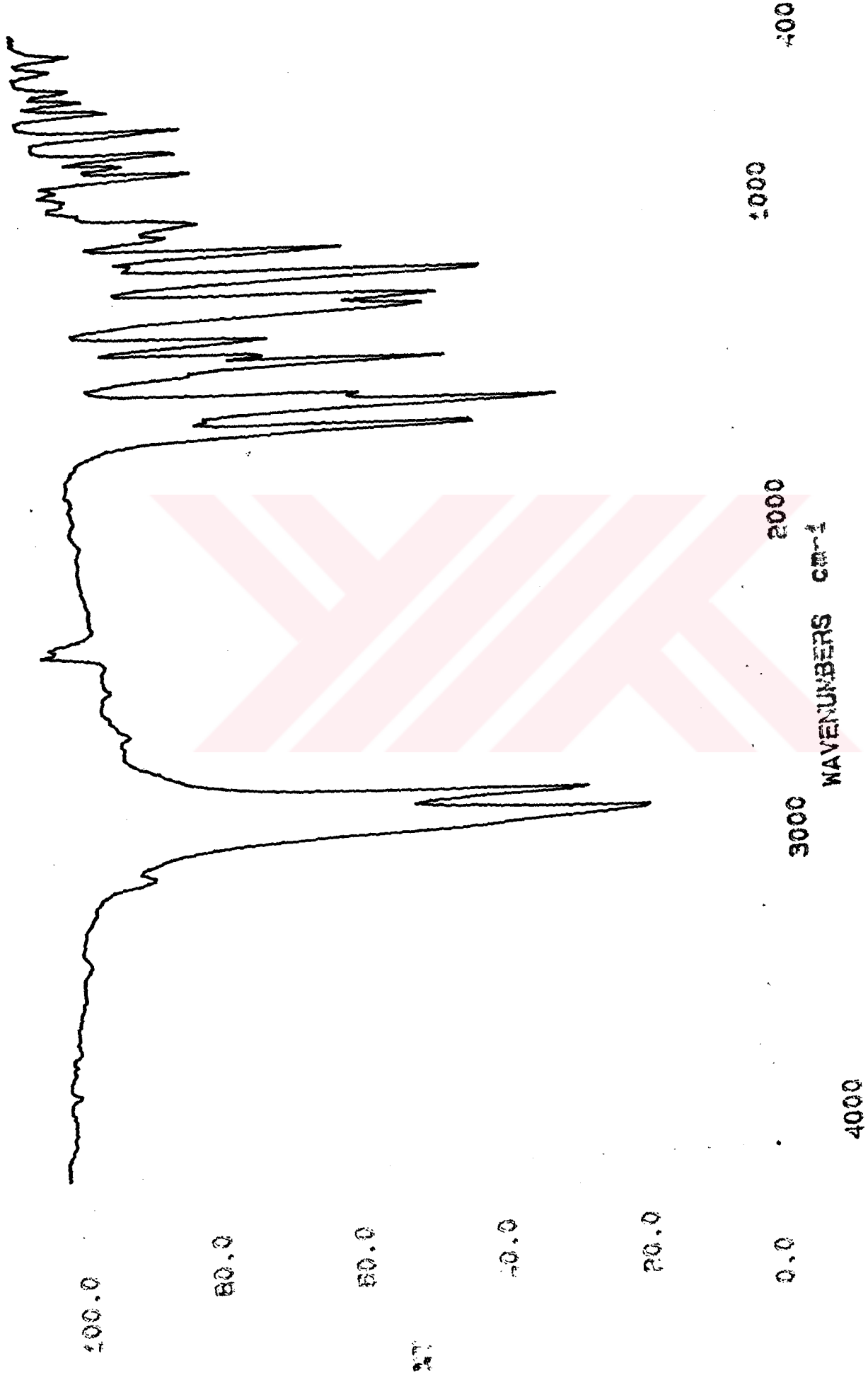
%Verim	M _A (g/mol)	e .n. (°C)	Renk	Görünüm
65 (4.7 g)	362.55	42	krem	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

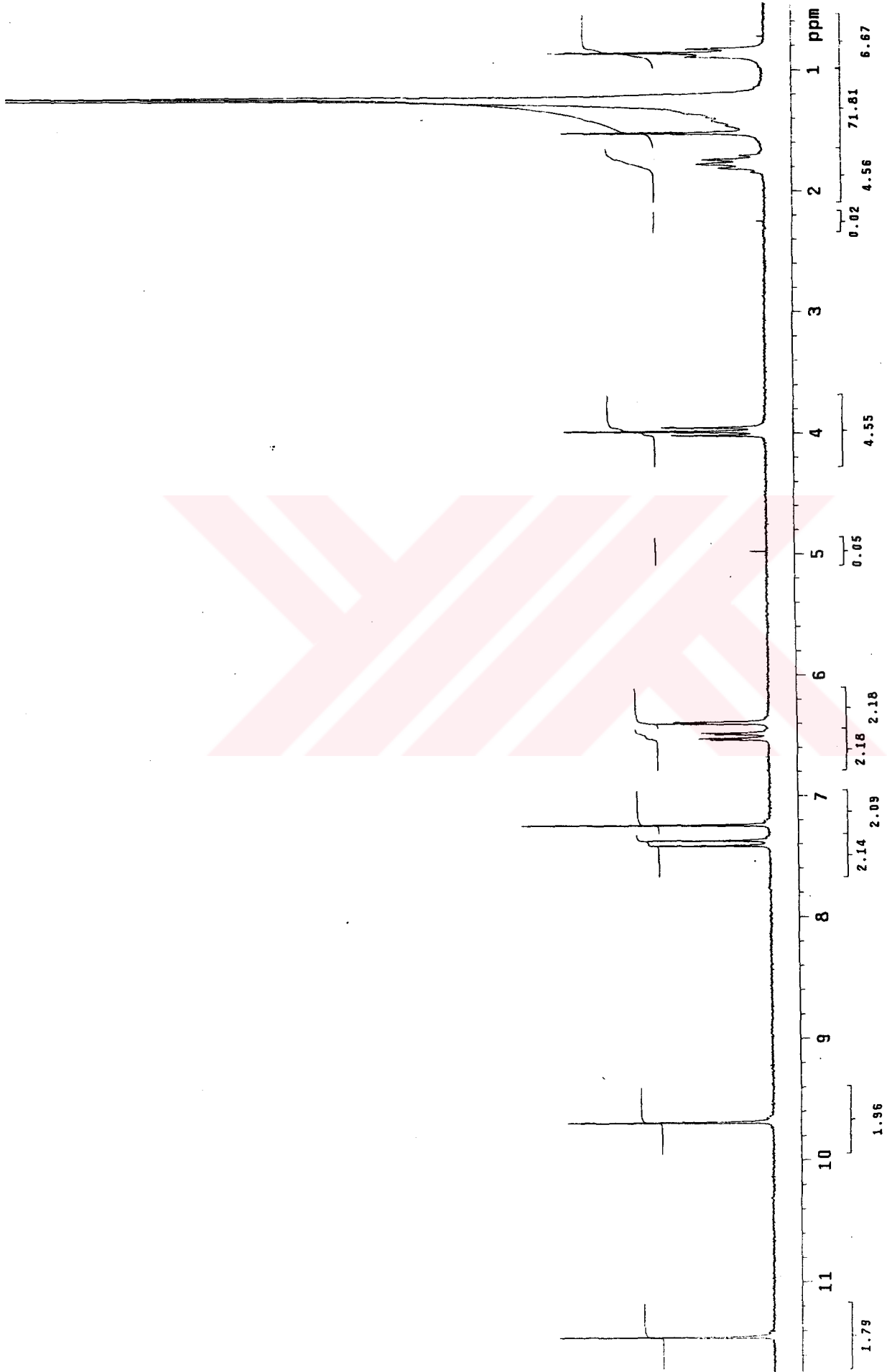
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



Şekil 6.1 Bileşik 2d'nin başlangıç aldehidi ile karşılaştırmalı UV spektrumu

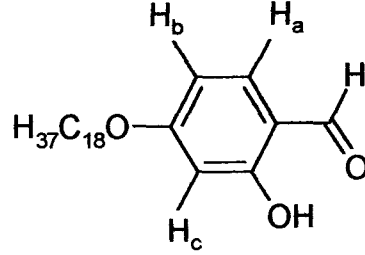


Şekil 6.2 Bileşik 2d'nin IR spektrumu



Şekil 6.3 Bileşik 2d'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

2-Hidroksi-4-oktadesiloksibenzaldehid (2e) (Aiello, vd., 1999):



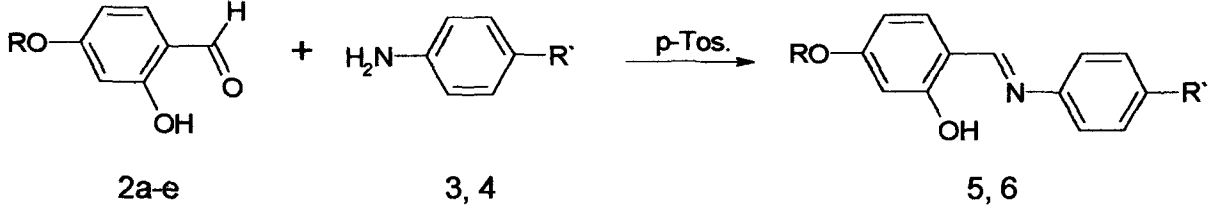
¹H-NMR (200 MHz): δ (ppm) = 11.44 (s; 1H, OH), 9.68 (s; 1H, CHO), 7.41 (d; J \approx 8.7 Hz, H_a), 6.50 (dd; J \approx 8.7 Hz, J \approx 2.4 Hz, H_b), 6.39 (d; J \approx 2.3 Hz, H_c), 3.99 (t; J \approx 7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.80-1.55, 1.55-1.10 (2m; 32H, -CH₂-), 0.89 (t; 3H, CH₃); **UV-VIS**: λ (nm) = 282.4; **IR**: ν = 1750 cm⁻¹ (CHO).

%Verim	M _A (g/mol)	e. n. (°C)	Renk	Görünüm
70 (5.46 g)	390.60	60	krem	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

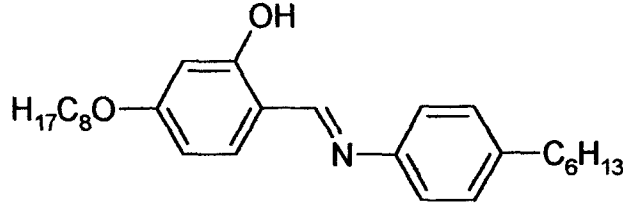
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür

6.2 Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi 5, 6:



İmin bileşikleri **5a-e** ve **6a-e**'nin sentezleri, ilgili 2-hidroksi-4-alkiloksibenzaldehid (**2a-e**) (5 mmol) ile 4-alkilanilin (**3**) veya 4-alkiloksianilin'in (**4**) (6 mmol) 25 ml toluen içerisinde p-toluensülfanilikasit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonuyla gerçekleştirildi. Reaksiyon düzeneğinde Dean-Stark su tutucusu kullanıldı. Reaksiyon karışımı 160 °C'de 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulan reaksiyon karışımı dietileter ile 3 kez (3x50 ml) ekstrakte edildi. Doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve ardından doymuş NaCl çözeltisi ile 3 kez yıkandı, birleştirilen organik fazlar Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen ham ürün aseton/etanol karışımından kristalizasyon ile saflaştırıldı (Praefcke, vd., 1992).

İmin bileşiklerinin erime noktaları ve clear noktaları tartışma ve sonuçlar kısmında Çizelge 7.4'de verilmiştir.

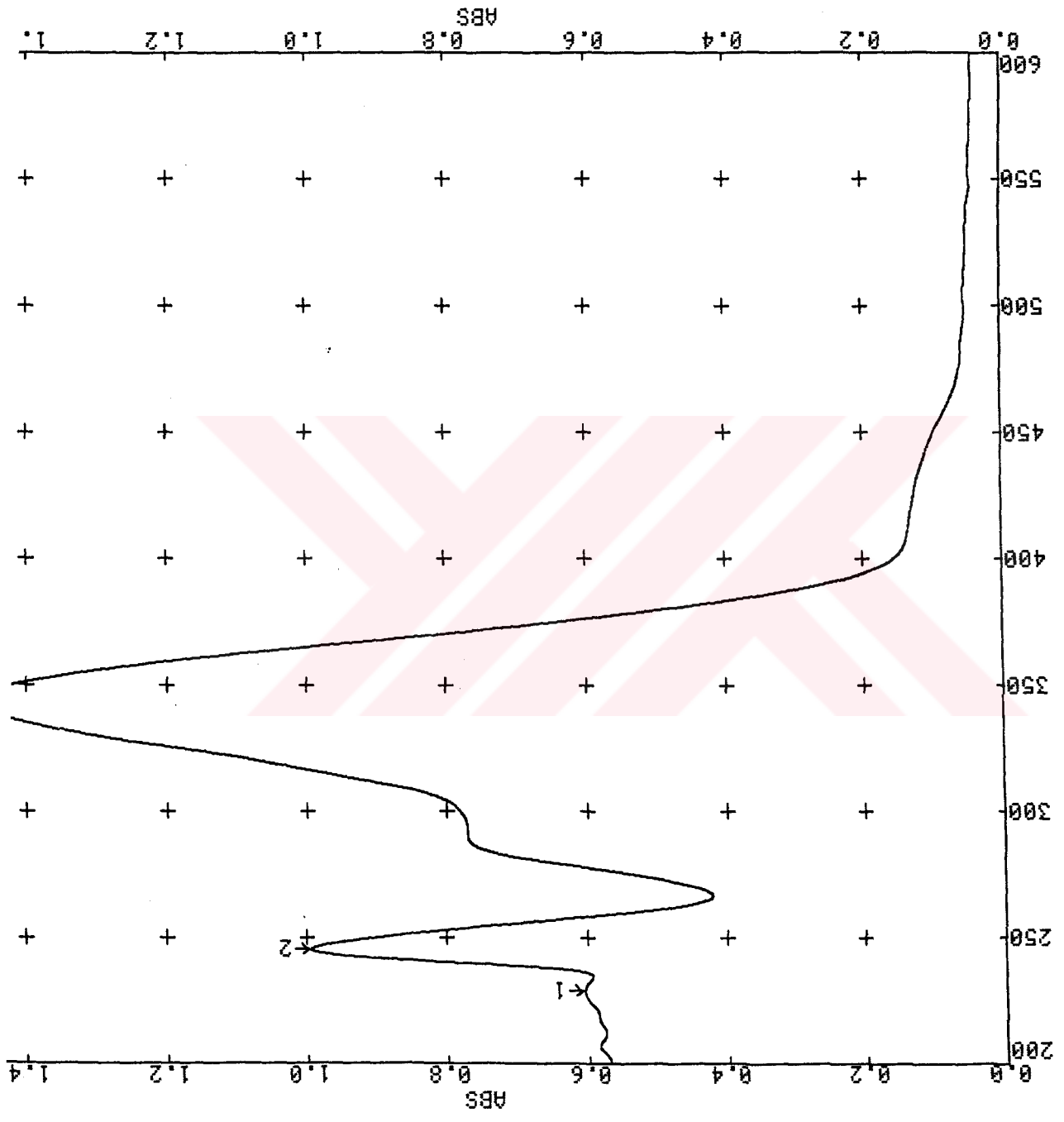
4-Oktiloksi-N-(4-heksilfenil)-2-hidroksibenzalimin (5a):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.74 (s; 1H, OH), 8.49 (s; 1H, HC=N), 7.24, 7.20, 7.17 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.55-6.44 (m: 2 aromatik H), 3.99 (t: $J \approx 6.5$ Hz, -OCH₂-), 2.61 (t: $J \approx 6.5$ Hz; α -CH₂); **¹³C-NMR** (400 MHz): δ (ppm) = 164.09, 163.56, 145.66, 141.40, 112.90 (5s; 5 arom. C), 160.46 (d; HC=N), 133.32, 129.27, 120.69, 107.57, 101.61 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.27 (t; -OCH₂-), 35.52 (t; α -CH₂); **UV-VIS**: λ (nm) = 341.9; **IR**: ν = 1624 cm⁻¹ (HC=N); C₂₇H₃₉NO₂ (409.61); **MS (HR)**: m/z (%) = 409.2988 [M]⁺, hesaplanan 409.2981.

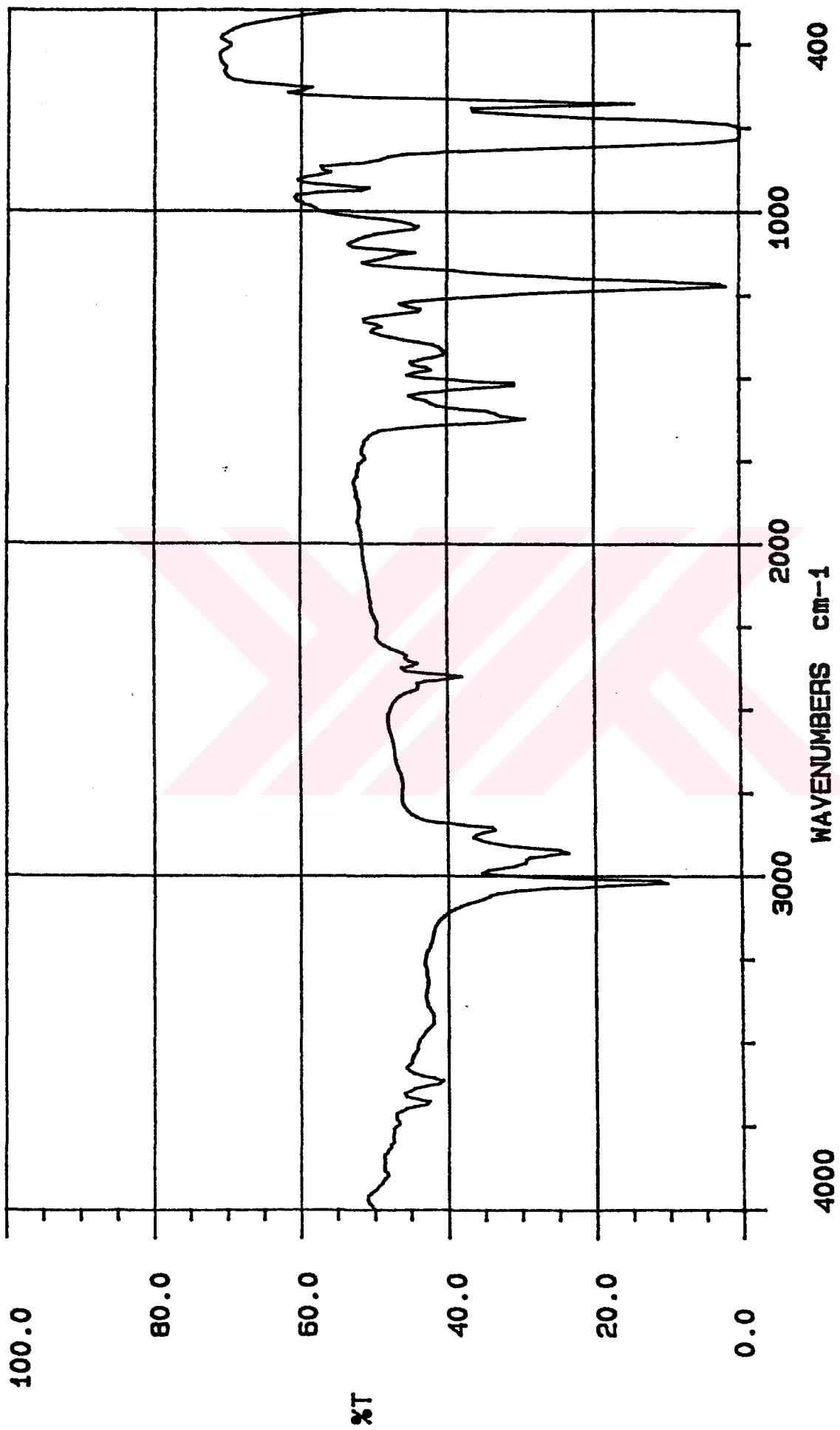
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
80 (1.65 g)	409.61	sarı	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

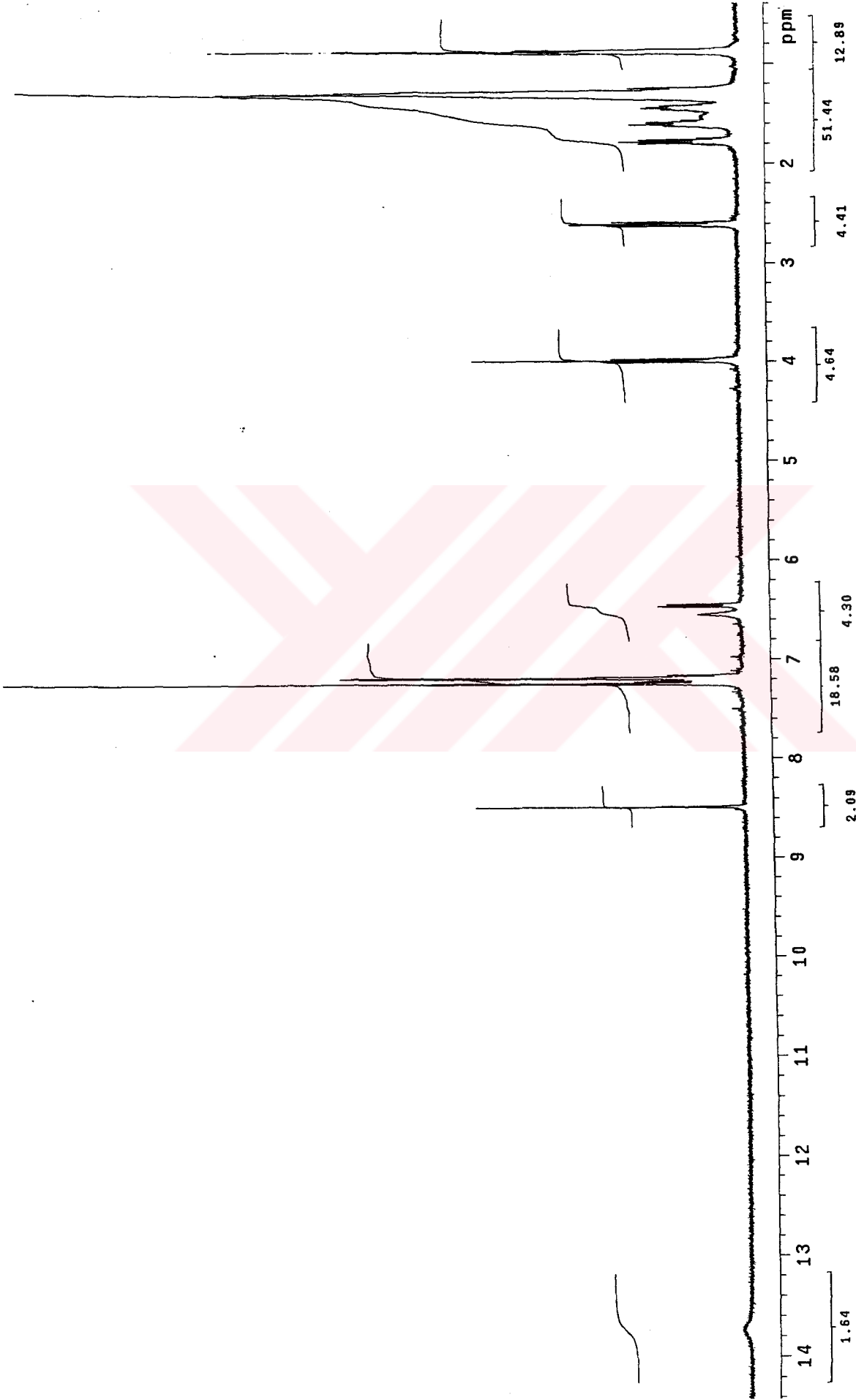
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



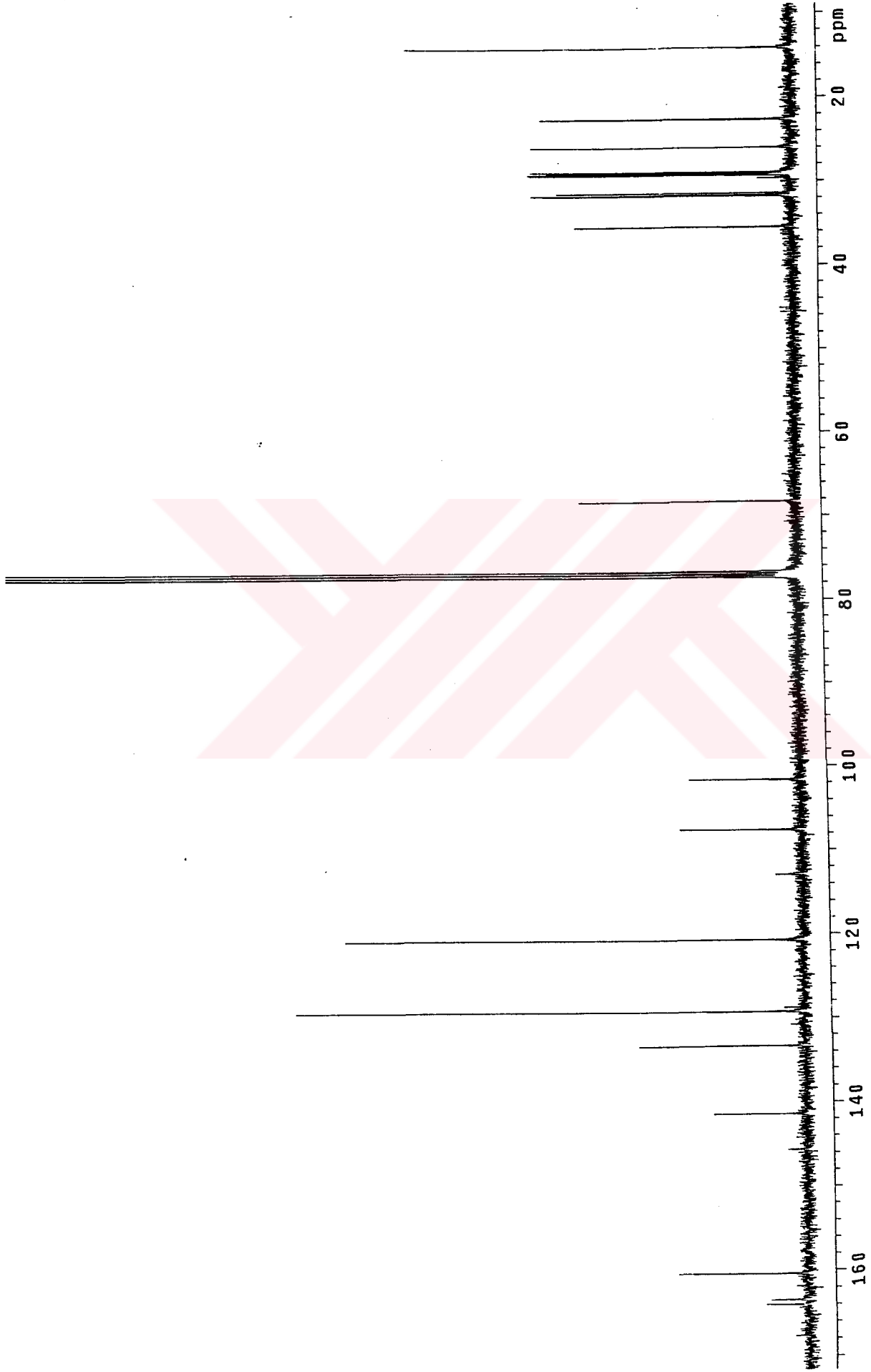
Şekil 6.4 Bileşik 5a'nın UV spektrumu



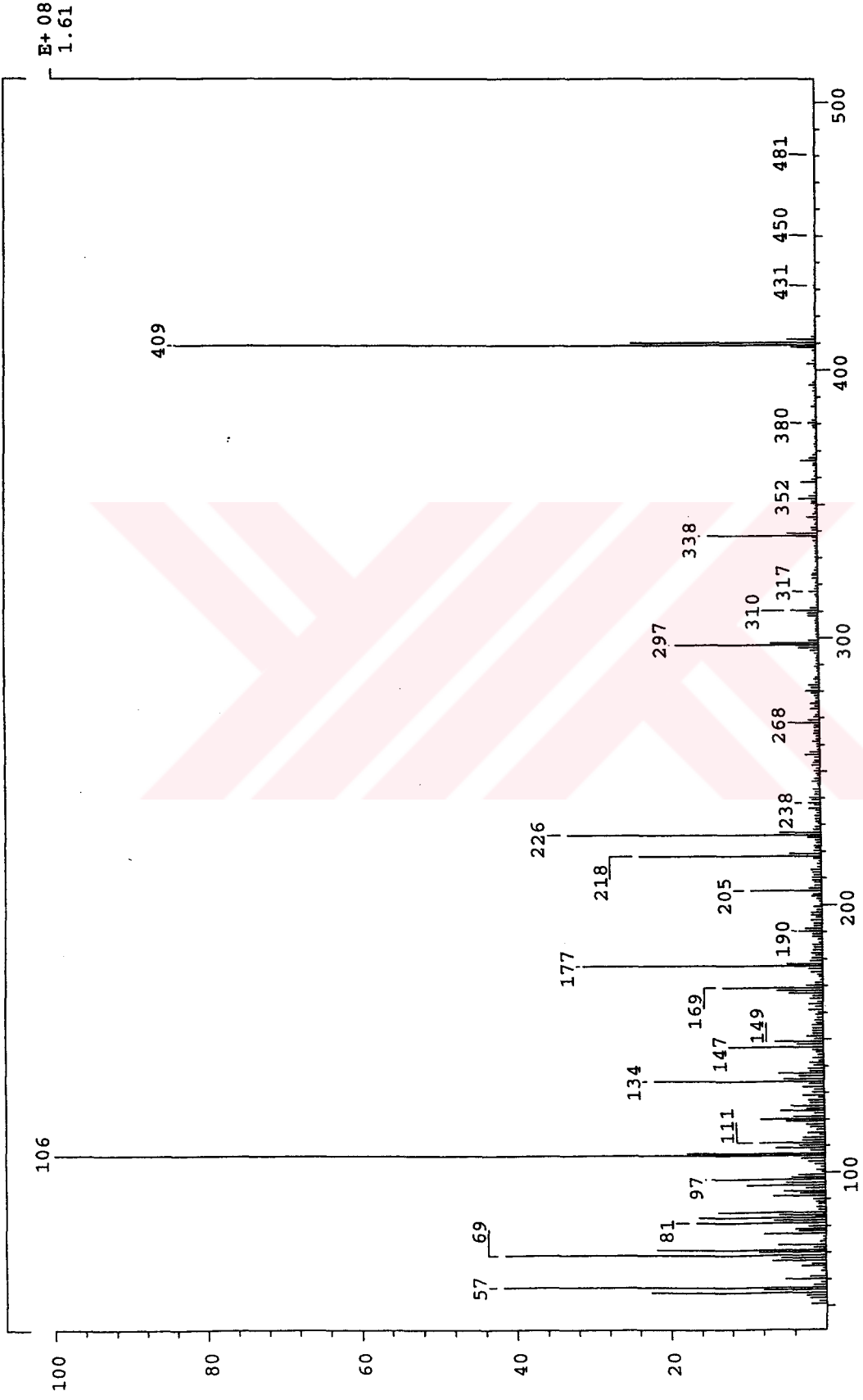
Şekil 6.5 Bileşik 5a'nın IR spektrumu



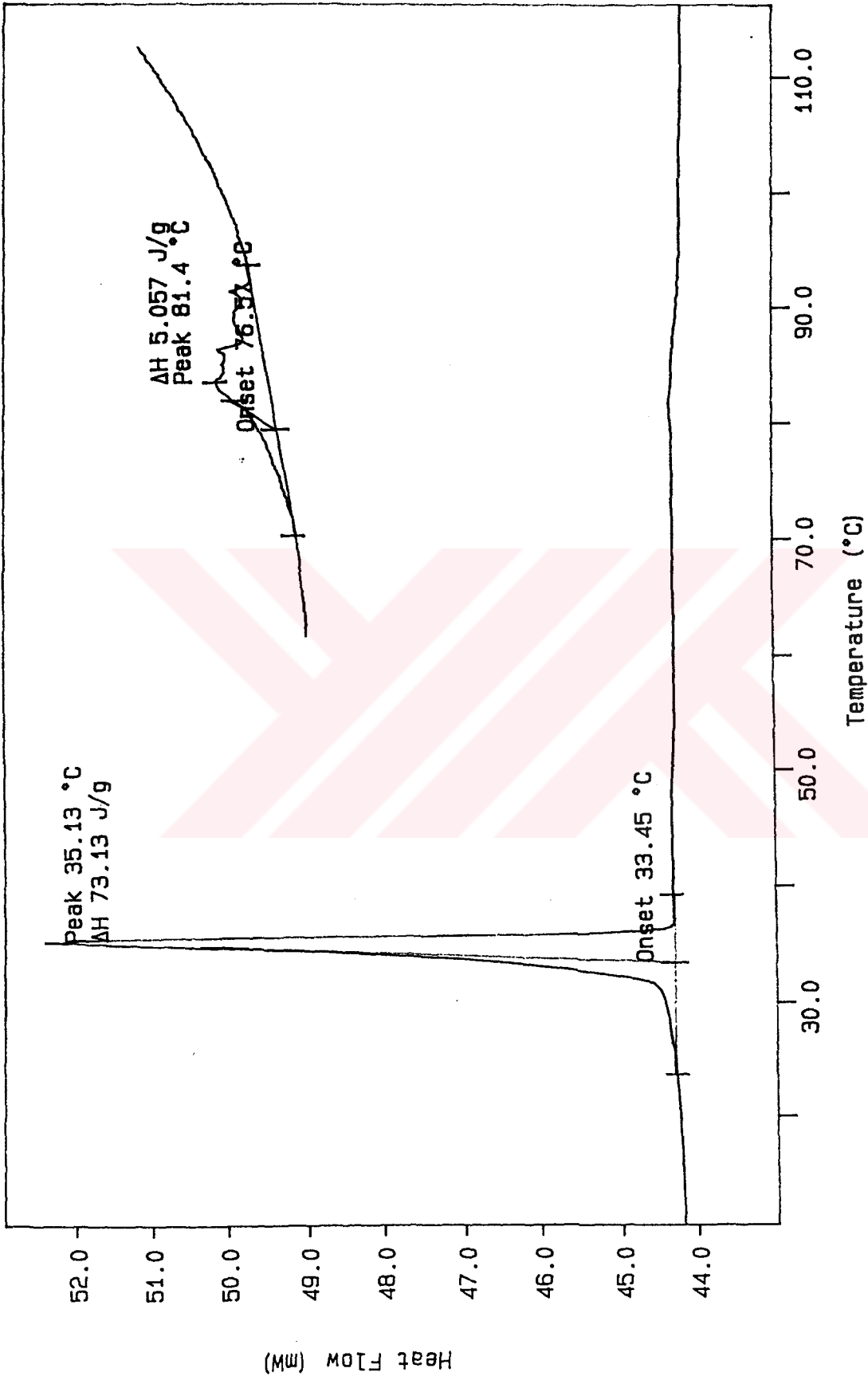
Şekil 6.6 Bileşik 5a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



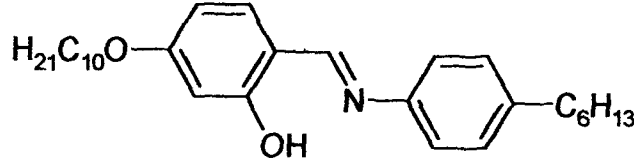
Şekil 6.7 Bileşik 5a'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.8 Bileşik 5a'nın MS (HR) spektrumu



Şekil 6.9 Bileşik 5a'nın DSC termogramı

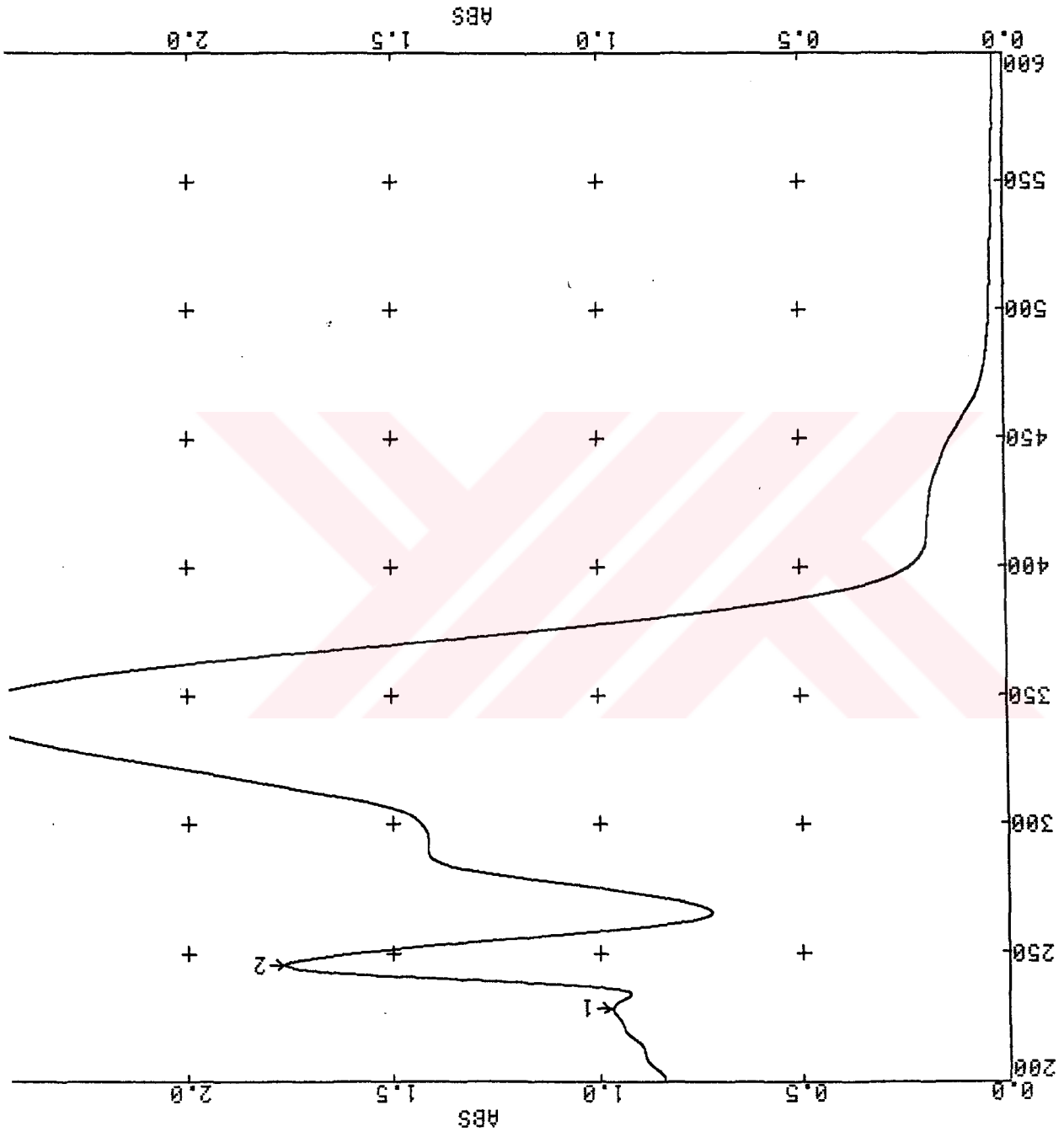
4-Desiloksi-N-(4-heksilfenil)-2-hidroksibenzalimin (5b):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.88 (s: OH), 8.51 (s: HC=N), 7.24, 7.20, 7.17 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.49-6.45 (m: 2 aromatik H), 3.99 (t: $J \approx 6.5$ Hz, -OCH₂-), 2.62 (t: $J \approx 6.5$ Hz; α -CH₂). **¹³C-NMR** (400 MHz); δ (ppm) = 164.13, 163.48, 145.92, 141.33, 113.04 (5s; 5 arom. C), 160.58 (d; HC=N), 133.32, 129.25, 120.73, 107.49, 101.67 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.22 (t; OCH₂), 35.47 (t: α -CH₂). **UV-VIS:** λ (nm) = 343.2; **IR;** $\nu = 1624$ cm⁻¹ (HC=N). C₂₉H₄₃NO₂ (437.66); **MS(EI):** m/z (%) = 437 (100) [M]⁺, 297 (95) [437-C₁₀H₂₀]; **EA:** % C 79.59; % H 9.90; % N 3.20, bulunan % C 79.44; % H 9.83; % N 3.34.

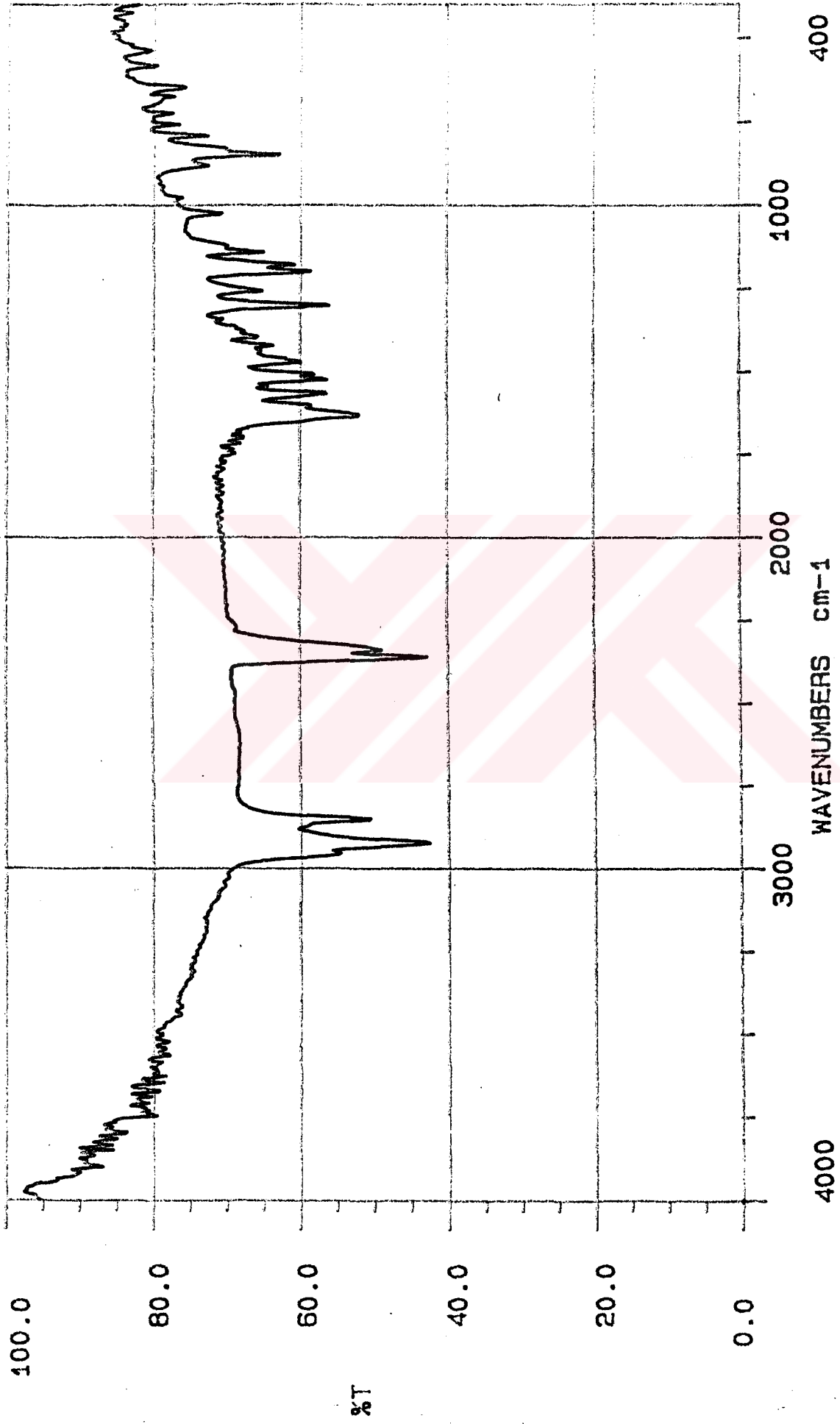
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
71 (1.56 g)	437.66	sarı	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

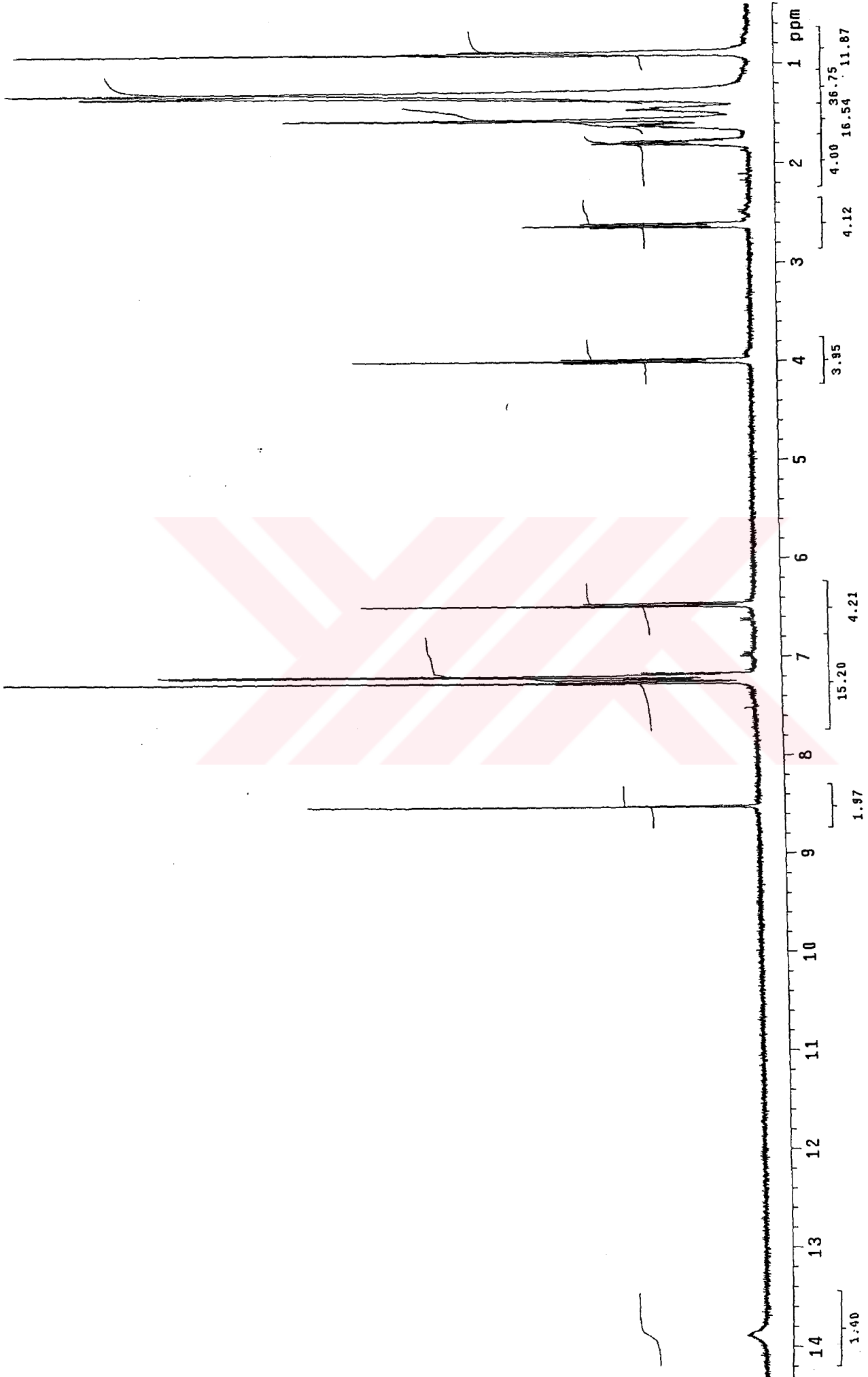
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür



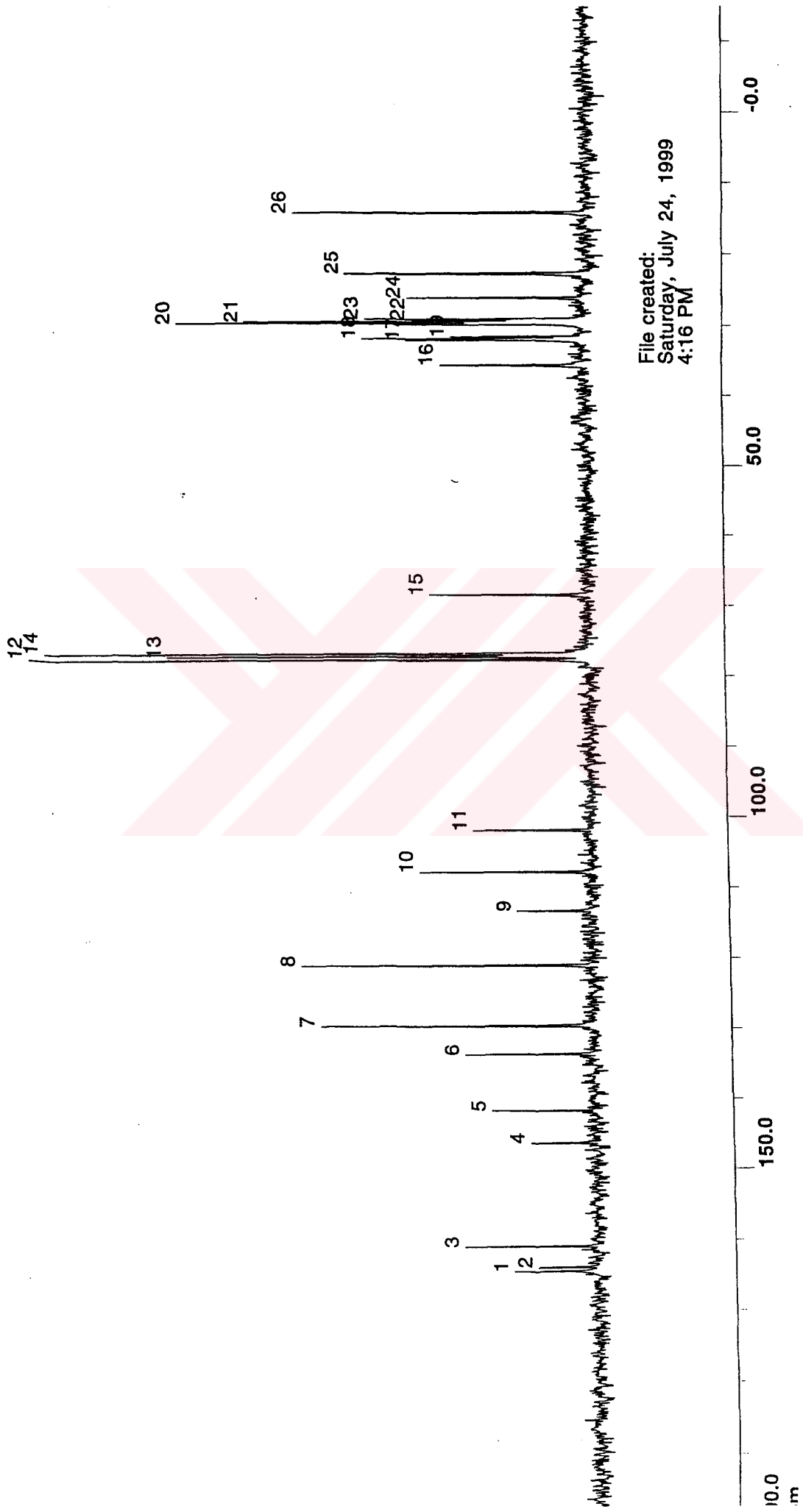
Şekil 6.10 Bileşik 5b'nin UV spektrumu



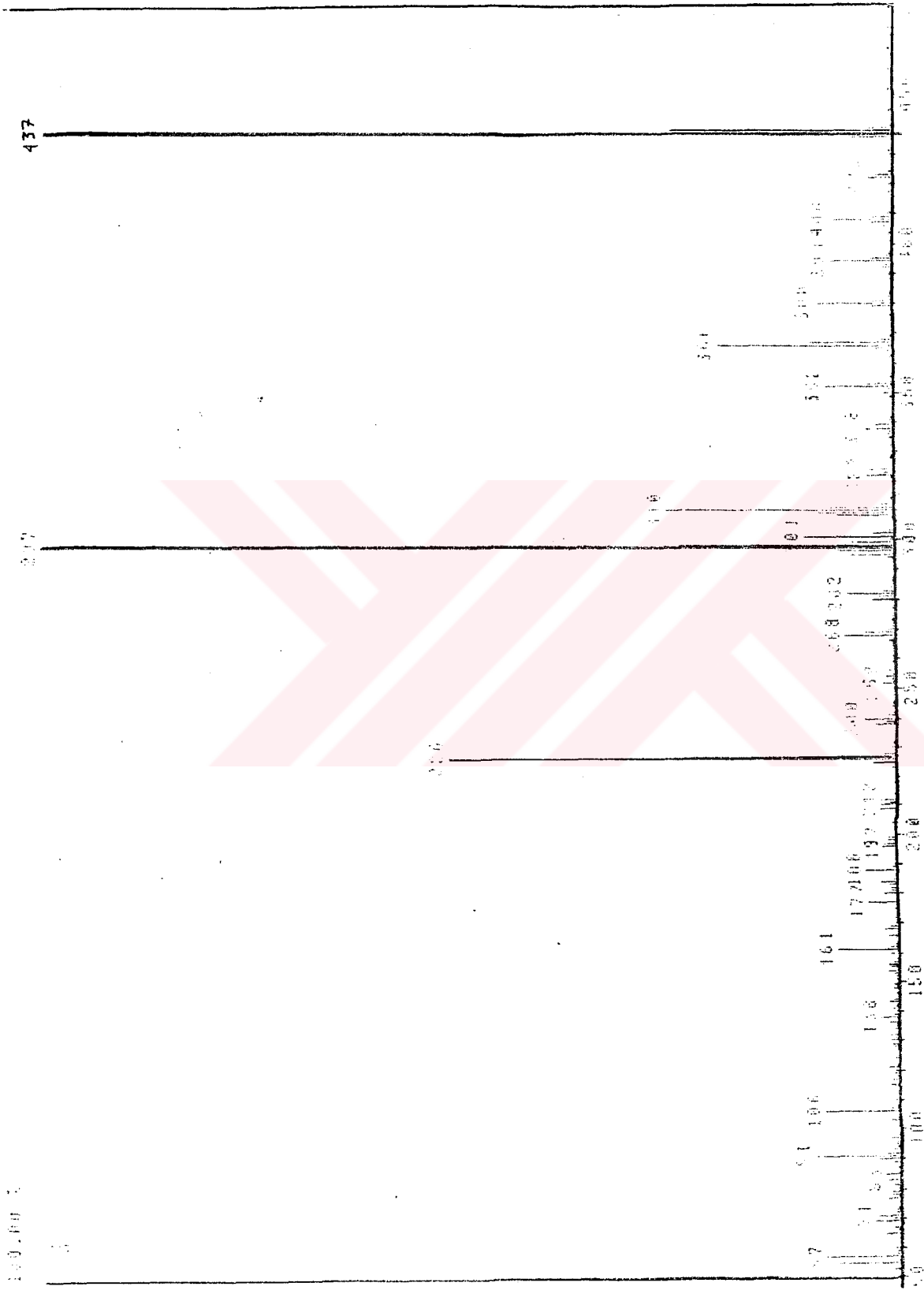
Şekil 6.11 Bileşik 5b'nin IR spektrumu



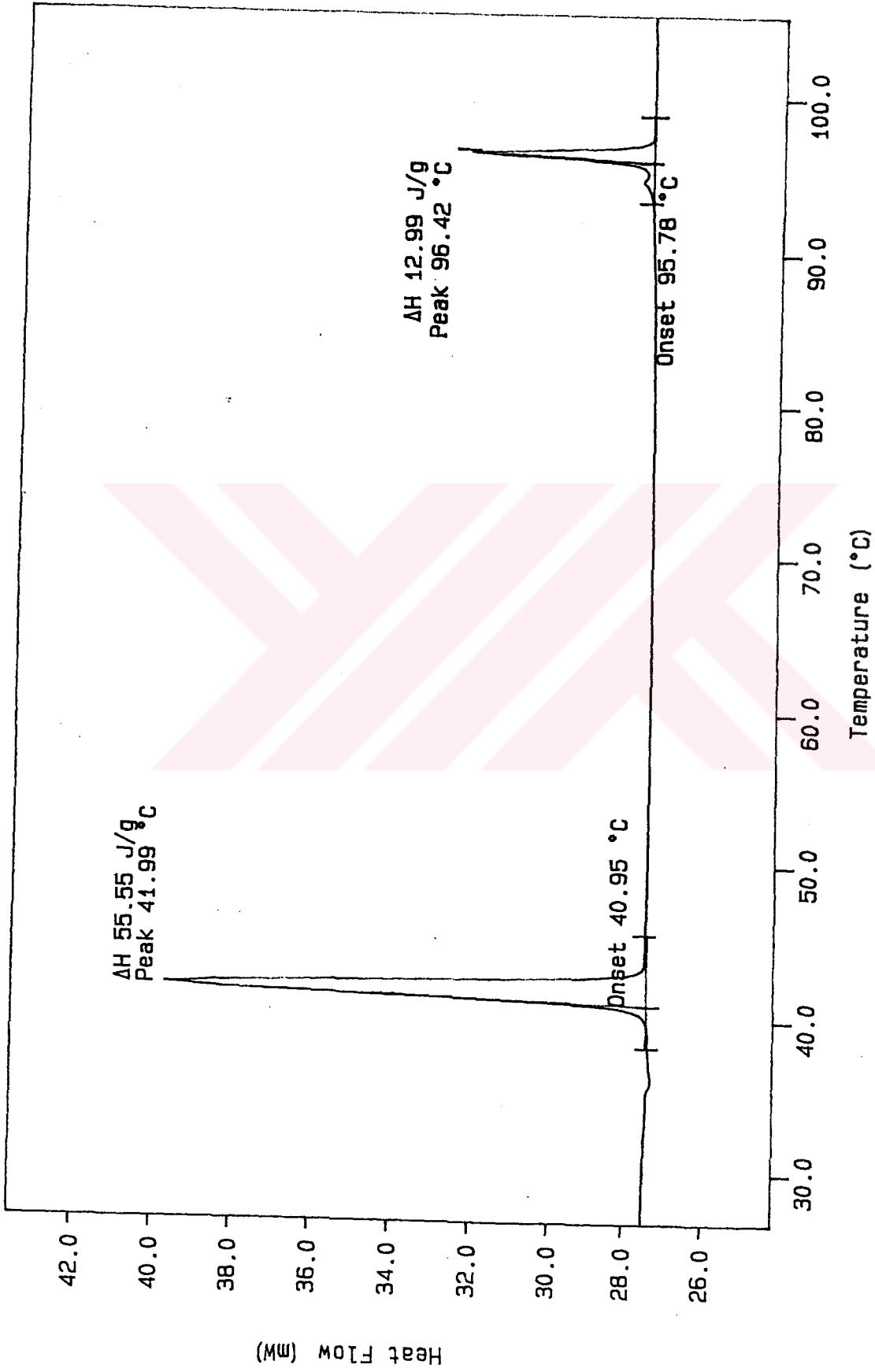
Şekil 6.12 Bileşik 5b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



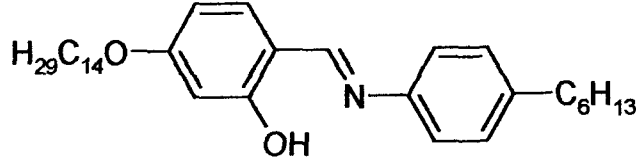
Şekil 6.13 Bileşik 5b'nin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 6.14 Bileşik 5b'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.15 Bileşik 5b'nin DSC termogramı

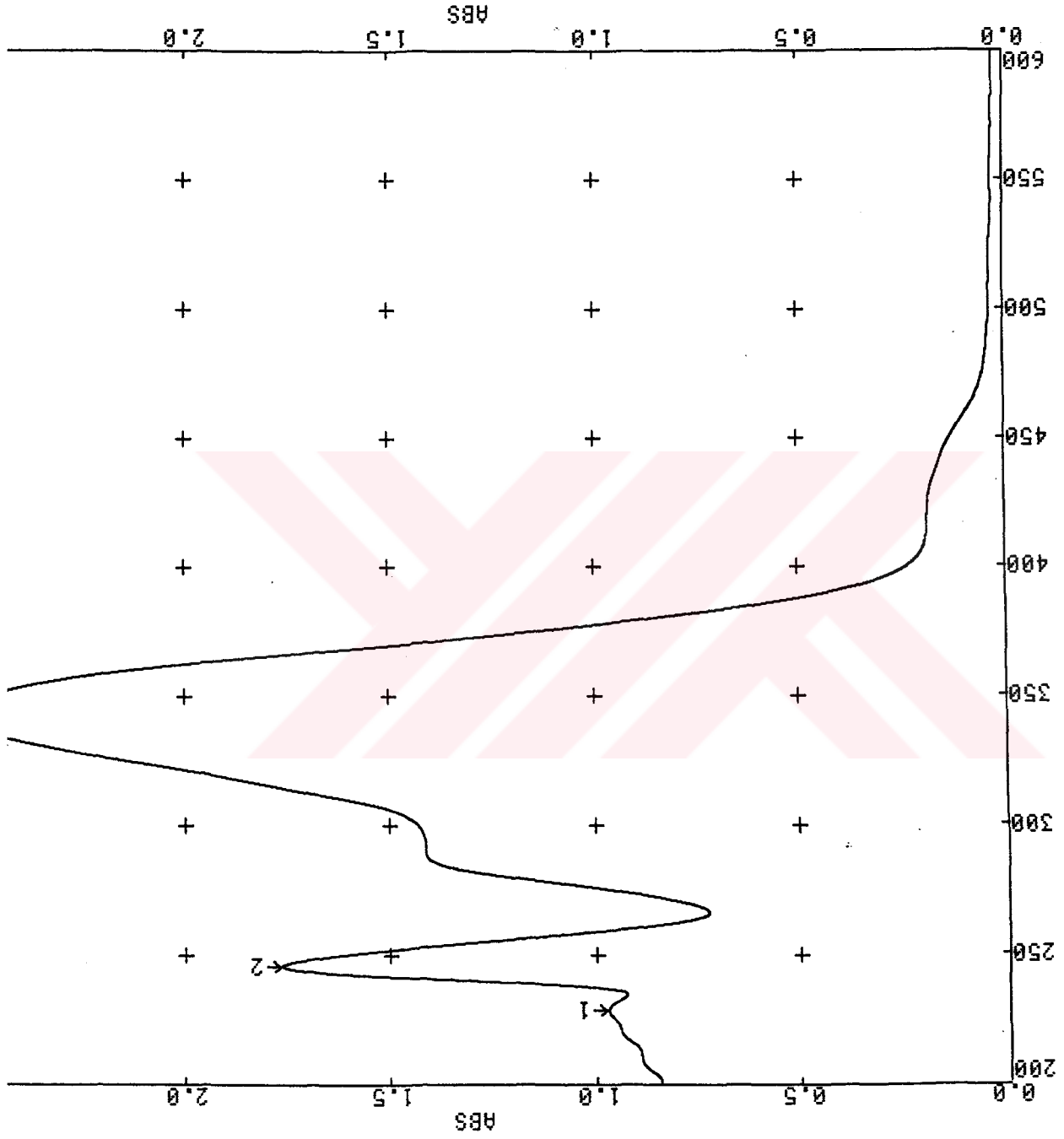
4-Tetradesiloksi-N-(4-heksilfenil)-2-hidroksibenzalimin (5c):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.85 (s: OH), 8.50 (s: HC=N), 7.23, 7.19, 7.16 (3d: herbiri için J \approx 8.5 Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.50-6.45 (m: 2 aromatik H), 3.98 (t: J \approx 6.5 Hz, -OCH₂-), 2.60 (t: J \approx 6.5 Hz; α -CH₂); ¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.09, 163.38, 145.88, 141.29, 113.07 (5s; 5 arom. C), 160.47 (d; HC=N), 133.24, 129.22, 120.71, 107.48, 101.66 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.26 (t; -OCH₂-), 35.54 (t: α -CH₂). UV-VIS: λ (nm) = 341.9; IR: ν = 1624 cm⁻¹ (HC=N); C₃₃H₅₁NO₂ (493.77): MS (HR): m/z (%) = 493 (100) [M⁺], 295 (95) [493-C₁₄H₂₈].

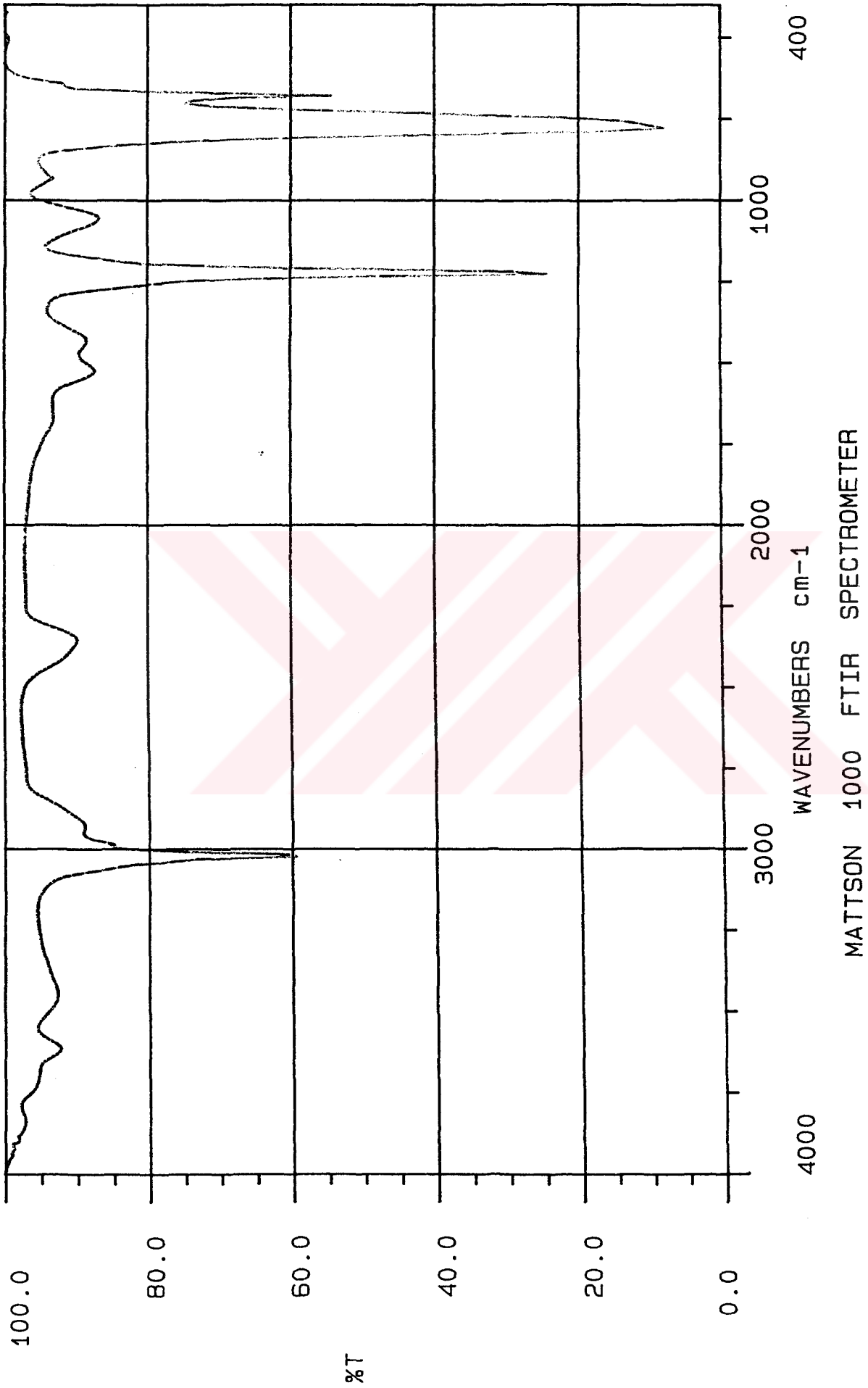
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
74 (1.82 g)	493.77	sarı	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

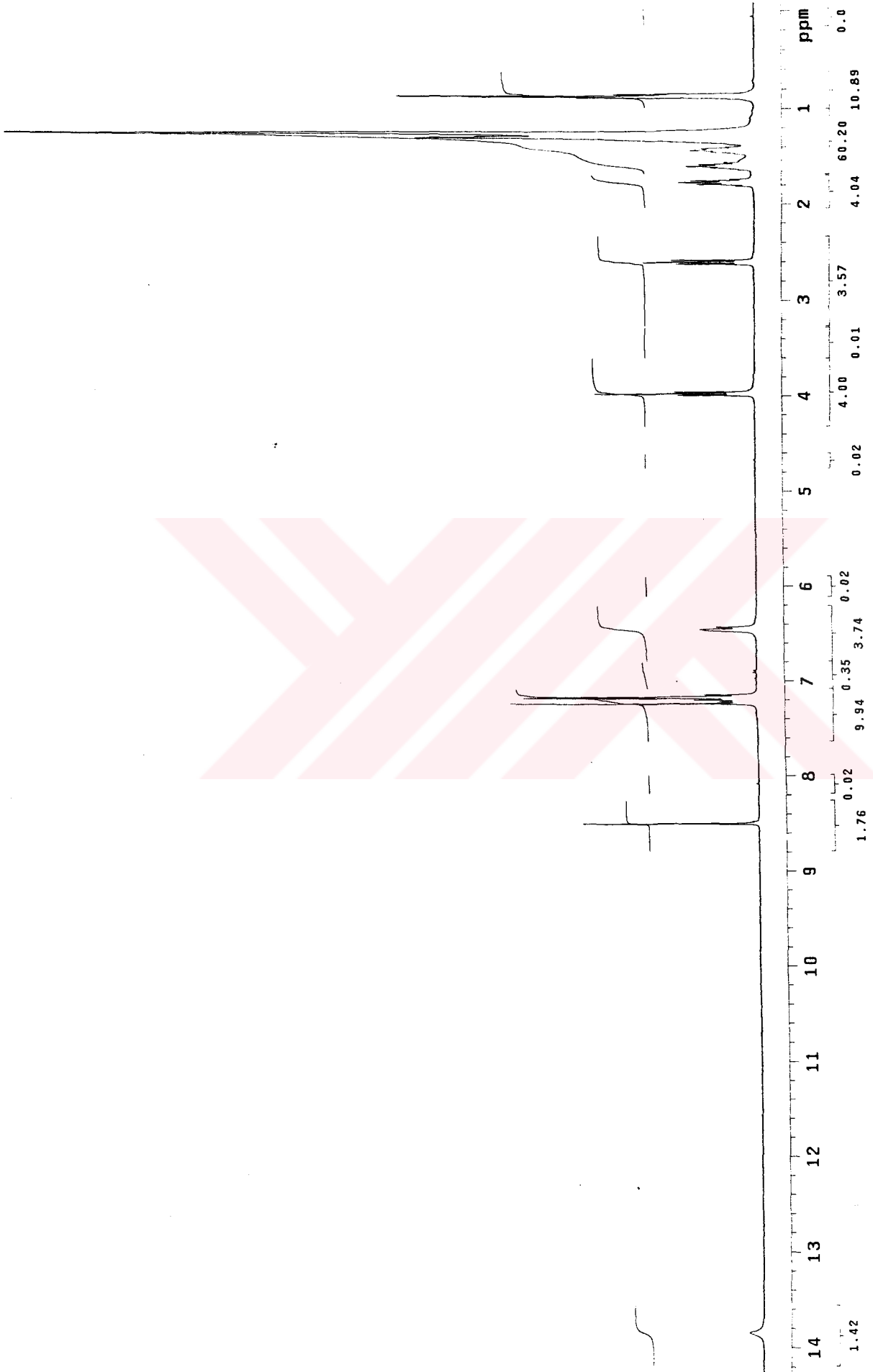
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



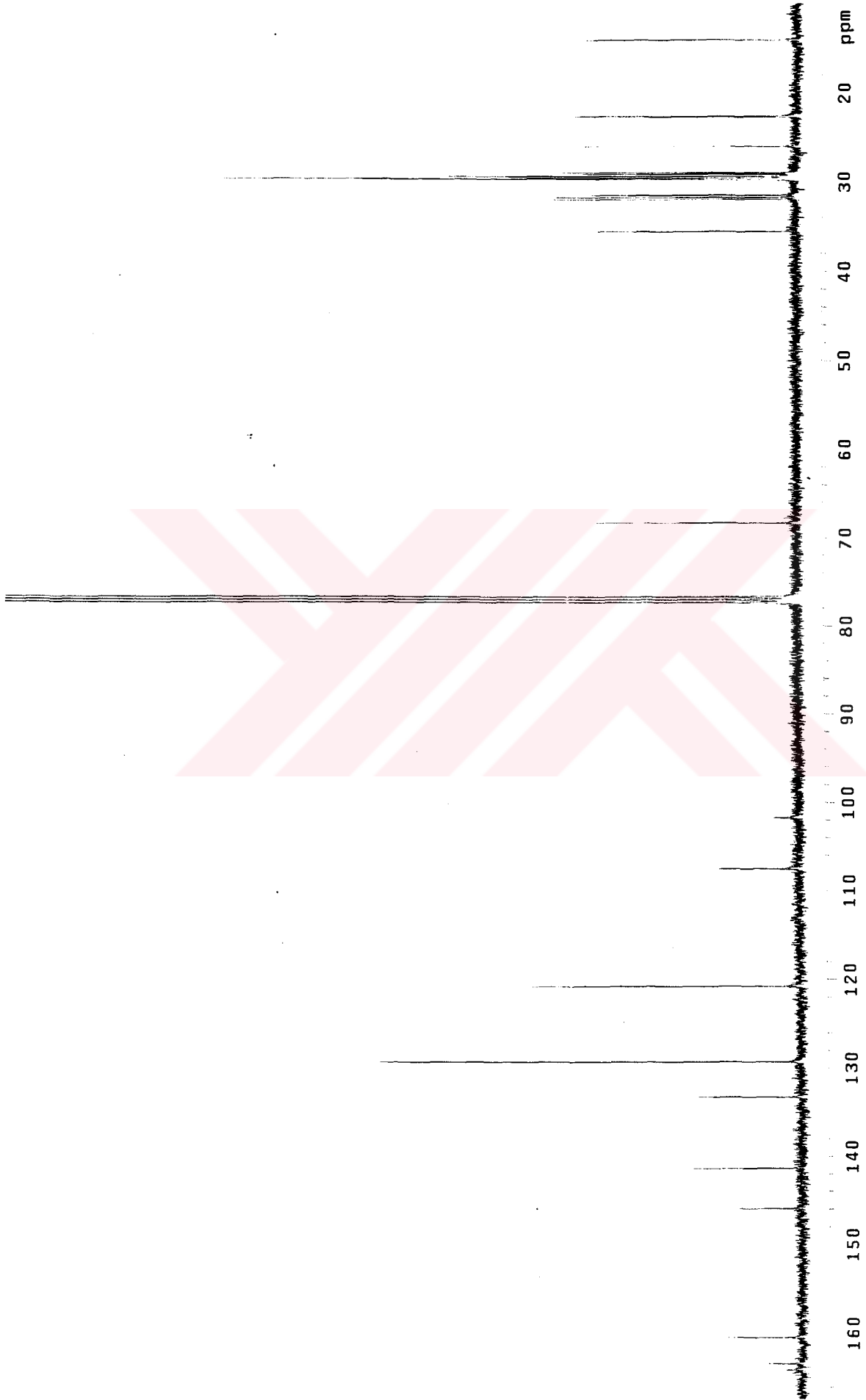
Şekil 6.16 Bileşik 5c'nin UV spektrumu



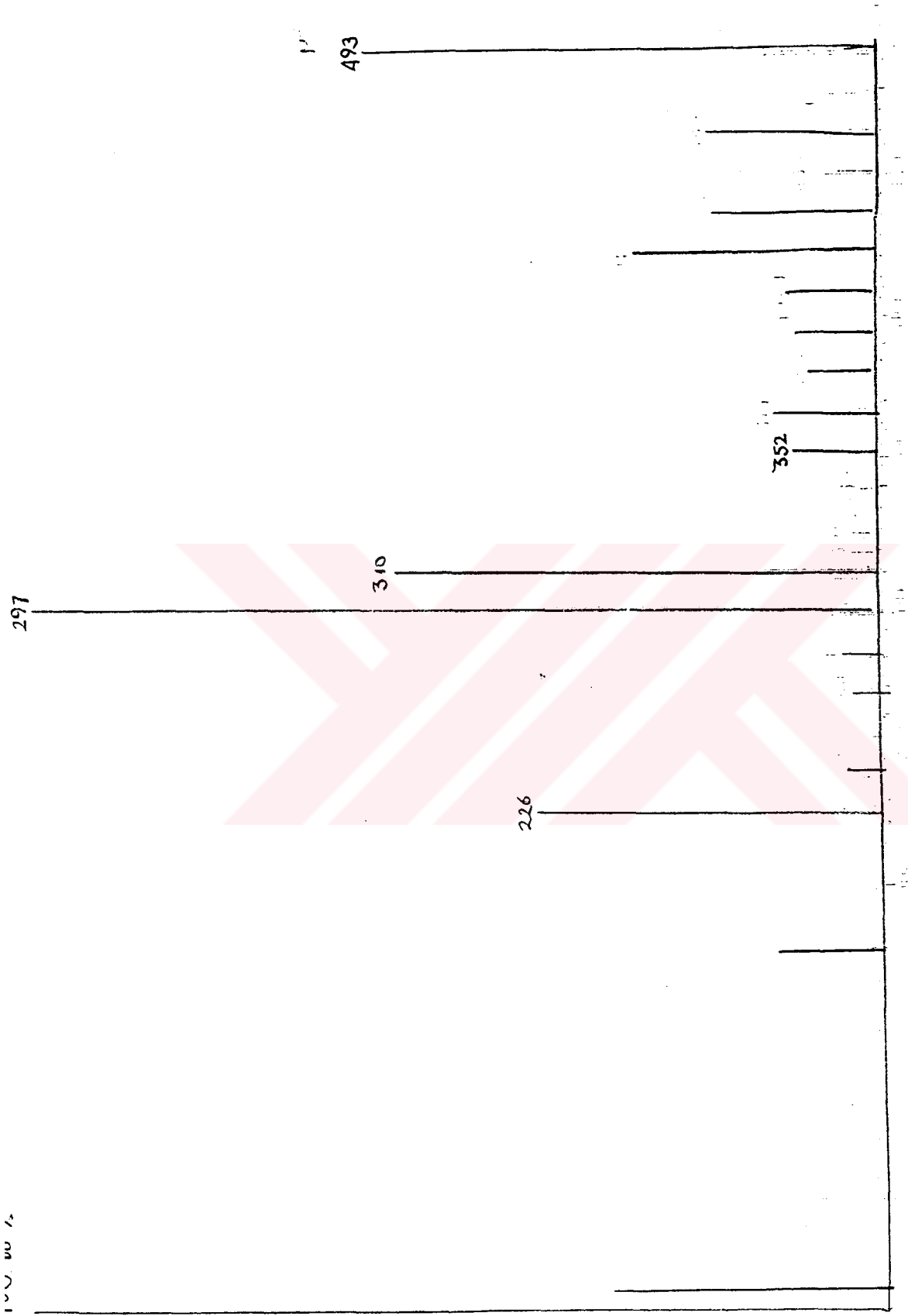
Şekil 6.17 Bileşik 5c'nin IR spektrumu



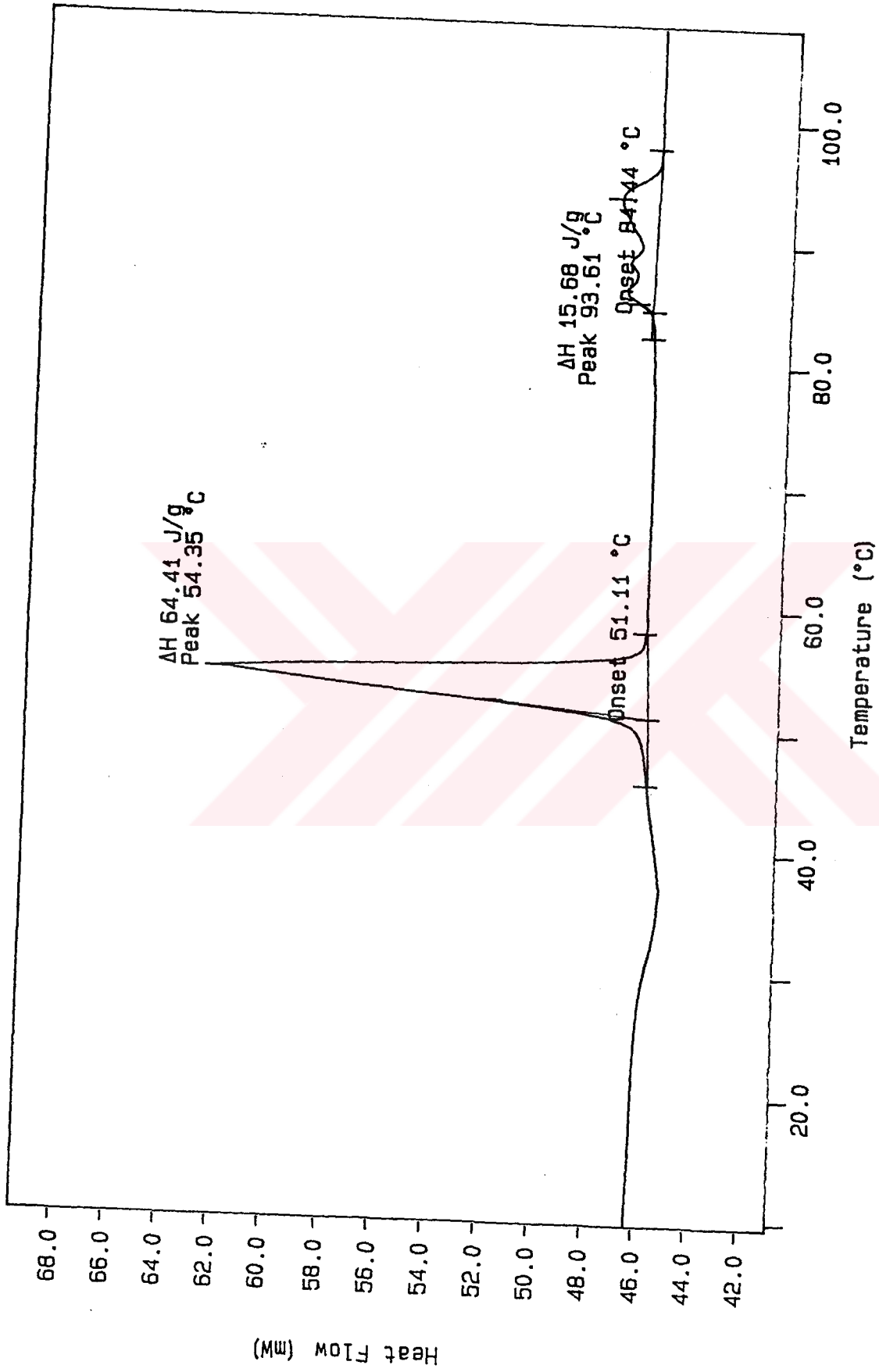
Şekil 6.18 Bileşik 5c'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



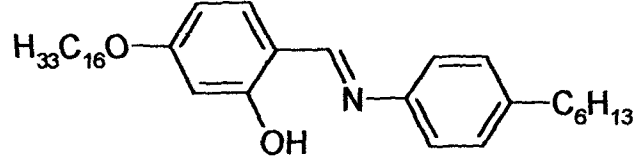
Şekil 6.19 Bileşik 5c'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.20 Bileşik 5c'nin MS (HR) spektrumu



Şekil 6.21 Bileşik 5c'nin DSC termogramı

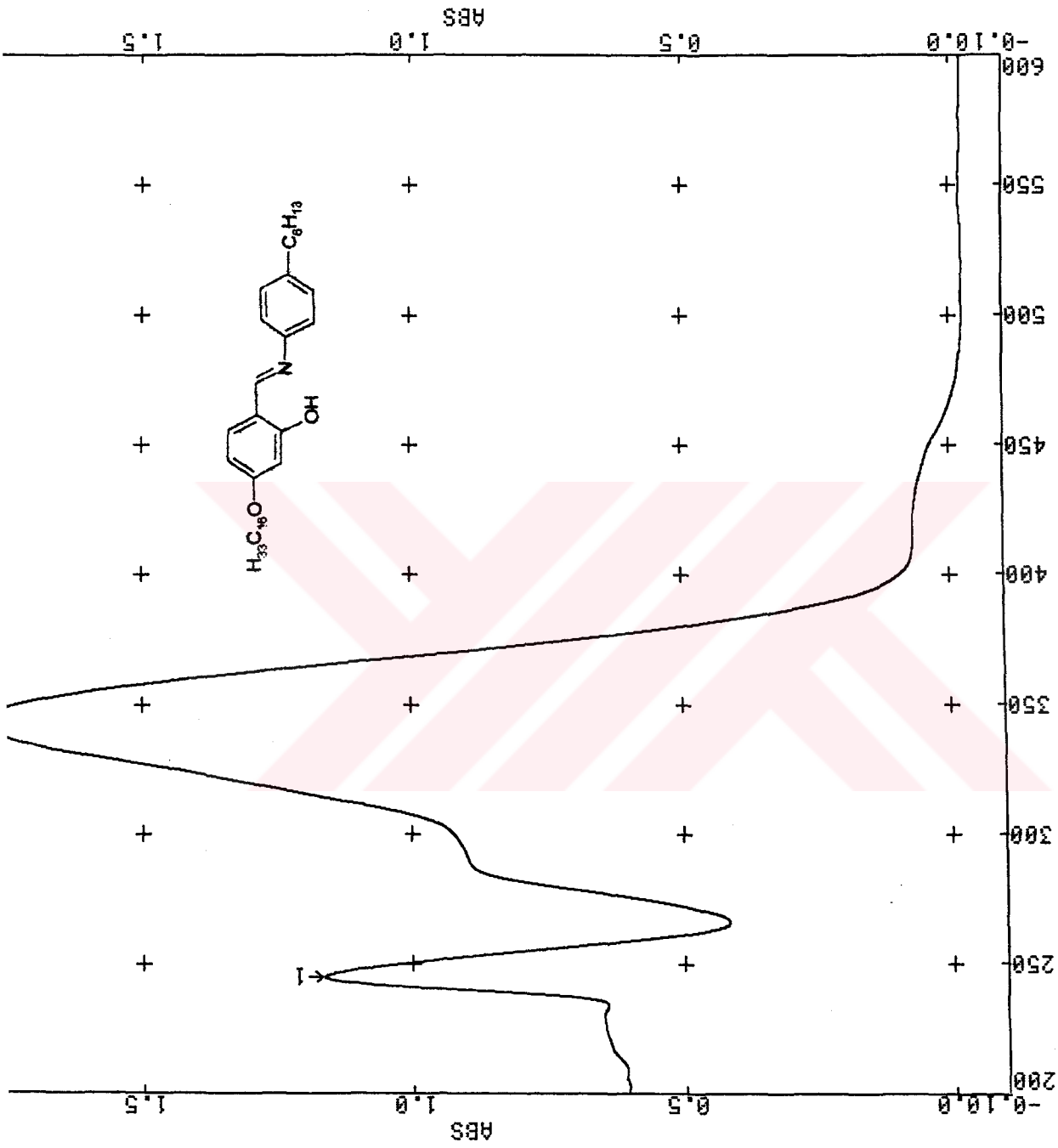
4-Heksadesiloksi-N-(4-heksilfenil)-2-hidroksibenzalimin (5d):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 13.86$ (s: OH), 8.50 (s: HC=N), 7.22, 7.19, 7.16 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.47-6.43 (m: 2 aromatik H), 3.98 (t: $J \approx 6.5$ Hz, OCH₂), 2.60 (t: $J \approx 6.5$ Hz; α -CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 164.16, 163.51, 145.77, 141.38, 112.95$ (5s; 5 arom. Cs), 160.52 (d; HC=N), 133.31, 129.29, 120.73, 107.51, 101.57 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.22 (t; OCH₂), 35.49 (t: α -CH₂). UV-VIS; $\lambda(\text{nm}) = 343.0$, IR: $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ (HC=N); C₃₅H₅₅NO₂ (521.83): MS (HR): m/z (%) = 521.4231 [M]⁺, hesaplanan 521.4233.

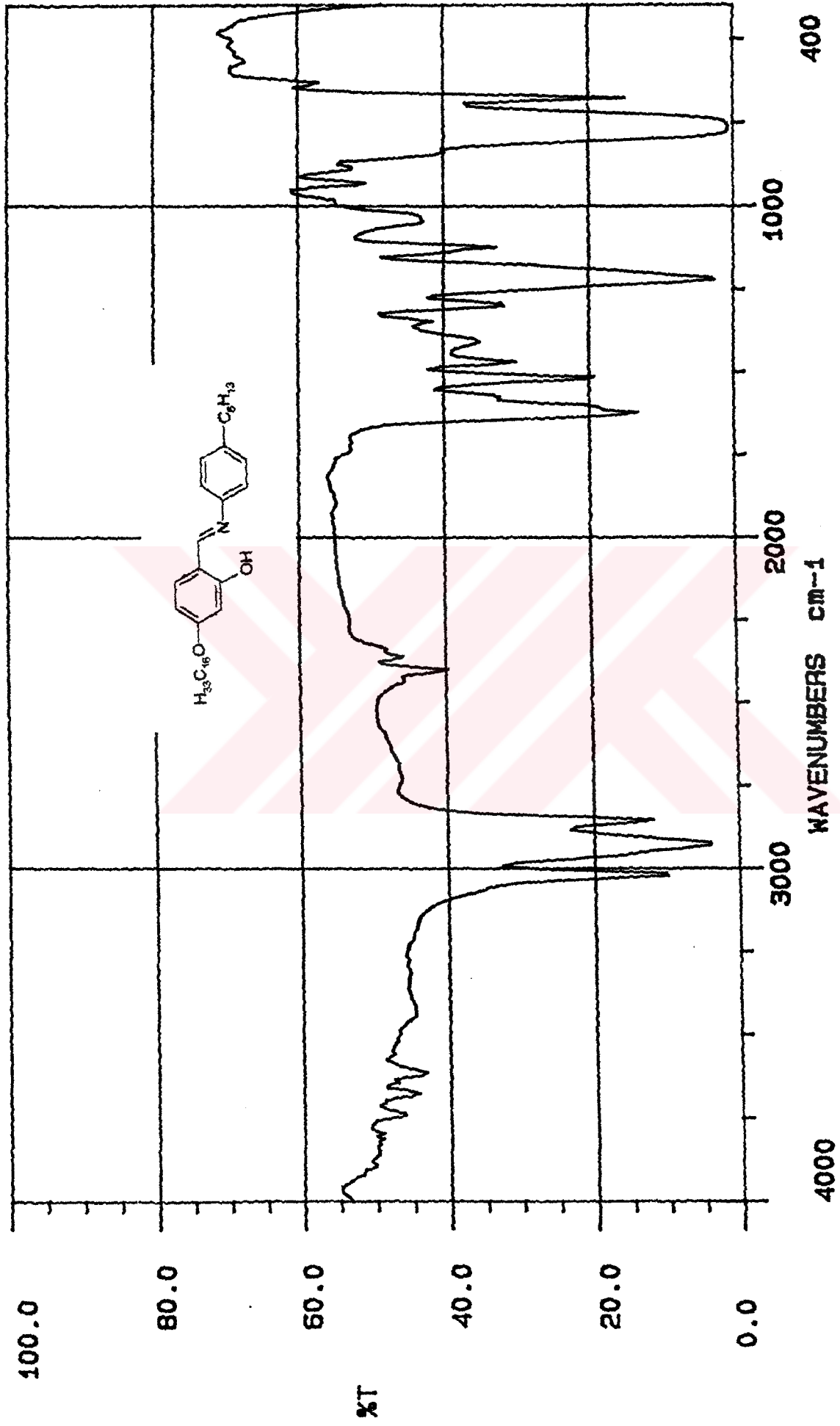
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
76 (1.98 g)	521.83	sarı	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

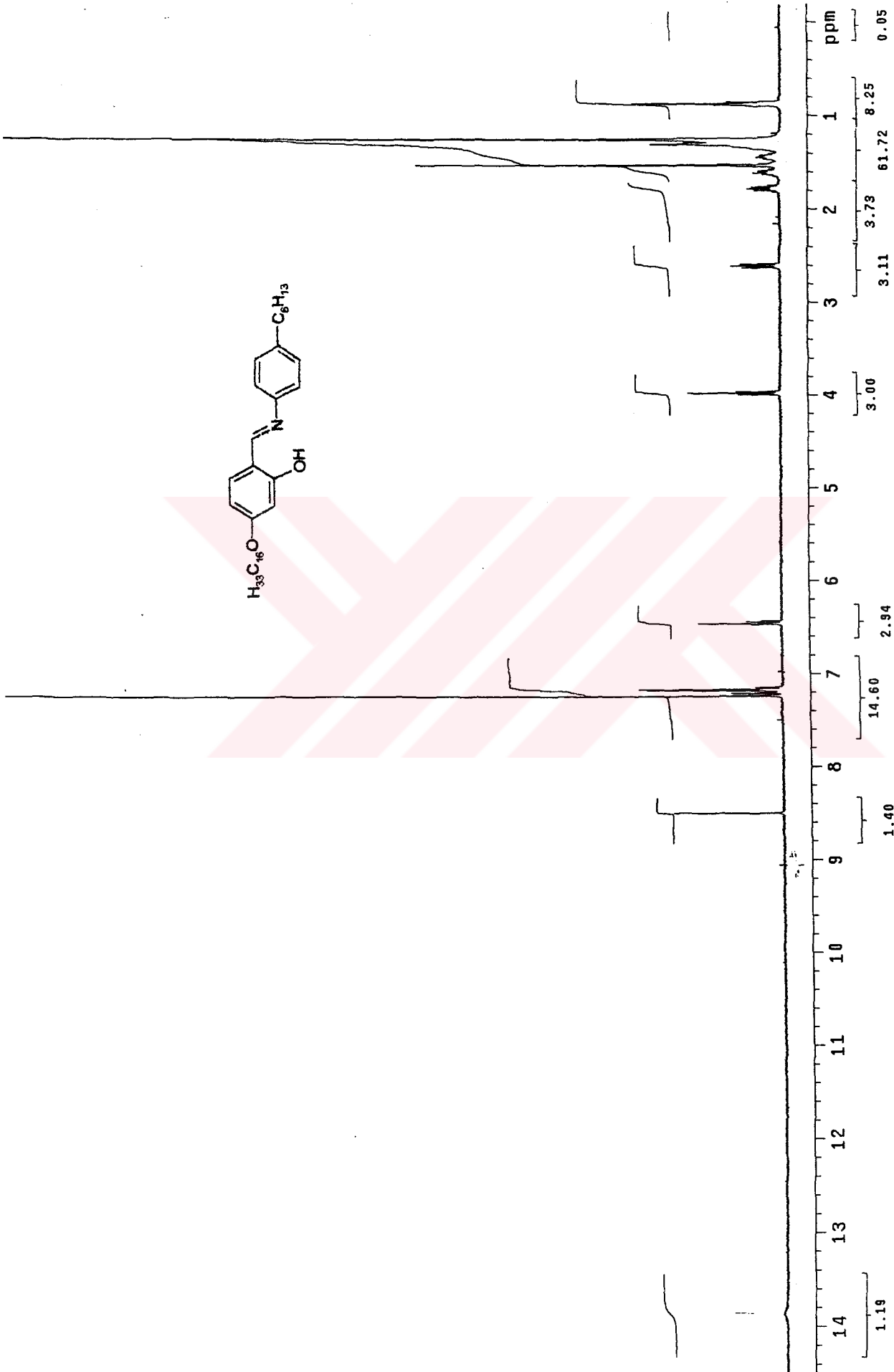
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



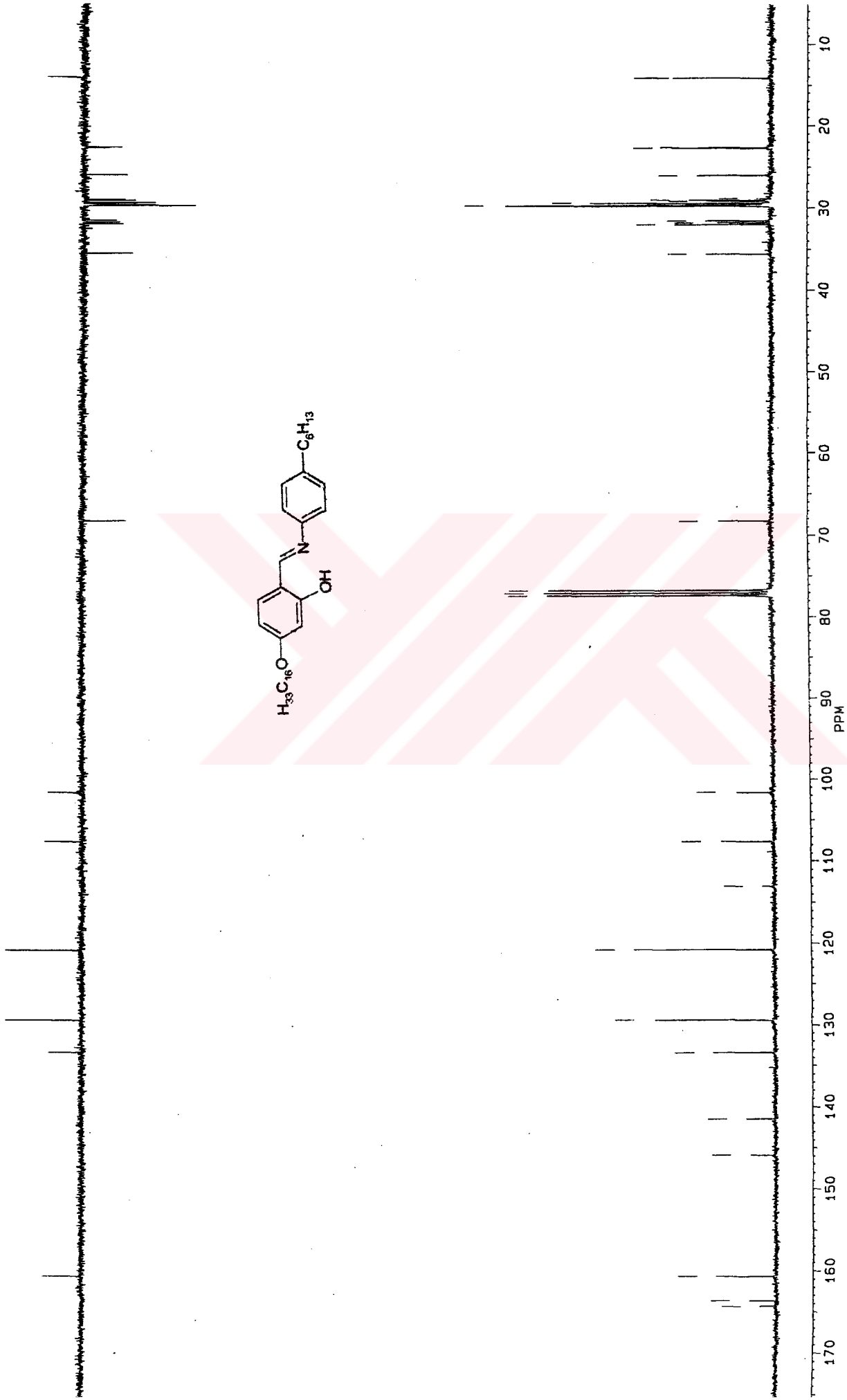
Şekil 6.22 Bileşik 5d'nin UV spektrumu



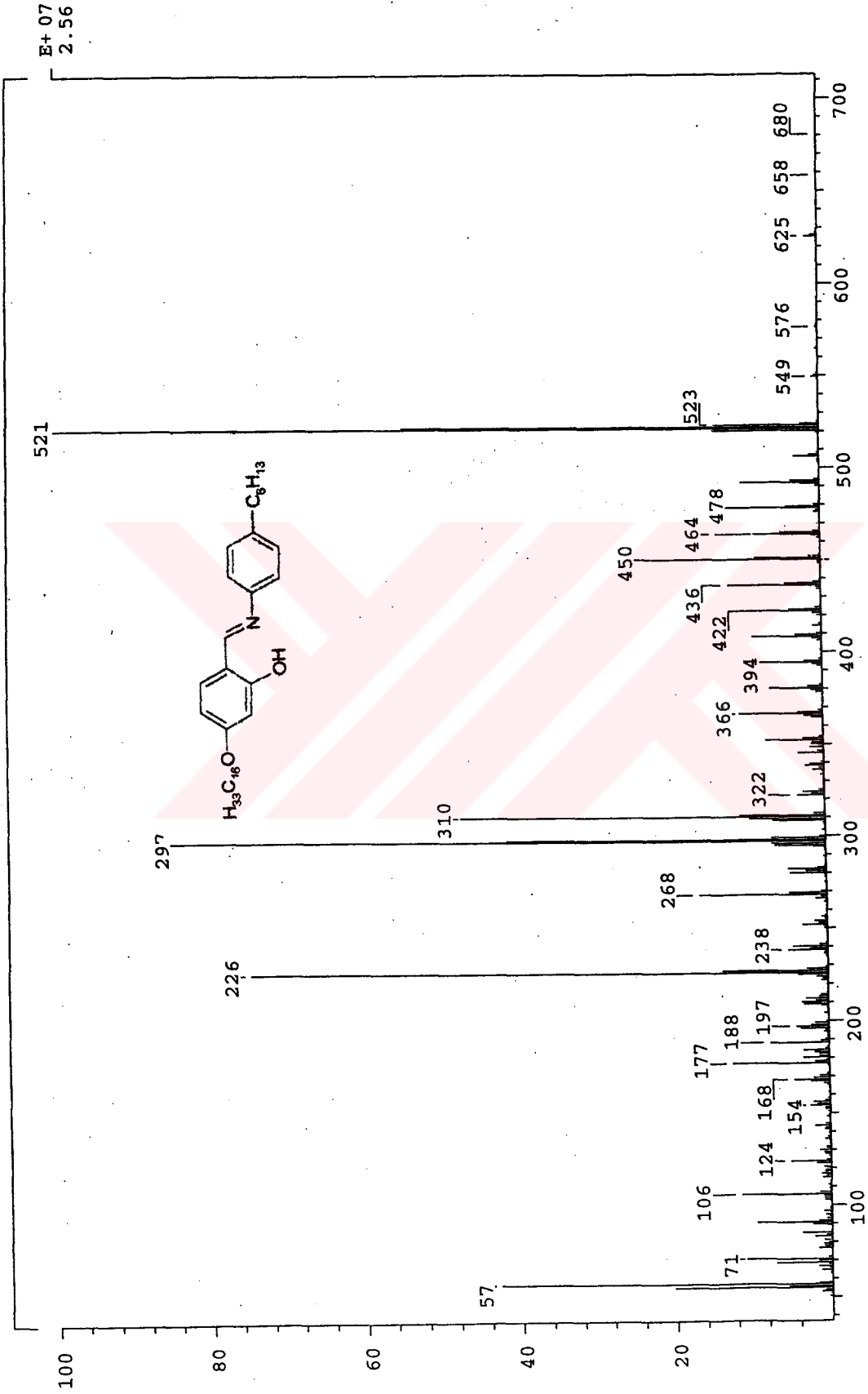
Şekil 6.23 Bileşik 5d'nin IR spektrumu



Şekil 6.24 Bileşik 5d'nin ¹H-NMR spektrumu

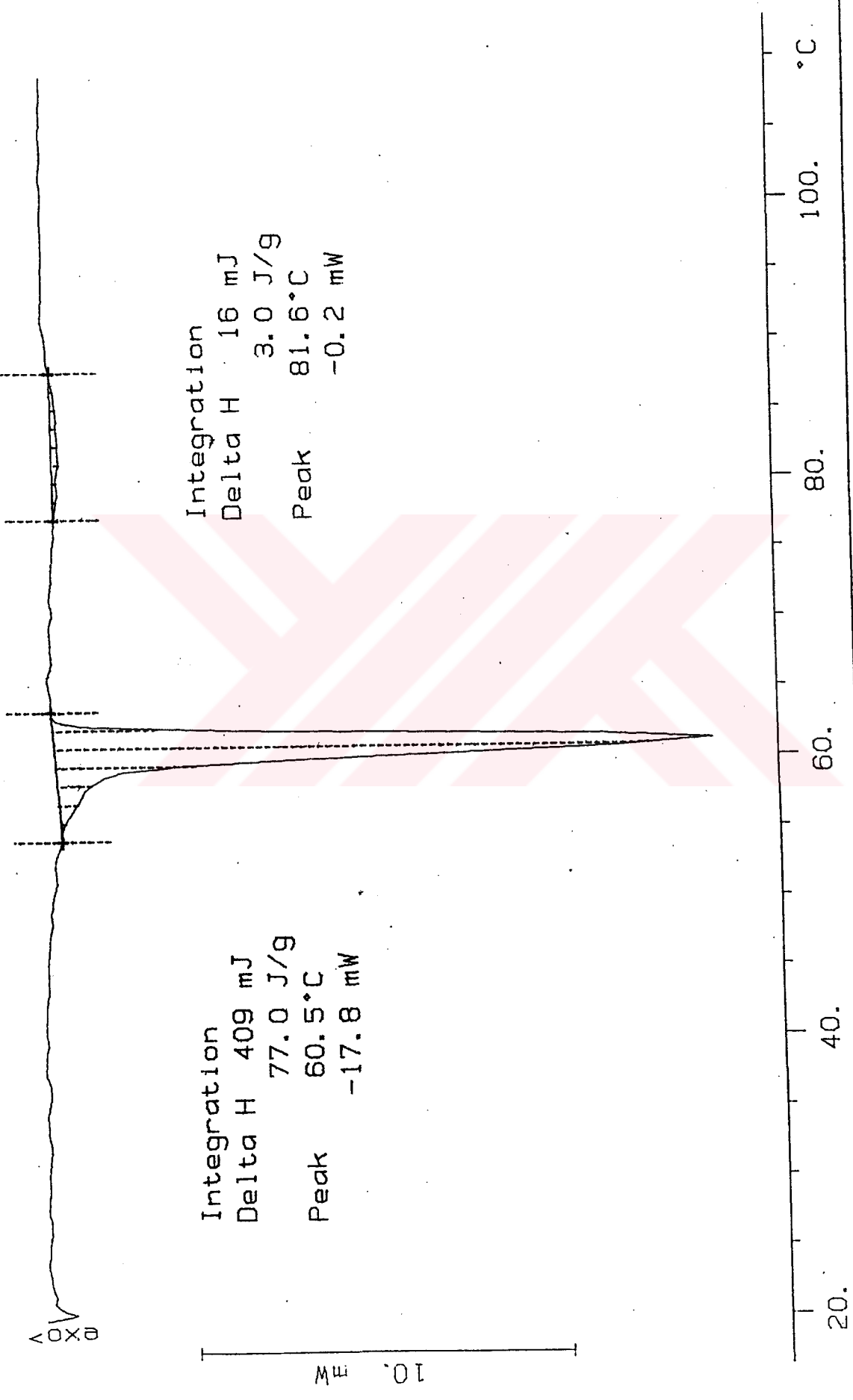


Şekil 6.25 Bileşik 5d'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

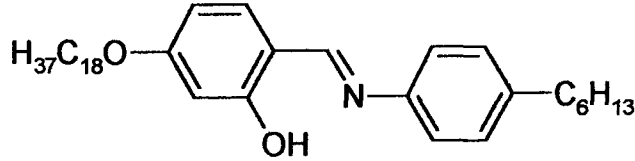


Şekil 6.26 Bileşik 5d'nin MS (HR) spektrumu

SI2 5.310 mg Rate: 5.0 °C/min Ident: 2.0 TU Berlin M. Horn



Şekil 6.27 Bileşik 5d'nin DSC termogramı

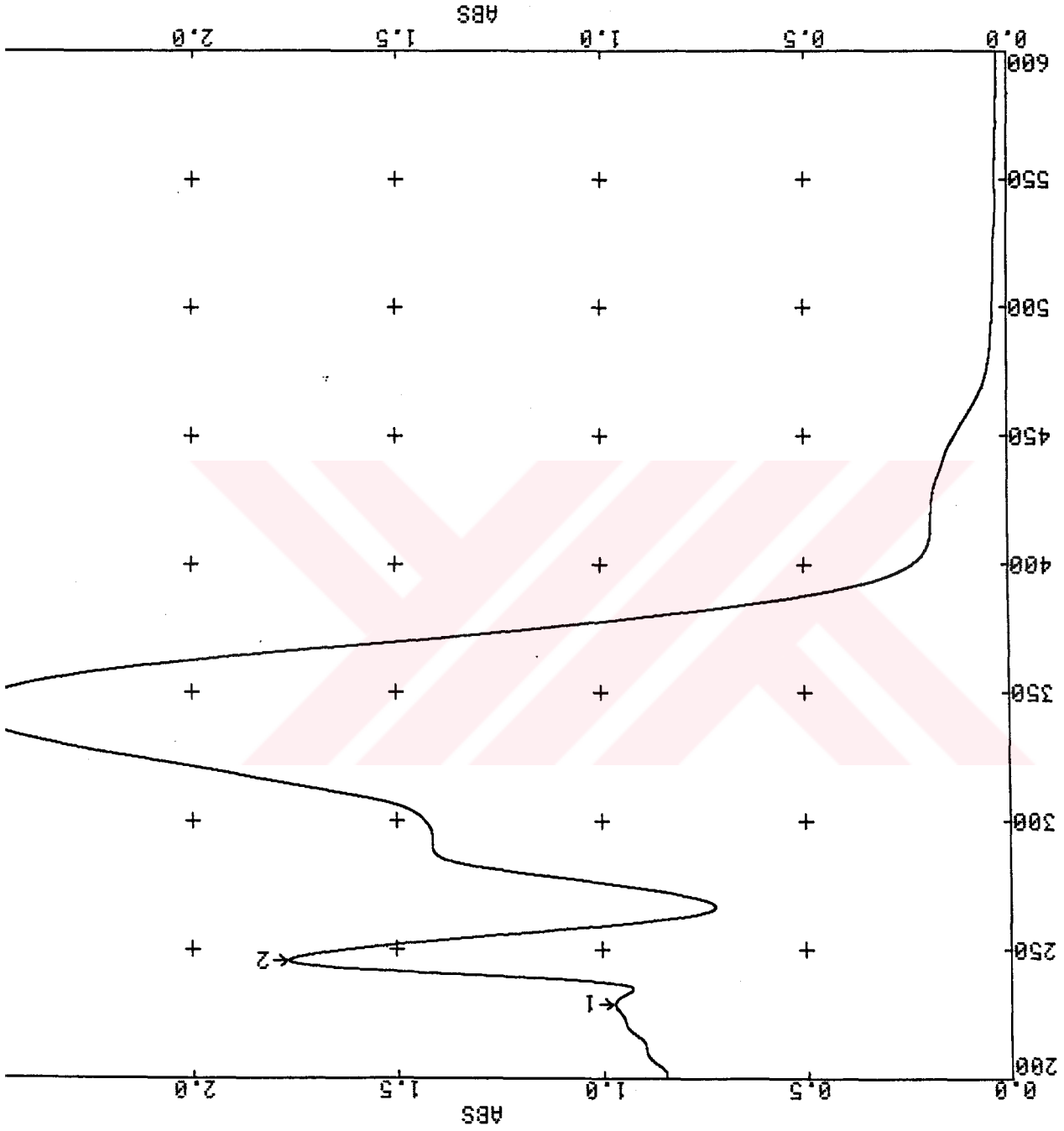
4-Oktadesiloksi-N-(4-heksilfenil)-2-hidroksibenzalimin (5e):

¹H-NMR (400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 13.87$ (s: OH), 8.51 (s: HC=N), 7.24, 7.21, 7.18 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.50-6.44 (m: 2 aromatik H), 3.99 (t: $J \approx 6.5$ Hz, OCH₂), 2.62 (t: $J \approx 6.5$ Hz; α -CH₂); **¹³C-NMR** (400 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 163.48, 158.54, 145.84, 141.37, 126.60$ (5s; 5 arom. C), 160.54 (d; HC=N), 133.31, 129.29, 120.81, 107.50, 101.61 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.22 (t; OCH₂), 35.49 (t; α -CH₂). **UV-VIS**: $\lambda(\text{nm}) = 342.8$; **IR**: $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ (HC=N); **C₃₇H₅₉NO₂** (549.88): **MS (HR)**: $m/z (\%) = 549.4549 [M]^+$, hesaplanan 549.4546.

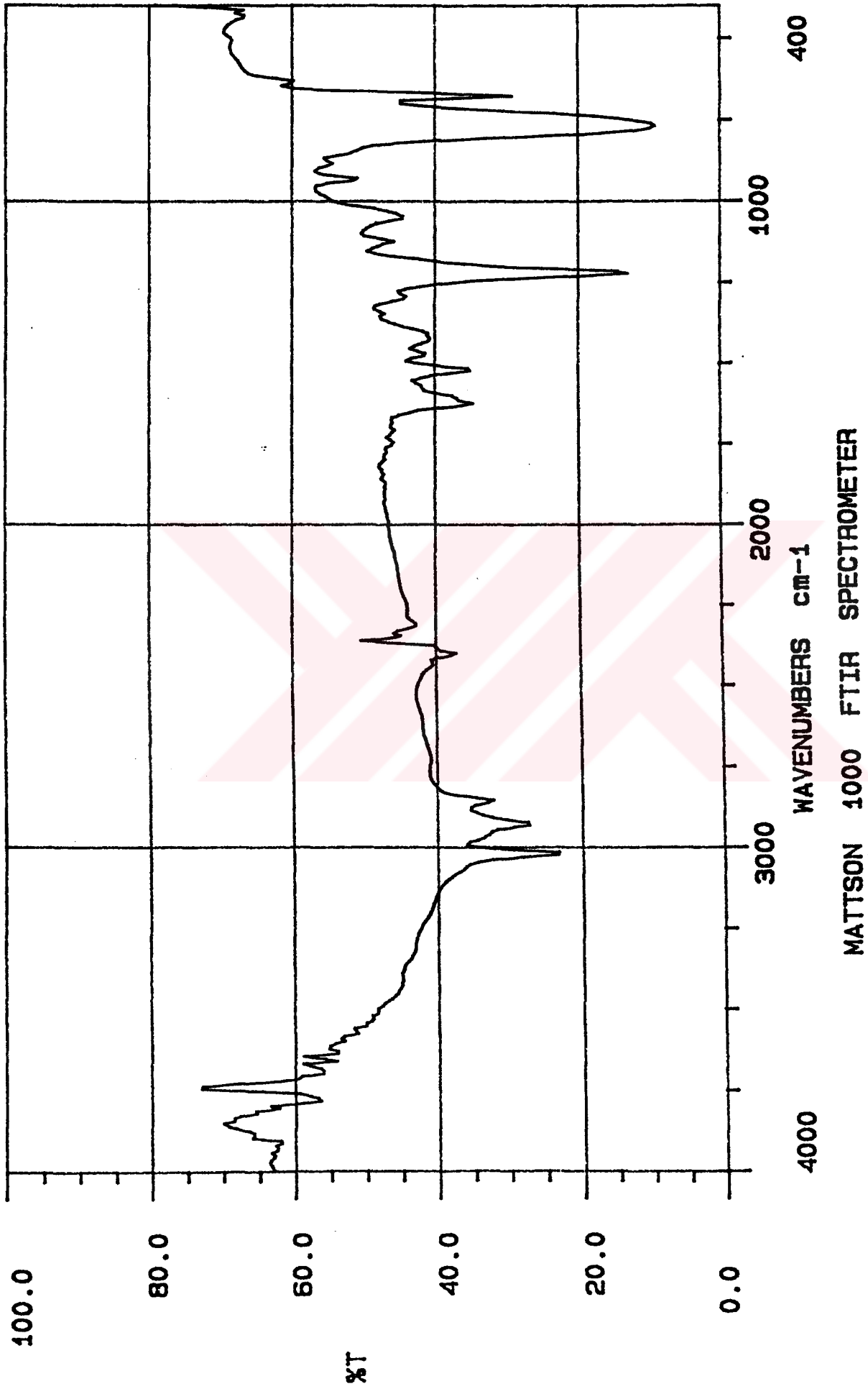
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
81 (2.22 g)	549.88	sarı	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

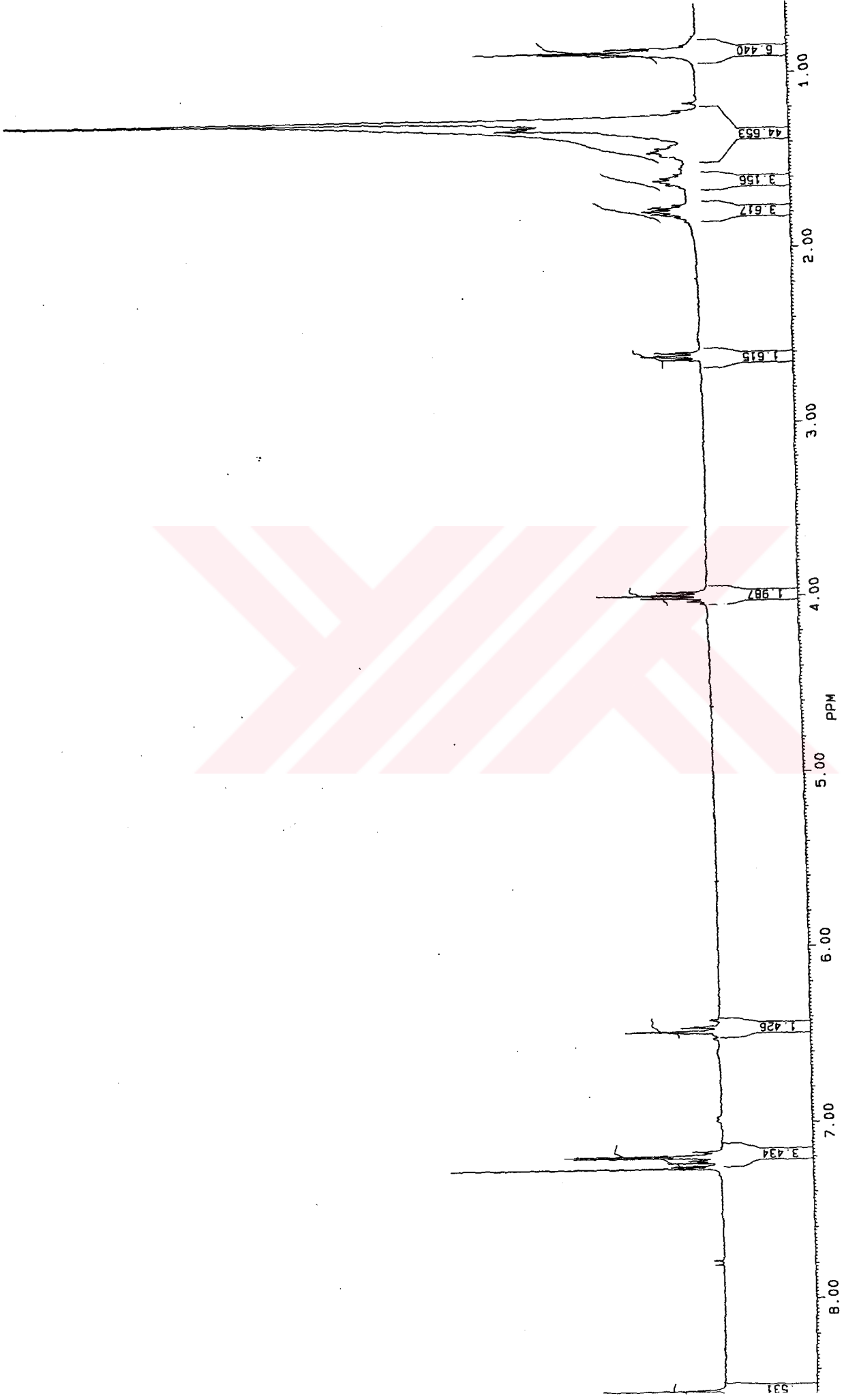
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



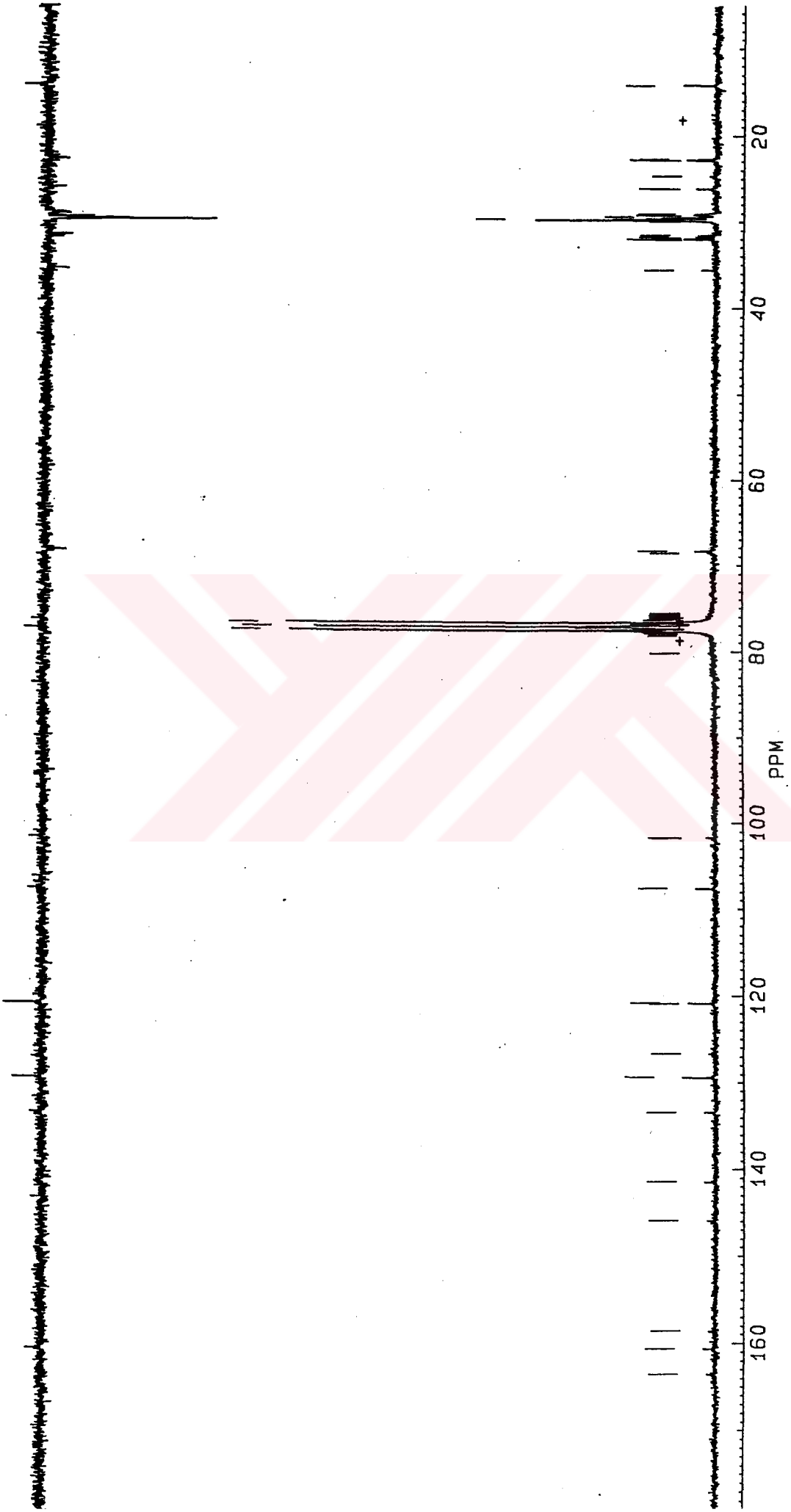
Şekil 6.28 Bileşik 5e'nin UV spektrumu



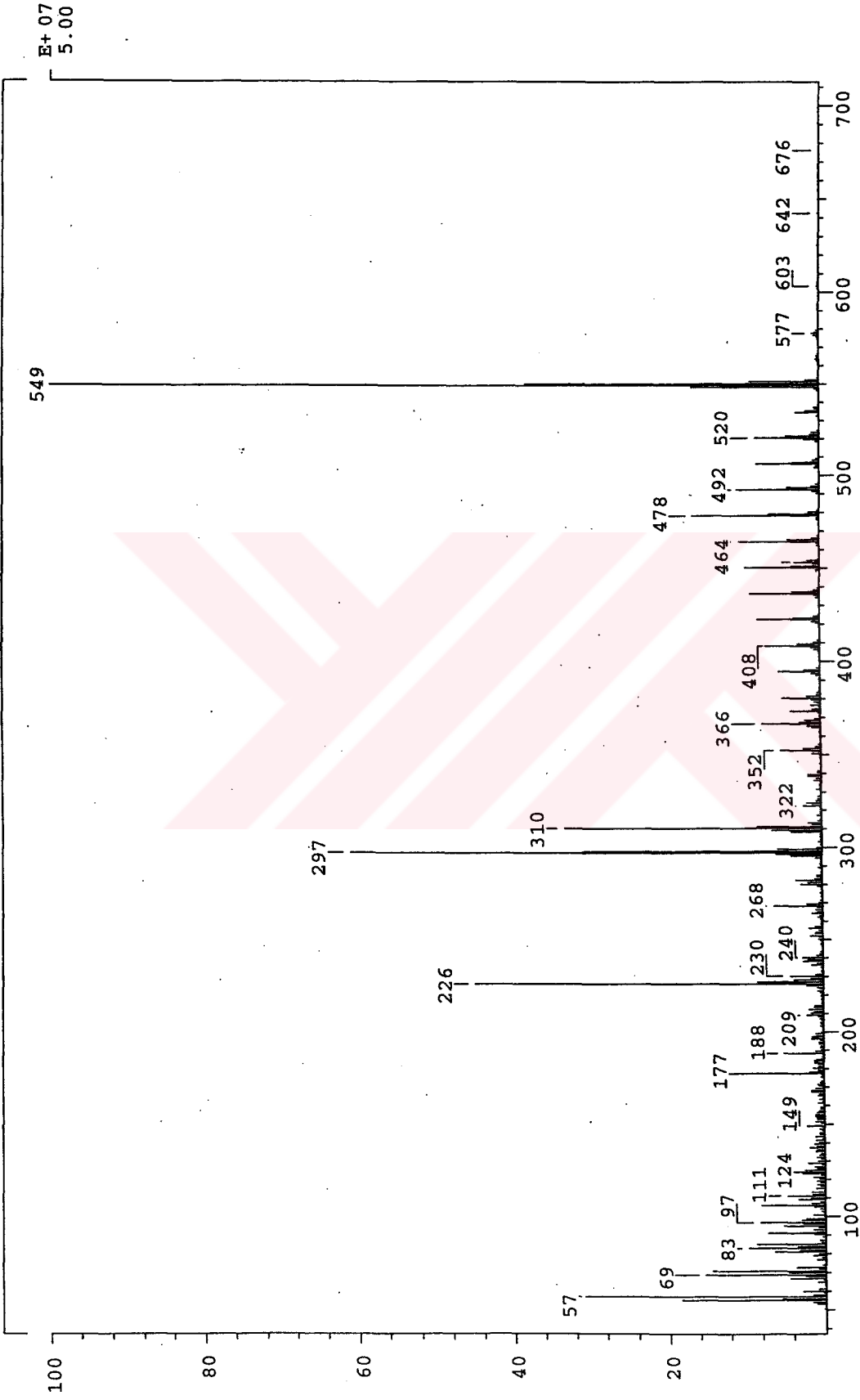
Şekil 6.29 Bileşik 5e'nin IR spektrumu



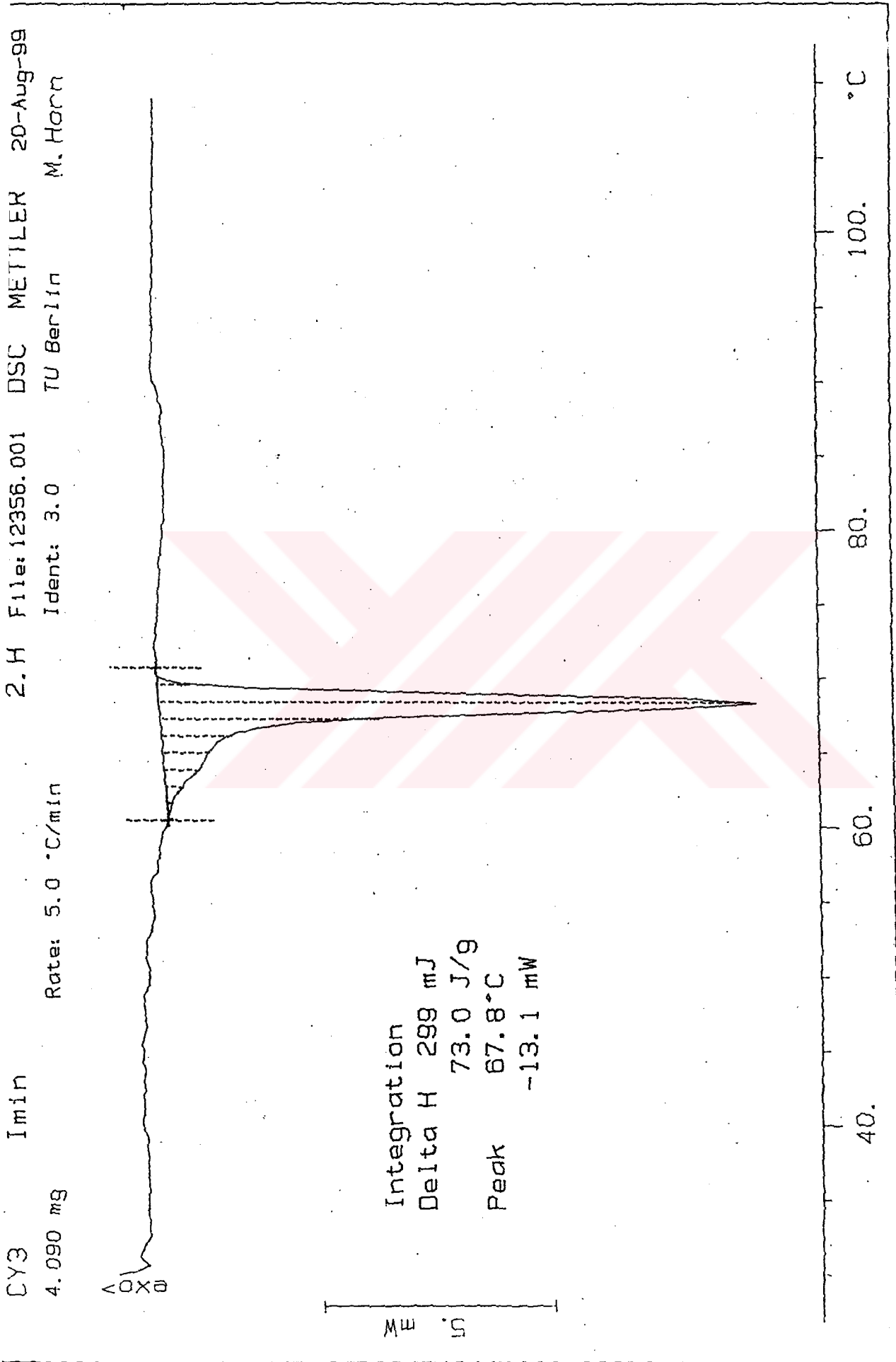
Şekil 6.30 Bifışık 5e'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



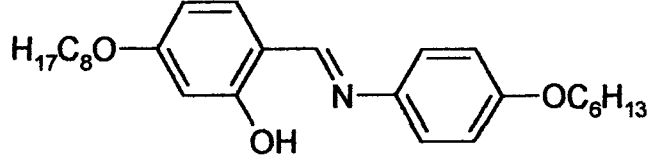
Şekil 6.31 Bileşik 5e'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.32 Bileşik 5e'nin MS (HR) spektrumu



Şekil 6.33 Bileşik 5'e'nin DSC termogramı

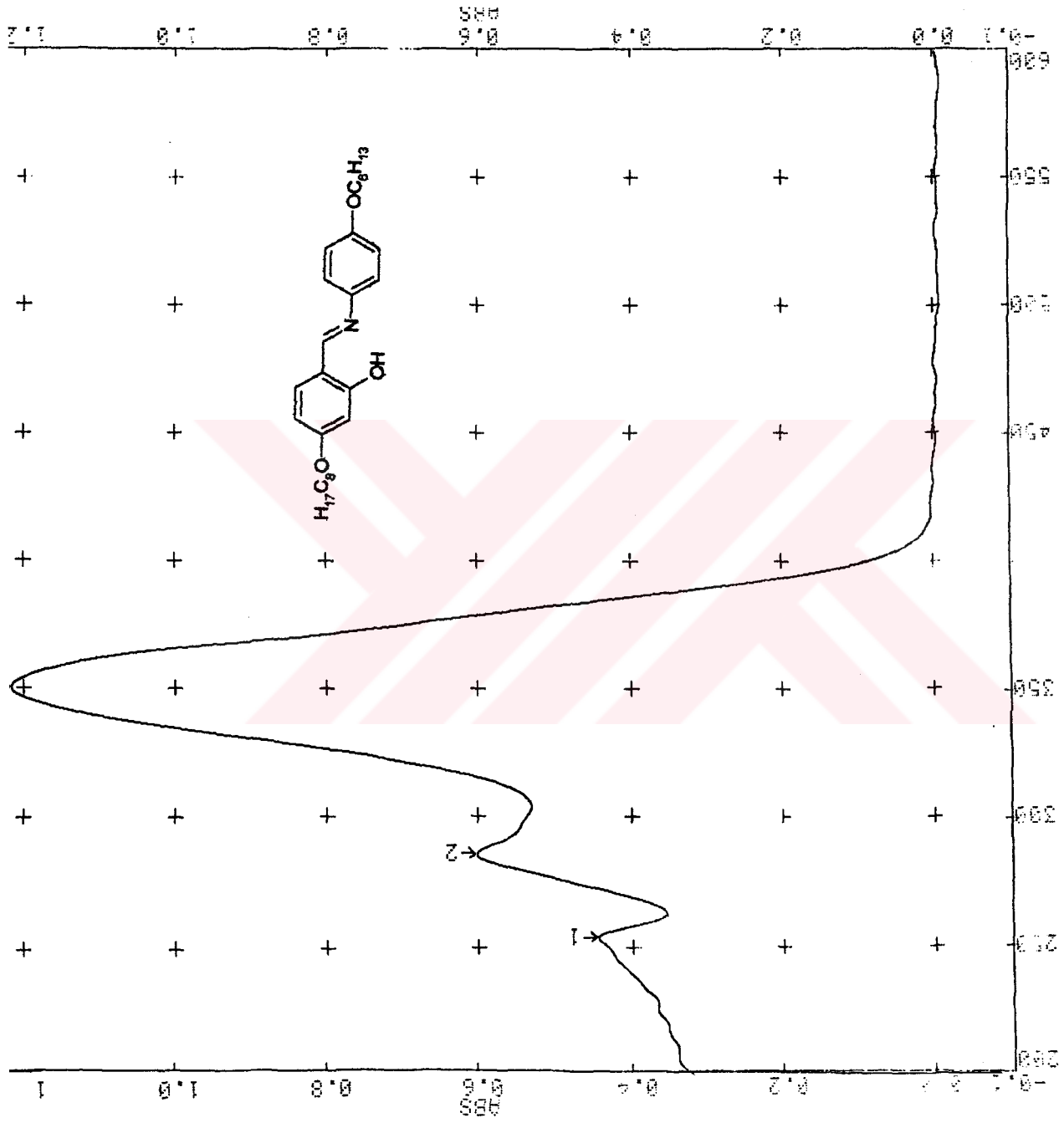
4-Oktiloksi-N-(4-heksiloksifenil)-2-hidroksibenzalimin (6a):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.84 (s: OH), 8.50 (s: HC=N), 7.23, 7.22, 6.92 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.51-6.44 (m: 2 aromatik H), 3.98, 3.96 (2t: $J \approx 6.5$ Hz, 2 -OCH₂-); **¹³C-NMR** (400 MHz): δ (ppm) = 163.13, 162.71, 157.53, 140.51, 112.62 (5s; 5 arom. C), 159.05 (d; HC=N), 132.84, 121.49, 114.64, 106.63, 101.05 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 67.68, 67.77 (2 t; 2 -OCH₂-); **UV-VIS**; λ (nm) = 352.0, **IR**; $\nu = 1625$ cm⁻¹ (HC=N). C₂₇H₃₉NO₃ (425.61); **MS (EI)**: m/z (%) = 425.3(100) [M]⁺, 313.2 (15) [425.3-C₈H₁₆]; **MS (HR)**: 425.2919 [M]⁺, hesaplanan 425.2930.

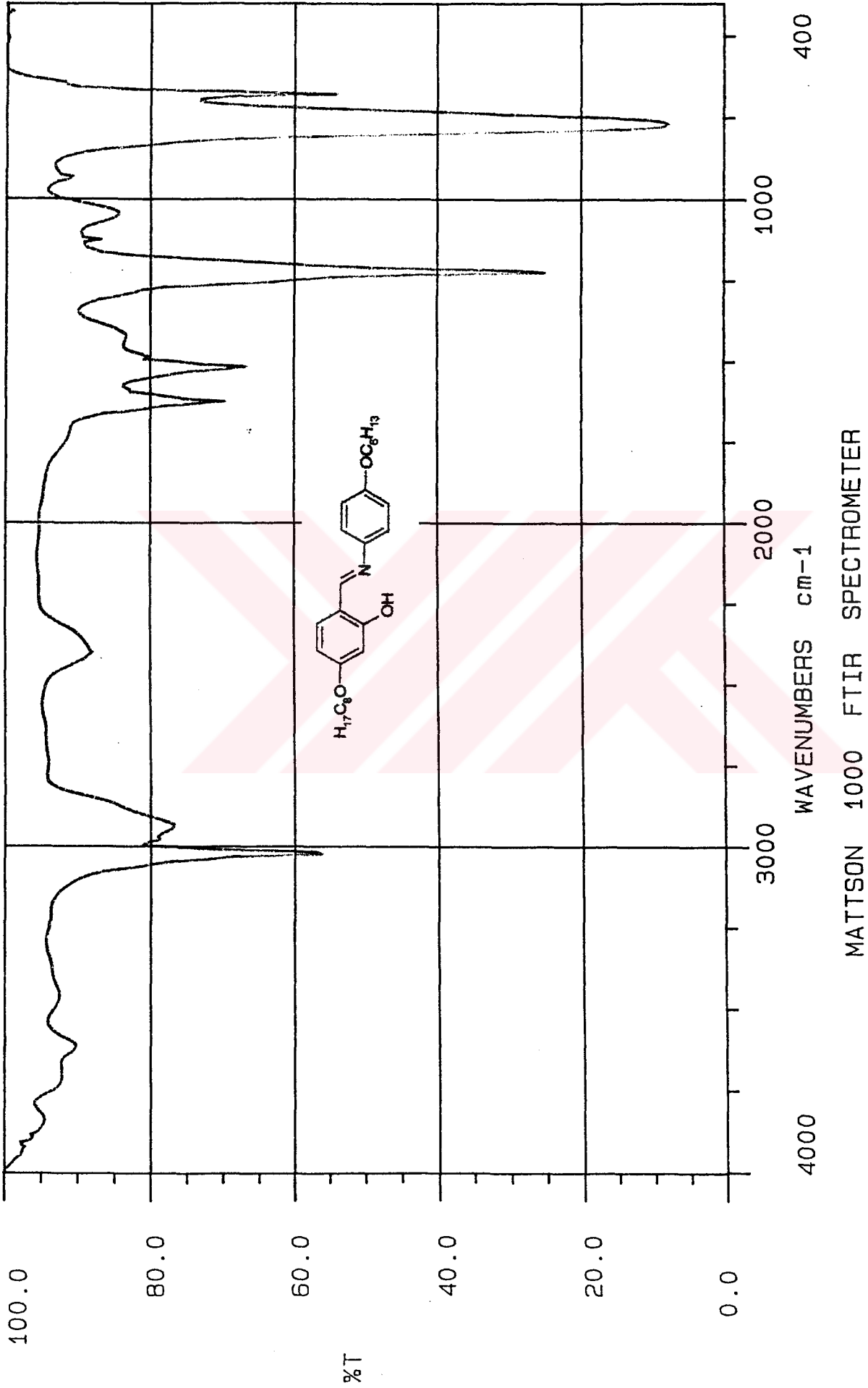
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
79 (1.68 g)	425.61	sarı	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

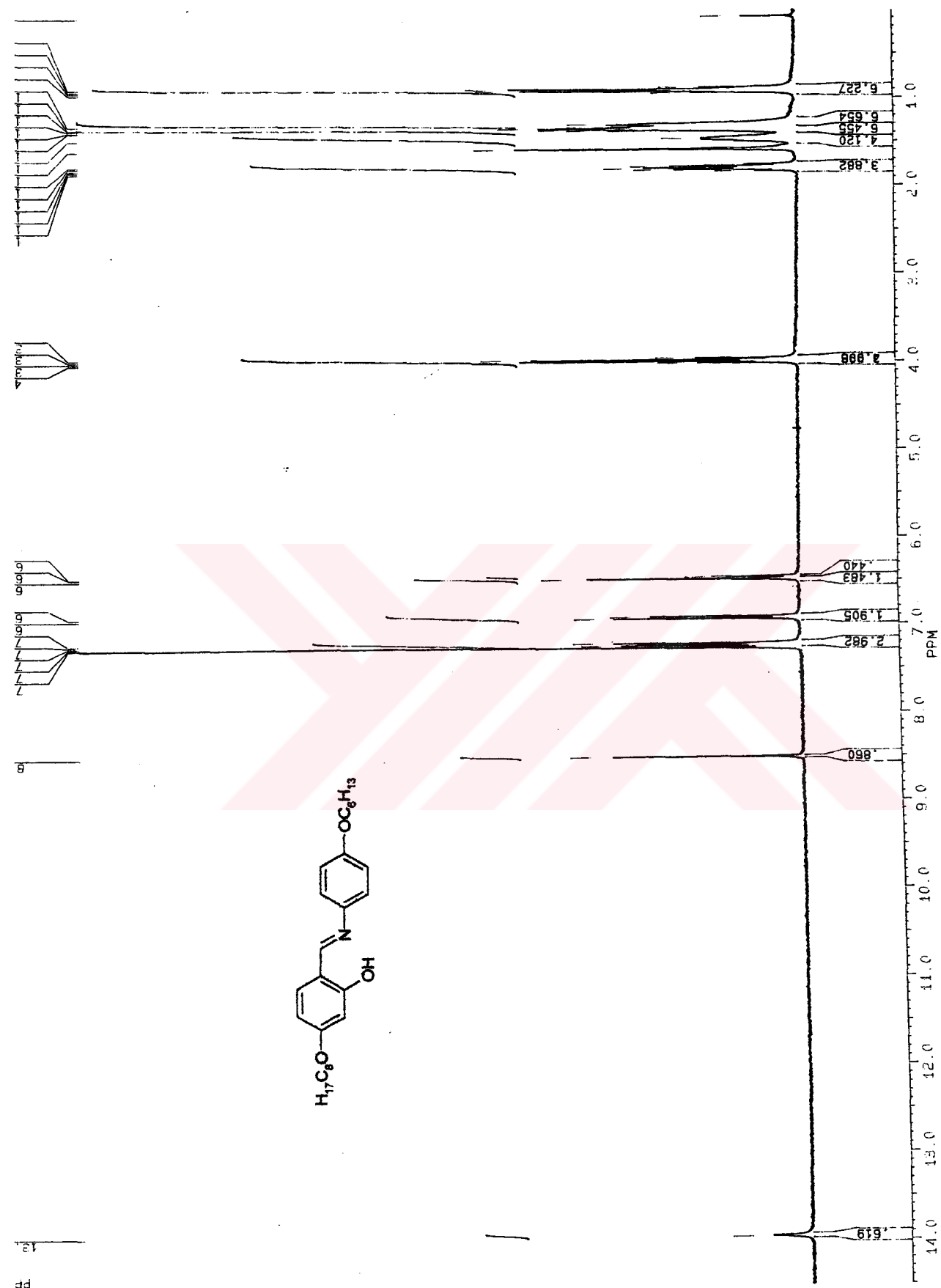
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
kısmen	kısmen	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür

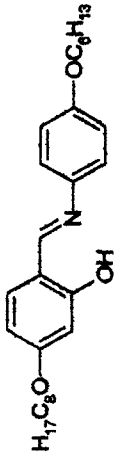


Şekil 6.34 Bileşik 6a'nın UV spektrumu



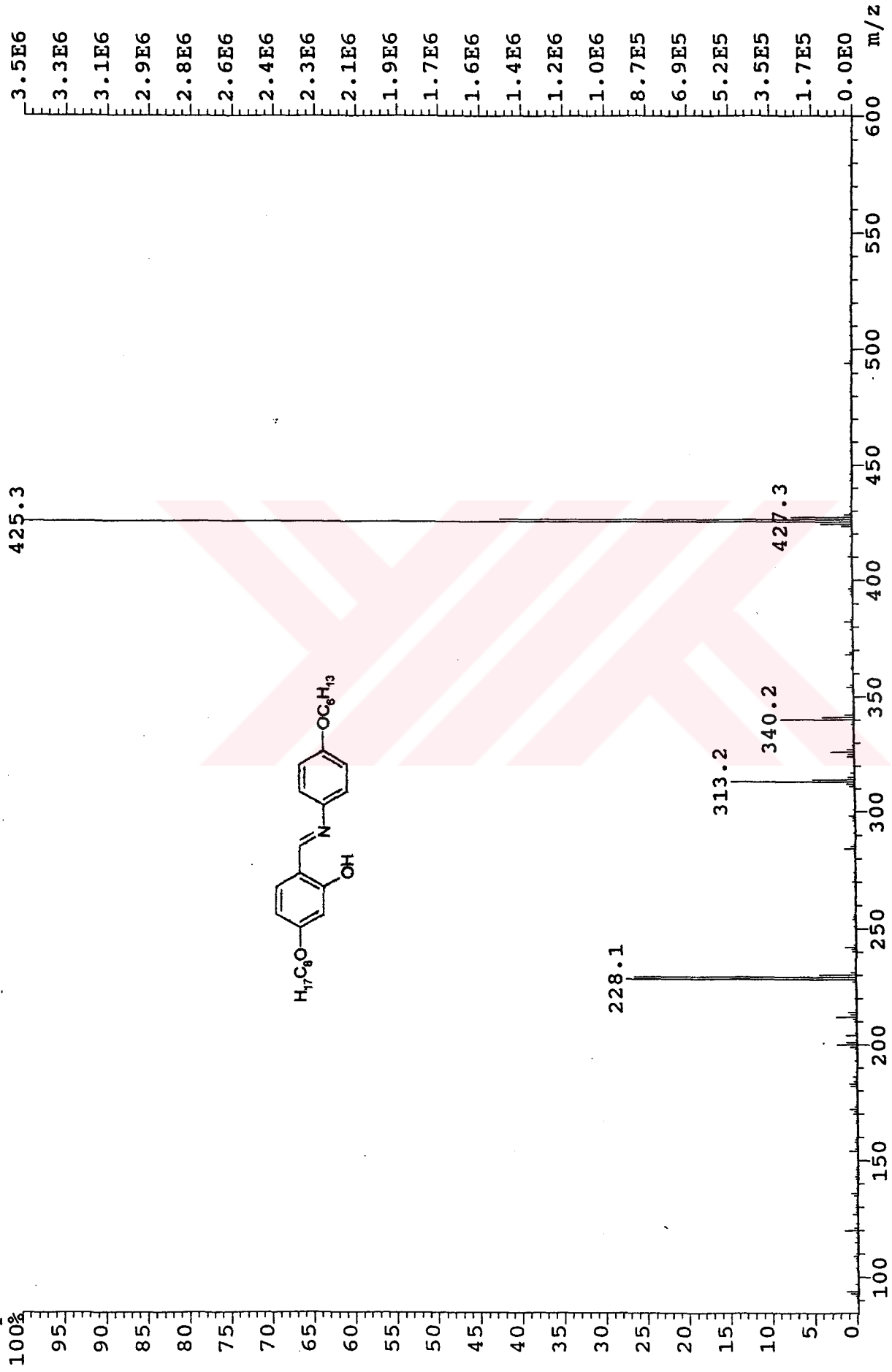
Şekil 6.35 Bileşik 6a'nın IR spektrumu

Şekil 6.36 Bileşik 6a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

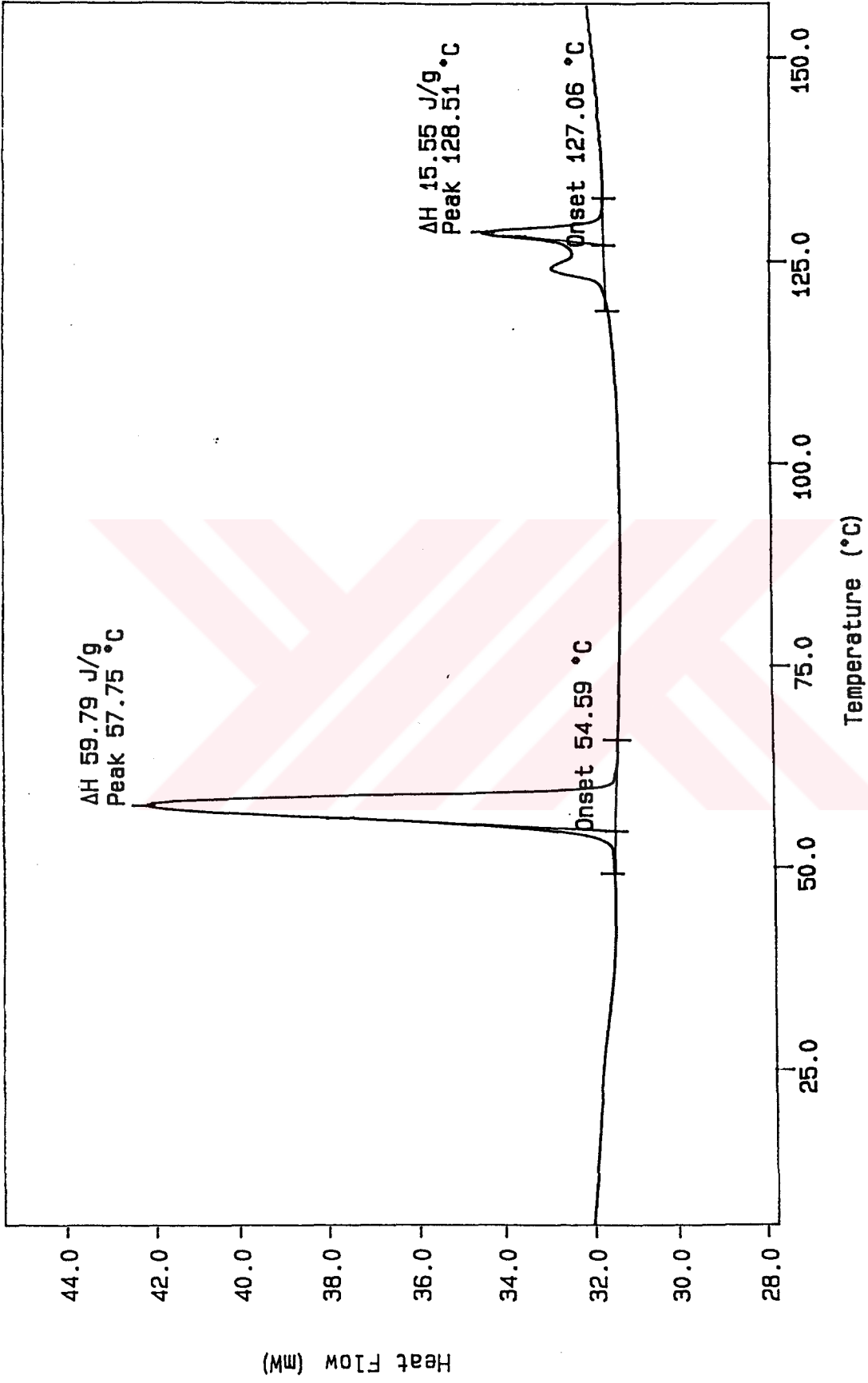


160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0
PPM

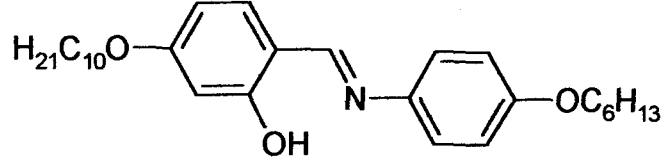
Şekil 6.37 Bileşik 6a'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.38 Bileşik 6a'nın MS (EI) spektrumu



Şekil 6.39 Bileşik 6a'nın DSC termogramı

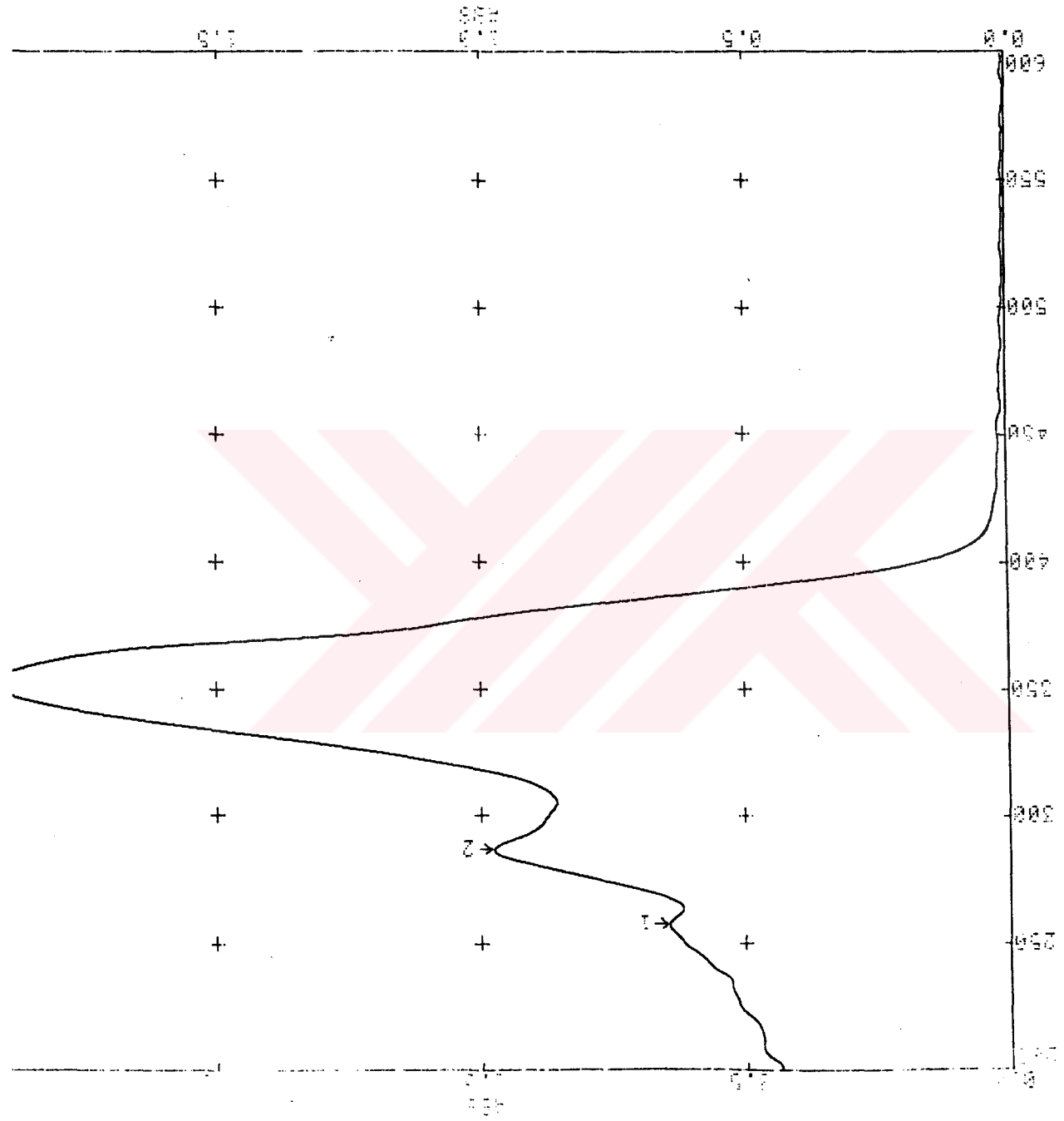
4-Desiloksi-N-(4-heksiloksifenil)-2-hidroksibenzalimin (6b):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.84 (s: OH), 8.47 (s: HC=N), 7.23, 7.20, 6.90 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.49-6.43 (m: 2 aromatik H), 3.98, 3.95 (2t: $J \approx 6.5$ Hz, 2 -OCH₂-); **¹³C-NMR** (400 MHz): δ (ppm) = 163.82, 163.24, 157.97, 141.10, 113.05 (5s; 5 arom. C), 159.39 (d; HC=N), 133.10, 121.92, 115.14, 107.38, 101.57 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.32, 68.19 (2t; 2 -OCH₂-). **UV-VIS**: λ (nm) = 352.0; **IR**: $\nu = 1625$ cm⁻¹ (HC=N); C₂₉H₄₃NO₃ (453.66); **MS (EI)**: m/z (%) = 453 (100) [M]⁺, 313 (18) [453-C₁₀H₂₀]; **MS (HR)**: 453.3243 [M]⁺, hesaplanan 453.3244.

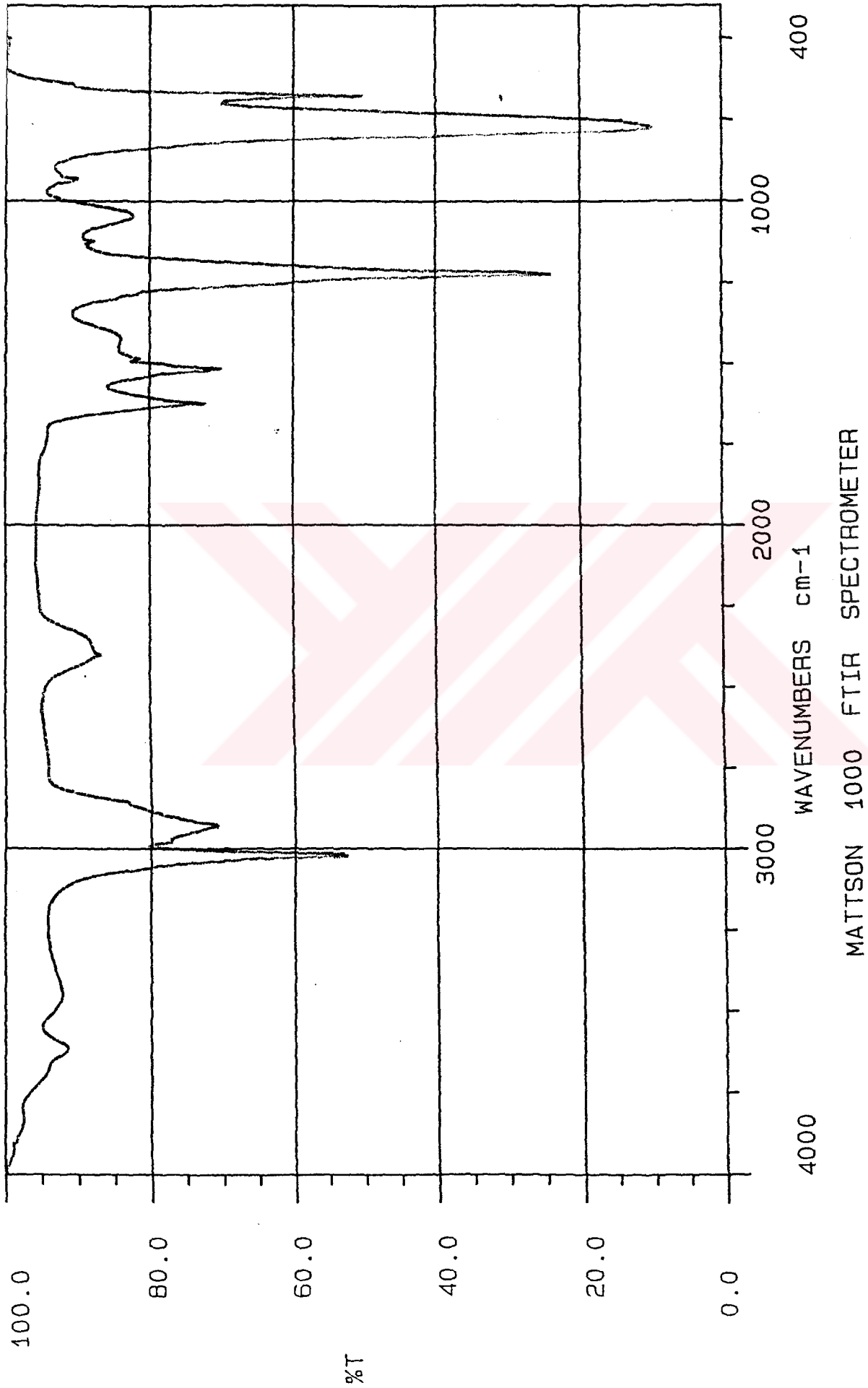
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
71 (1.61 g)	453.66	sarı	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

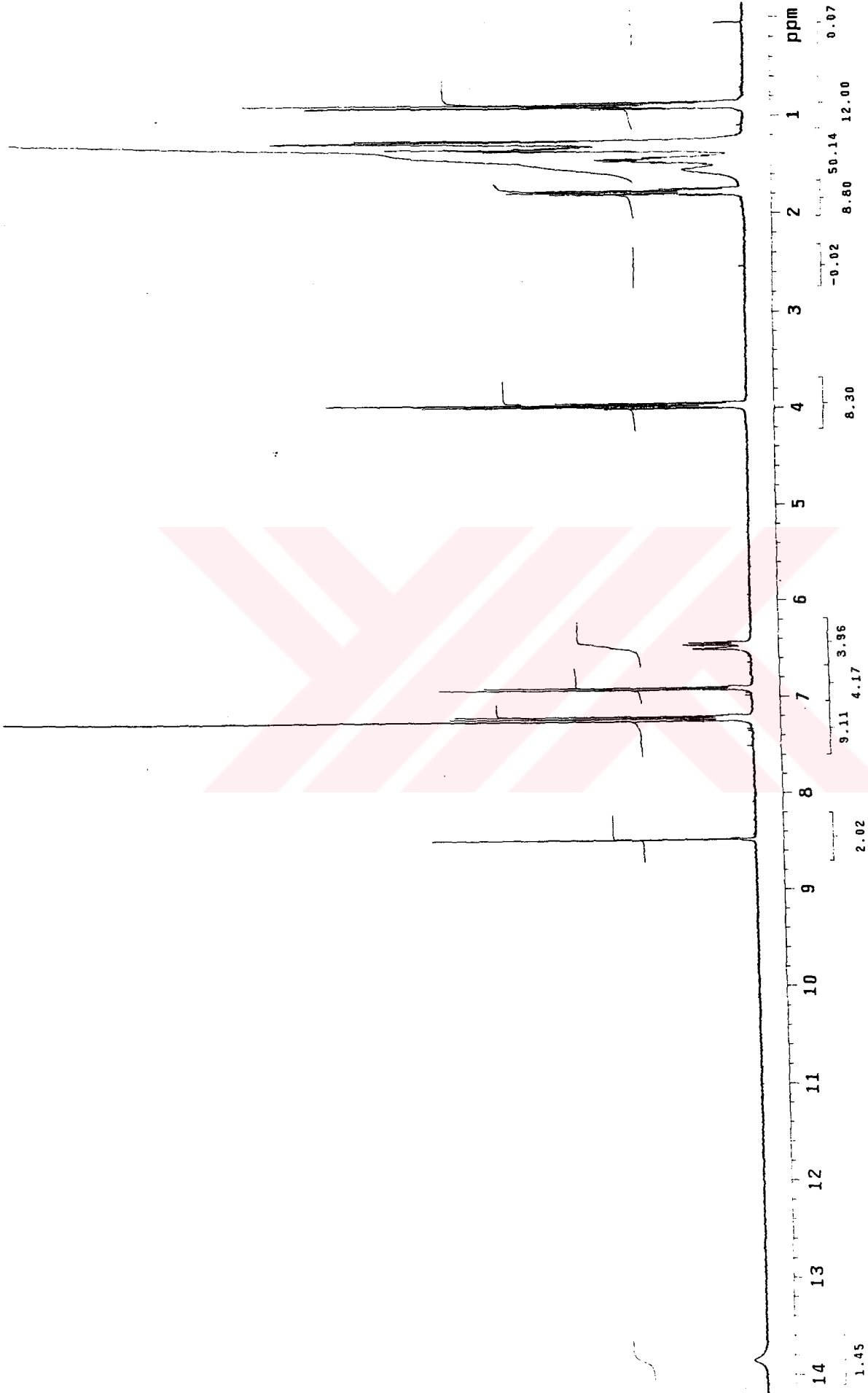
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
kısmen	kısmen	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



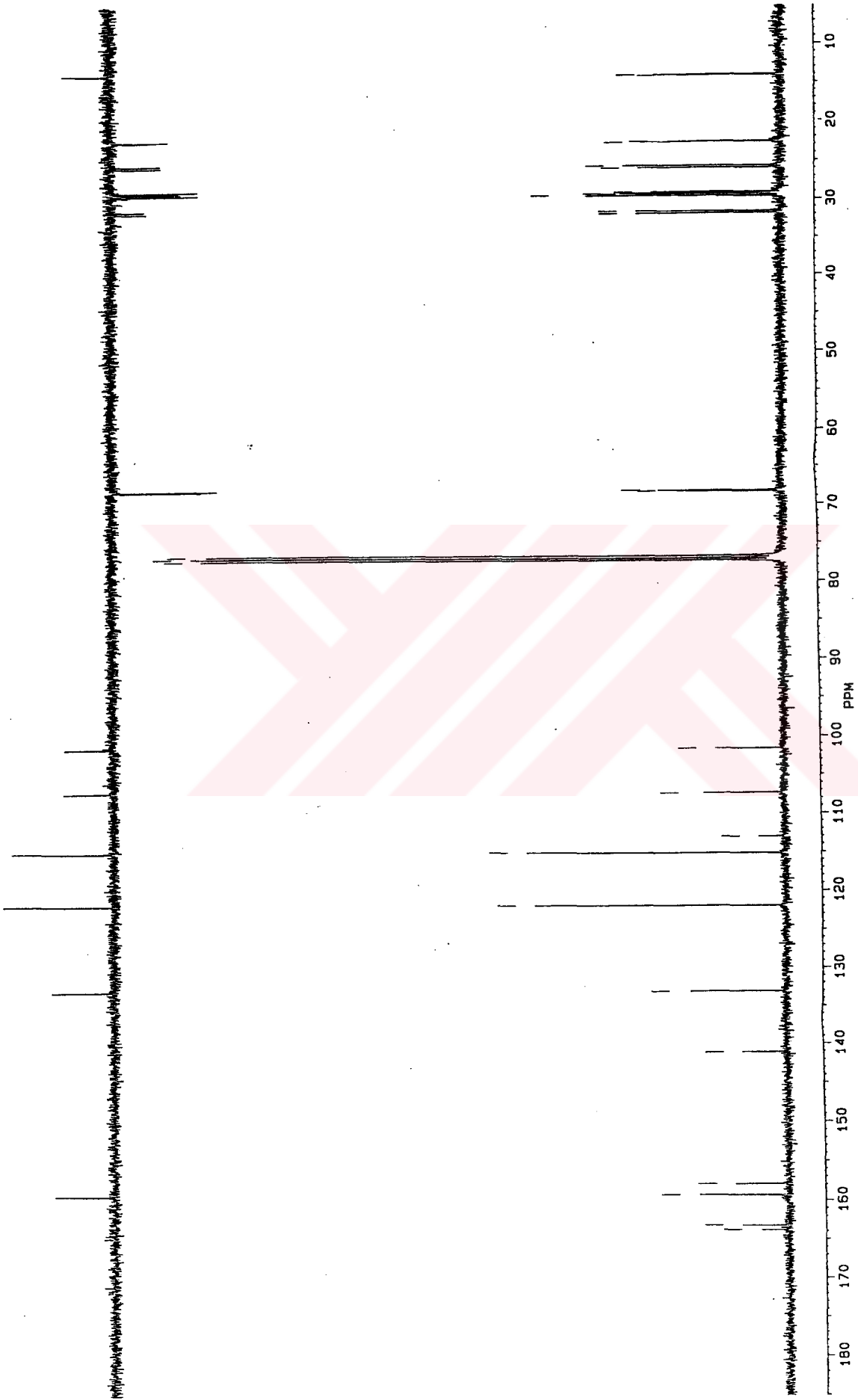
Şekil 6.40 Bileşik 6b'nin UV spektrumu



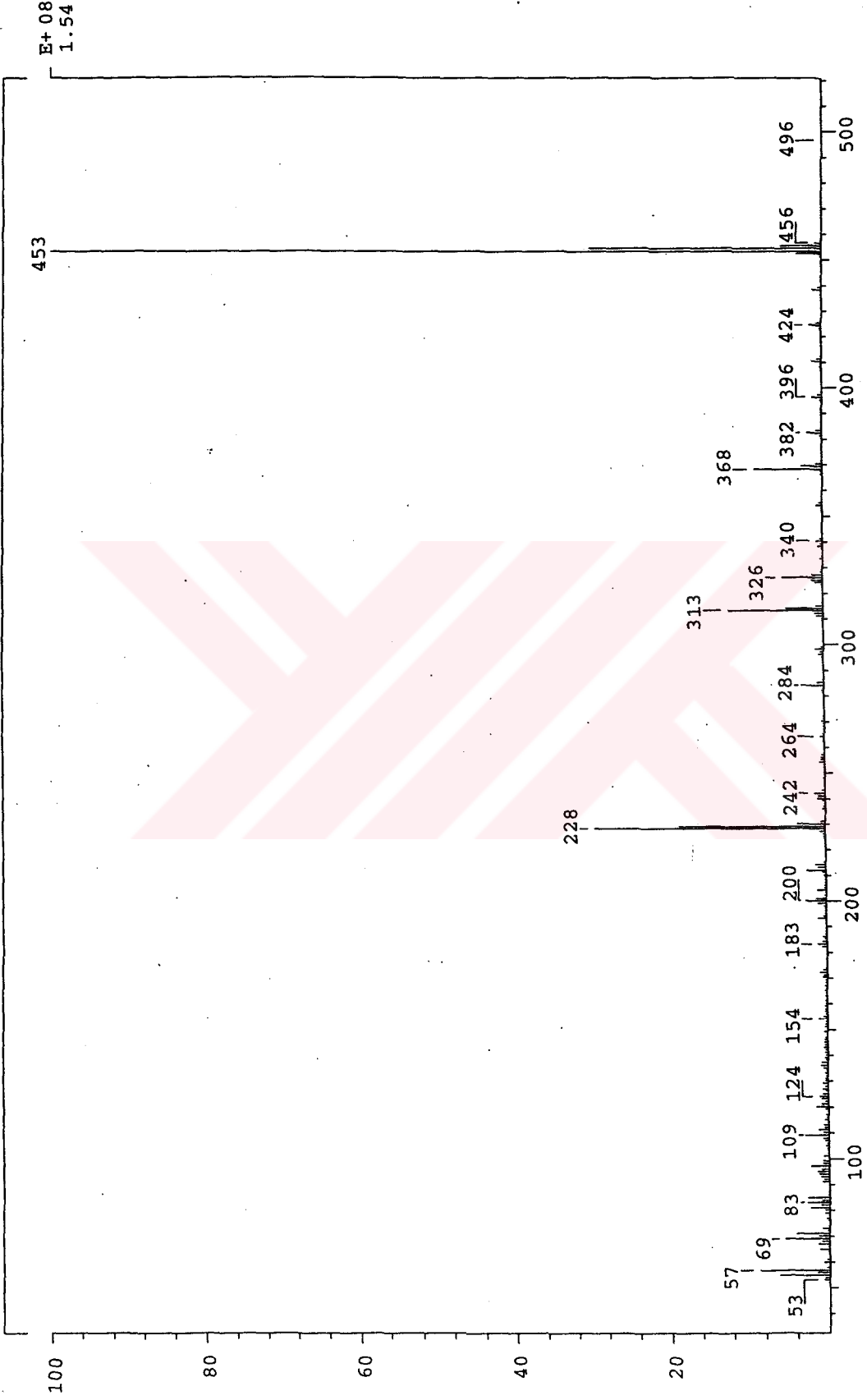
Şekil 6.41 Bileşik 6b'nin IR spektrumu



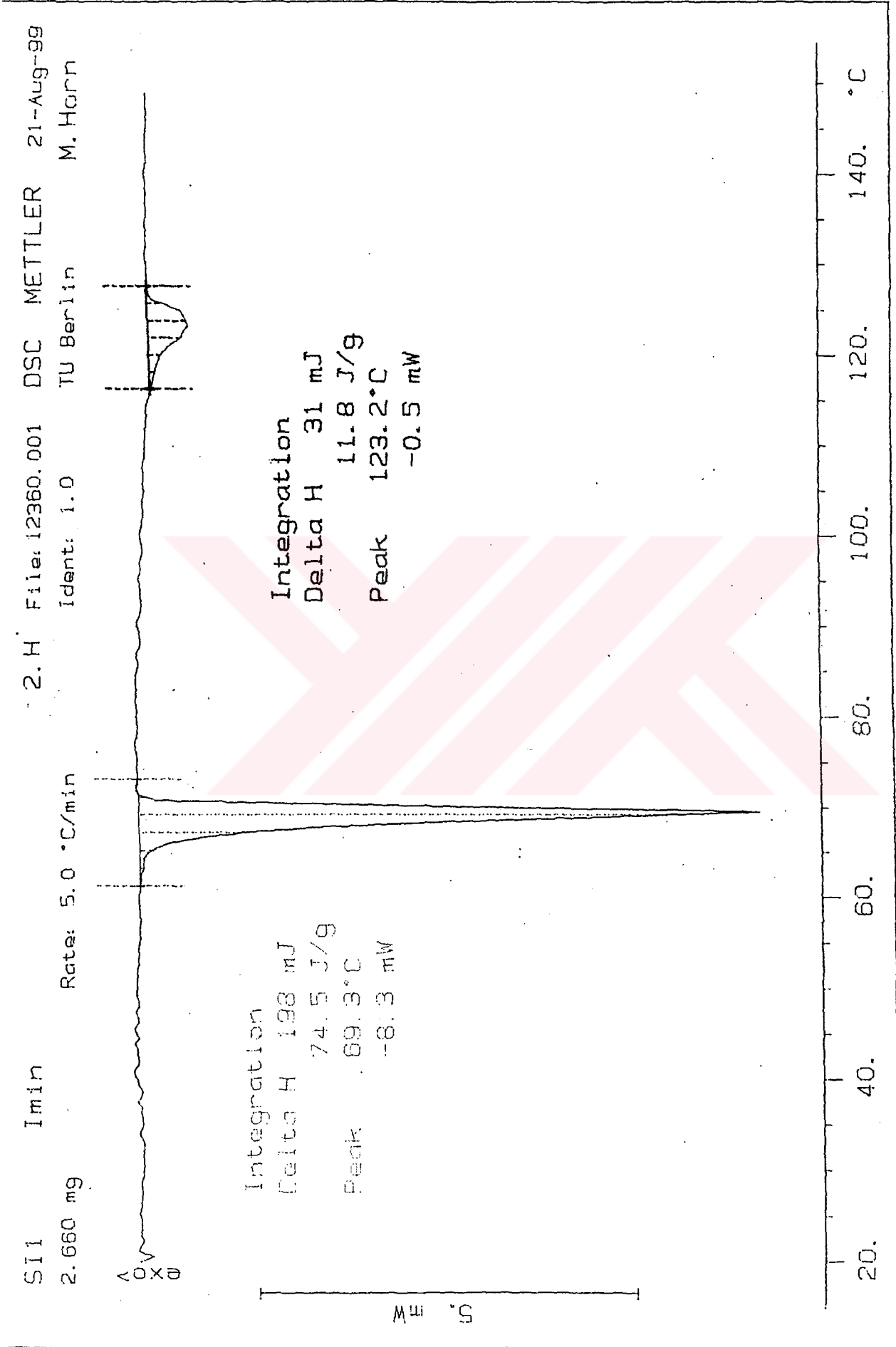
Şekil 6.42 Bileşik 6b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.43 Bileşik 6b'nin ^{13}C -NMR spektrumu

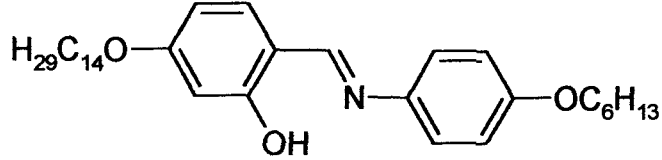


Şekil 6.44 Bileşik 6b'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.45 Bileşik 6b'nin DSC termogramı

4-Tetradesiloksi-N-(4-heksiloksifenil)-2-hidroksibenzalimin (6c):

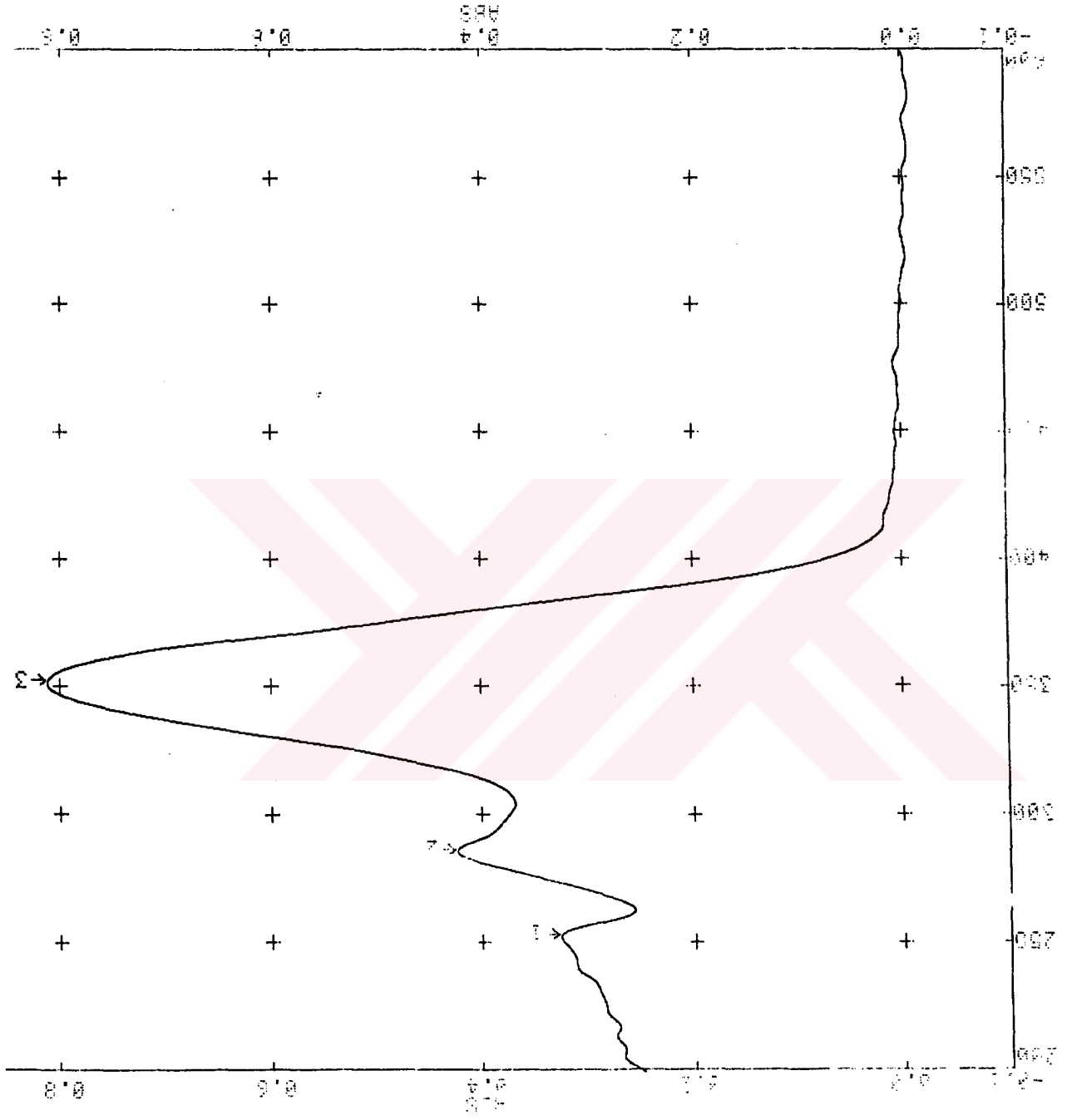


¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.84 (s: OH), 8.48 (s: HC=N), 7.22, 7.20, 6.90 (3d: herbiri için J \approx 8.5 Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.45-6.30 (m: 2 aromatik H), 3.97, 3.95 (2t: J \approx 6.5 Hz, 2 -OCH₂-); ¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.18, 163.15, 158.01, 141.10, 119.03 (5s; 5 arom. C), 159.33 (d; HC=N), 133.15, 121.99, 115.16, 107.53, 101.37 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.34, 68.22 (2t; 2 -OCH₂-); UV-VIS; λ (nm) = 352.2; IR: ν = 1625 cm⁻¹ (HC=N); C₃₃H₅₁NO₃ (509.77); MS (EI): m/z (%) = 509 (100) [M]⁺, 313 (36) [509-C₁₄H₂₈].

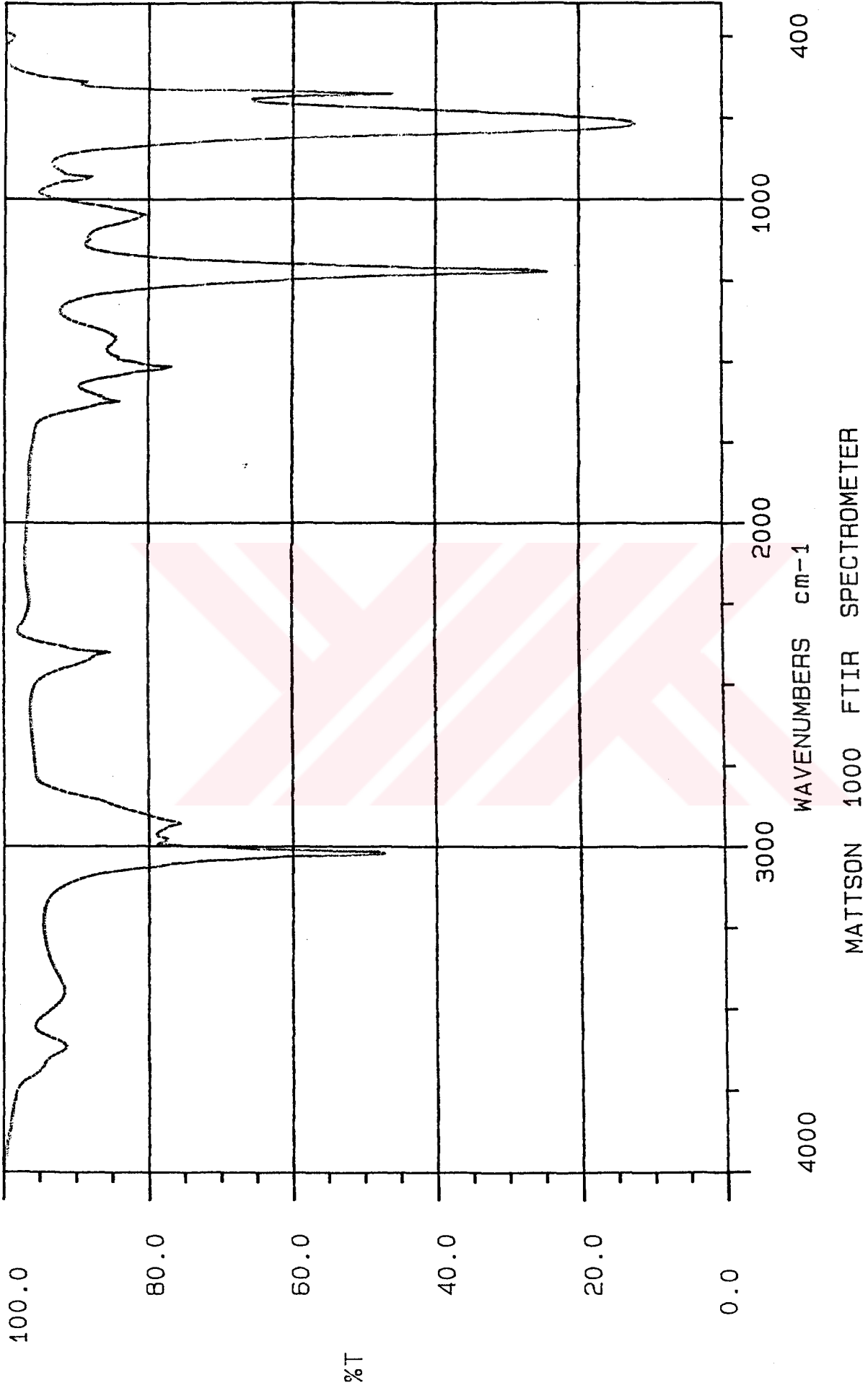
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
75 (1.91 g)	509.77	sarı	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

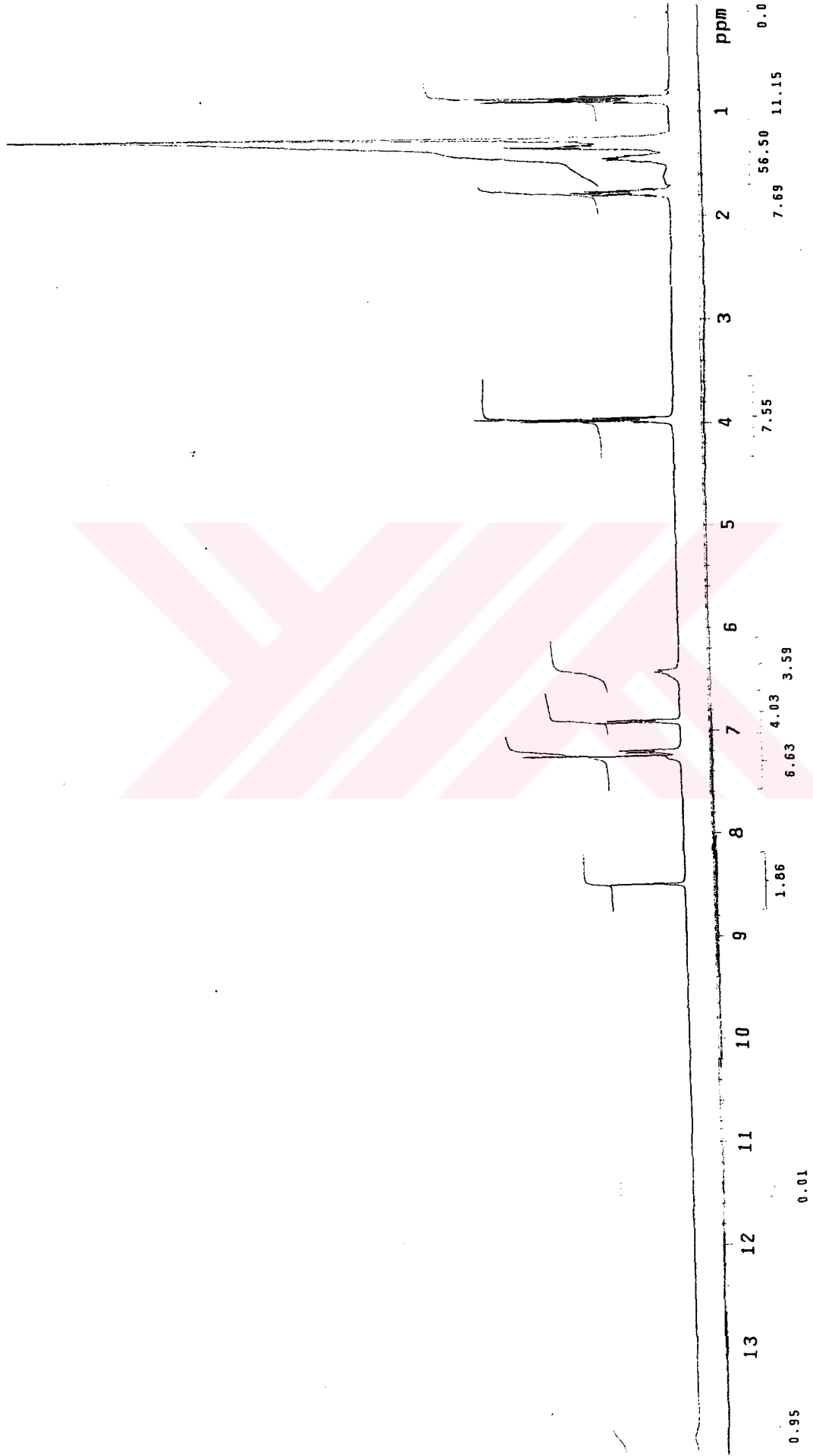
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



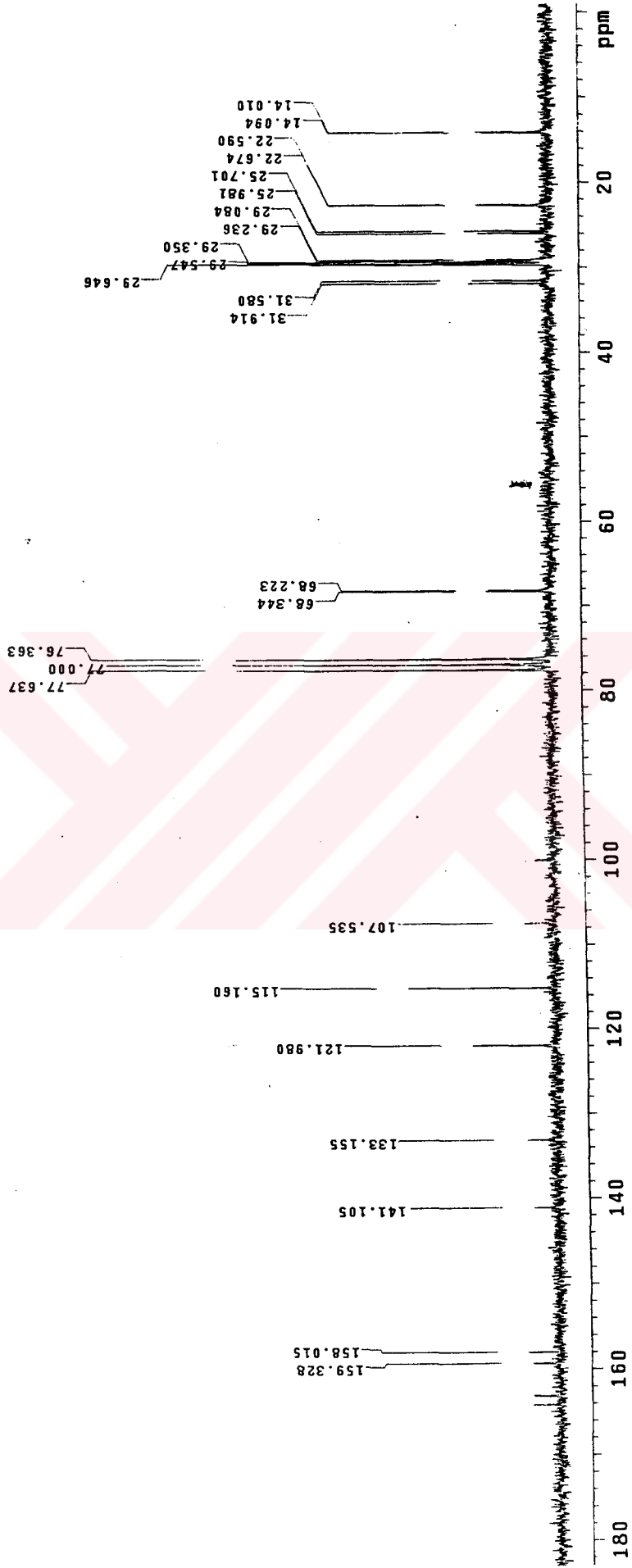
Şekil 6.46 Bileşik 6c'nin UV spektrumu



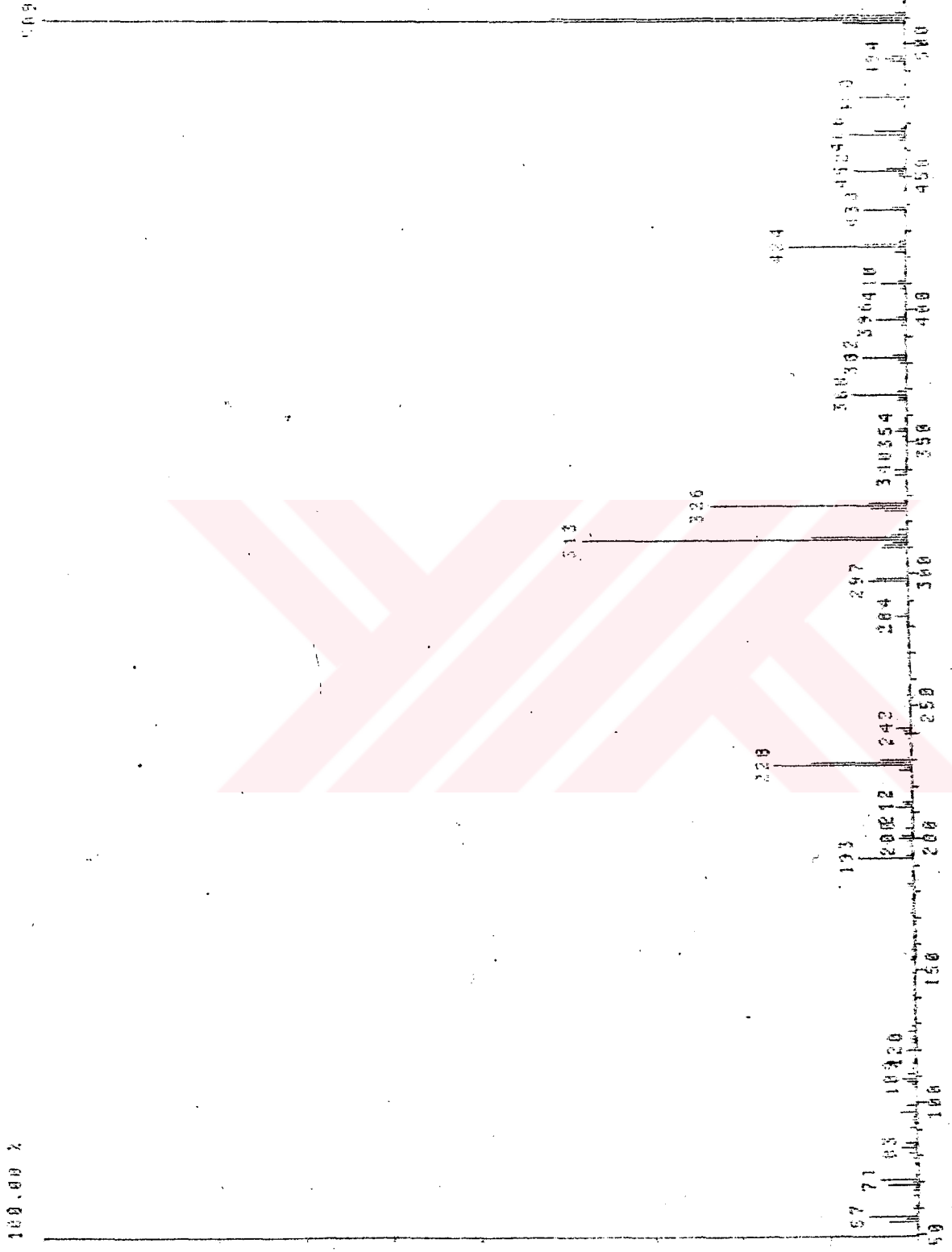
Şekil 6.47 Bileşik 6c'nin IR spektrumu



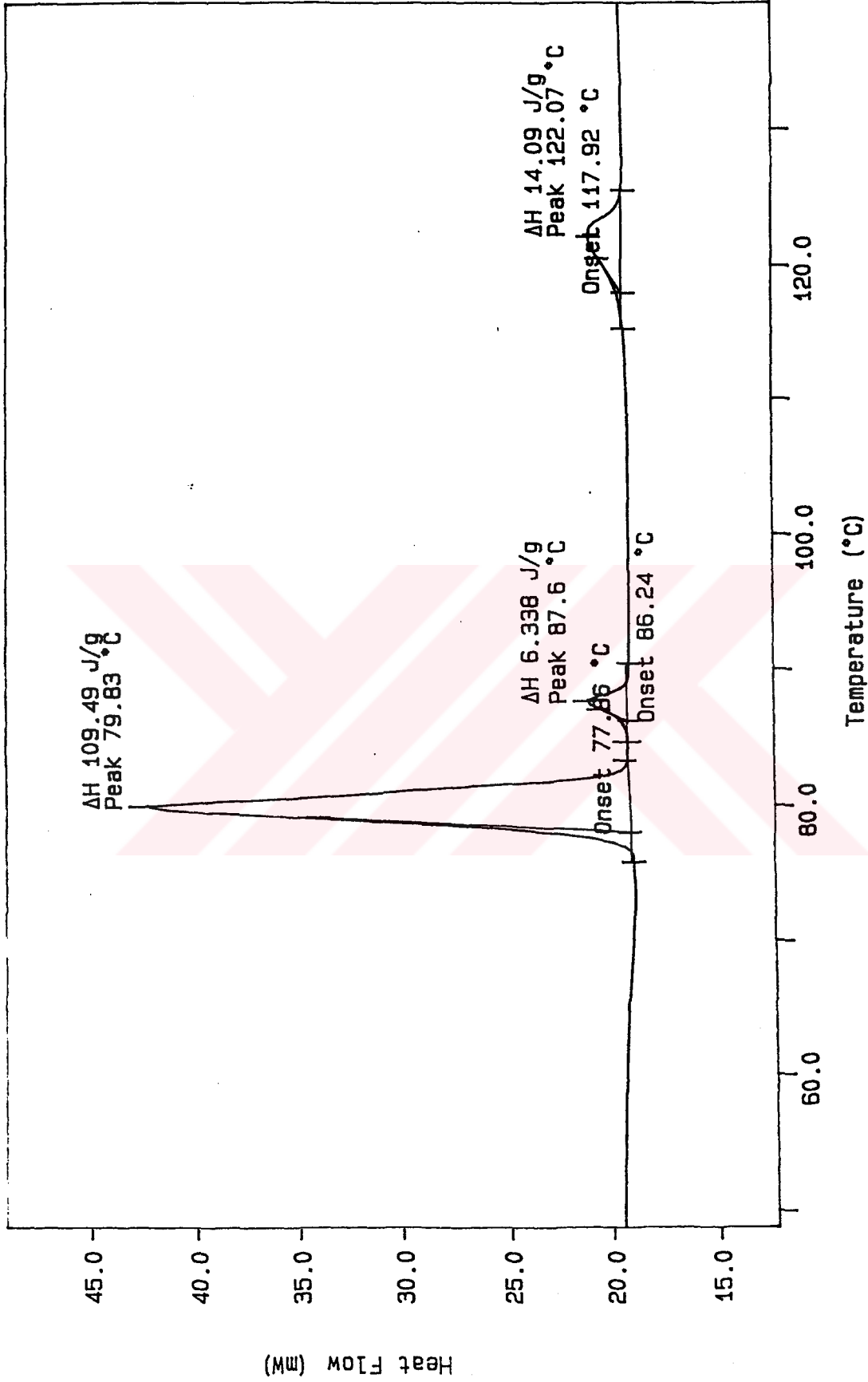
Şekil 6.48 Bileşik 6c'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



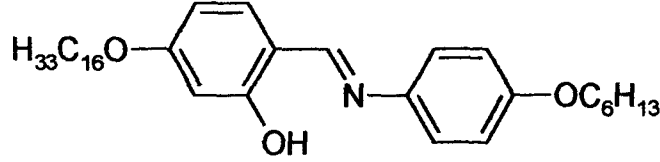
Şekil 6.49 Bileşik 6c'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.50 Bileşik 6c'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.51 Bileşik 6c'nin DSC termogramı

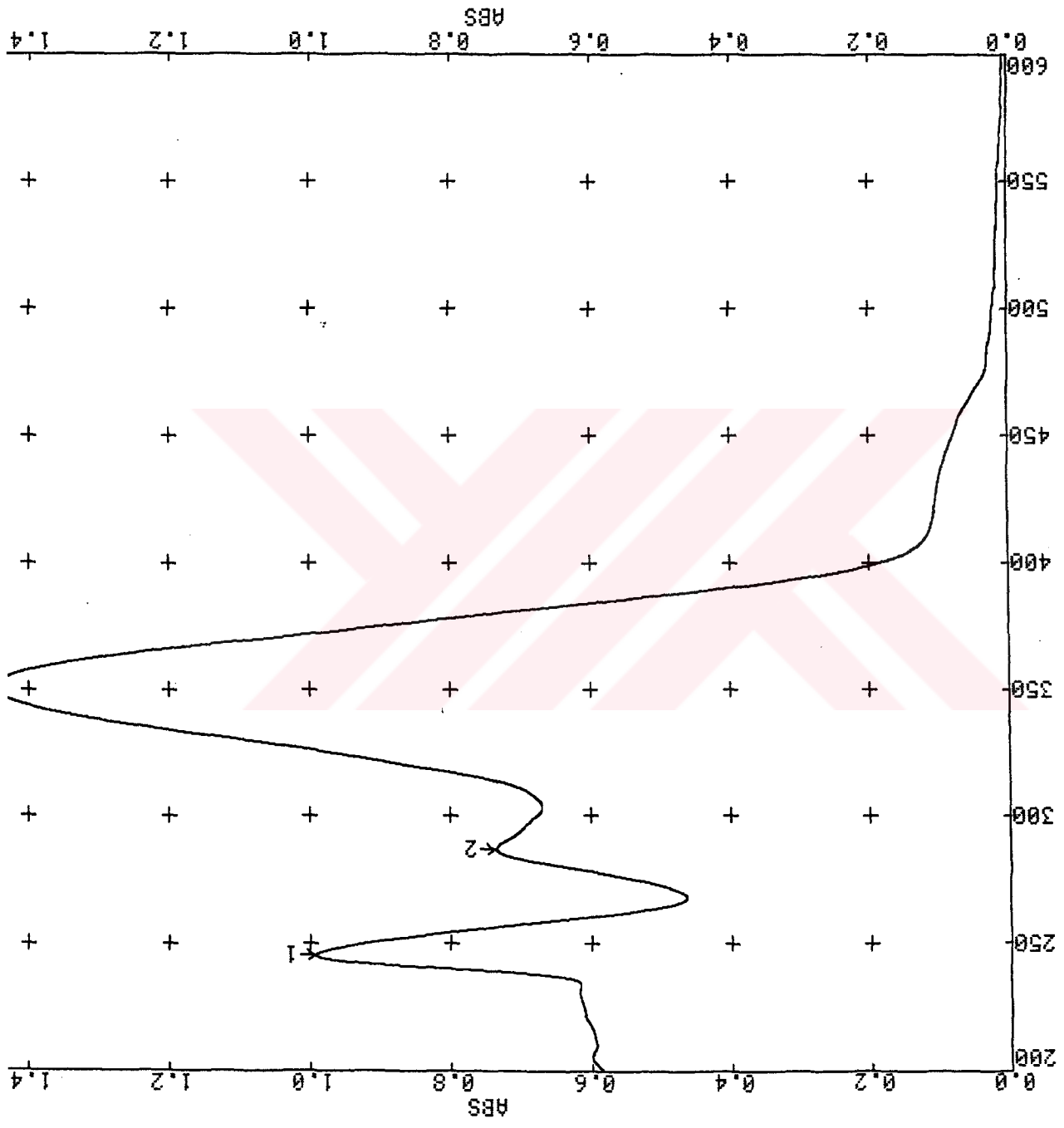
4-Heksadesiloksi-N-(4-heksiloksifenil)-2-hidroksibenzalimin (6d):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.81 (s: OH), 8.48 (s: HC=N), 7.21, 7.20, 6.90 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.46-6.35 (m: 2 aromatik H), 3.97, 3.95 (2t: $J \approx 6.5$ Hz, 2 -OCH₂-); **¹³C-NMR** (400 MHz): δ (ppm) = 164.13, 163.64, 158.40, 141.72, 113.60 (5s; 5 arom. C), 159.86 (d; HC=N), 133.52, 122.40, 115.68, 107.86, 102.12 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.93, 68.78 (2t; 2 -OCH₂-). **UV-VIS**: λ (nm) = 350.5; **IR**: $\nu = 1625$ cm⁻¹ (HC=N); C₃₅H₅₅NO₃ (537.82); **MS (EI)**: m/z (%) = 537 (100) [M]⁺, 313 (28) [537-C₁₆H₃₂].

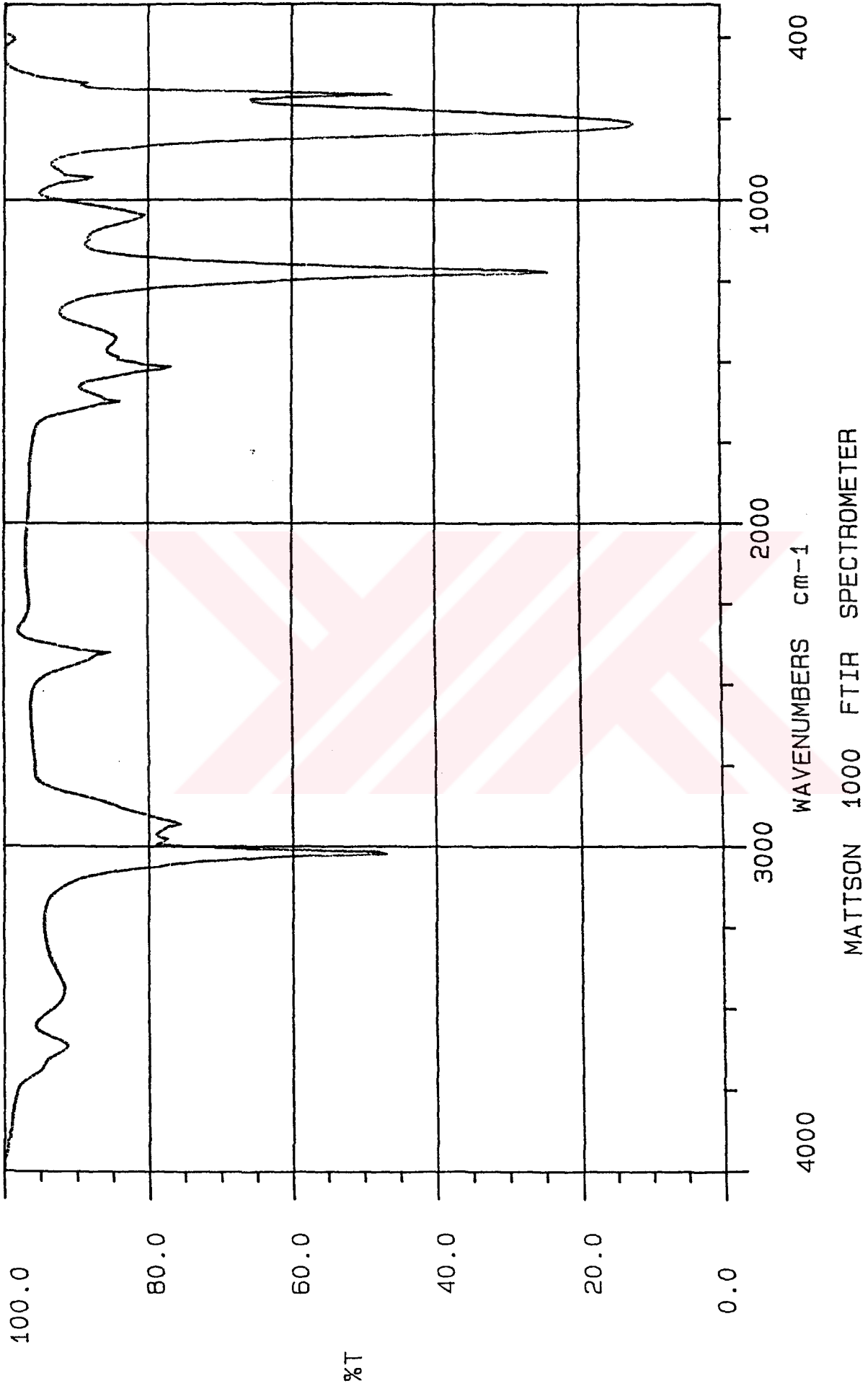
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
77 (2.07 g)	537.82	sarı	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

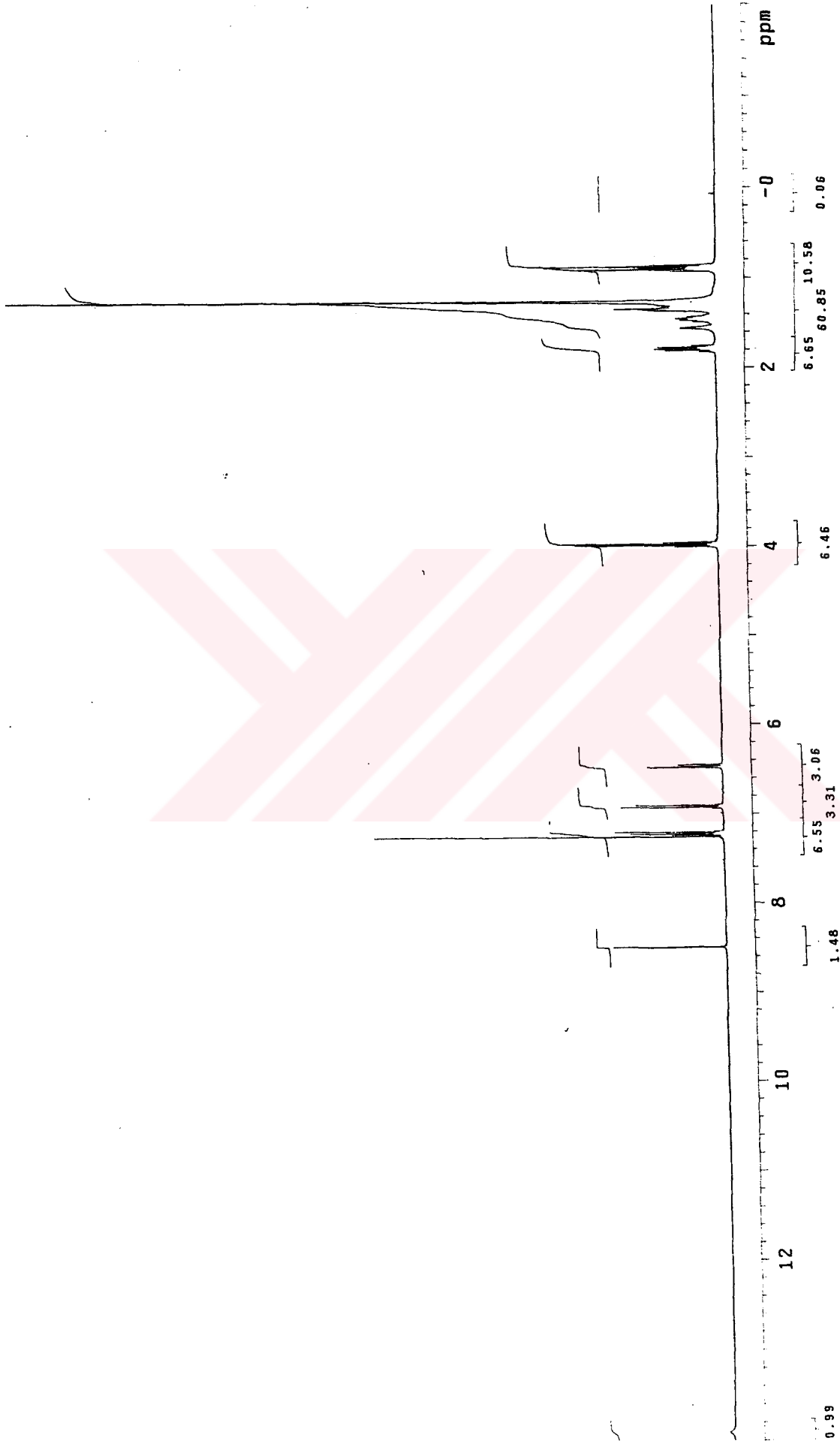
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
kısmen	kısmen	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



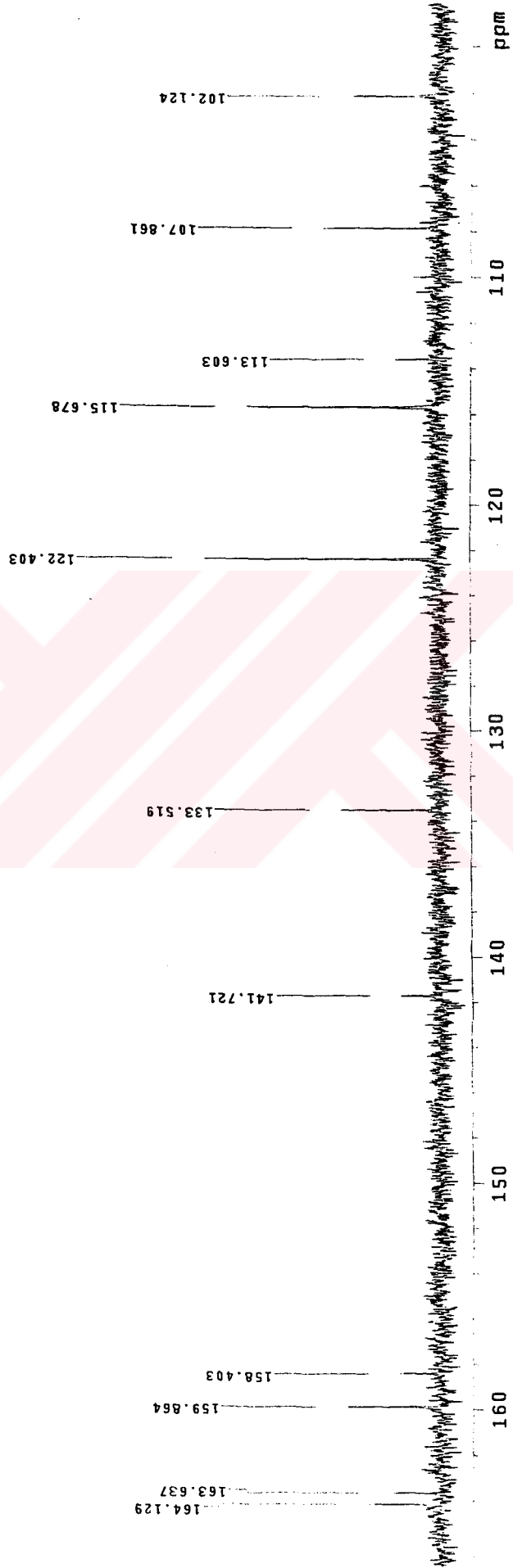
Şekil 6.52 Bileşik 6d'nin UV spektrumu



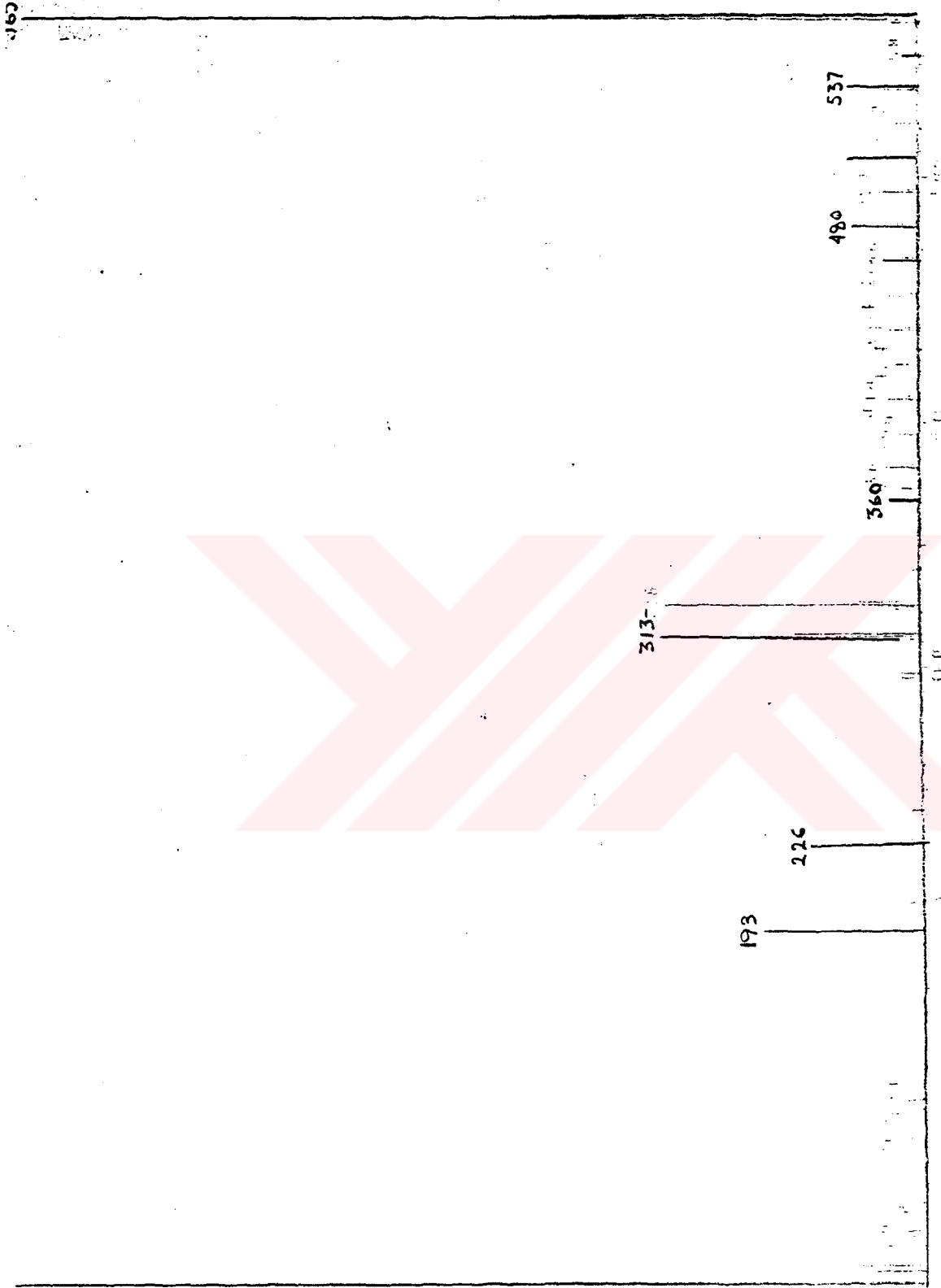
Şekil 6.53 Bileşik 6d'nin IR spektrumu



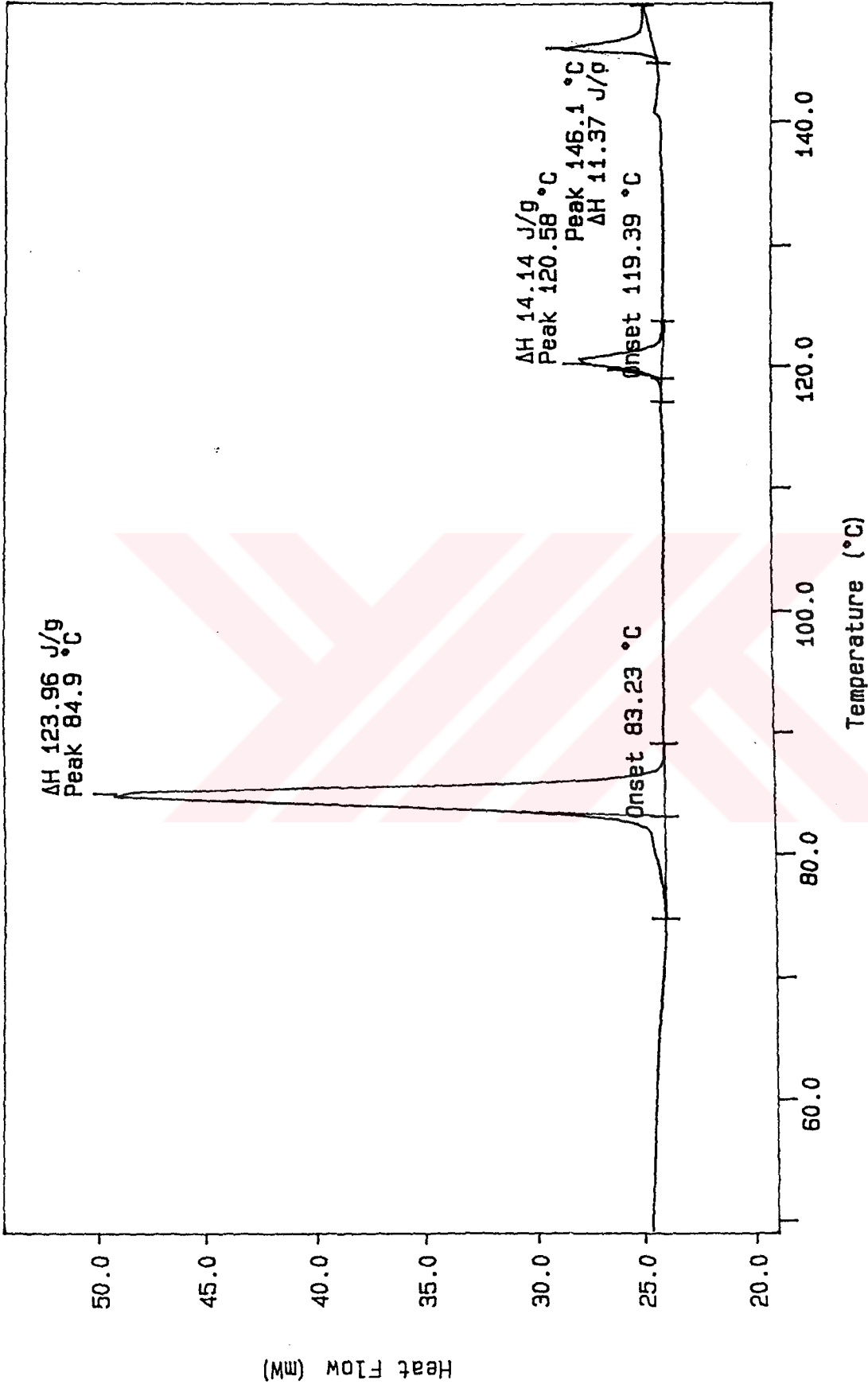
Şekil 6.54 Bileşik 6d'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



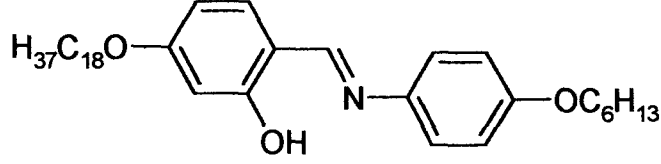
Şekil 6.55 Bileşik 6d'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.56 Bileşik 6d'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.57 Bileşik 6d'nin DSC termogramı

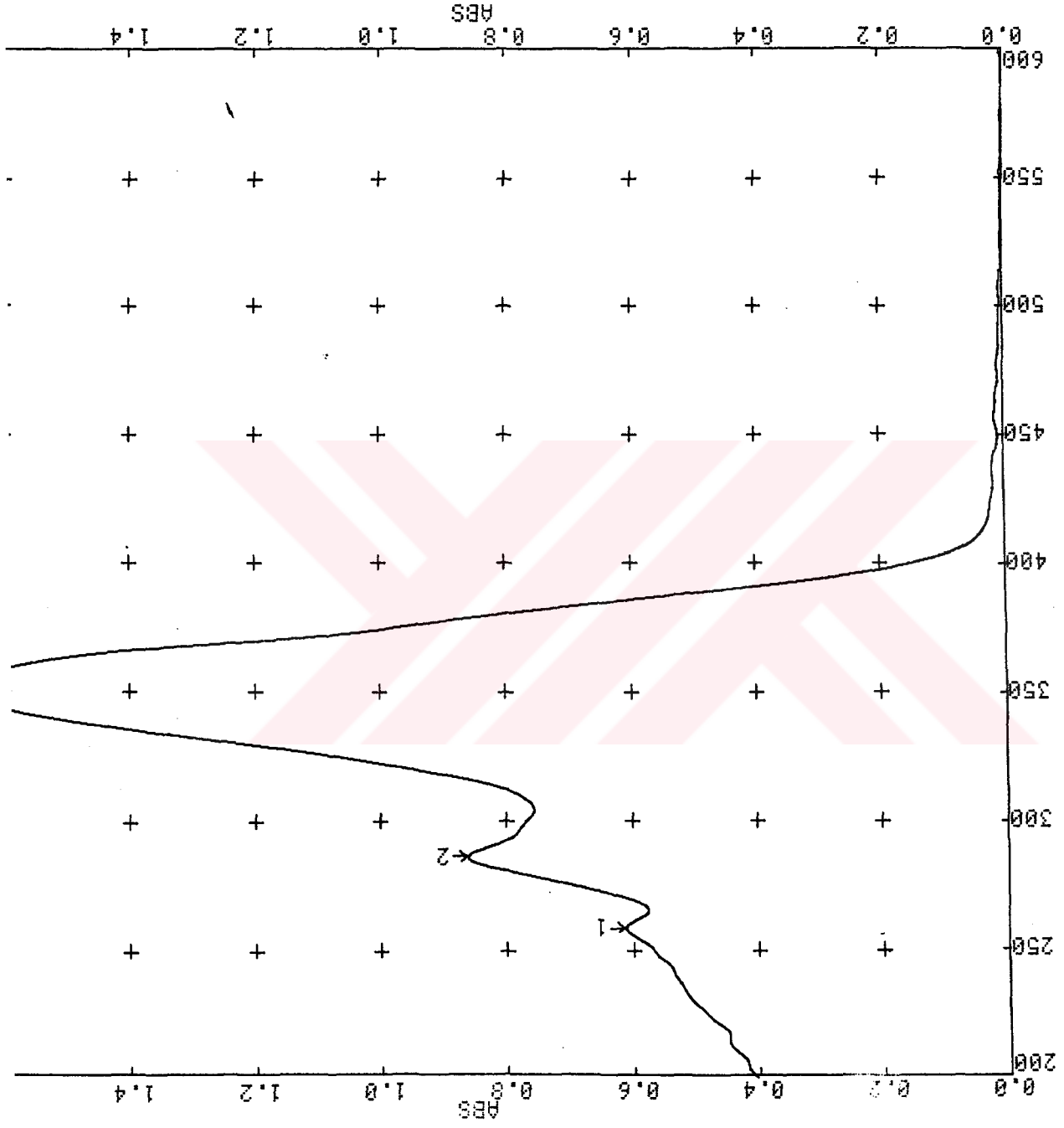
4-Oktadesiloksi-N-(4-heksiloksifenil)-2-hidroksibenzalimin (6e):

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 13.82 (s: OH), 8.49 (s: HC=N), 7.22, 7.21, 6.91 (3d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; sırasıyla 1, 2 ve 2 aromatik H), 6.47-6.35 (m: 2 aromatik H), 3.98, 3.96 (2t: $J \approx 6.5$ Hz, 2 -OCH₂-); ¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.14, 163.65, 158.41, 141.69, 113.60 (5s; 5 arom. C), 159.85 (d; HC=N), 133.53, 122.40, 115.68, 107.88, 102.13 (5d: sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 arom. CH), 68.93, 68.78 (2t; 2 -OCH₂-); UV-VIS: λ (nm) = 352.0; IR: $\nu = 1625$ cm⁻¹ (HC=N); C₃₇H₅₉NO₃ (565.88); MS(EI): m/z (%) = 565 (100) [M]⁺, 313 (28) [565-C₁₈H₃₆].

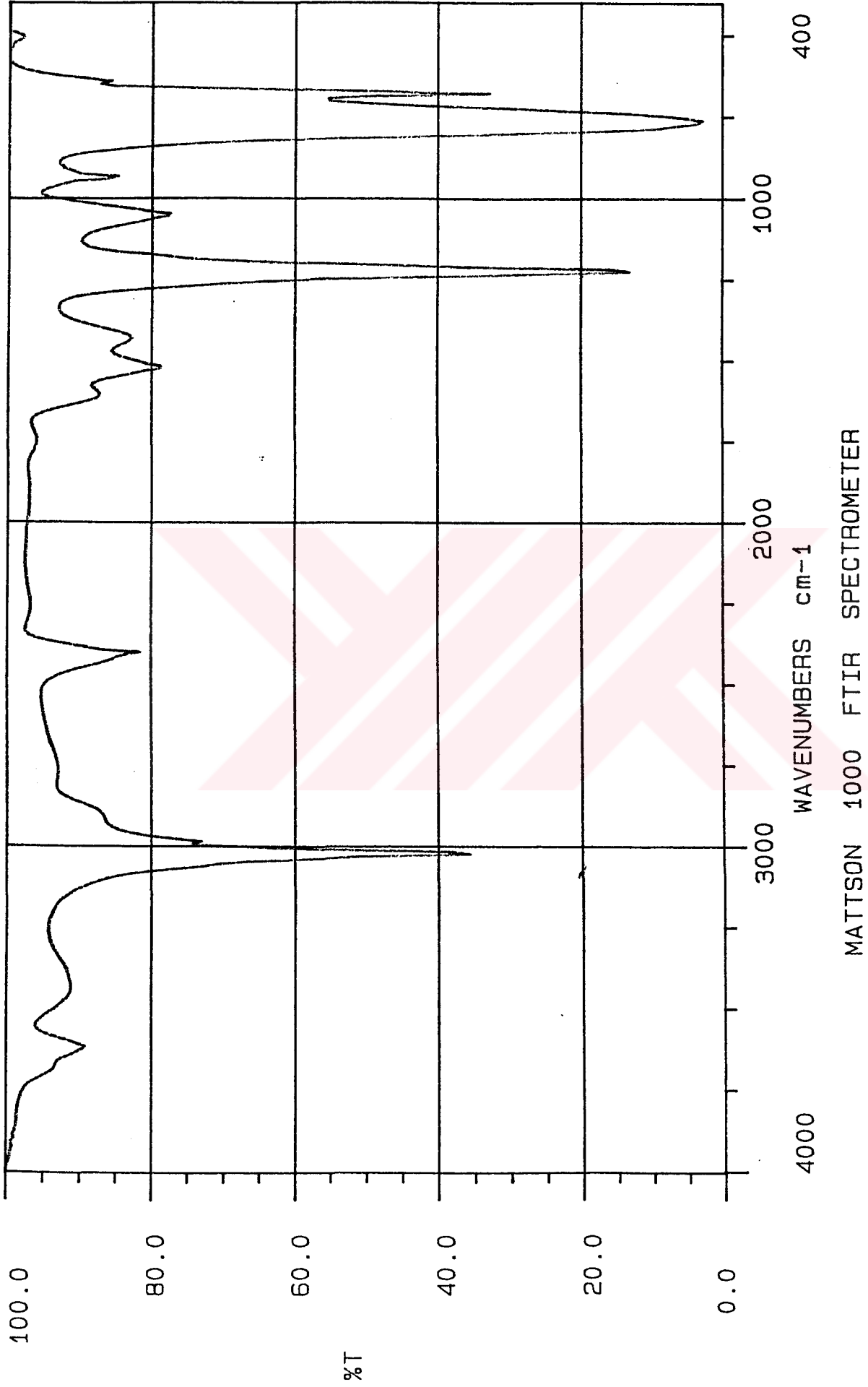
% Verim	M _A (g/mol)	Renk	Görünüm
77 (2.18 g)	565.88	sarı	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

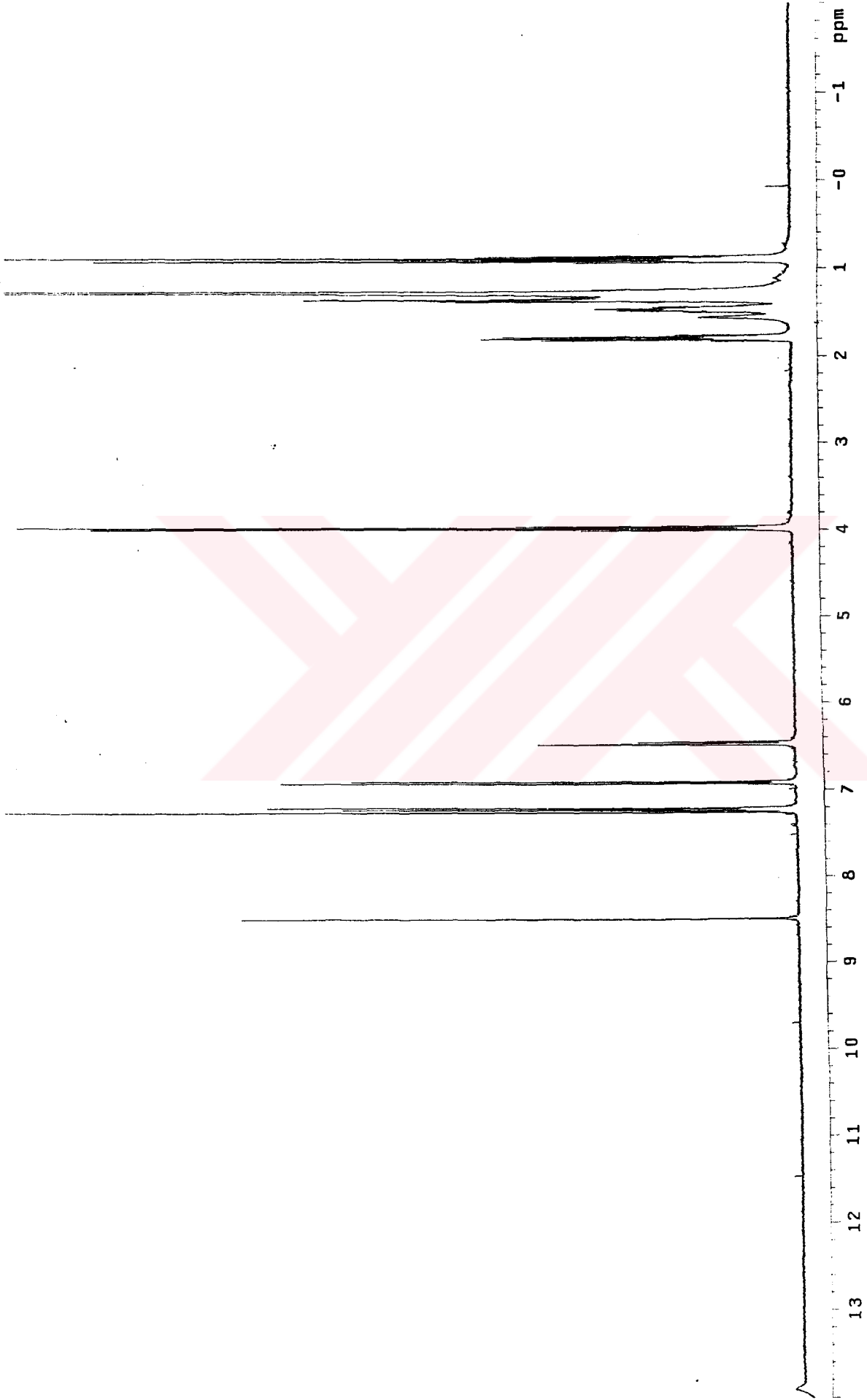
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
kısmen	kısmen	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



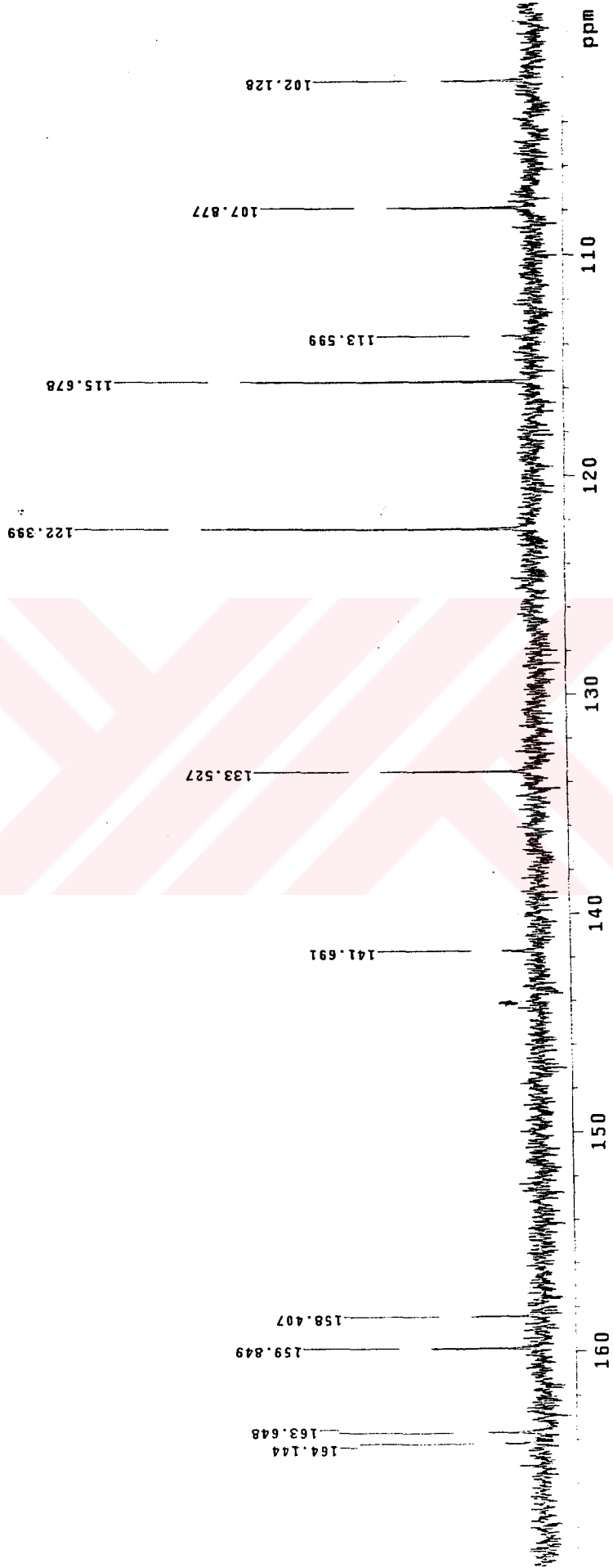
Şekil 6.58 Bileşik 6e'nin UV spektrumu



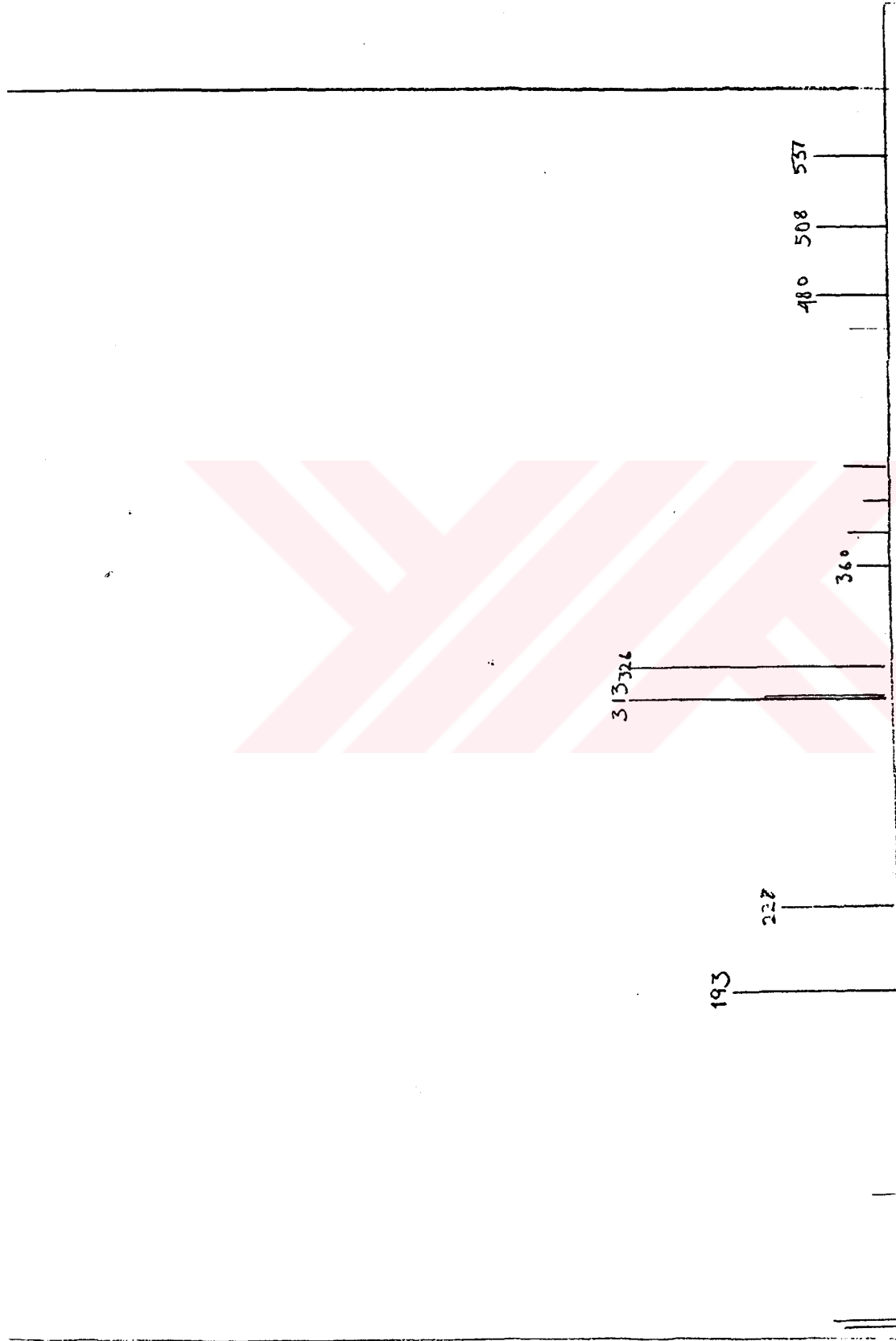
Şekil 6.59 Bileşik 6e'nin IR spektrumu



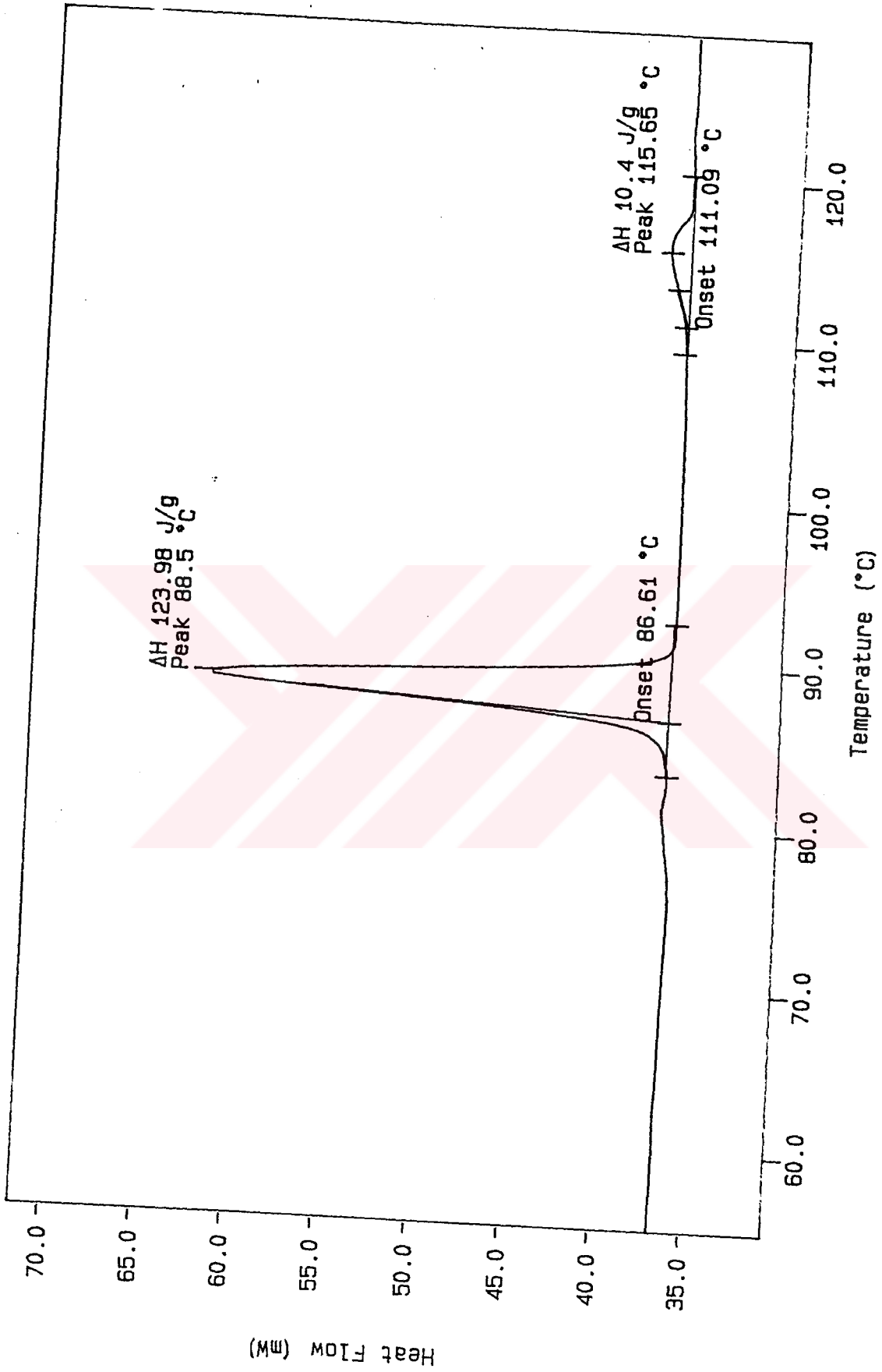
Şekil 6.60 Bileşik 6e'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.61 Bileşik 6e'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

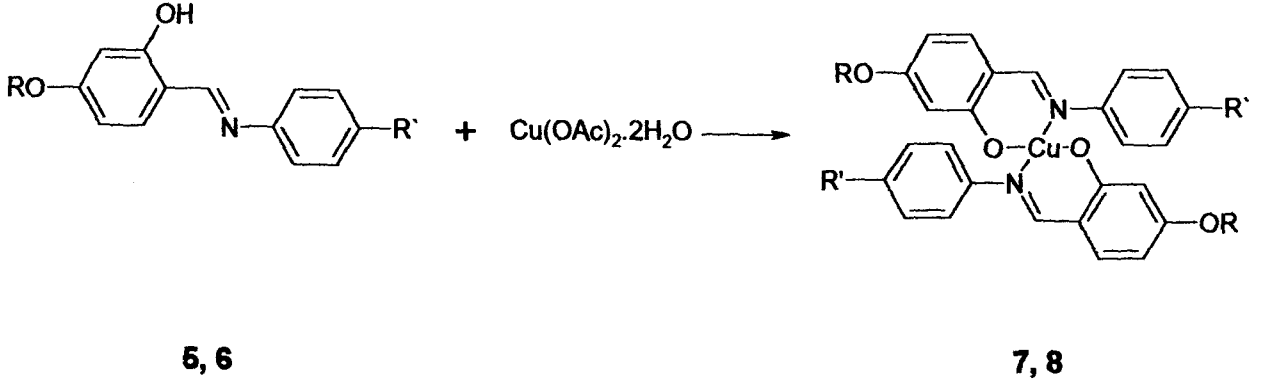


Şekil 6.62 Bileşik 6e'nin MS (EI) spektrumu



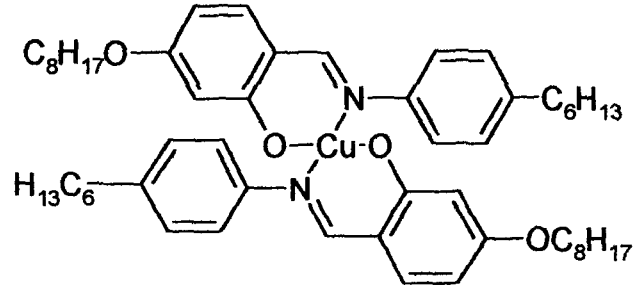
Şekil 6.63 Bileşik 6e'nin DSC termogramı

6.3 Bakır (II) Komplekslerinin Sentezi 7, 8



İmin ligandları **5a-e** ve **6a-e**'nin 0.5 mmol susuz etanoldeki (5ml) süspansiyonuna, susuz etanolde (10 ml) KOH ve bakır (II) asetatdihidrat (0.25 mmol) eklenerek oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Çöken yeşilimsi veya kahverengi madde süzüldü ve kloroform/metanol karışımından kristallendirildi (Ghedini, vd., 1988).

Bakır (II) kompleksleri **7a-e** ve **8a-e**'nin erime noktaları ve clear noktaları tartışma ve sonuçlar kısmında Çizelge 7.5'de verilmiştir.

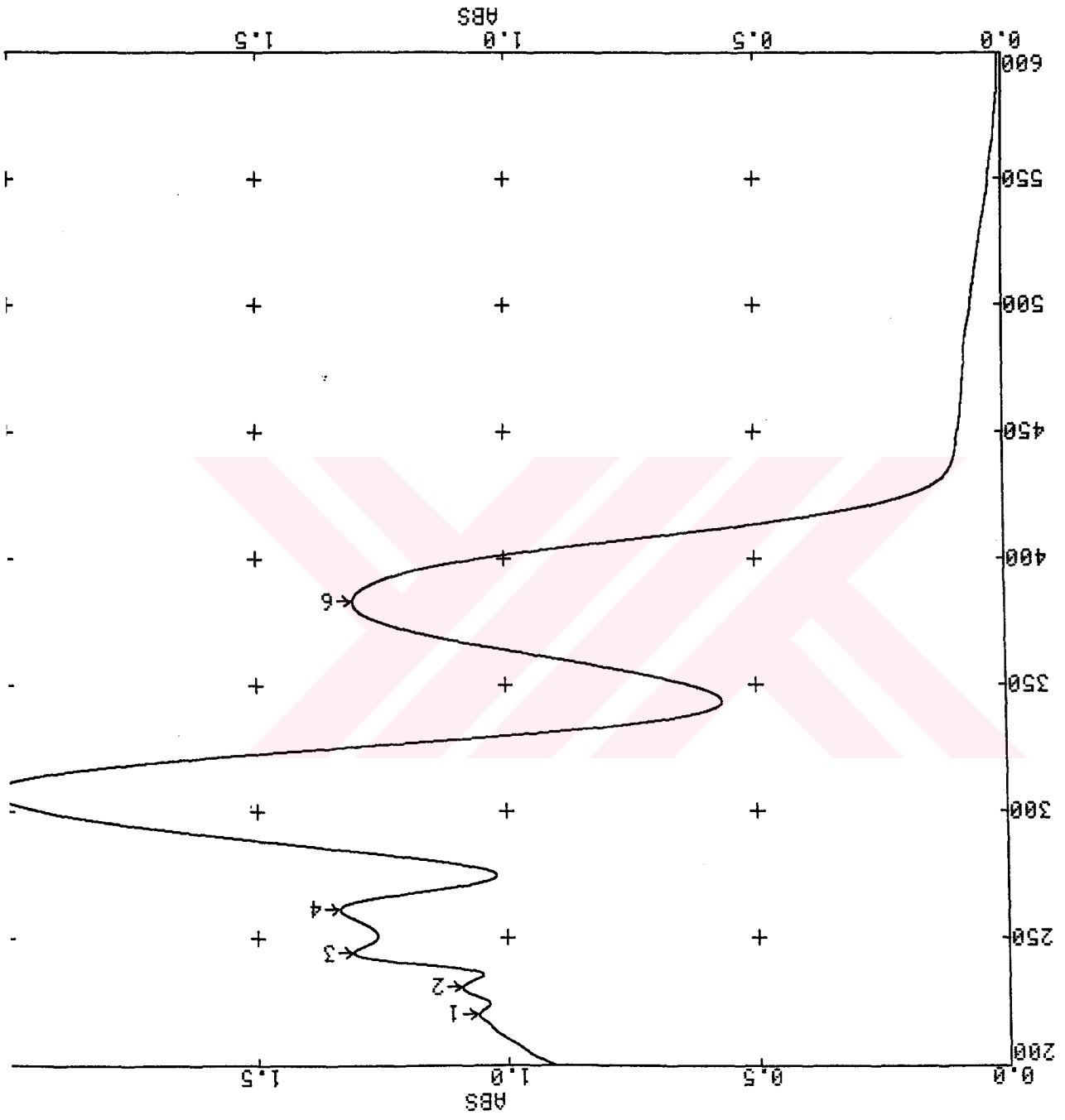
Bis[(N-4'-heksilfenil)-4-n-oktiloksisilisilaldiminato]bakır (II) (7a):

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 383.2$; **IR:** $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$ (HC=N); $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{CuN}_2\text{O}_4$ (880.76); **MS (HR):** m/z (%) = 879.5107 $[\text{M}]^+$, hesaplanan 879.5101; **MS (EI):** m/z (%) = 879 (44) $[\text{M}]^+$, 409 (100) $[\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_2]$, 297(23) $[409-\text{C}_8\text{H}_{16}]$.

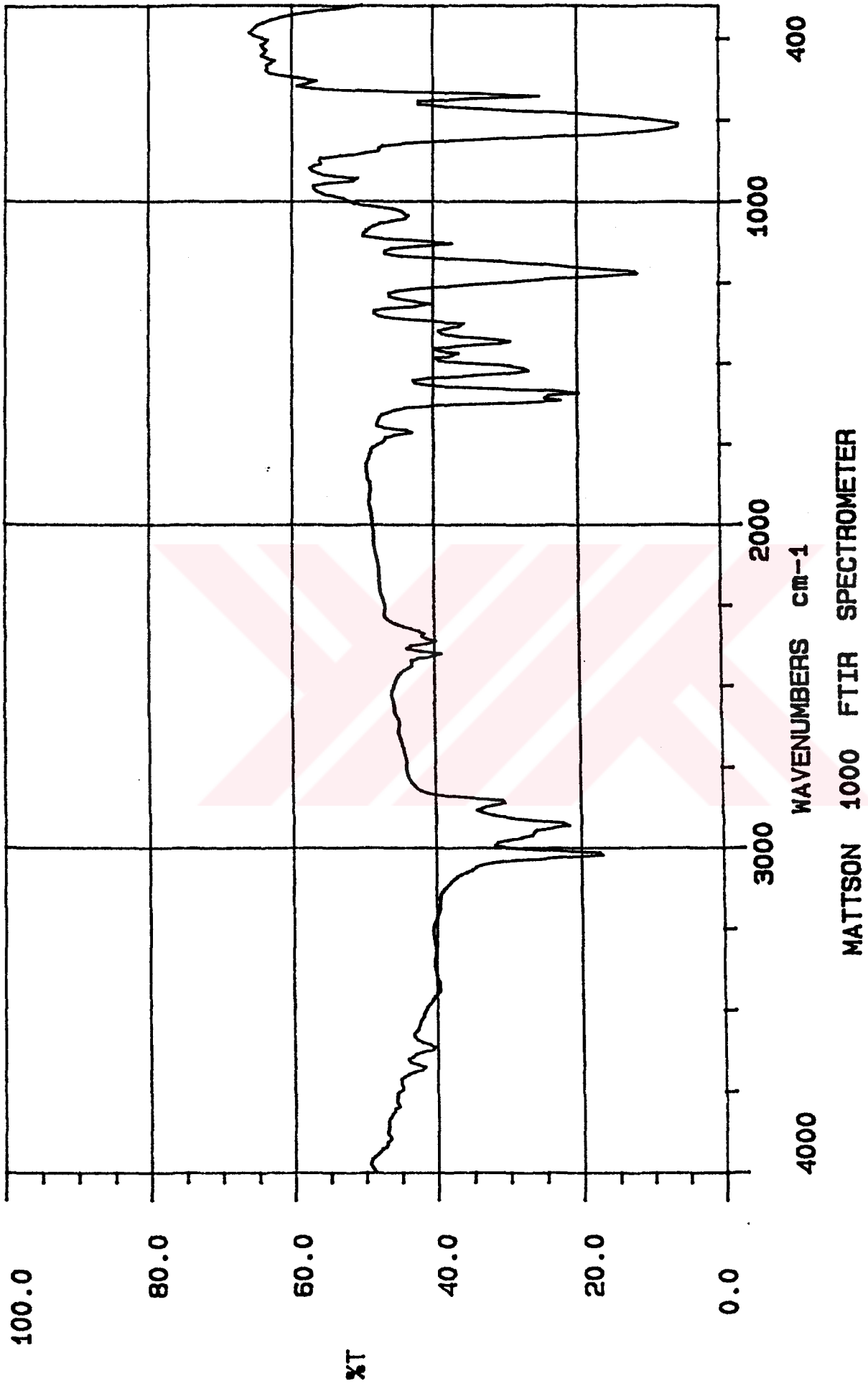
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
73 (0.16 g)	880.76	yeşil	Kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

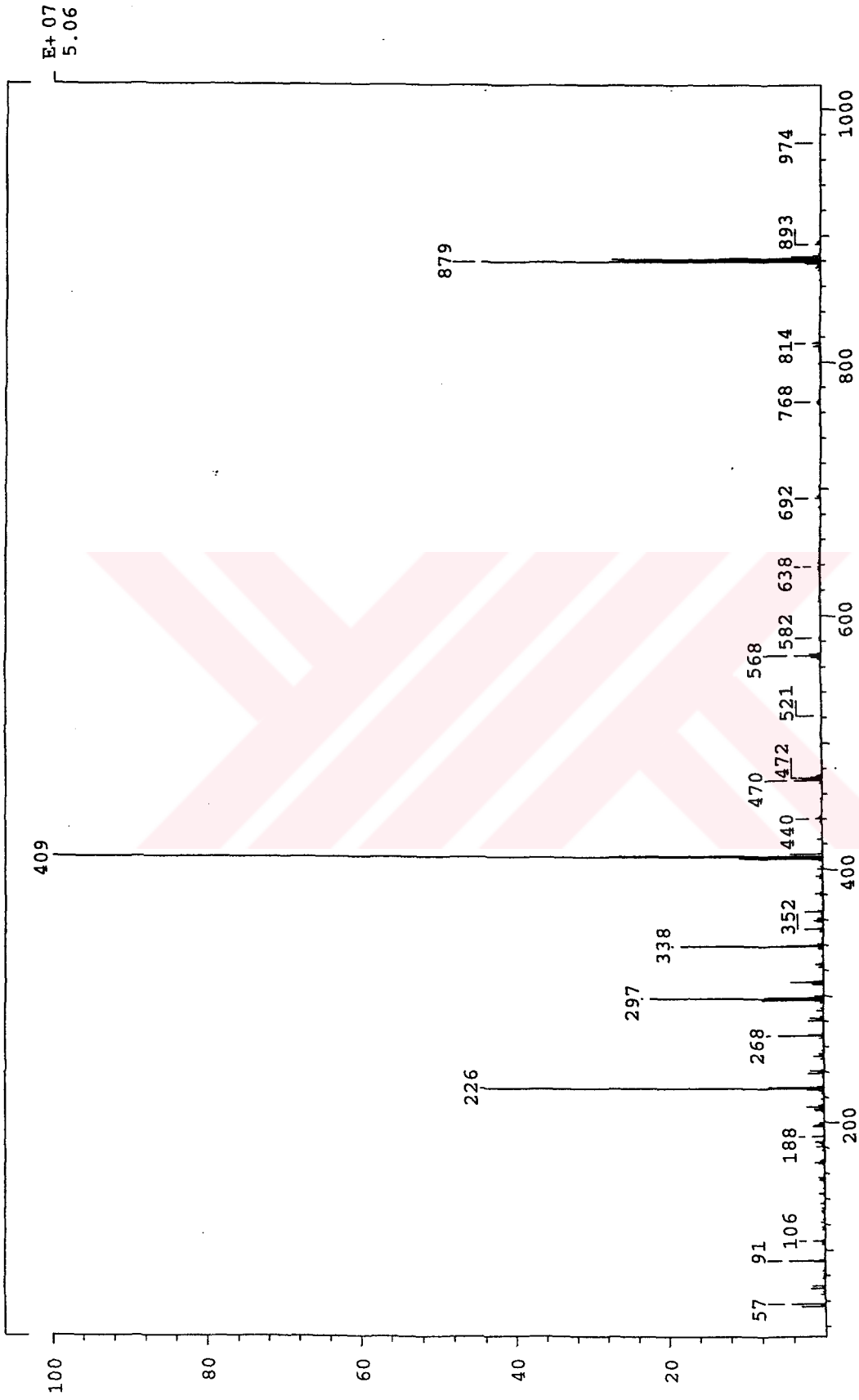
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür



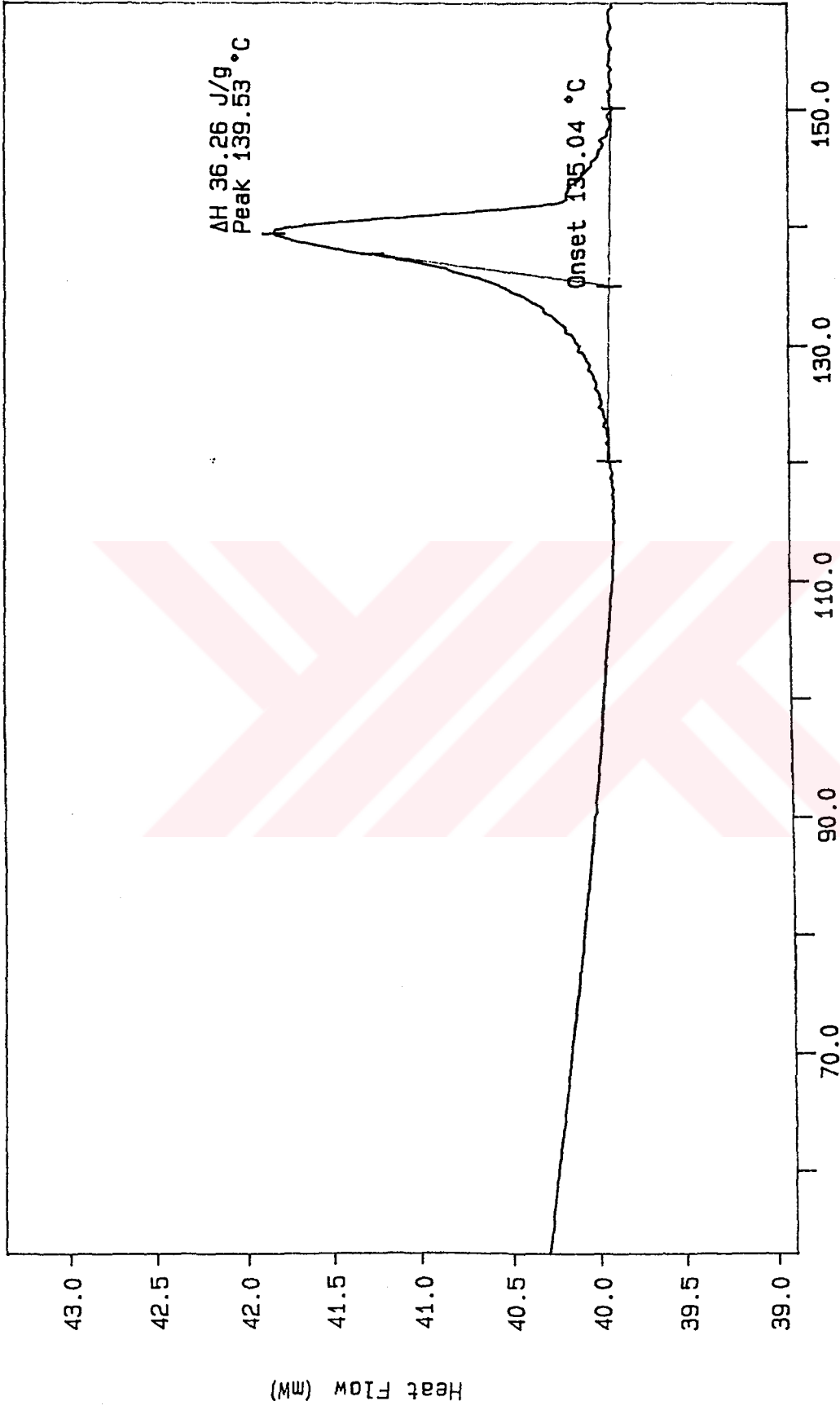
Şekil 6.64 Bileşik 7a'nın UV spektrumu



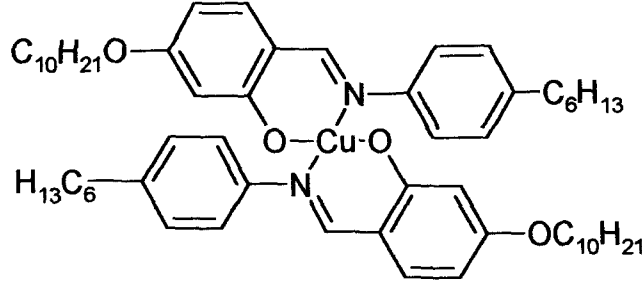
Şekil 6.65 Bileşik 7a'nın IR spektrumu



Şekil 6.66 Bileşik 7a'nın MS (HR) spektrumu



Şekil 6.67 Bileşik 7a'nın DSC termogramı

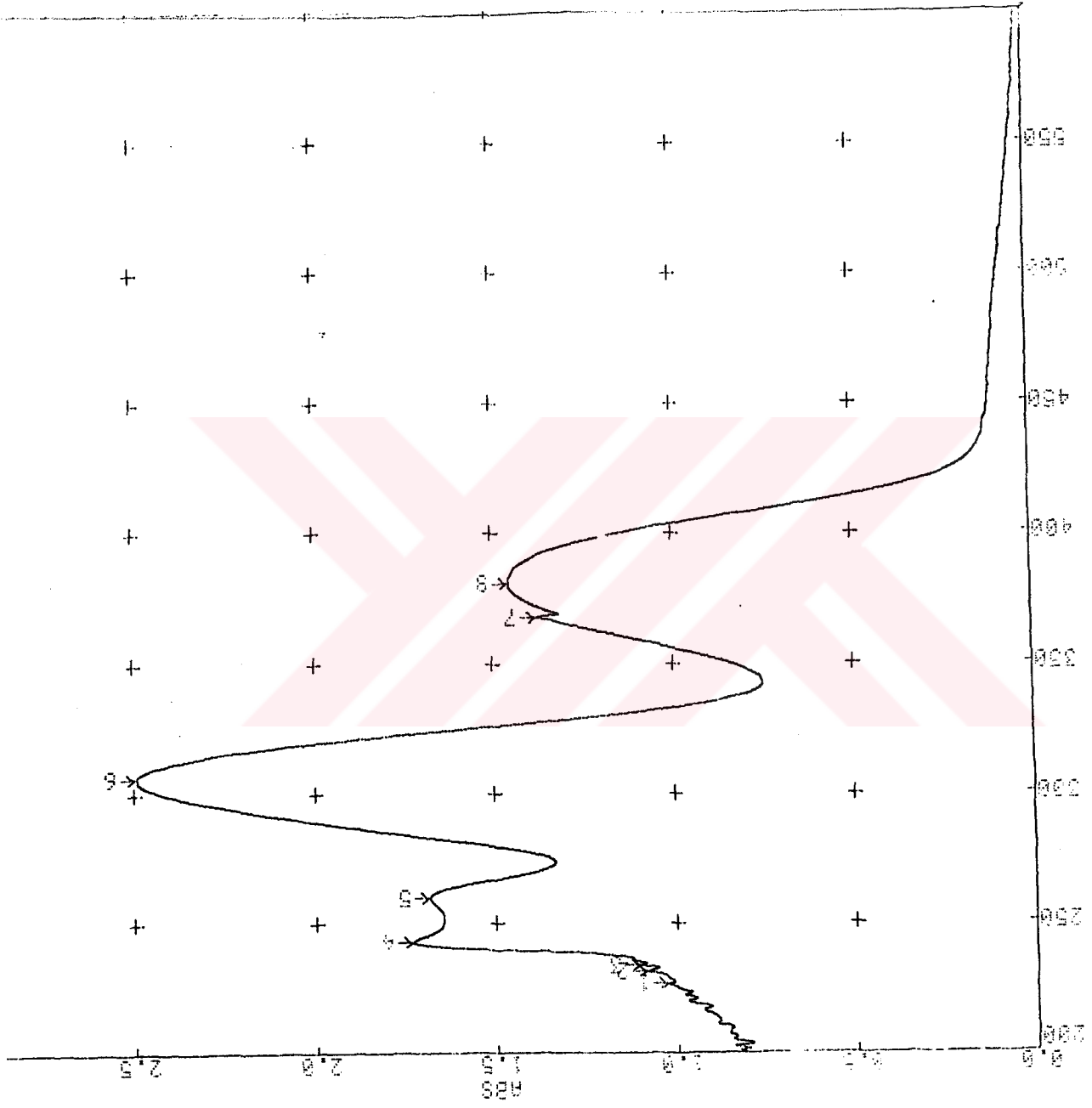
Bis[(N-4'-heksilfenil)-4-n-desiloksisalisilaldiminato] bakır (II) (7b):

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 380.8$; **IR:** $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$ (HC=N); $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{CuN}_2\text{O}_4$ (936.86); **MS(EI):** m/z (%)= 935 (15) $[\text{M}]^+$, 437(100) $[\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_2]$, 297 (85) $[437 - \text{C}_{10}\text{H}_{20}]$; **EA:** %C 74.36; % H 9.04; %N 2.99; bulunan % C 74.35; % H 8.90, % N 2.89.

% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
66 (0.154 g)	936.86	yeşil	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

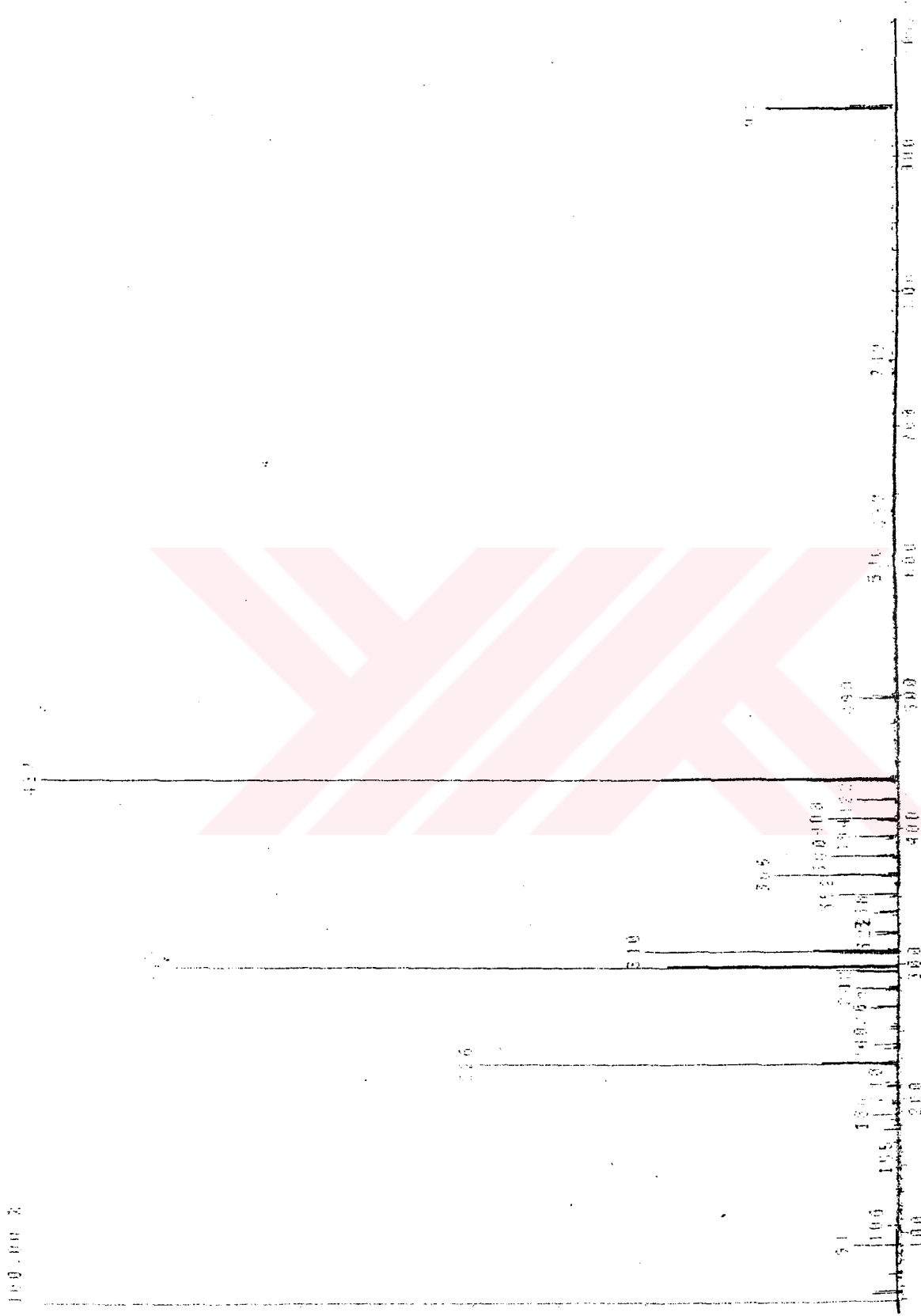
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	Çözünmez	çözünür	Çözünür	çözünür



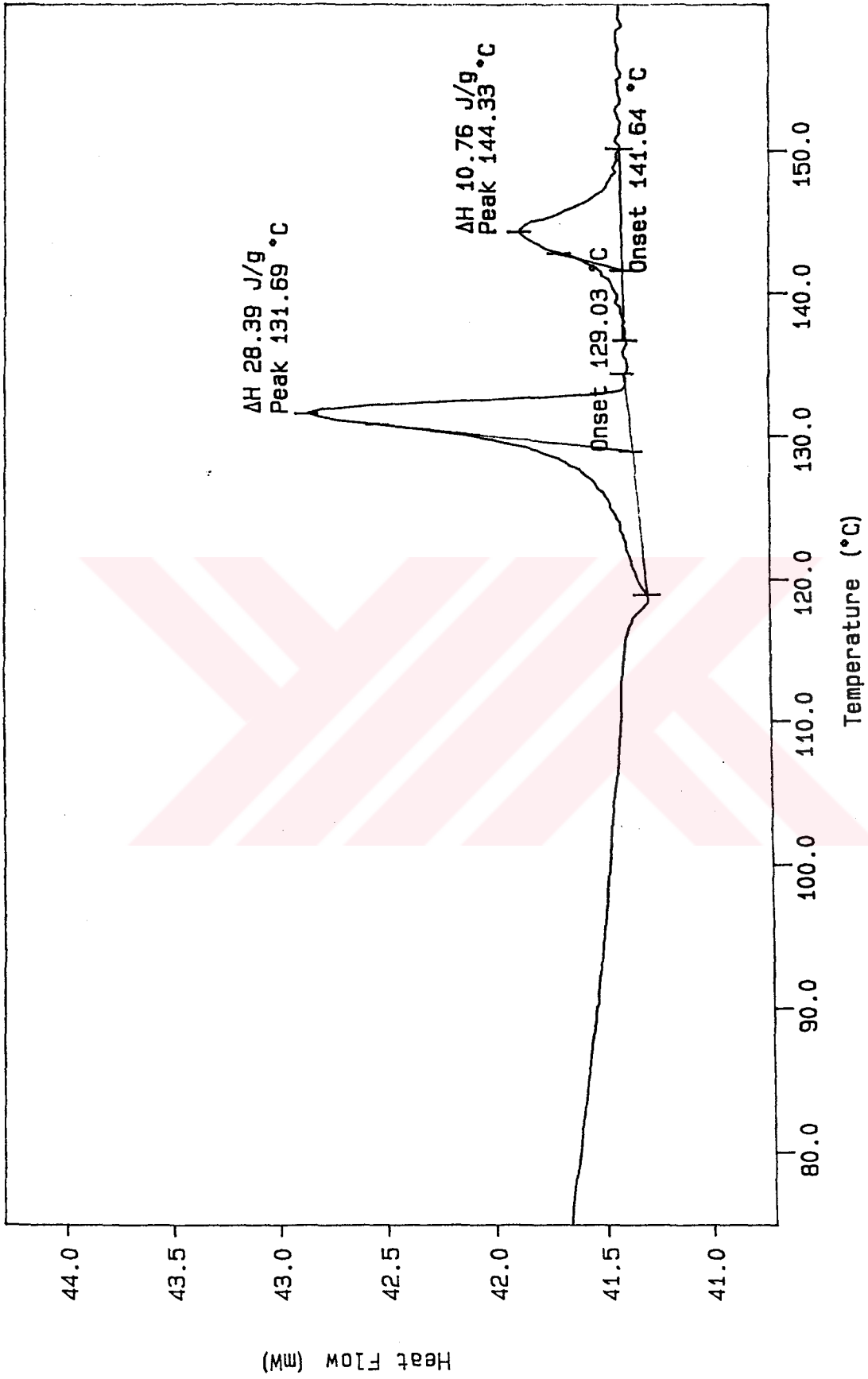
Şekil 6.68 Bileşik 7b'nin UV spektrumu



Şekil 6.69 Bileşik 7b'nin IR spektrumu

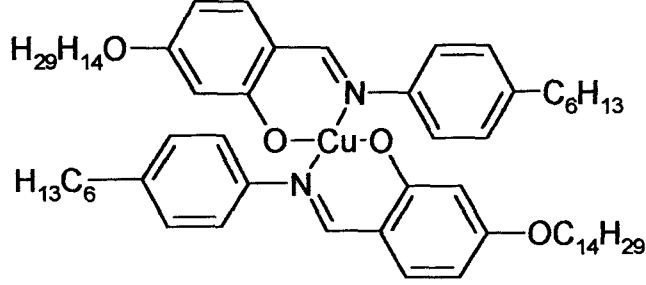


Şekil 6.70 Bileşik 7b'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.71 Bileşik 7b'nin DSC termogramı

Bis[(N-4'-heksilfenil)-4-n-tetradesiloksisalisilaldiminato]bakır (II) (7c):

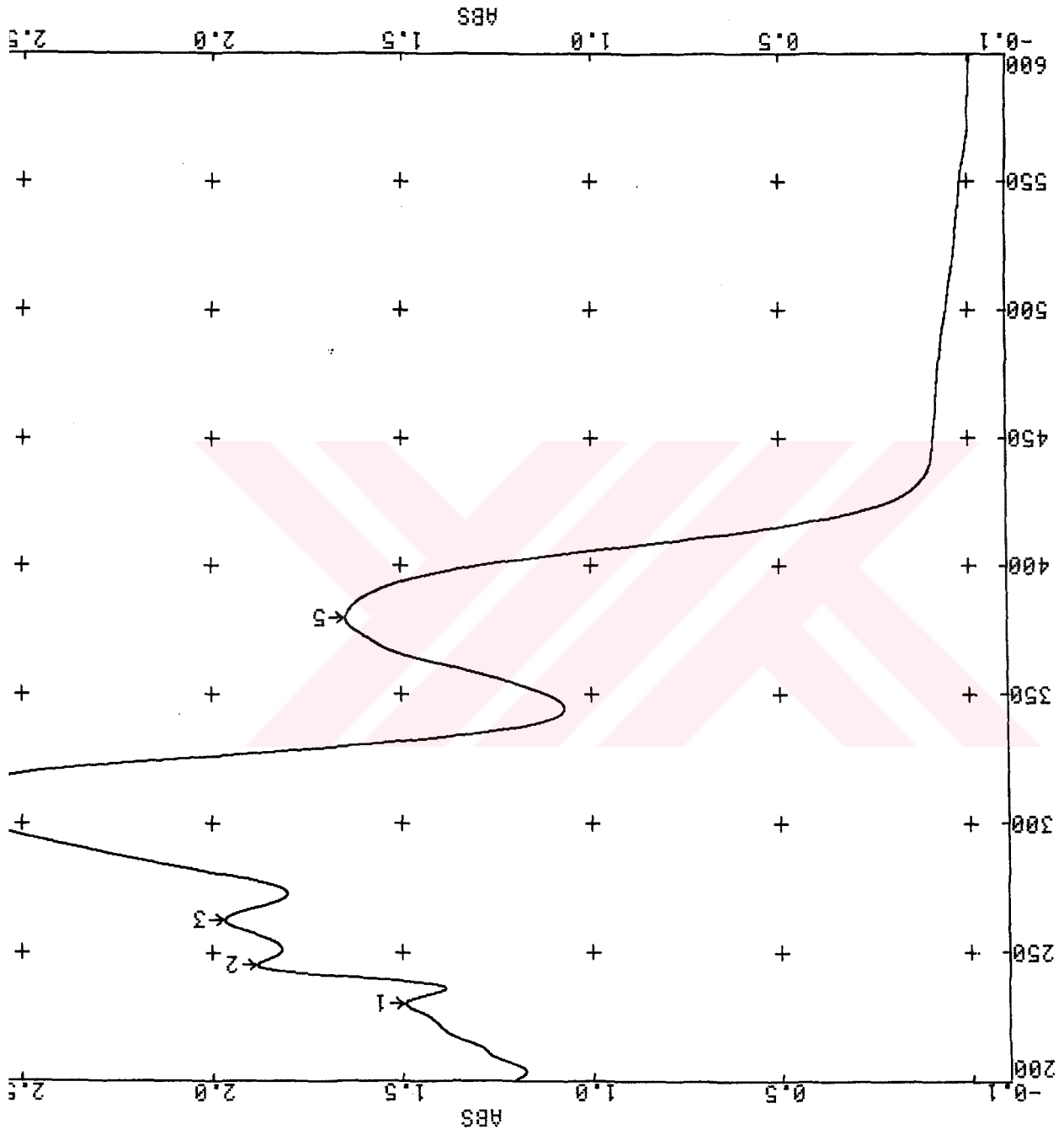


UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 380.7$; **IR:** $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{66}\text{H}_{100}\text{CuN}_2\text{O}_4$ (1049.2); **MS (EI):** m/z (%) = 1048.6 (13) $[\text{M}]^+$, 494.38(16) $[\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{NO}_2]$; **EA:** %C 75.6; %H 9.61; %N 2.67; bulunan %C 74.69; %H 9.42; %N 2.33.

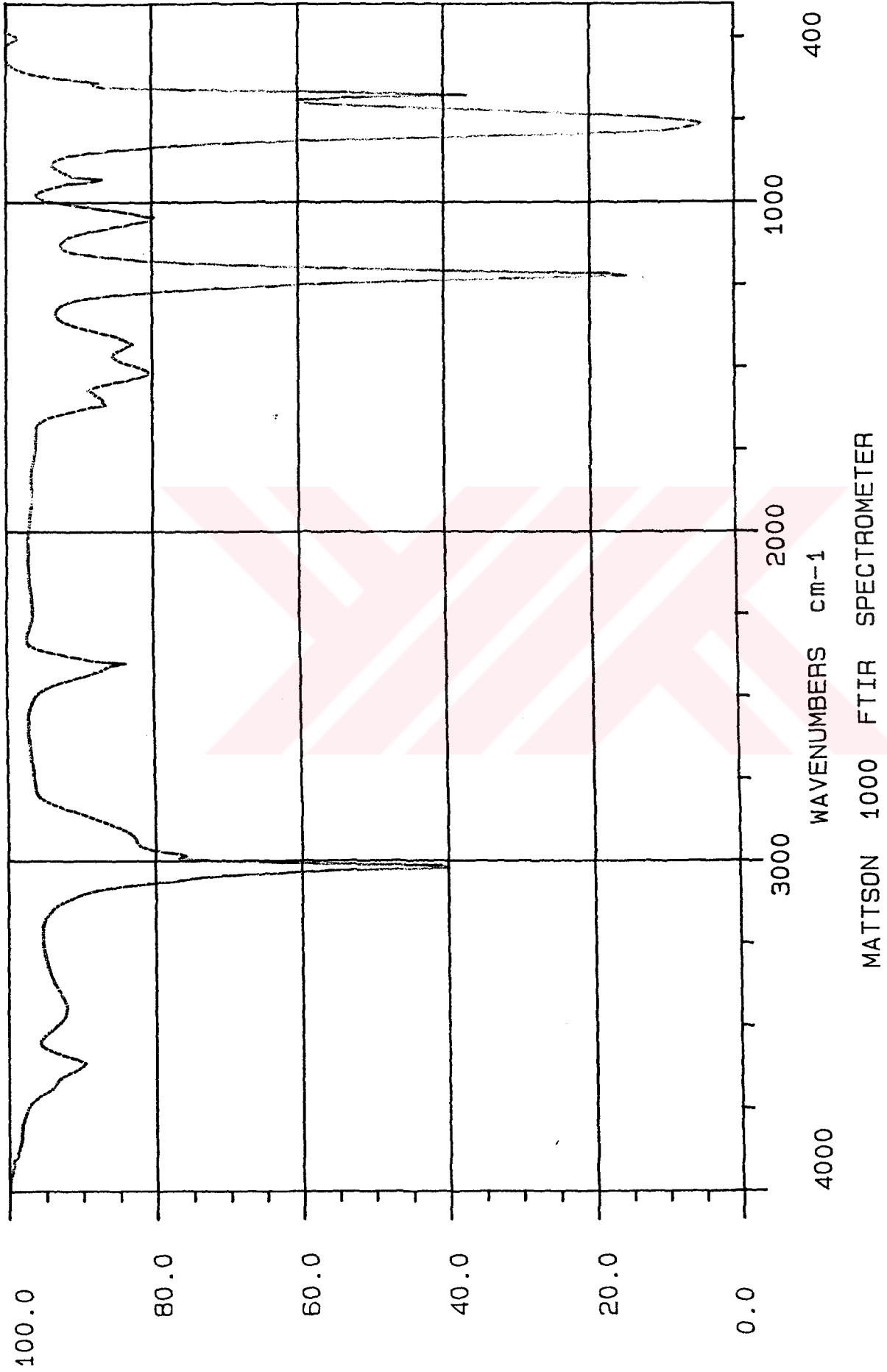
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
75 (0.197g)	1049.2	yeşil	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

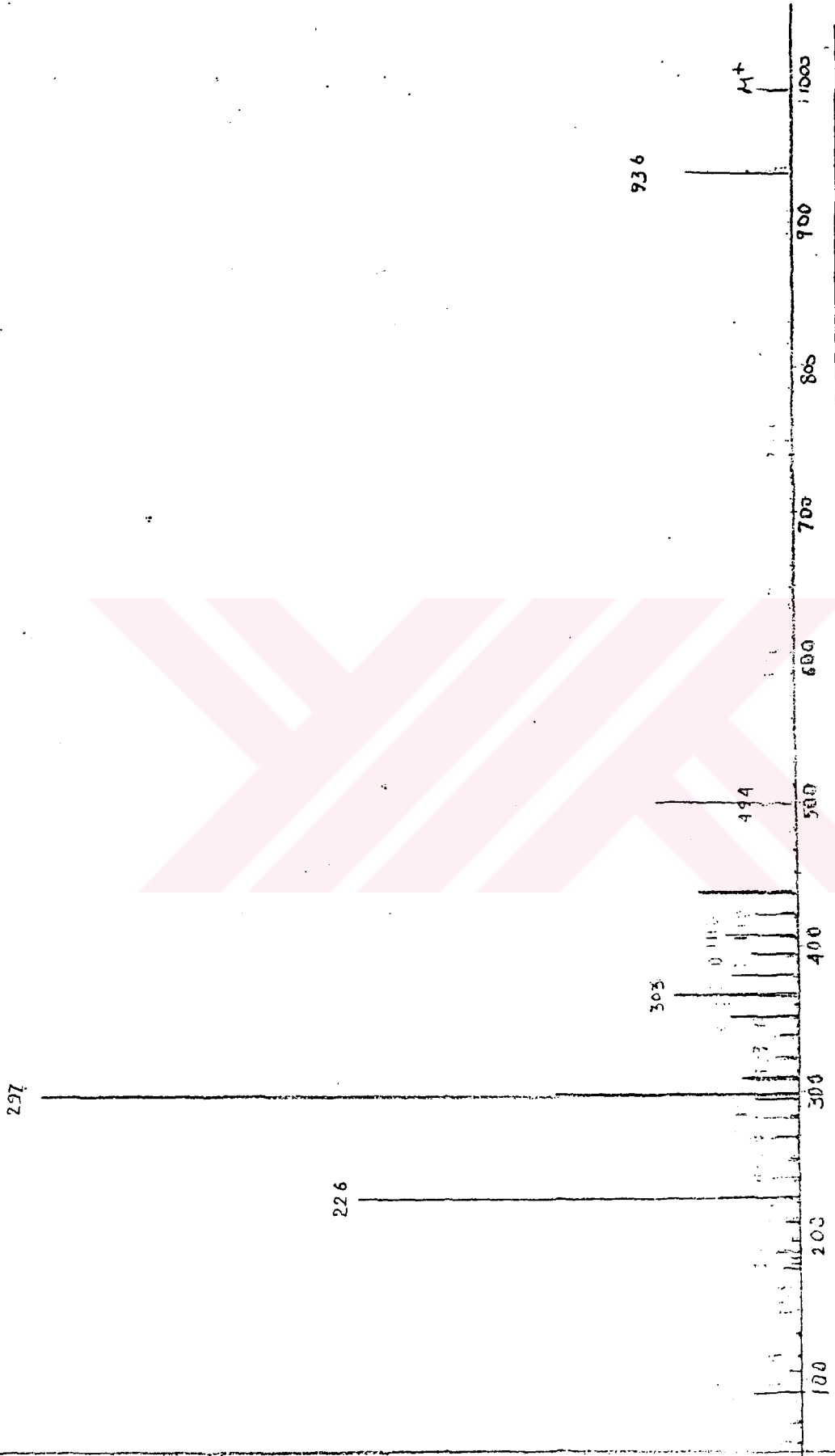
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



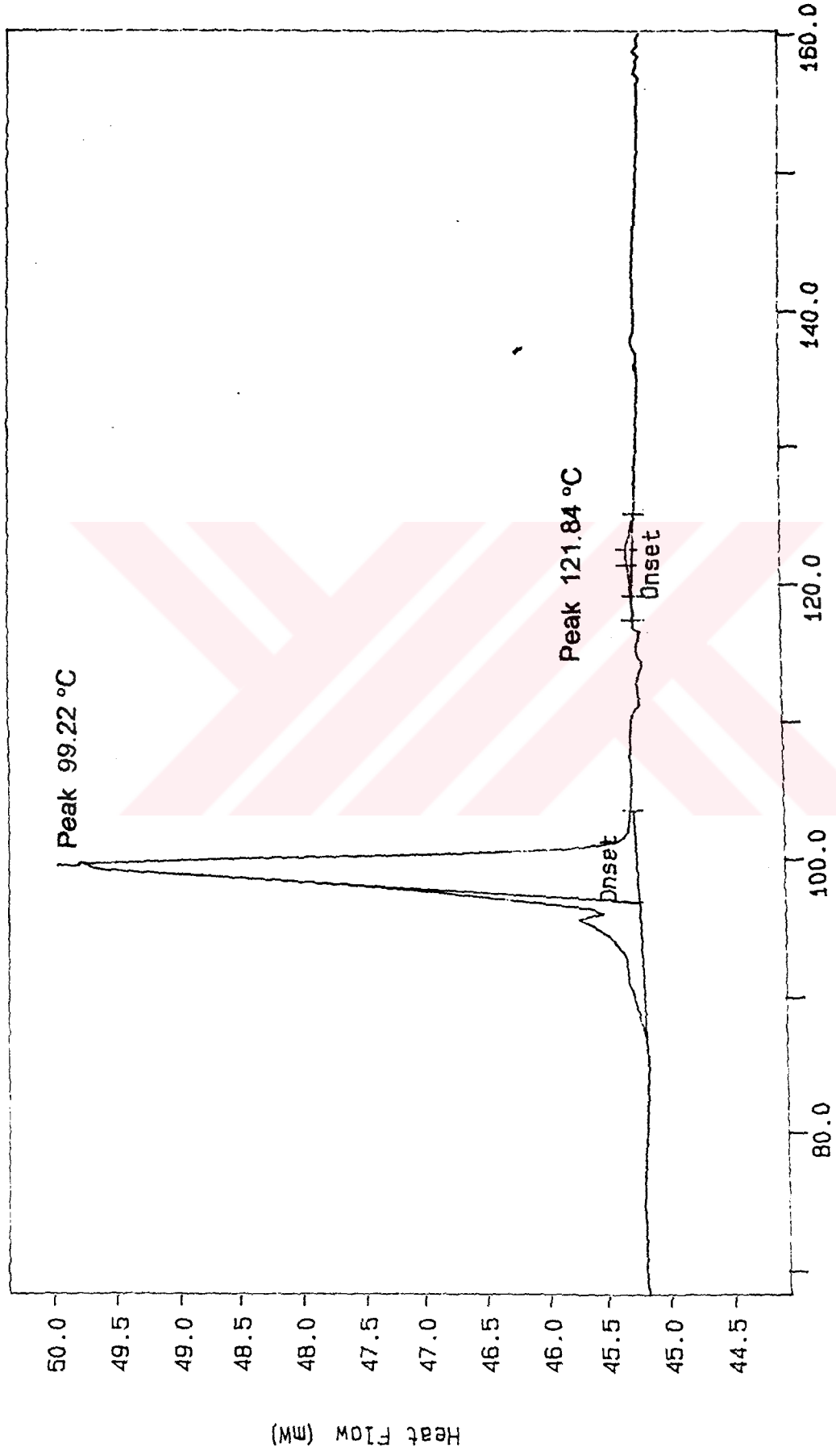
Şekil 6.72 Bileşik 7c'nin UV spektrumu



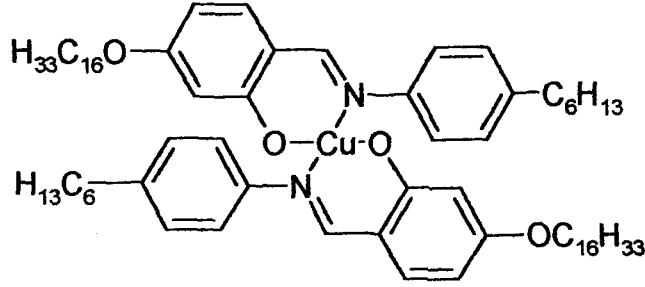
Şekil 6.73 Bileşik 7c'nin IR spektrumu



Şekil 6.74 Bileşik 7c'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.75 Bileşik 7c'nin DSC termogramı

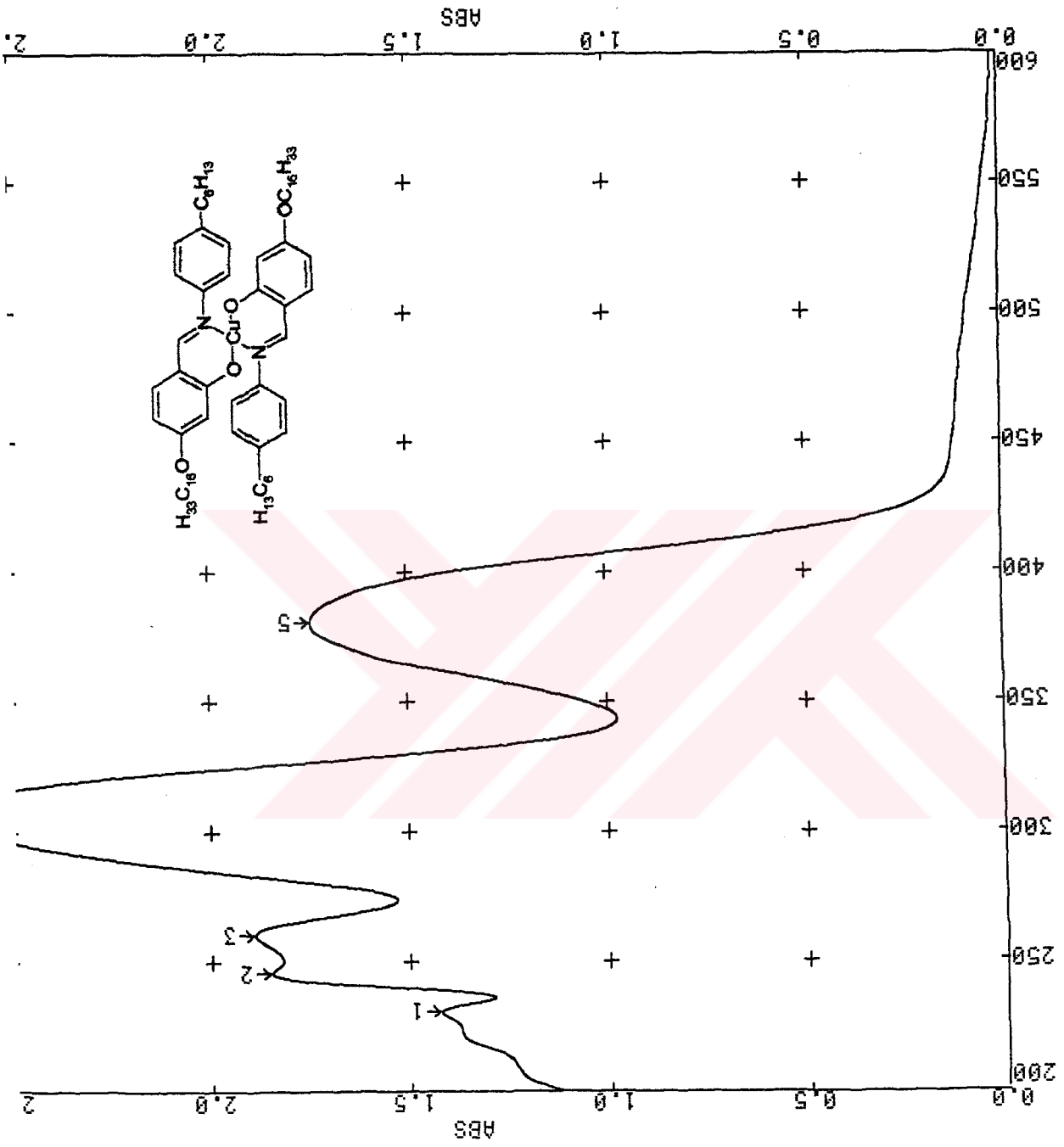
Bis[(N-4'-heksilfenil)-4-n-heksadesiloksisalisilaldiminato]bakır (II) (7d):

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 378.5$; **IR:** $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}(\text{HC}=\text{N})$; $\text{C}_{70}\text{H}_{108}\text{CuN}_2\text{O}_4$ (1105.19); **MS (EI):** m/z (%)= 1105 (4) $[\text{M}]^+$, 522 (100) $[\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{NO}_2]$, 297 (75) $[522 - \text{C}_{16}\text{H}_{33}]$.

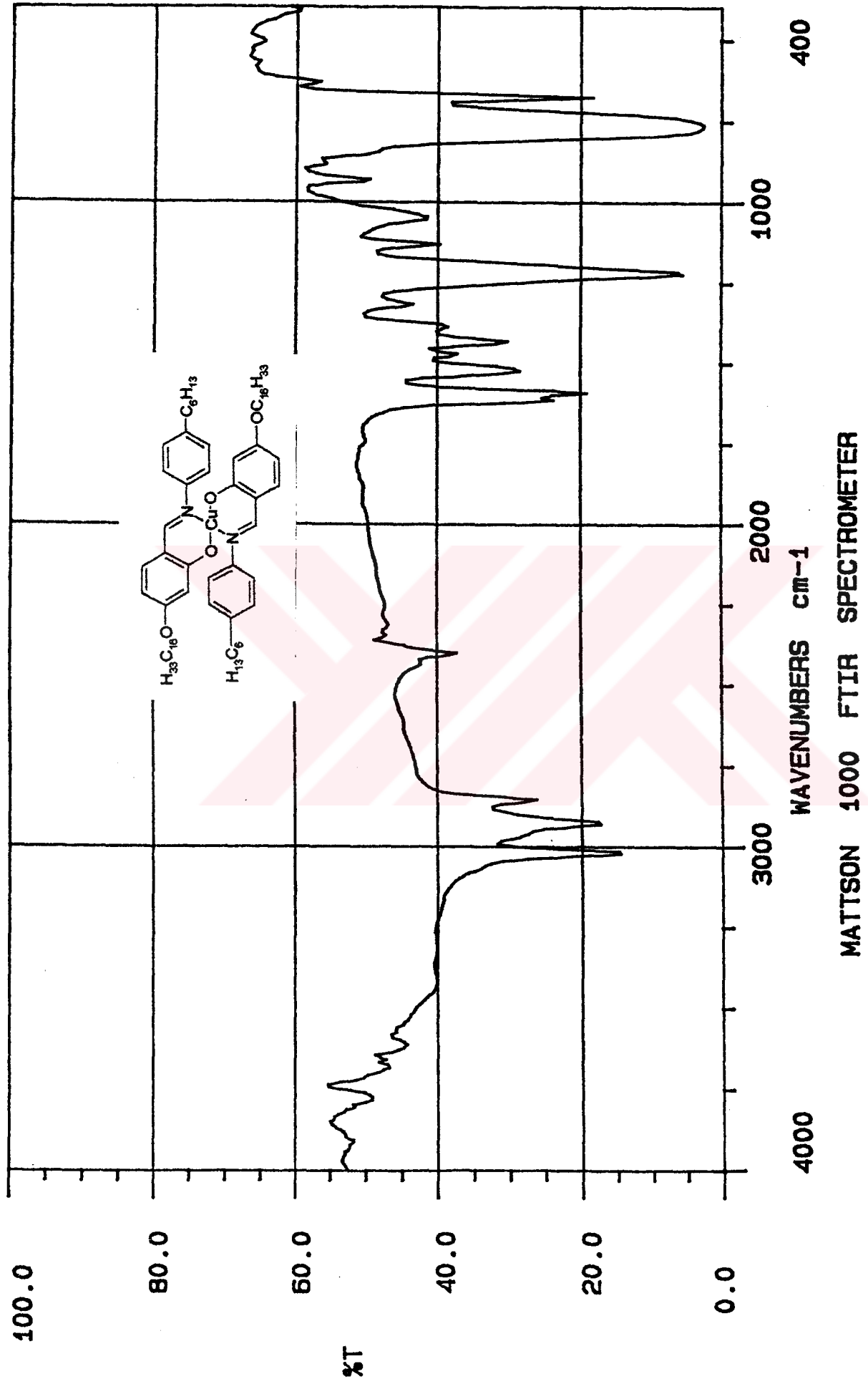
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
63 (0.175 g)	1105.19	yeşil-kahverengi	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

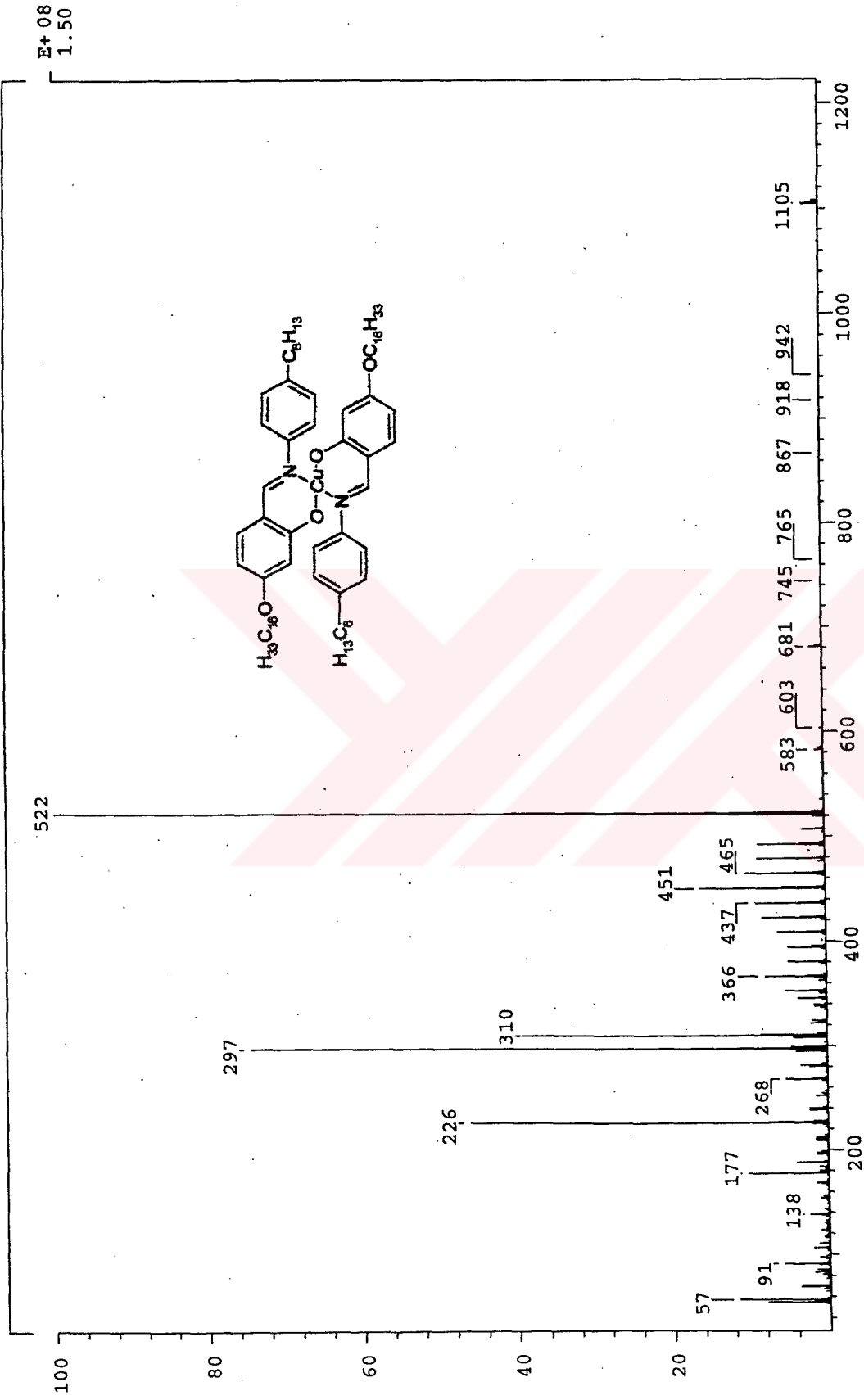
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür



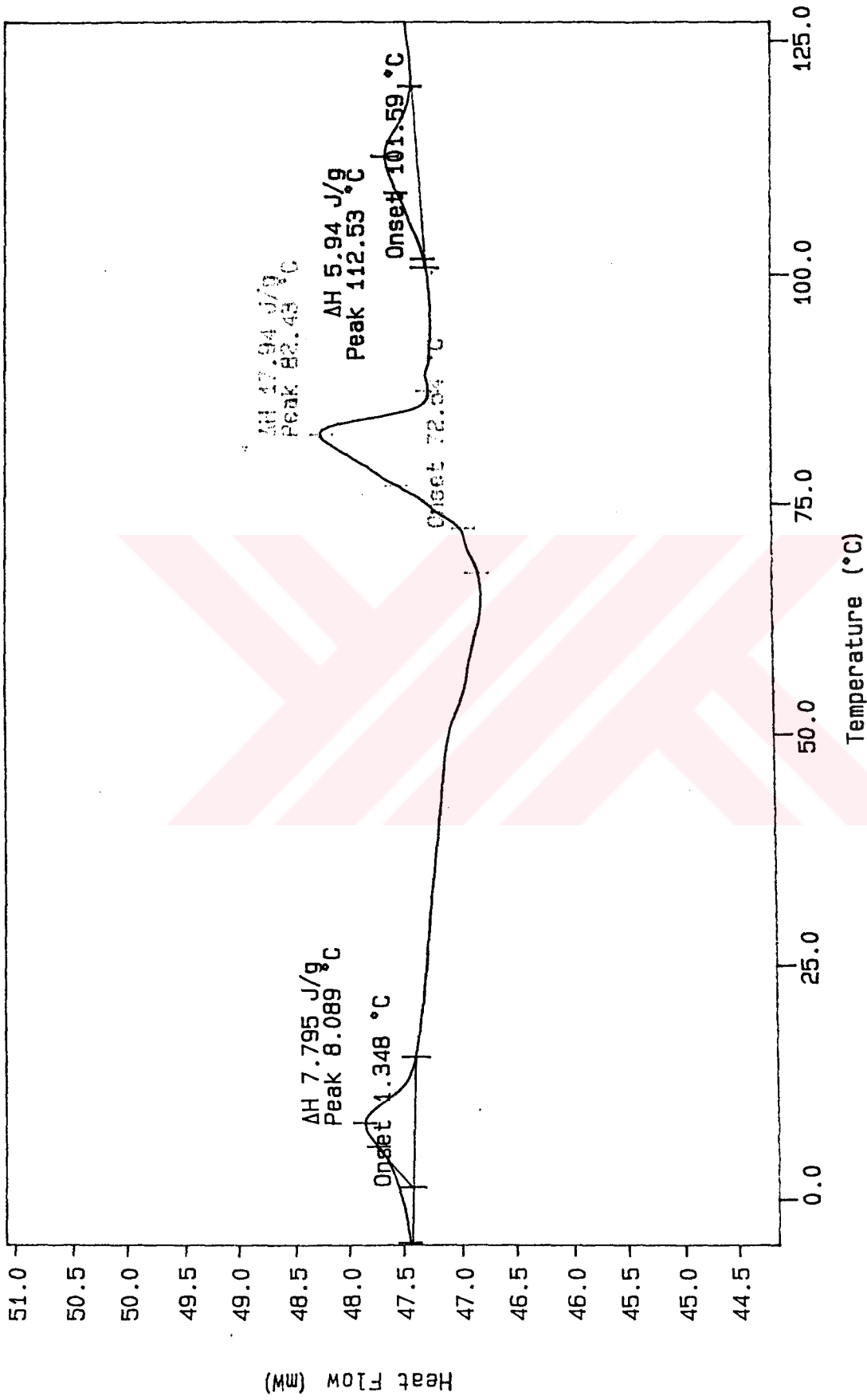
Şekil 6.76 Bileşik 7d'nin UV spektrumu



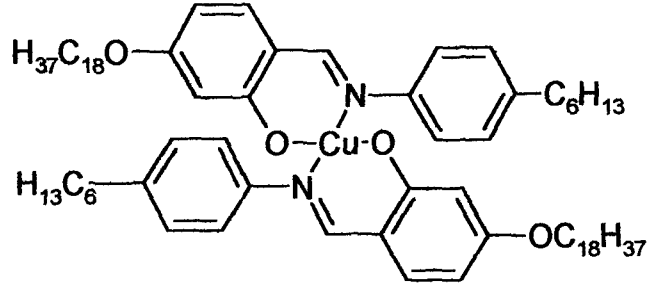
Şekil 6.77 Bileşik 7d'nin IR spektrumu



Şekil 6.78 Bileşik 7d'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.79 Bileşik 7d'nin DSC termogramı

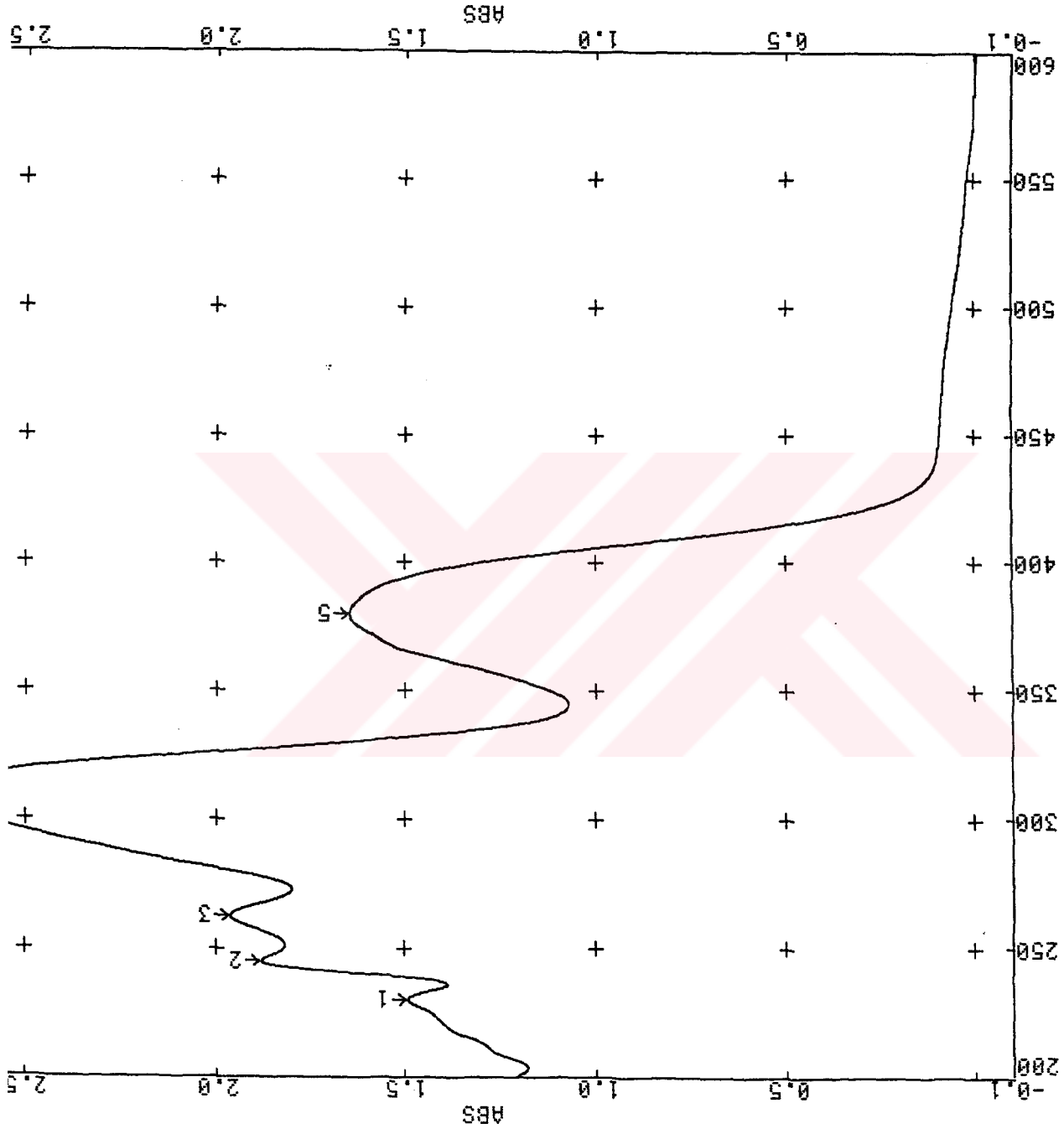
Bis[(N-4'-heksilfenil)-4-n-oktadesiloksisilisilaldiminato]bakır (II) (7e):

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 378.4$, IR: $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{74}\text{H}_{116}\text{CuN}_2\text{O}_4$ (1161.30): MS (EI):
 - m/z (%) = 1162 (2) $[\text{M}]^+$, 550 (100) $[\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{NO}_2]$, 297 (77) $[\text{550- C}_{18}\text{H}_{37}]$.

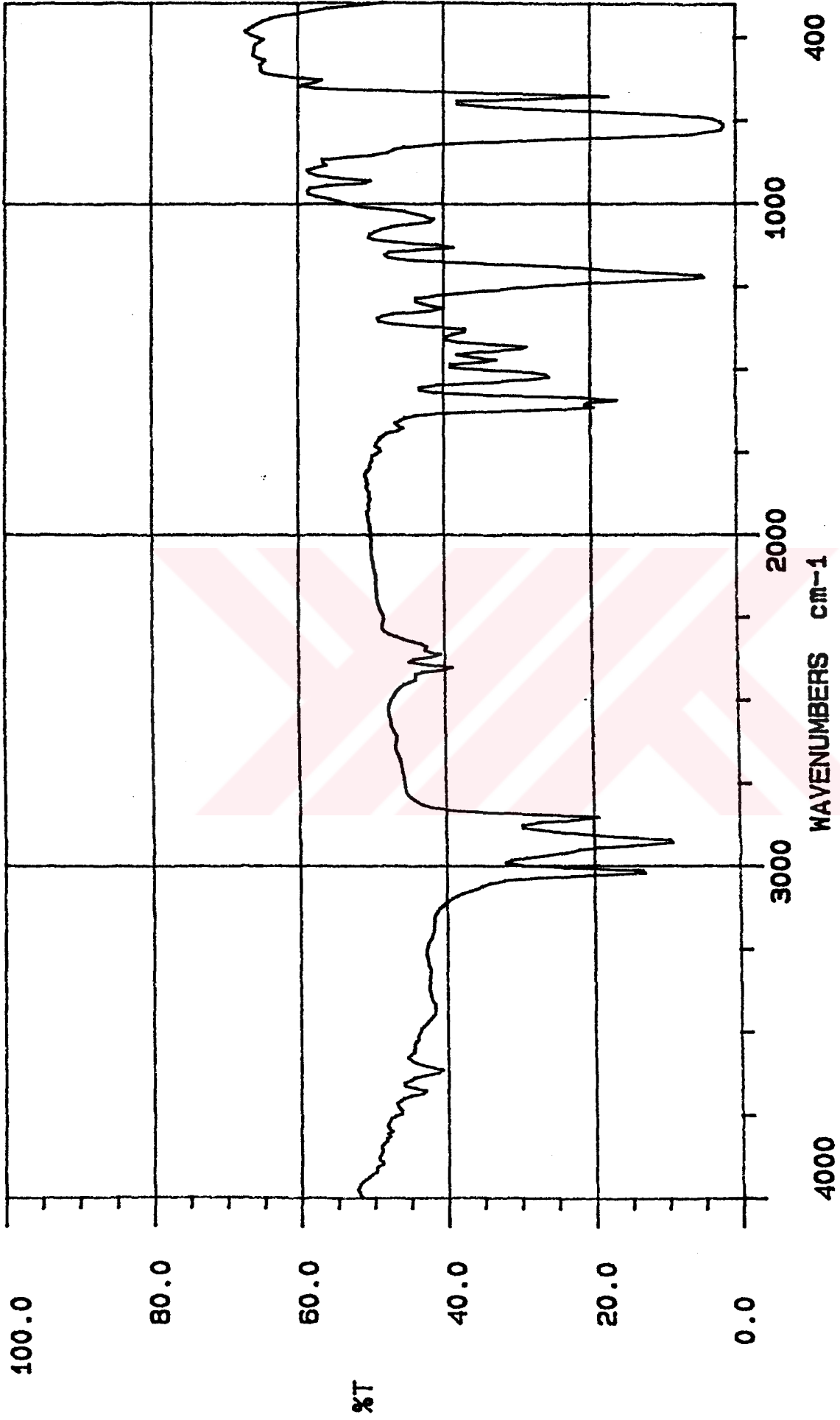
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
72 (0.210 g)	1161.30	yeşil-kahverengi	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür

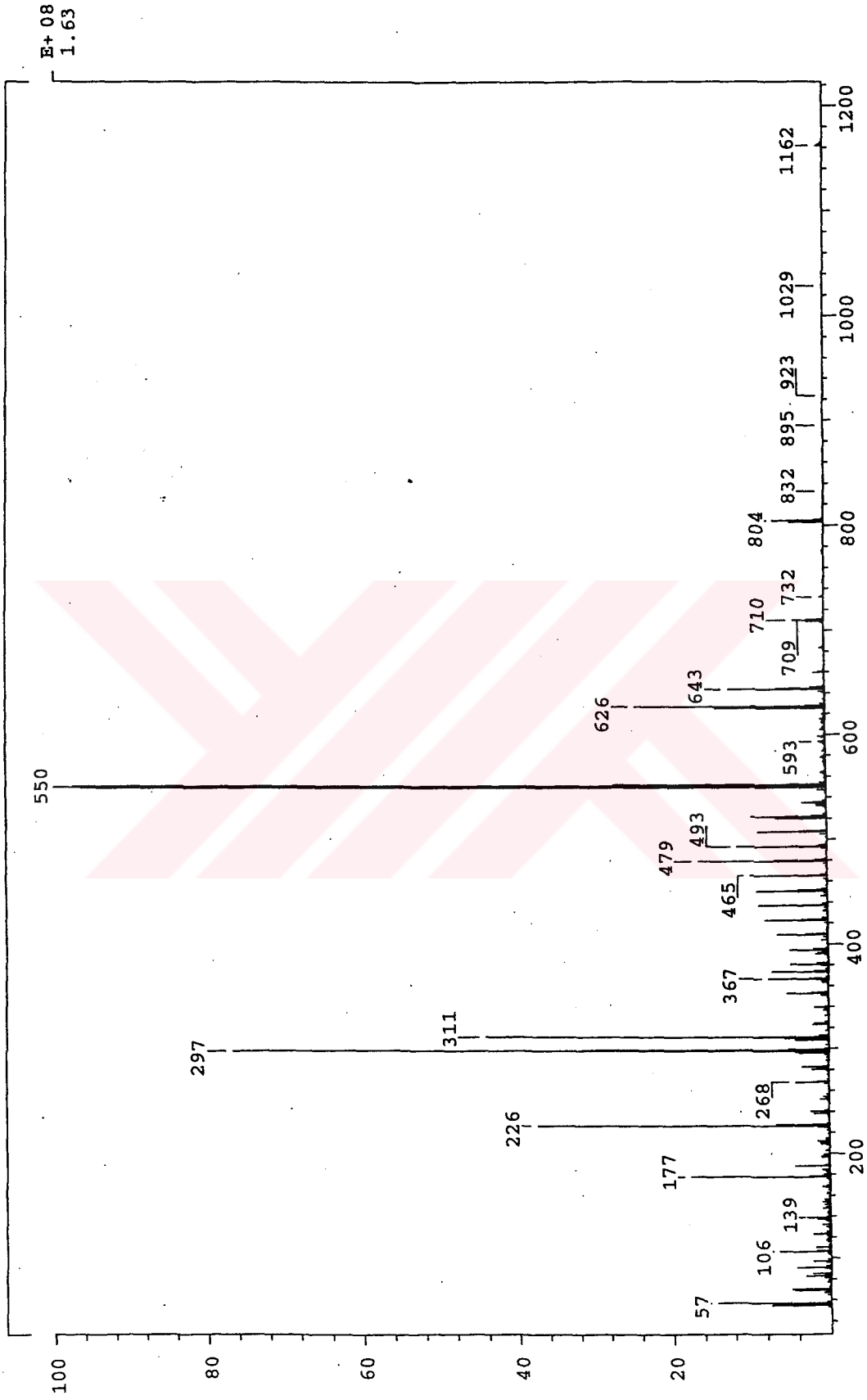


Şekil 6.80 Bileşik 7e'nin UV spektrumu

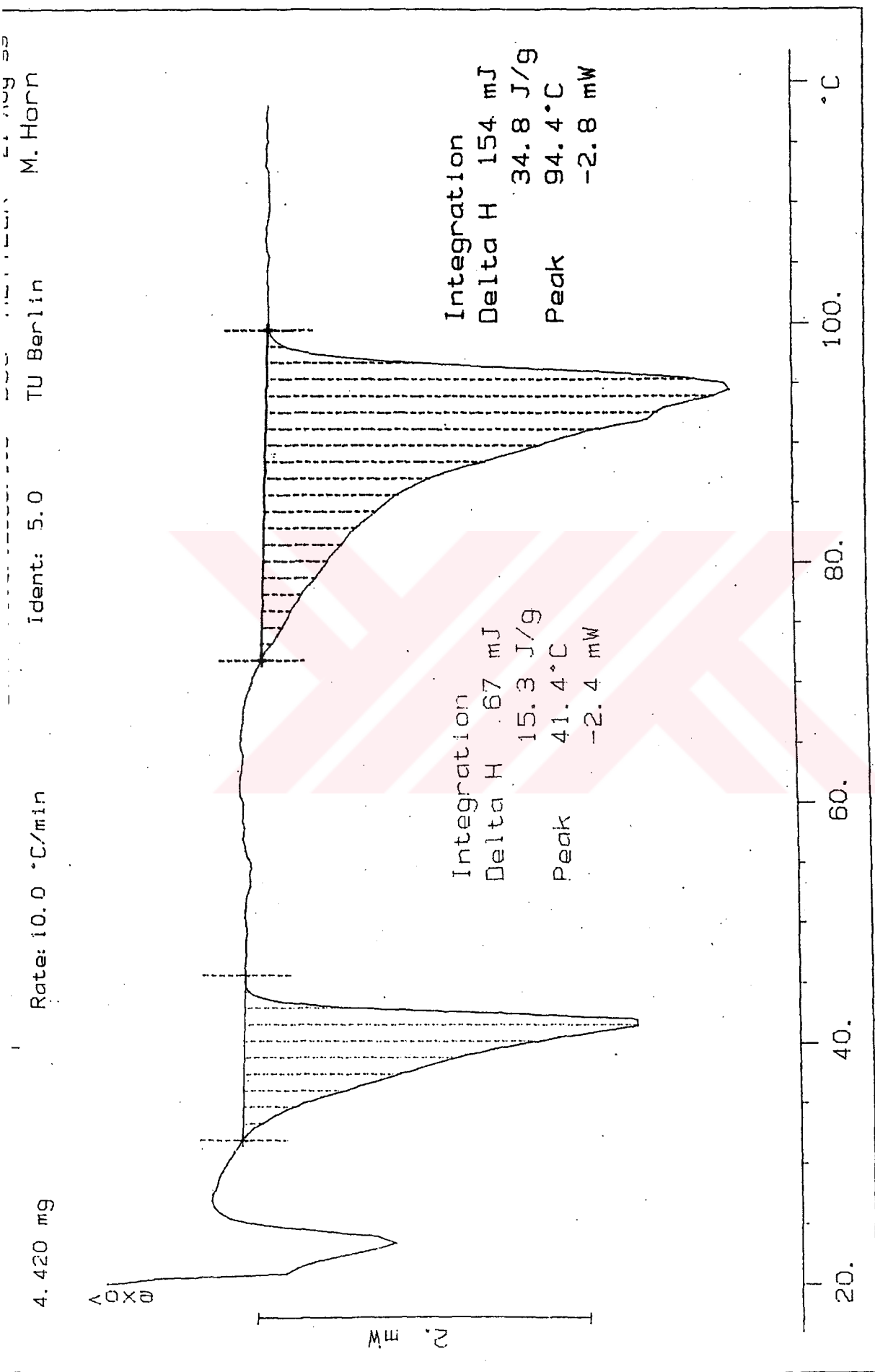


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil 6.81 Bileşik 7e'nin IR spektrumu

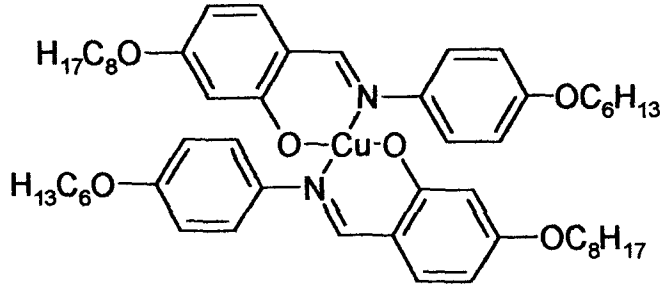


Şekil 6.82 Bileşik 7e'nin MS (EI) spektrumu



Şekil 6.83 Bileşik 7e'nin DSC termogramı

Bis[(N-4'-heksiloksifenil)-4-n-oktiloksisalisilaldiminato]bakır (II) (8a):

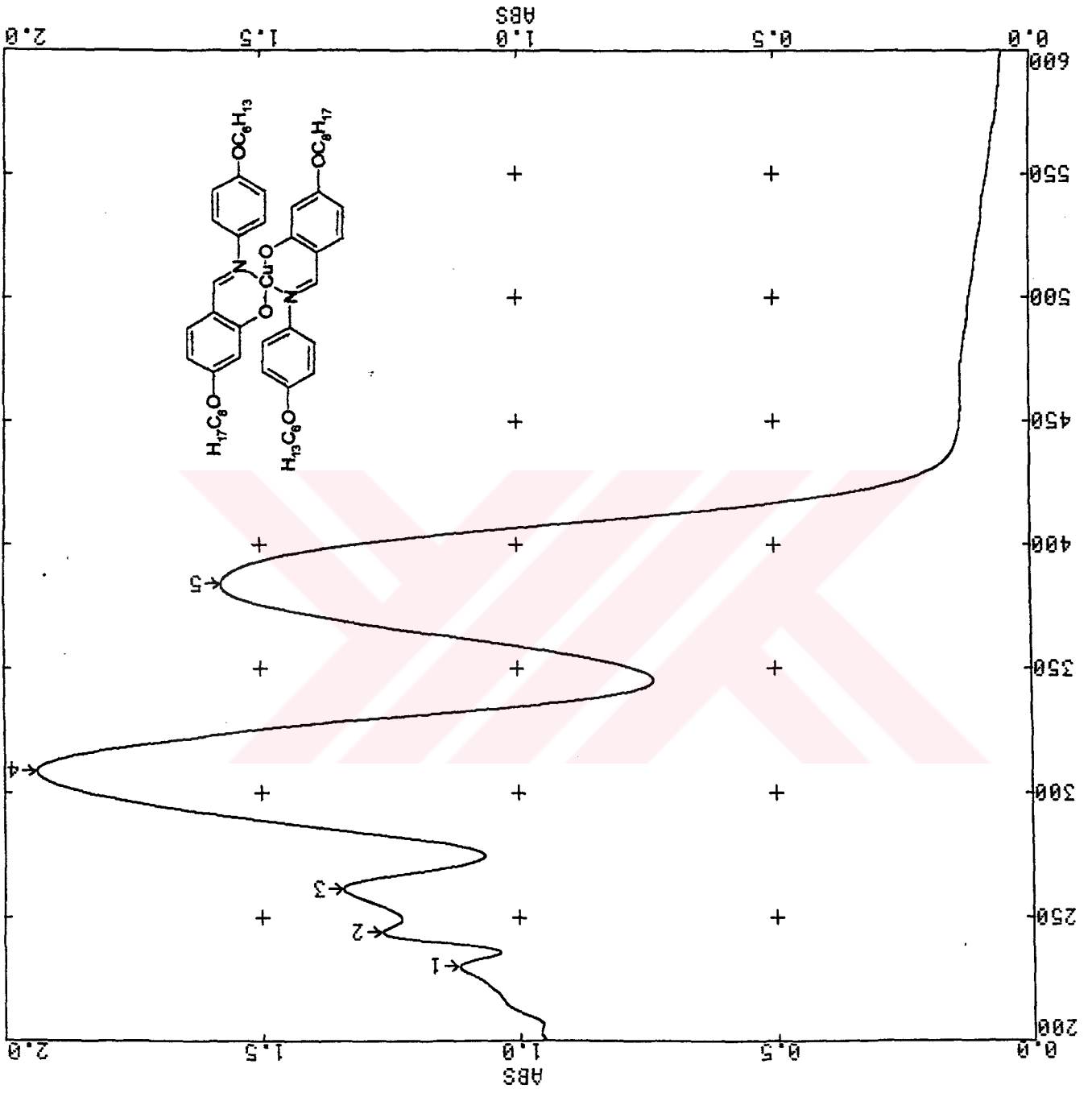


UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 380.8$; **IR:** $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{CuN}_2\text{O}_6$ (912.75); **MS (EI):** m/z (%) = 911 (15) $[\text{M}]^+$, 425 (100) $[\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_2]$; 313 (23) $[425-\text{C}_8\text{H}_{16}]$; **EA:** %C 71.1; %H 8.3; %N 3.1; bulunan % C70.9; %H 8.1; %N 3.1.

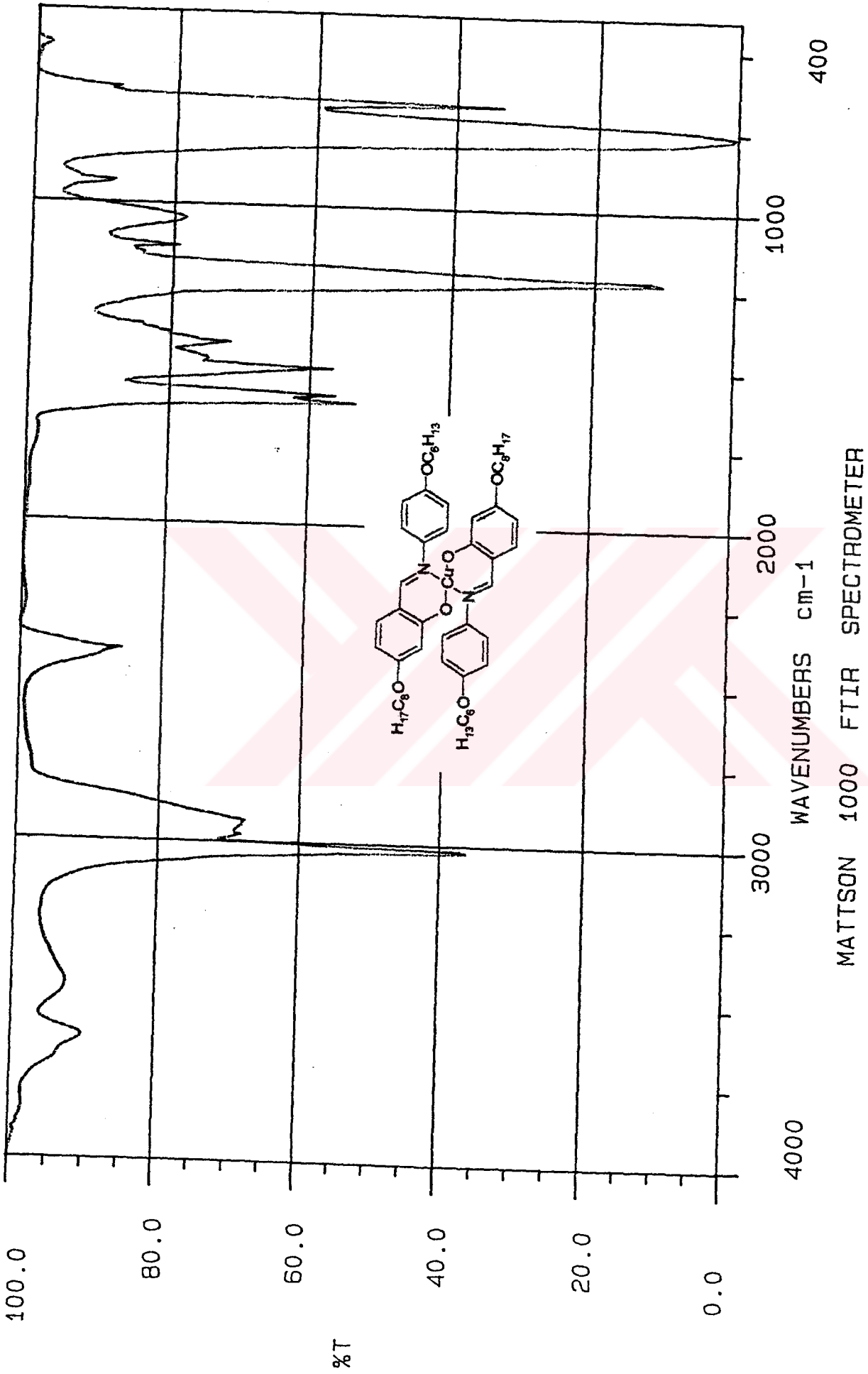
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
65 (0.30 g)	912.75	açık-kahverengi	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür



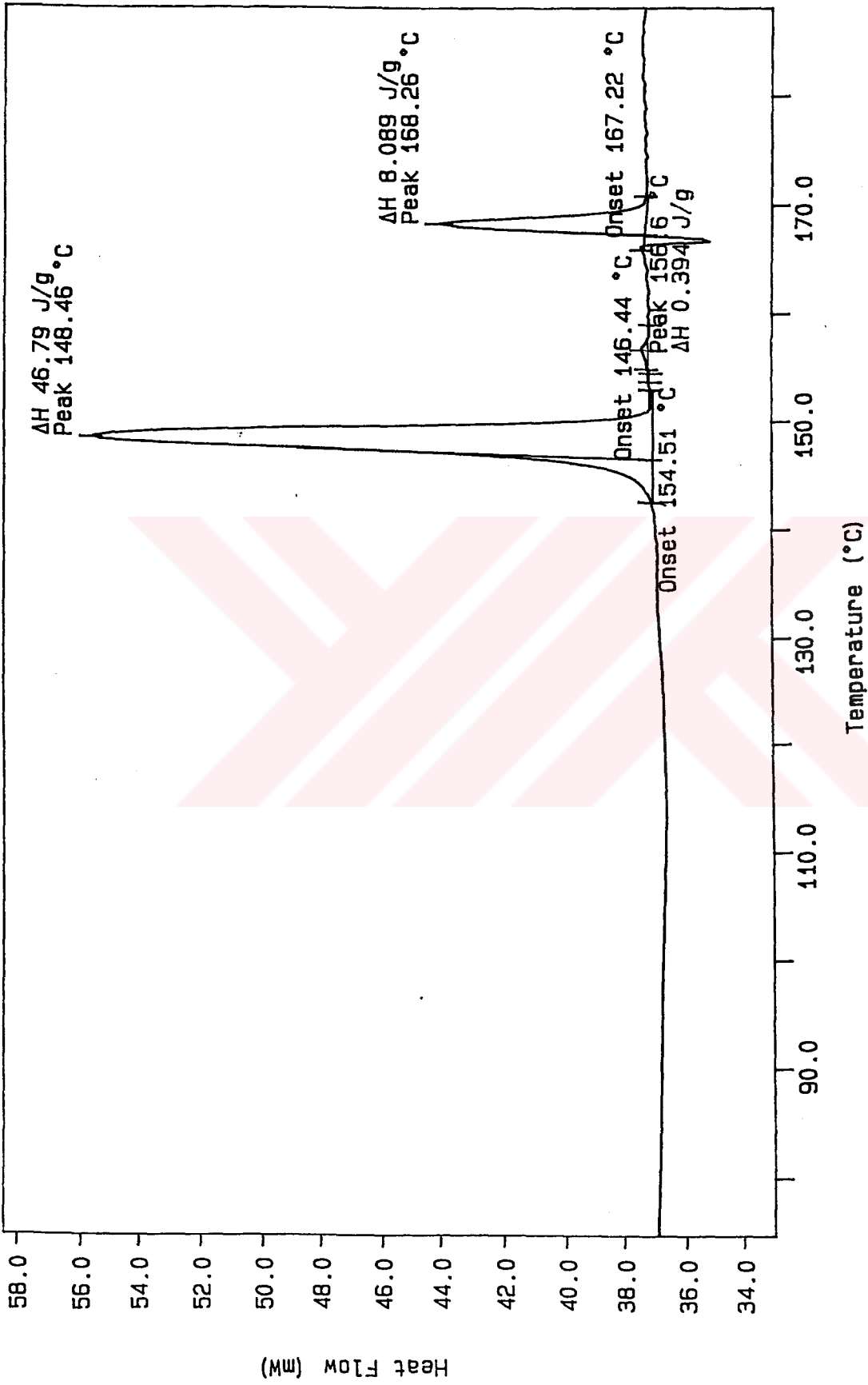
Şekil 6.84 Bileşik 8a'nın UV spektrumu



Şekil 6.85 Bileşik 8a'nın IR spektrumu

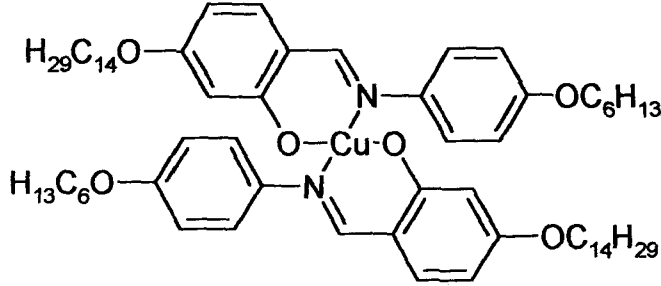


Şekil 6.86 Bileşik 8a'nın MS (EI) spektrumu



Şekil 6.87 Bileşik 8a'nın DSC termogramı

Bis[(N-4'-heksiloksifenil)-4-n-tetradesiloksisilisilaldiminato]bakır (II) (8c):

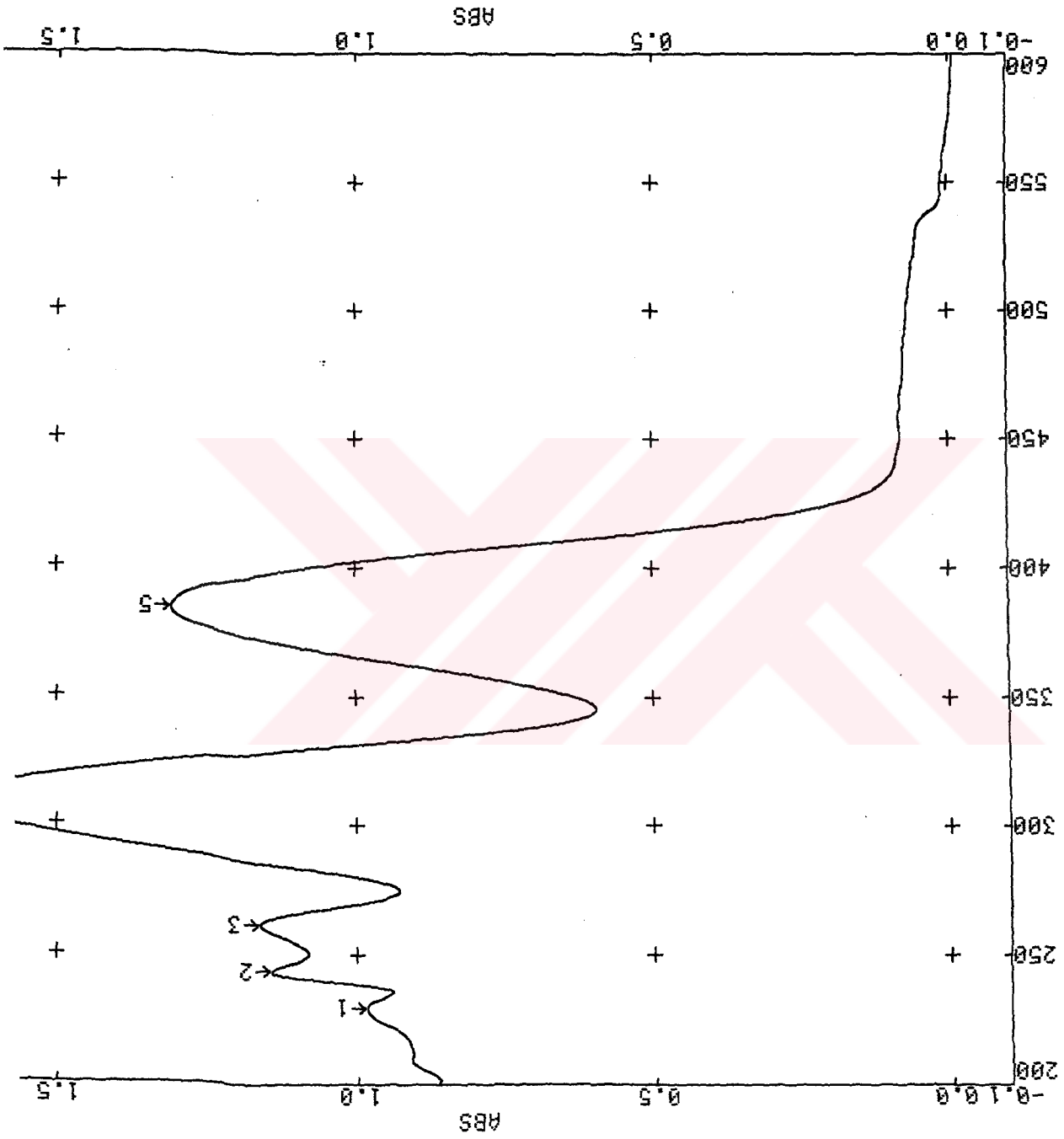


UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 380.1$; IR: $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{66}\text{H}_{100}\text{CuN}_2\text{O}_6$ (1081.06); EA: %C 73.3; %H 9.3; %N 2.6; bulunan %C 73.3; %H 9.4; %N 2.4.

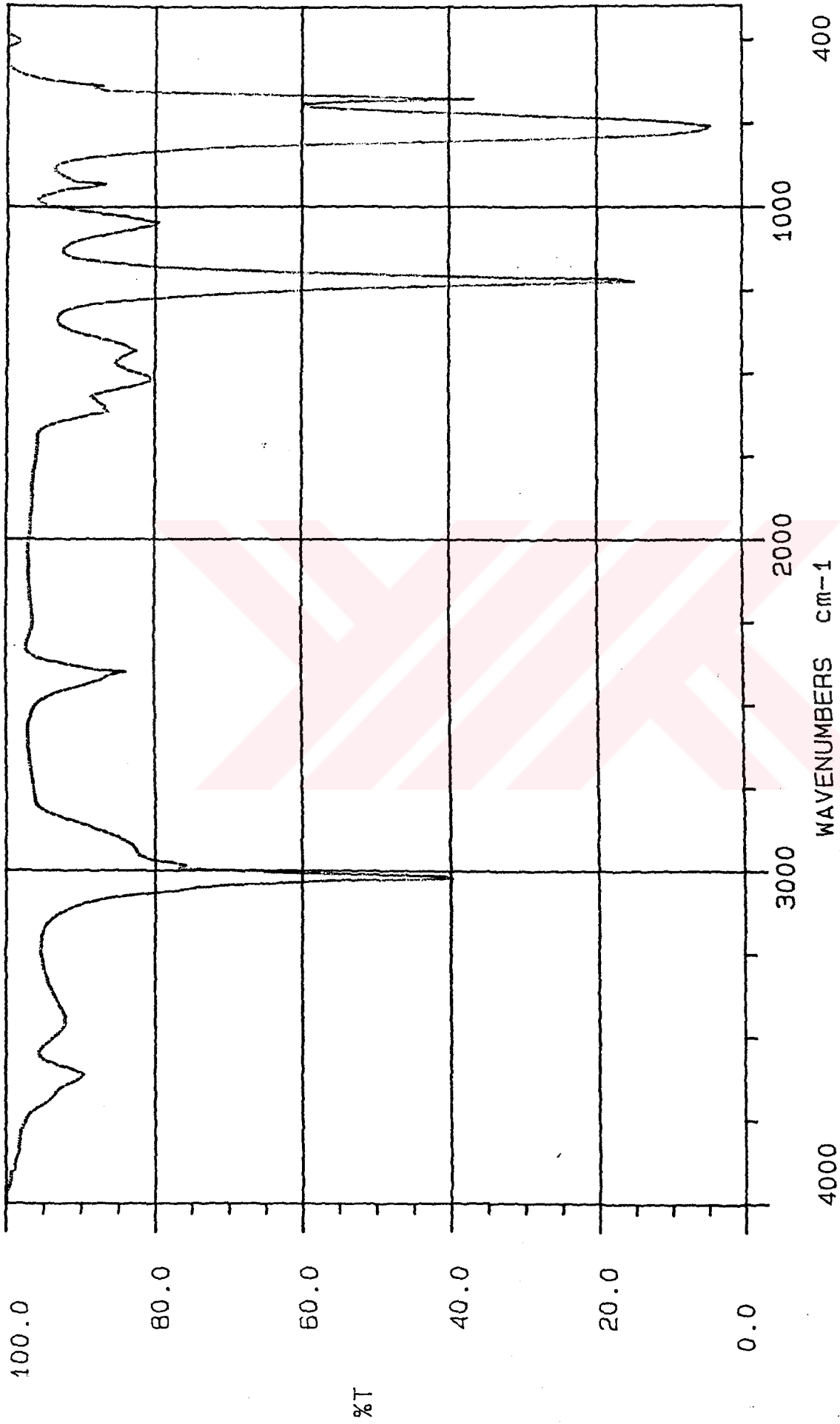
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
68 (0.37 g)	1081.06	açık-kahverengi	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür

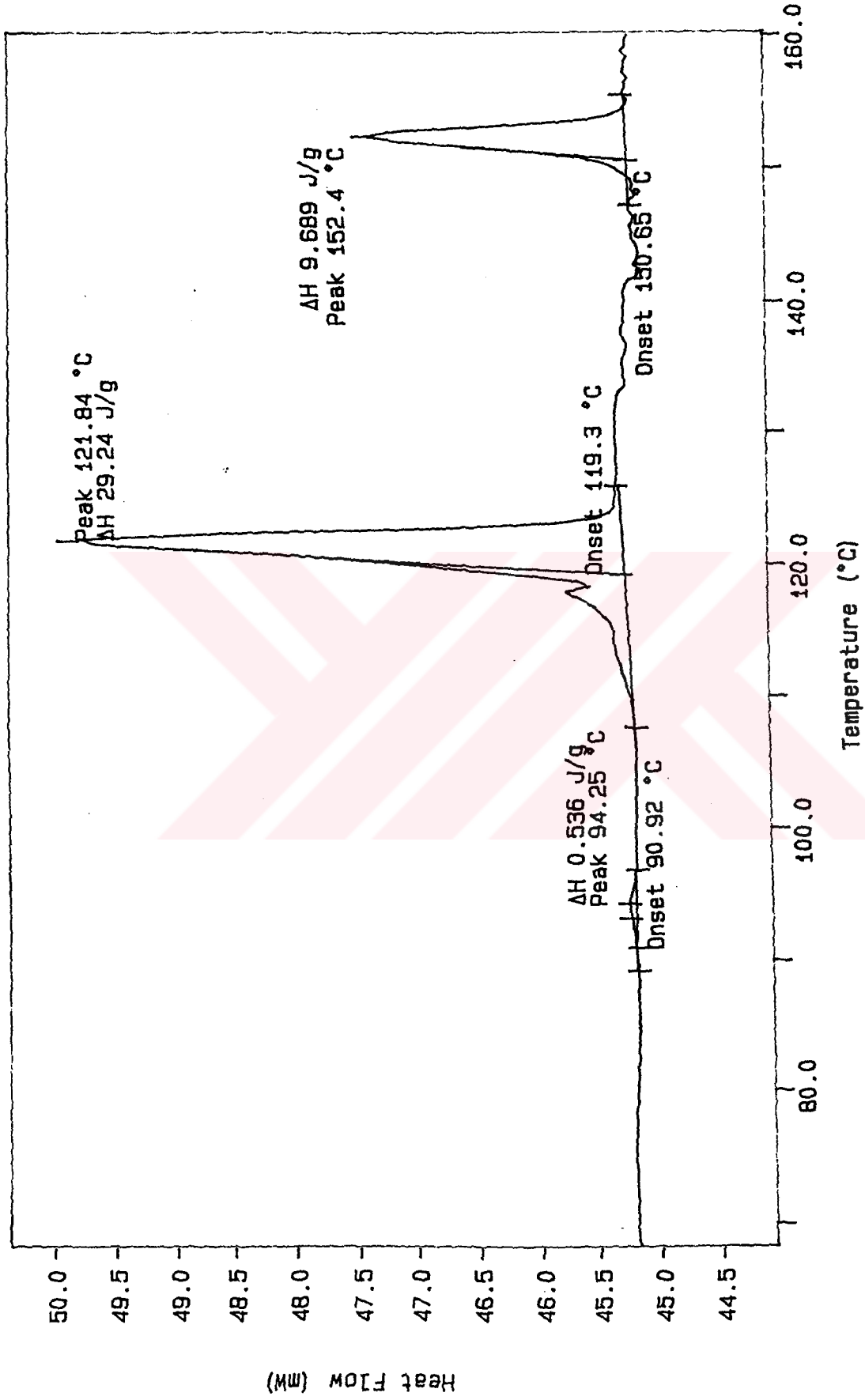


Şekil 6.88 Bileşik 8c'nin UV spektrumu

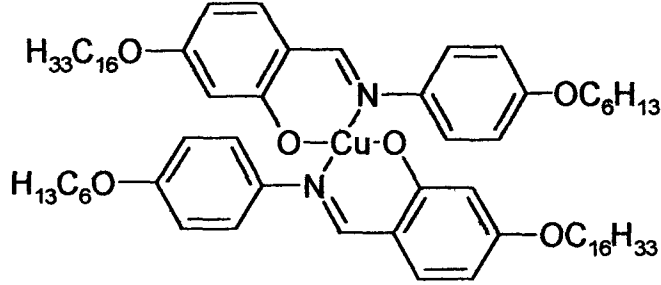


MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil 6.89 Bileşik 8c'nin IR spektrumu



Şekil 6.90 Bileşik 8c'nin DSC termogramı

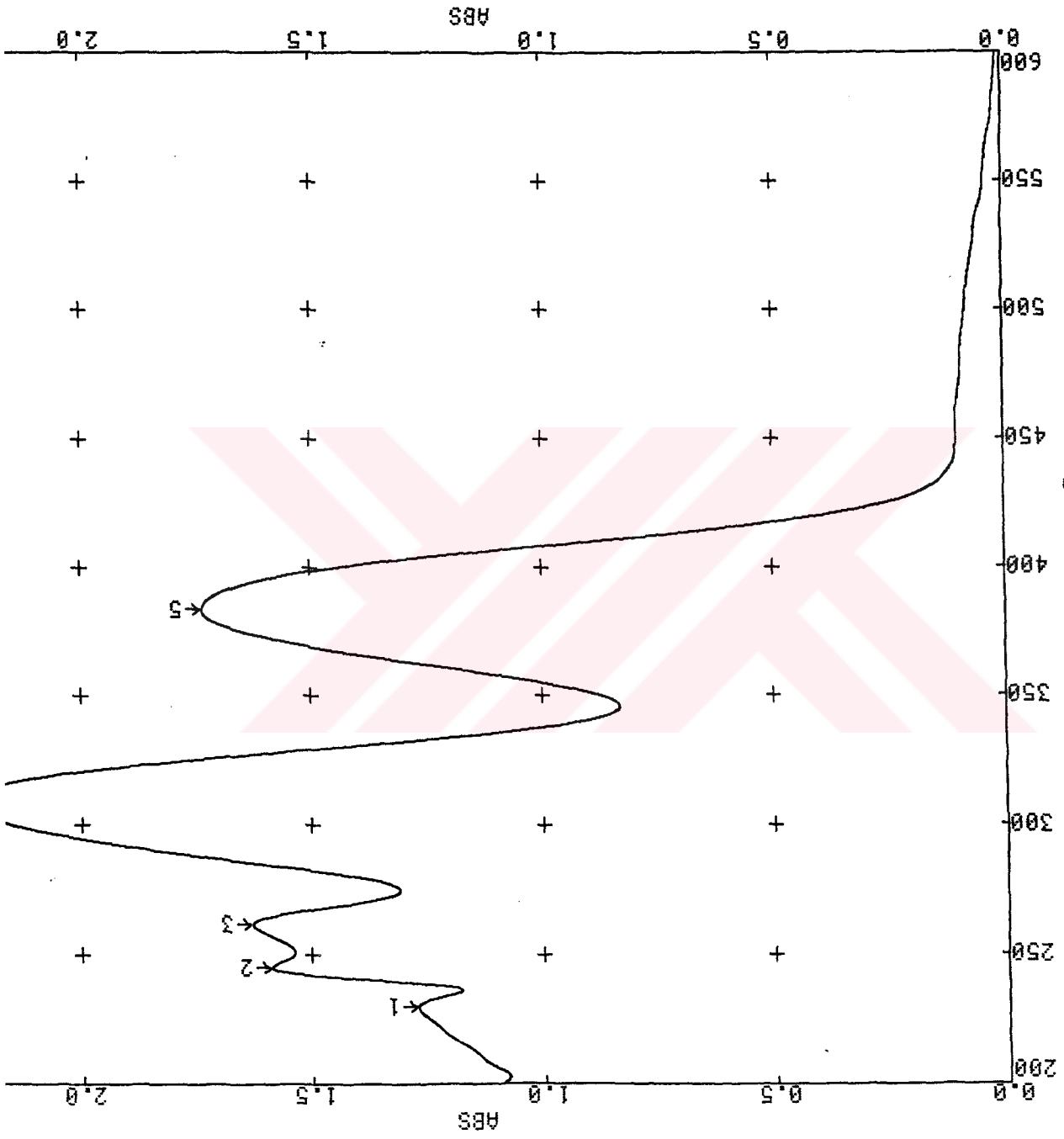
Bis[(N-4'-heksiloksifenil)-4-n-heksadesiloksisalisilaldiminato]bakır (II) (8d):

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 383.6$; **IR:** $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{70}\text{H}_{108}\text{CuN}_2\text{O}_6$ (1137.2); **EA:** %C 73.9; %H 9.6; %N 2.5; bulunan %C 73.8; %H 9.2; %N 2.3.

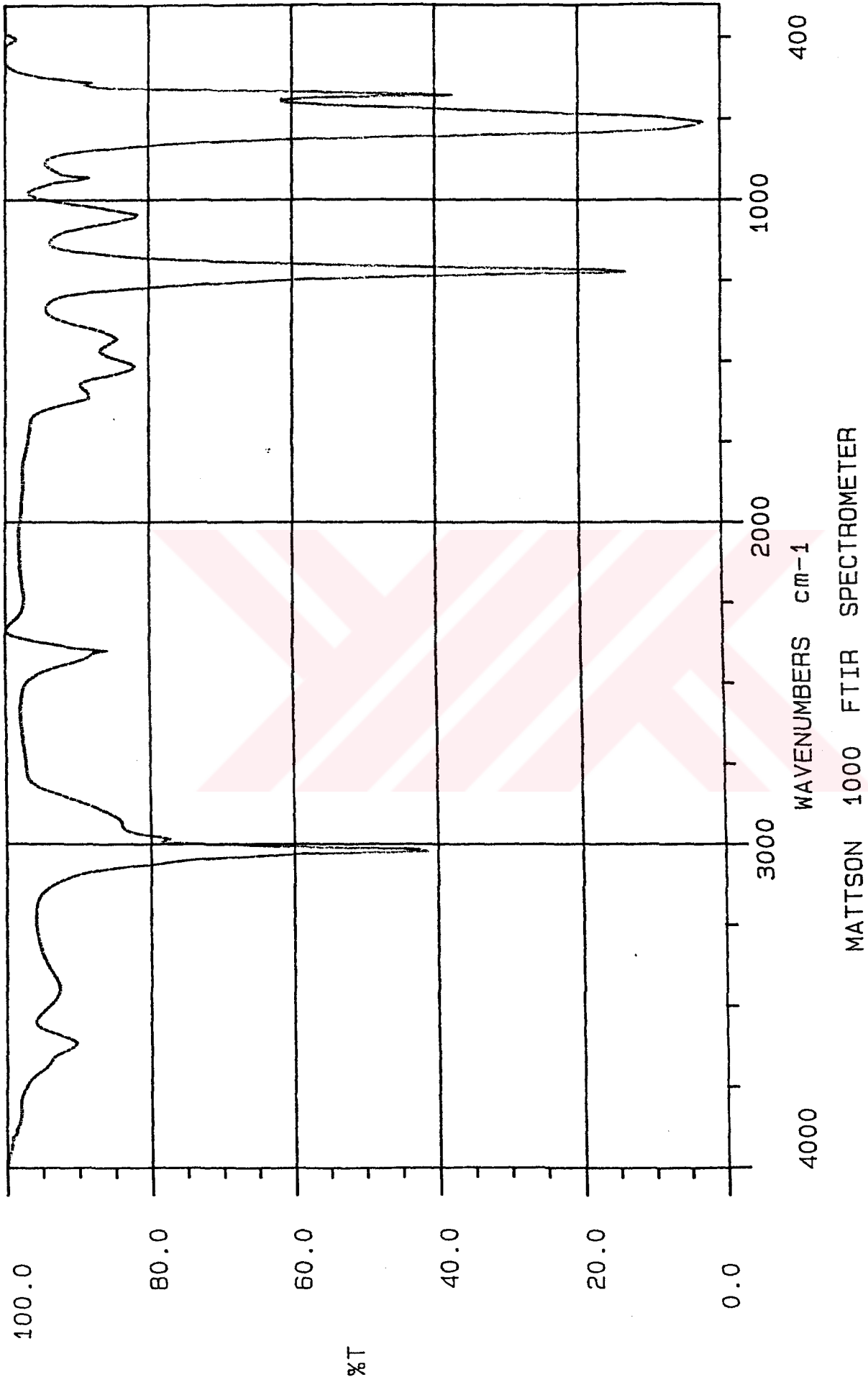
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
73 (0.41 g)	1137.2	açık-kahverengi	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

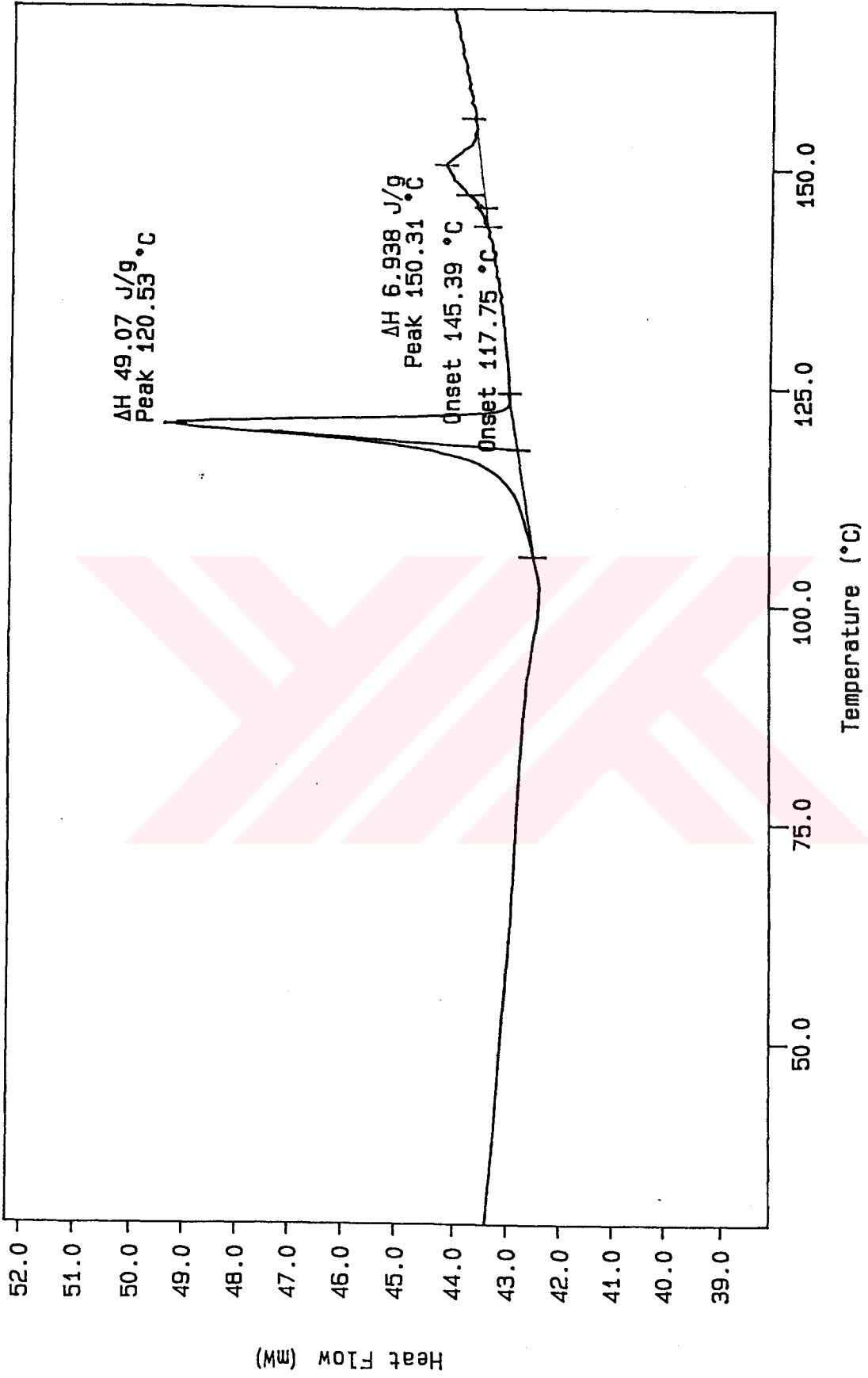
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür



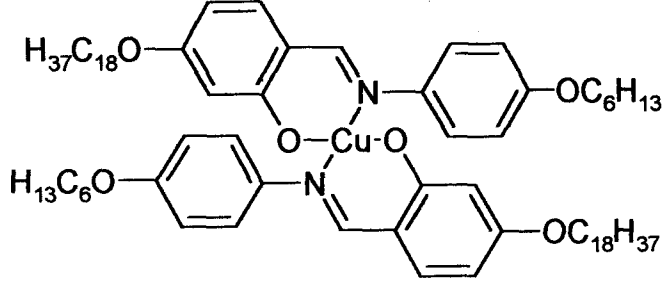
Şekil 6.91 Bileşik 8d'nin UV spektrumu



Şekil 6.92 Bileşik 8d'nin IR spektrumu



Şekil 6.93 Bileşik 8d'nin DSC termogramı

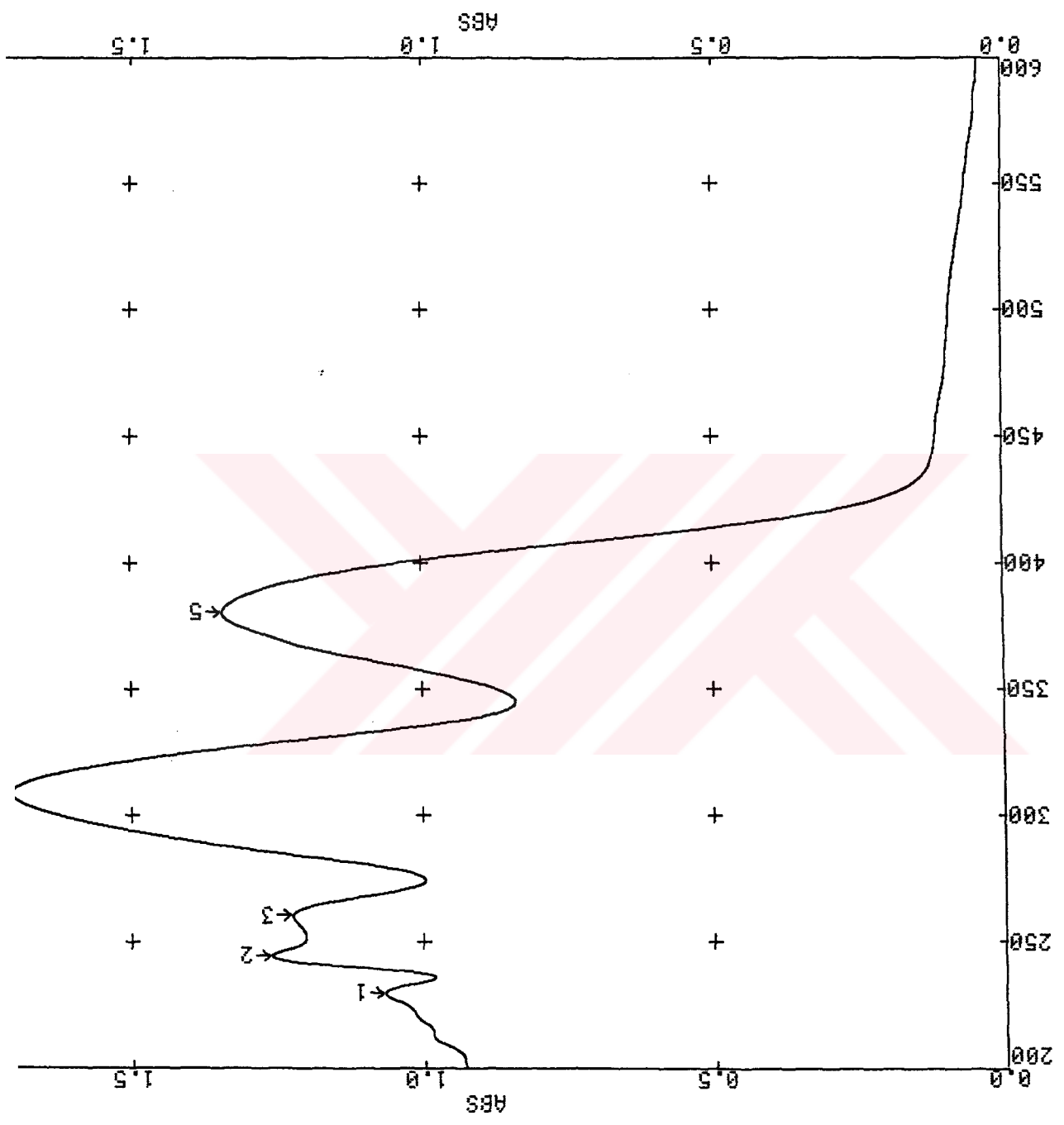
Bis[(N-4'-heksiloksifenil)-4-n-oktadesiloksisilisilaldiminato]bakır (II) (8e):

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 380.5$; IR: $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}_{74}\text{H}_{116}\text{CuN}_2\text{O}_6$ (1193.3); EA: %C 74.5; %H 9.8; %N 2.3; bulunan %C 74.3; %H 9.5; %N 2.1.

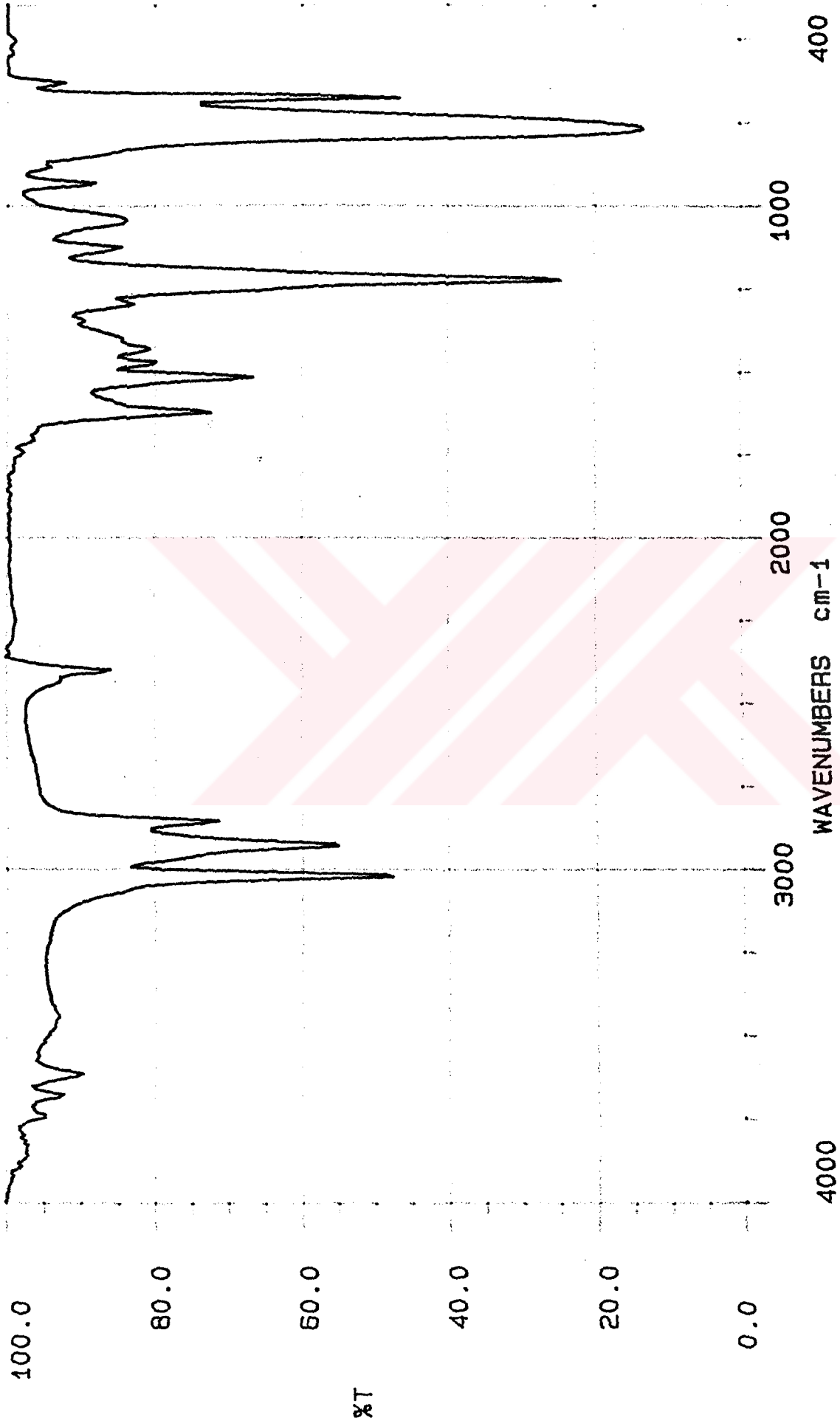
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
69 (0.41 g)	1193.3	açık-kahverengi	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür

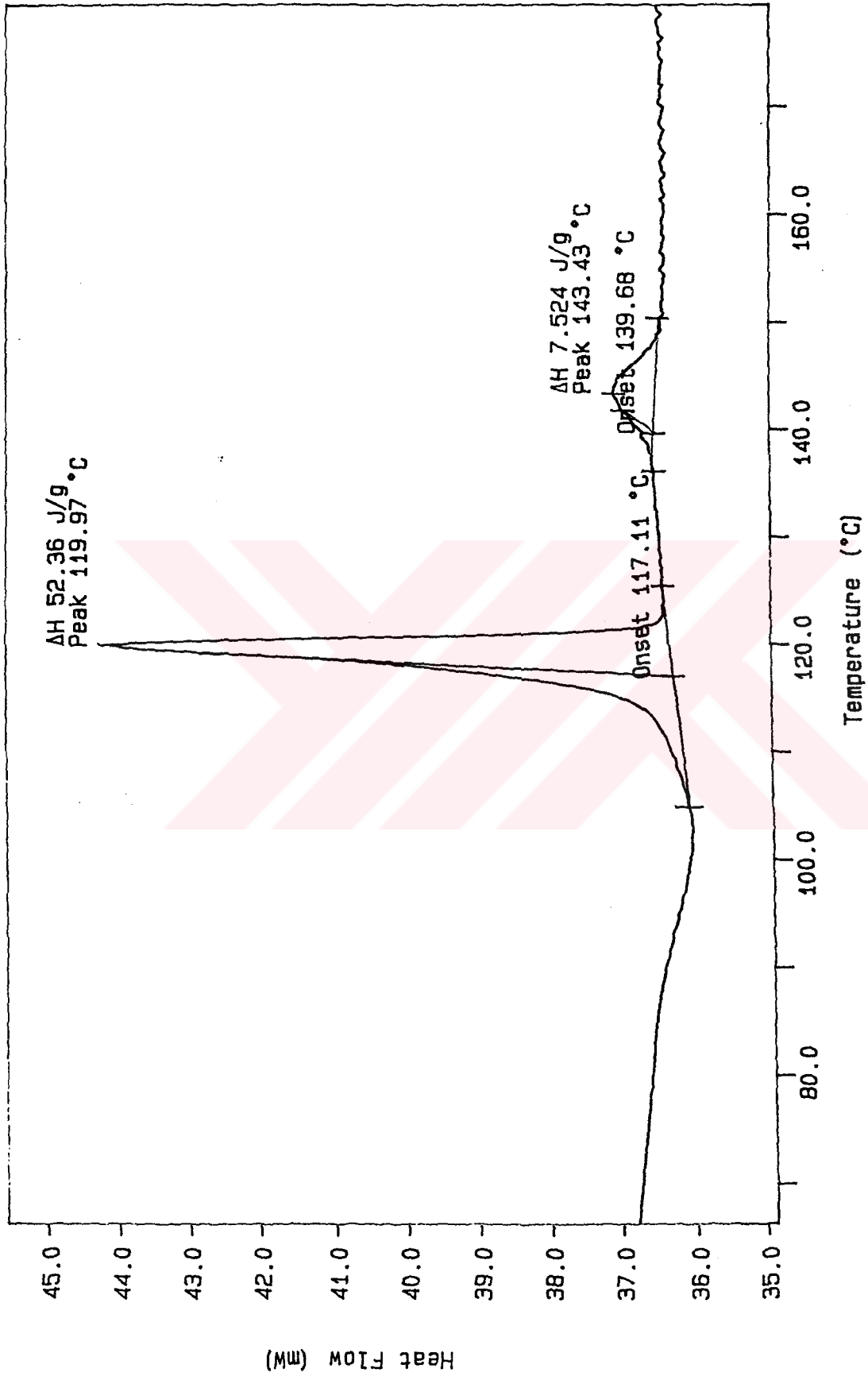


Şekil 6.94 Bileşik 8e'nin UV spektrumu



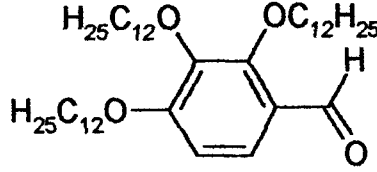
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil 6.95 Bileşik 8e'nin IR spektrumu



Şekil 6.96 Bileşik 8e'nin DSC termogramı

6.4 2,3,4-Tridodesiloksibenzaldehid (10)'in sentezi :



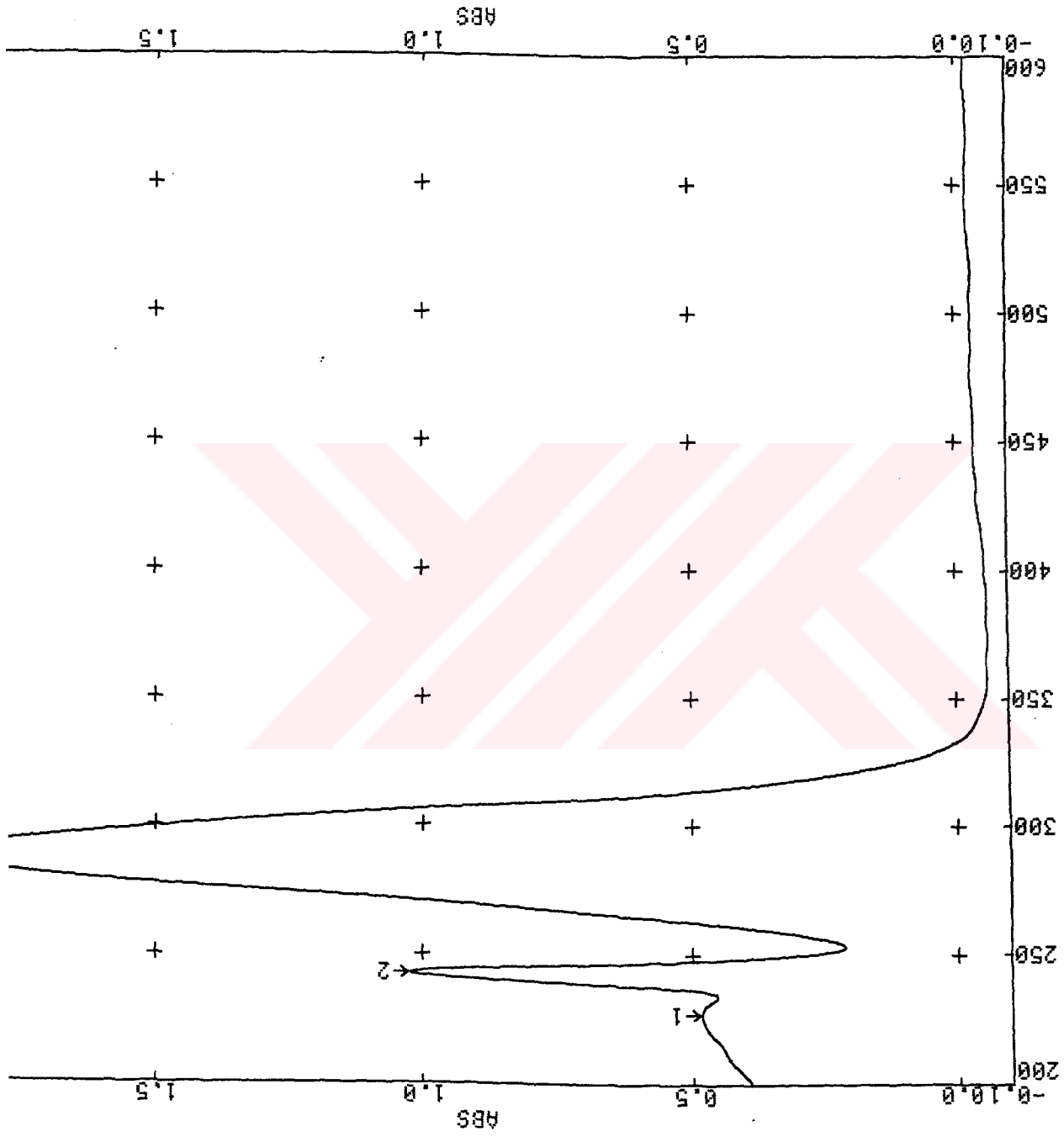
2,3,4-Tridodesiloksibenzaldehid (10) bileşiğinin sentezi için, 2,3,4-trihidroksibenzaldehid'in (15 mmol) DMF'deki çözeltisine 36 mmol n-dodesilbromür bileşiği ve 30 mmol K_2CO_3 ile 0.730 mmol KI eklenerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzüldü ve kloroform ile yıkandı. Çözücüler döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Reaksiyon sonunda oluşan ürün kolon kromatografisi (PE: EA, 10:1) ile saflaştırıldı (Praefcke vd., 1992).

1H -NMR (200 MHz): δ (ppm) = 10.23 (s; 1H, CHO), 7.55 (d; $J \approx 8.5$ Hz, 1 arom. H), 6.69 (d; $J \approx 8.5$ Hz, 1 arom. H), 4.13, 4.09, 4.02 (3t; 6H, 3 $-OCH_2-$), 1.80-1.88, 1.81-1.73, 1.52-1.21 (3m; 48 alifatik H), 0.89 (t; $J \approx 7$ Hz, 3 CH_3); UV-VIS: λ (nm) = 288; IR: γ = 1721.48 cm^{-1} (CHO).

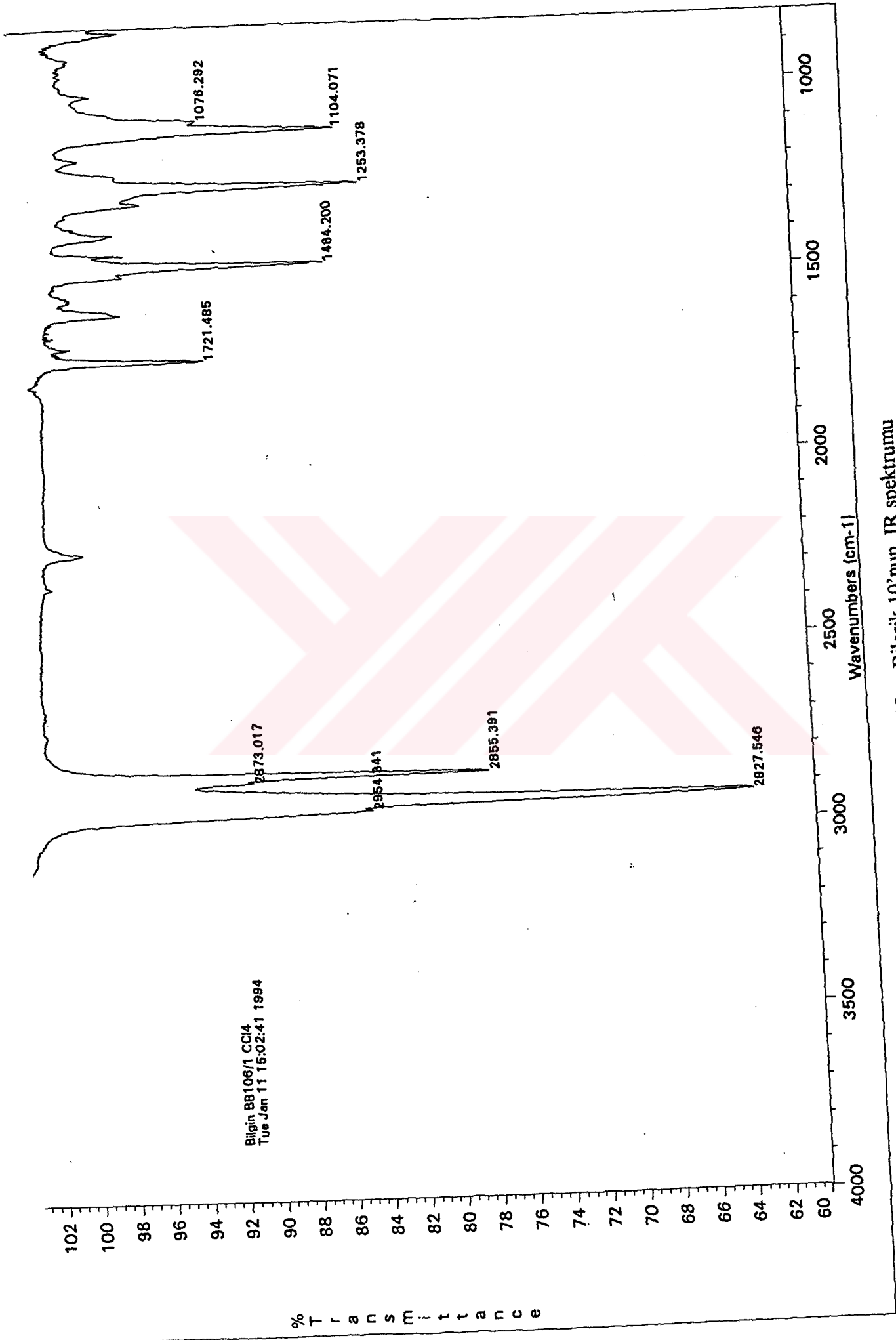
%Verim	M_A (g/mol)	e.n. ($^{\circ}C$)	Renk	Görünüm
99 (11.99 g)	659.09	62	sarı	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

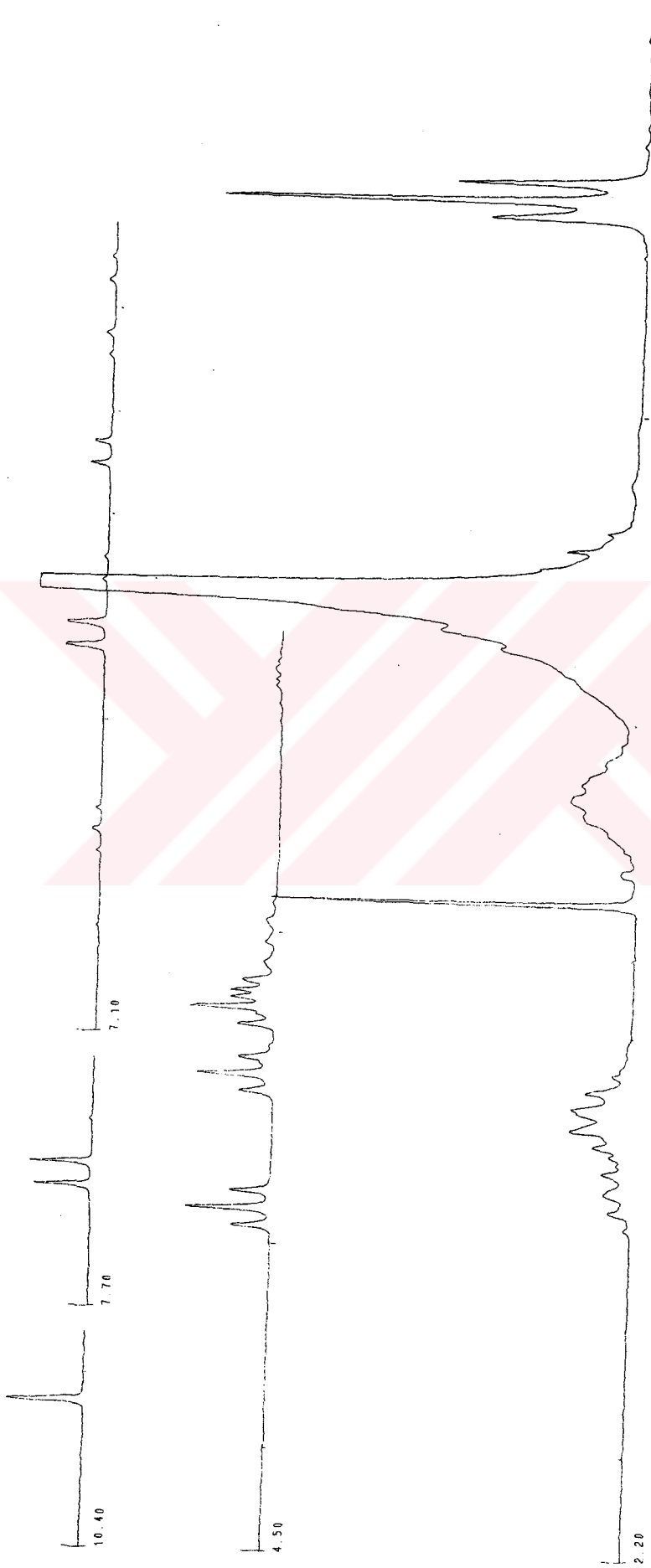
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür	çözünür



Şekil 6.97 Bileşik 10'nun UV spektrumu

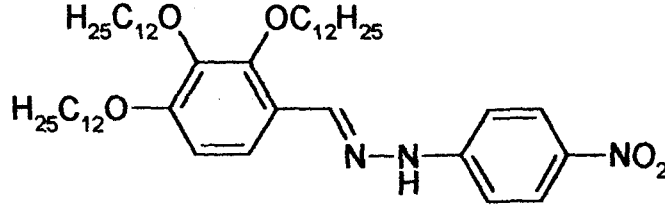


Şekil 6.98 Bileşik 10'nun IR spektrumu



Şekil 6.99 Bileşik 10'nun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

6.5 2,3,4-Tri(dodesiloksi)benzaldehyd-(4'-nitrofenil)-hidrazon bileşigi (12)'nin Sentezi:



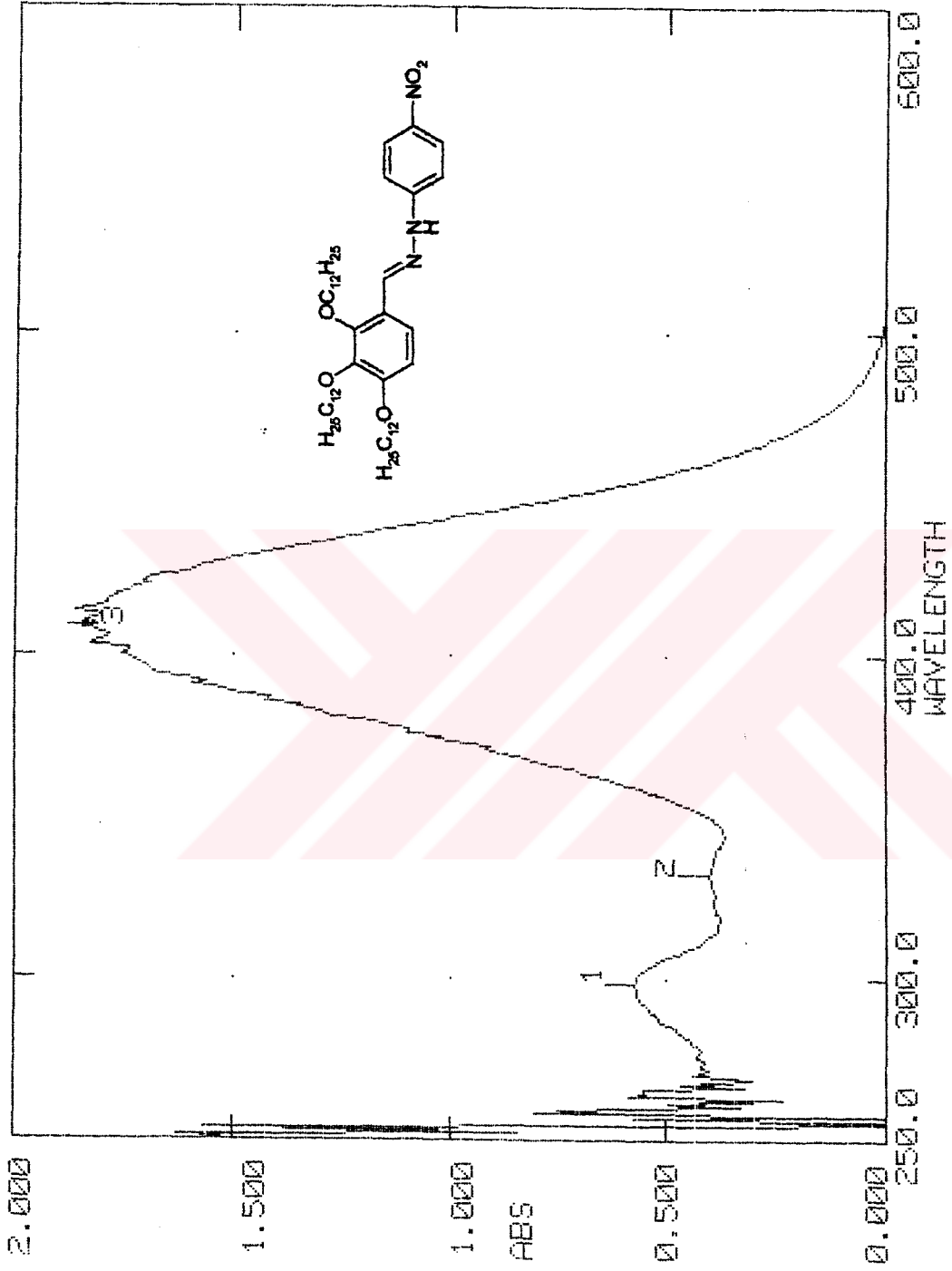
Bileşik 12'nin sentezi, 2,3,4-Tridodesiloksibenzaldehyd (5 mmol) ile p-nitrofenilhidrazin'in (6 mmol) 25 ml toluende p-toluensülfanilikasid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonuyla 6 saat geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon düzeneğinde su tutucu olarak Dean-Stark su tutucusu kullanıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve dietileter ile 3 kez (3x 50 ml) ekstrakte edildi, birleştirilen organik fazlar doymuş NaHCO₃ ve NaCl çözeltileriyle 3 kez yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçuruldu. Elde edilen ham ürün aseton/etanol karışımından kristalizasyon ile saflaştırıldı (Praefcke, vd., 1992).

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.17, 7.08 (2d: herbiçiri J \approx 8.5 Hz; 4 arom. H), 8.06 (s; HC=N), 7.95 (s; NH), 7.66, 6.71 (2d, J \approx 8.5 Hz, 2 arom. H), 4.05-3.97 (m; 3 OCH₂); ¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 154.96 (d; HC=N), 154.09, 149.76, 141.42, 139.92, 138.01, 120.66 (6s; 6 arom. C), 126.21, 120.62, 111.43, 108.89, (4d; 6 arom. CH), 77.35, 77.01, 76.65 (3t; 3 OCH₂); UV-VIS: λ (nm) = 401; IR: δ = 3650 cm⁻¹ (NH), 1592 cm⁻¹ (HC=N), C₄₉H₈₃N₃O₅ (794.22); MS-FAB: m/z (%)= [M+H]⁺ bulunan; 794.55 (100), 658.53 (13), 61.48 (8), 624.36 (8), 488.30 (7), 456.11 (7); hesaplanan 793.60.

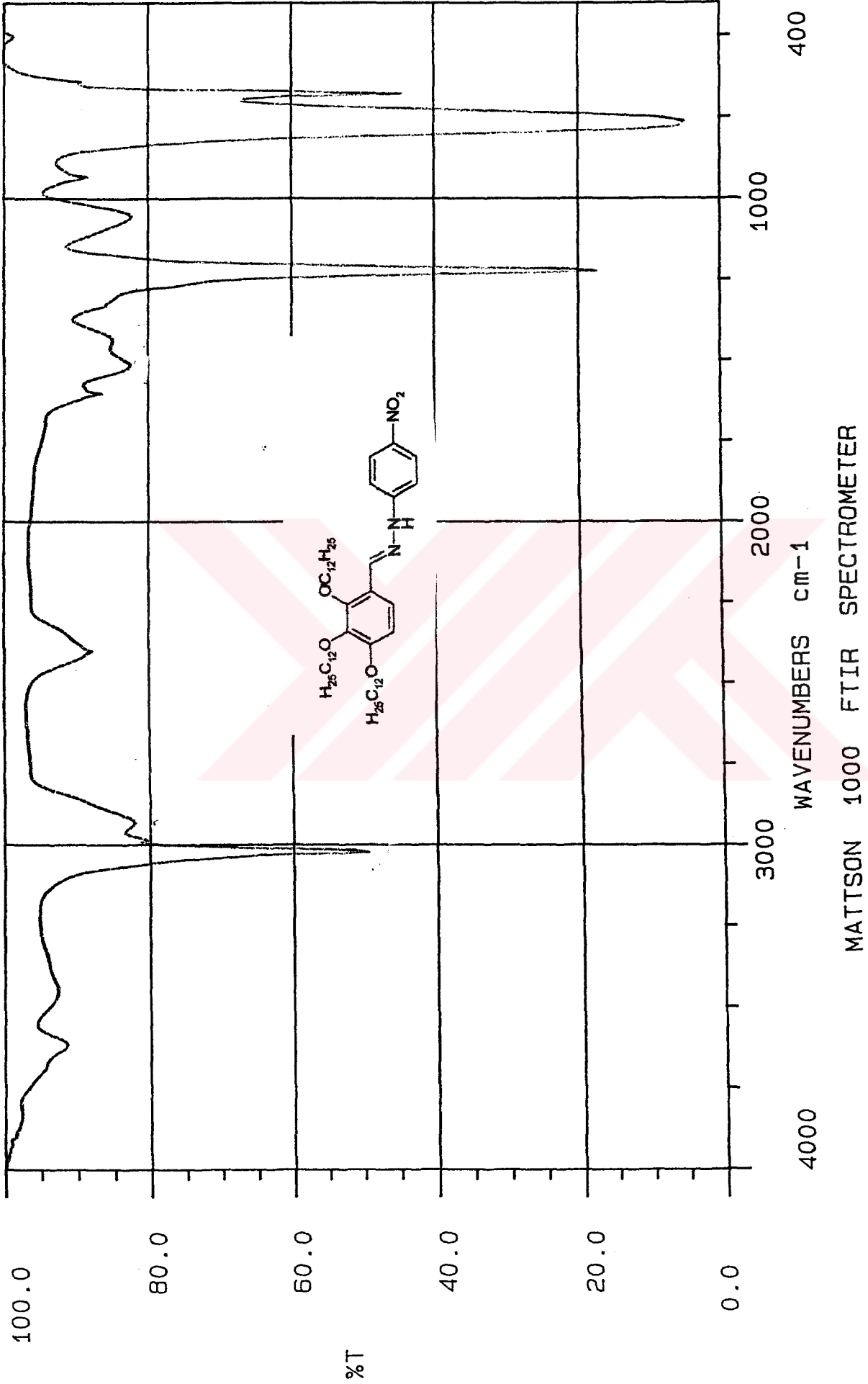
% Verim	M_A (g/mol)	Renk	Görünüm
<i>75 (1.59g)</i>	<i>794.22</i>	<i>turuncu</i>	<i>iğne kristal</i>

ÇÖZÜNÜRLÜK

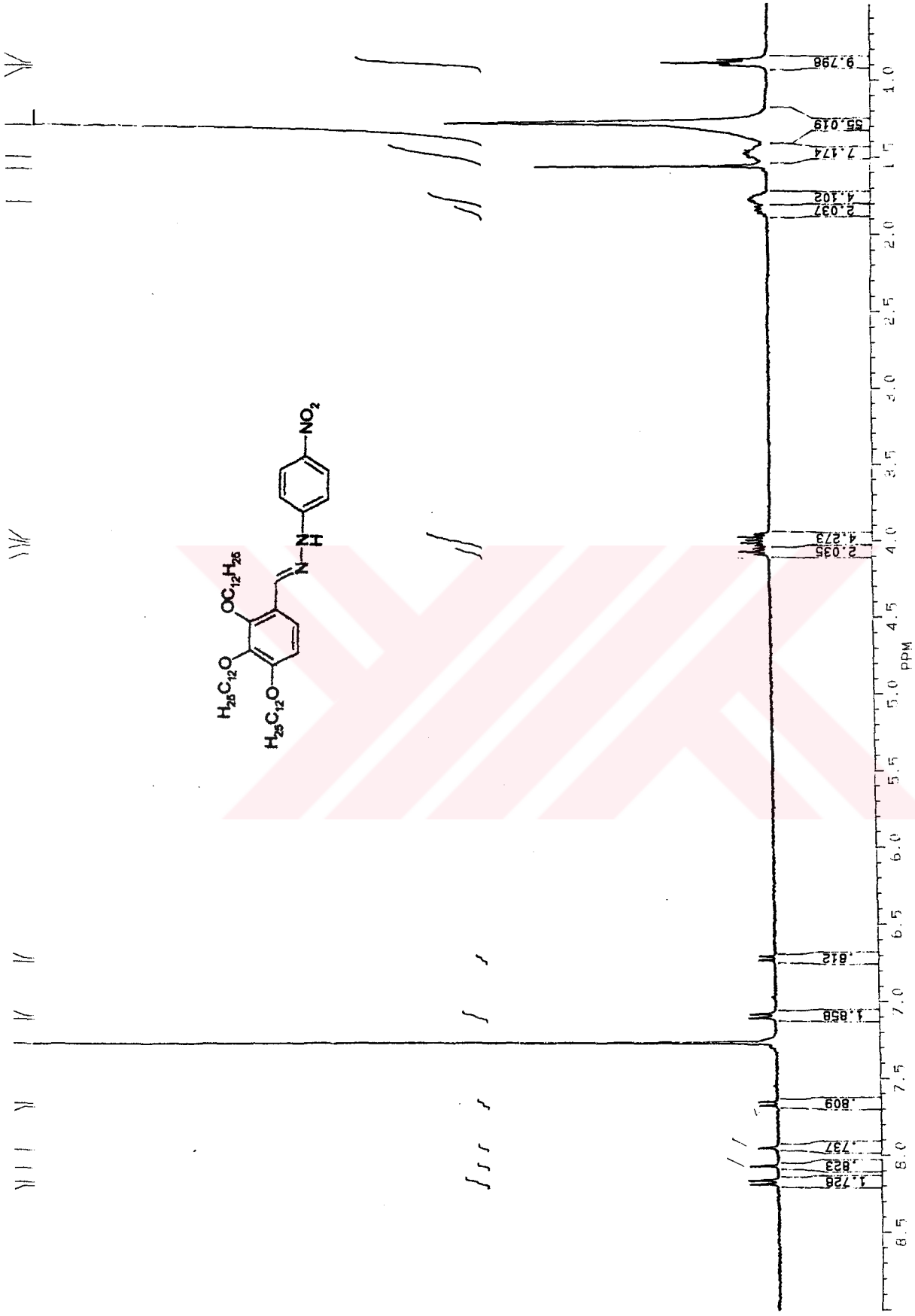
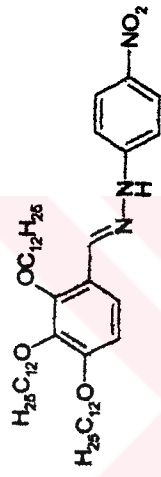
Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
<i>kısmen</i>	<i>kısmen</i>	<i>çözünür</i>	<i>çözünür</i>	<i>çözünür</i>	<i>çözünür</i>



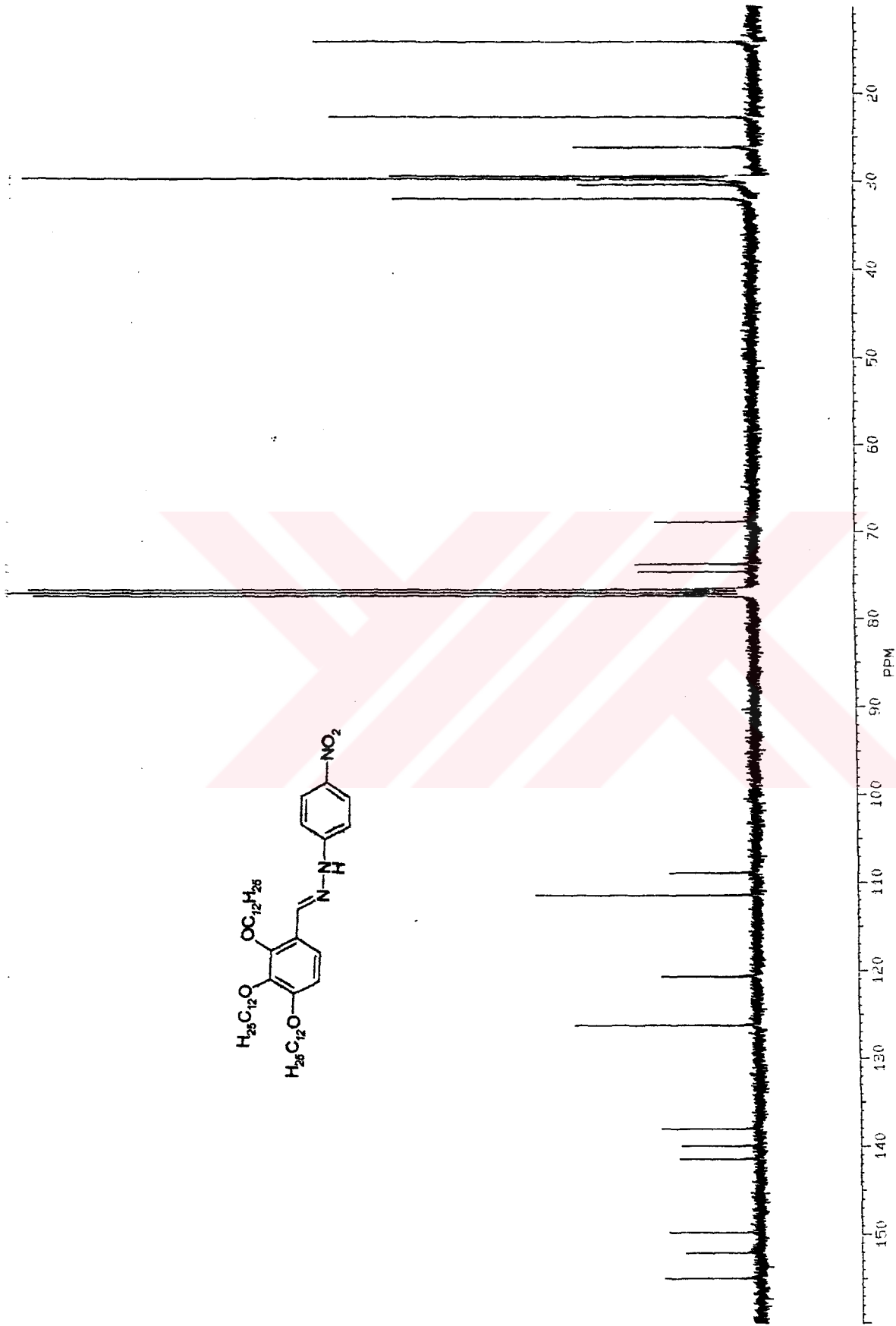
Şekil 6.100 Bileşik 12'nin UV spektrumu



Şekil 6.101 Bileşik 12'nin IR spektrumu



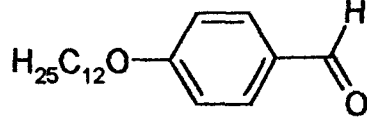
Şekil 6.102 Bileşik 12'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 6.103 Bileşik 12'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.104 Bileşik 12'nin MS-FAB spektrumu

6.6 p-Dodesiloksibenzaldehid (14)'in sentezi:



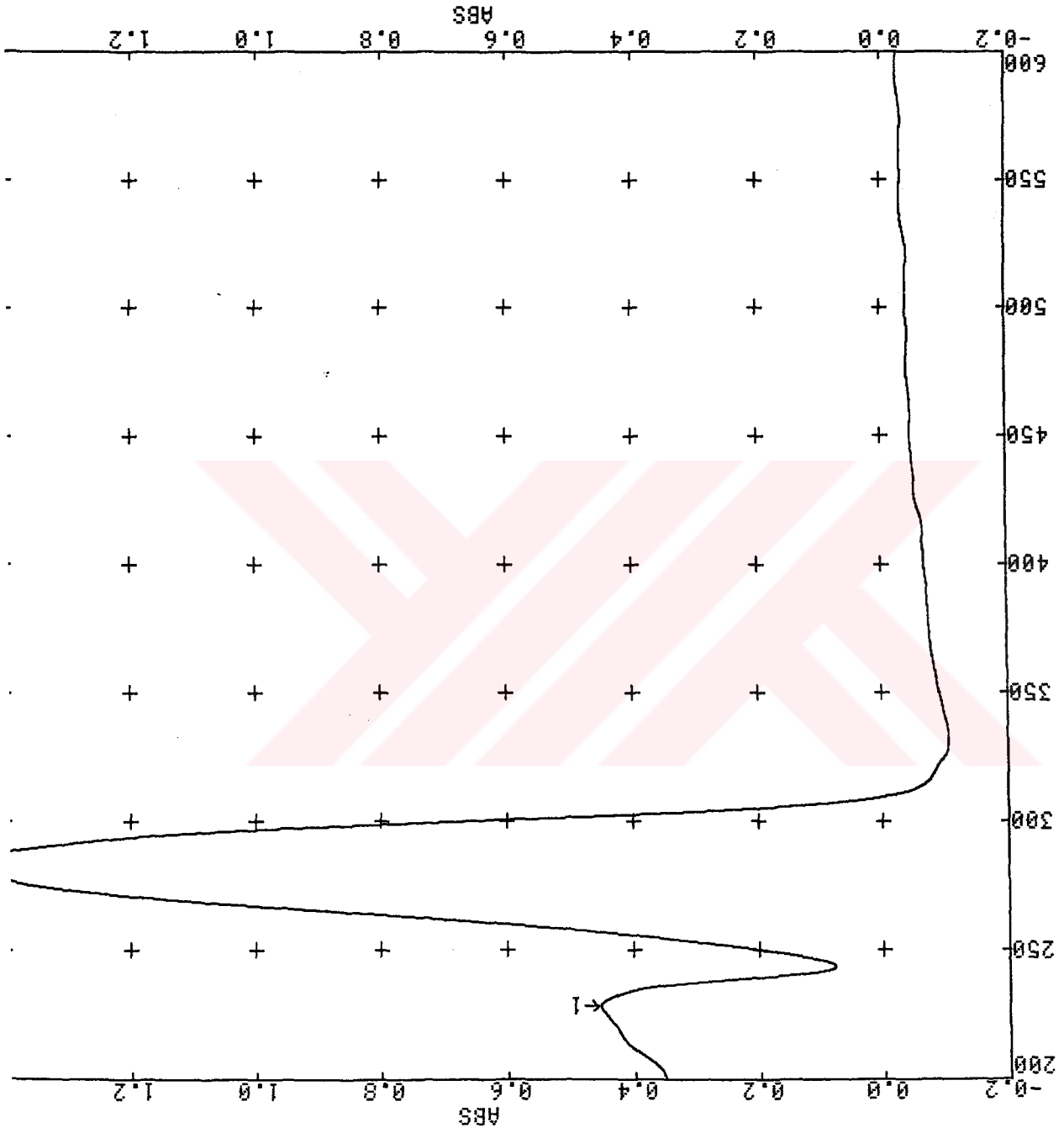
p-Hidroksibenzaldehid'in (0.04 mol) DMF (15 ml)'deki çözeltisine 10 ml DMF içinde KHCO_3 (0.04 mol) ve 1-bromododekan (0.04 mol) bileşiği eklenerek karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan KBr süzülerek ayrıldı ve reaksiyon çözücüsü düşük basınçta döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen ham ürün etanolden kristallendirildi (Lai, vd., 1998, 1997).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ (ppm) = 9.76 (s; 1H, CHO), 7.71 (d; $J \approx 8.5$ Hz, 2 arom. H), 6.92 (d; $J \approx 8.5$ Hz, 2 arom. H), 3.93 (t; 2H, $J \approx 6.40$ Hz - OCH_2 -), 1.74-1.10 (m; 12H - CH_2 -), 0.89 (t; $J \approx 6.10$, CH_3); UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 283.0$; IR: $\gamma = 1702.13 \text{ cm}^{-1}$ (CHO).

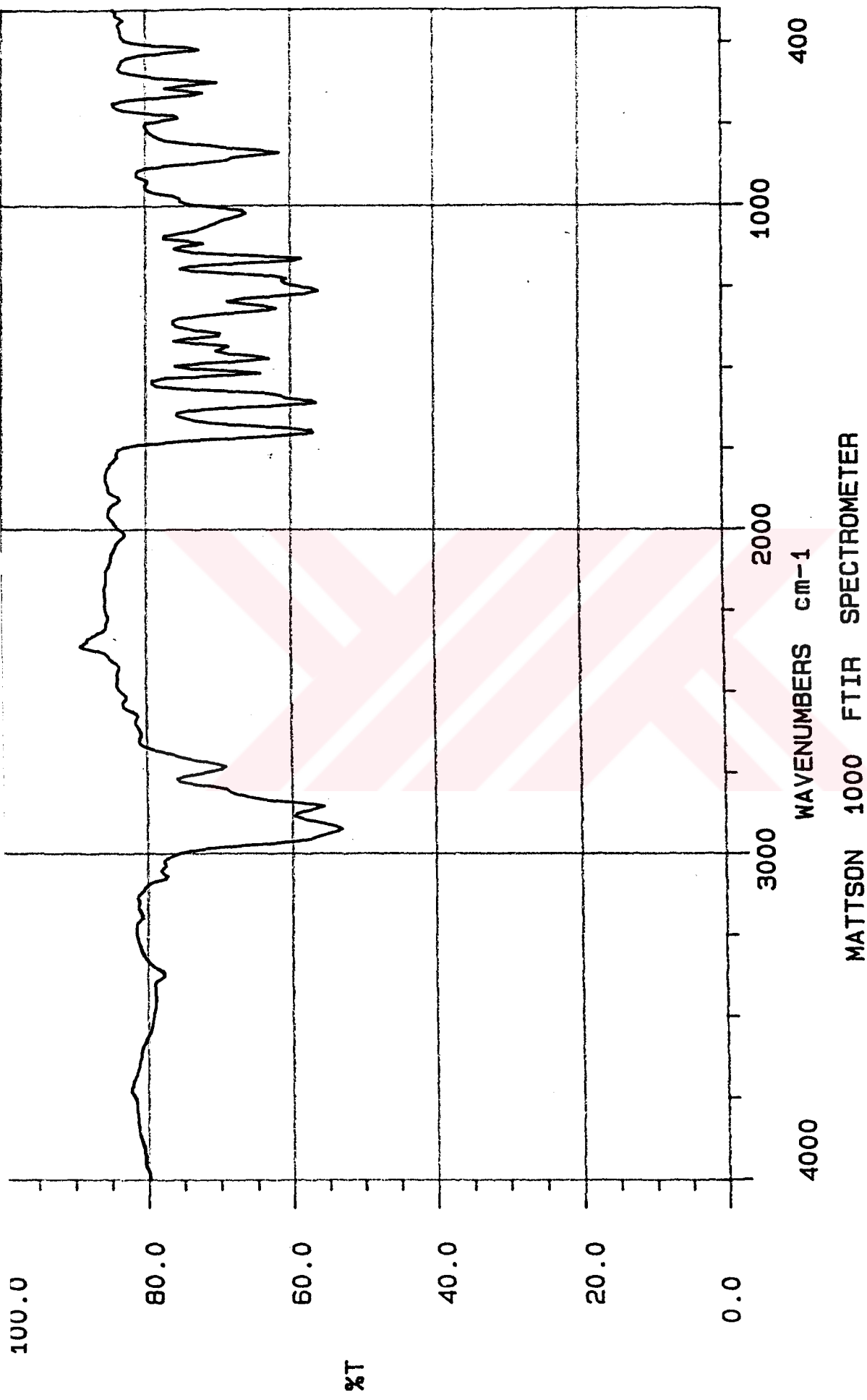
%Verim	M_A (g/mol)	e.n. ($^{\circ}\text{C}$)	Renk	Görünüm
87 (1.6 g)	290.447	38.6	beyaz	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	çözünür

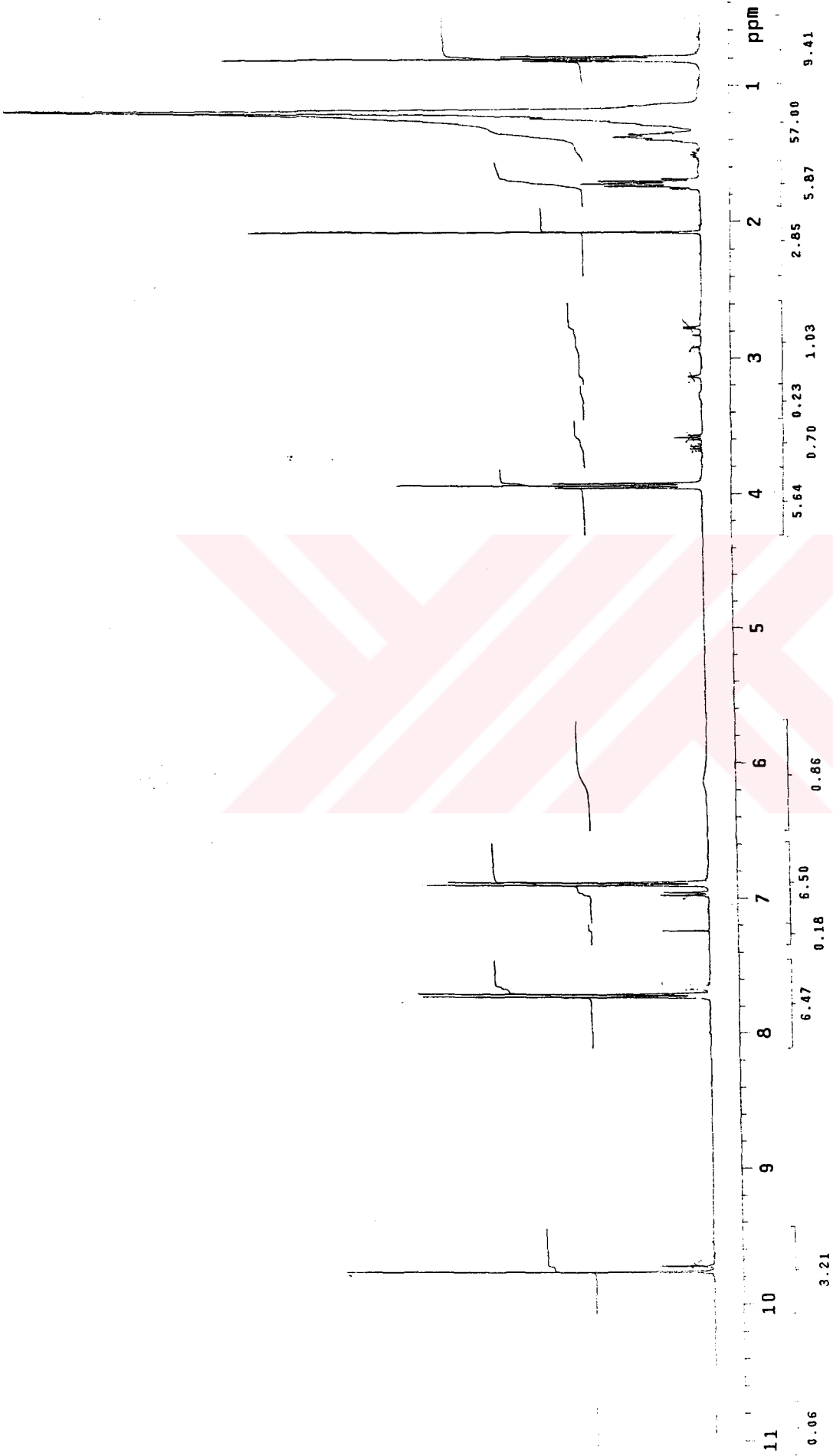


Şekil 6.105 Bileşik 14'ün UV spektrumu



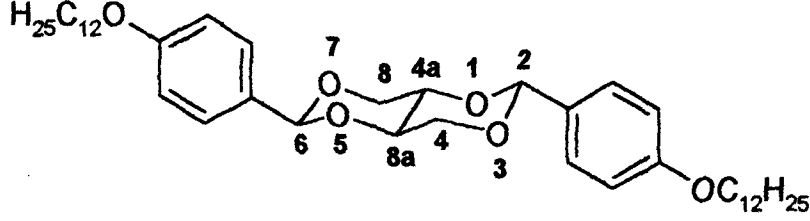
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil 6.106 Bileşik 14'ün IR spektrumu



Şekil 6.107 Bileşik 14'ün ¹H-NMR spektrumu

6.7 2e,6e-Bis(4-dodesiloksifenil)-trans-1,3,5,7-tetraoksadekalin Bileşiği(16)'nın Sentezi:



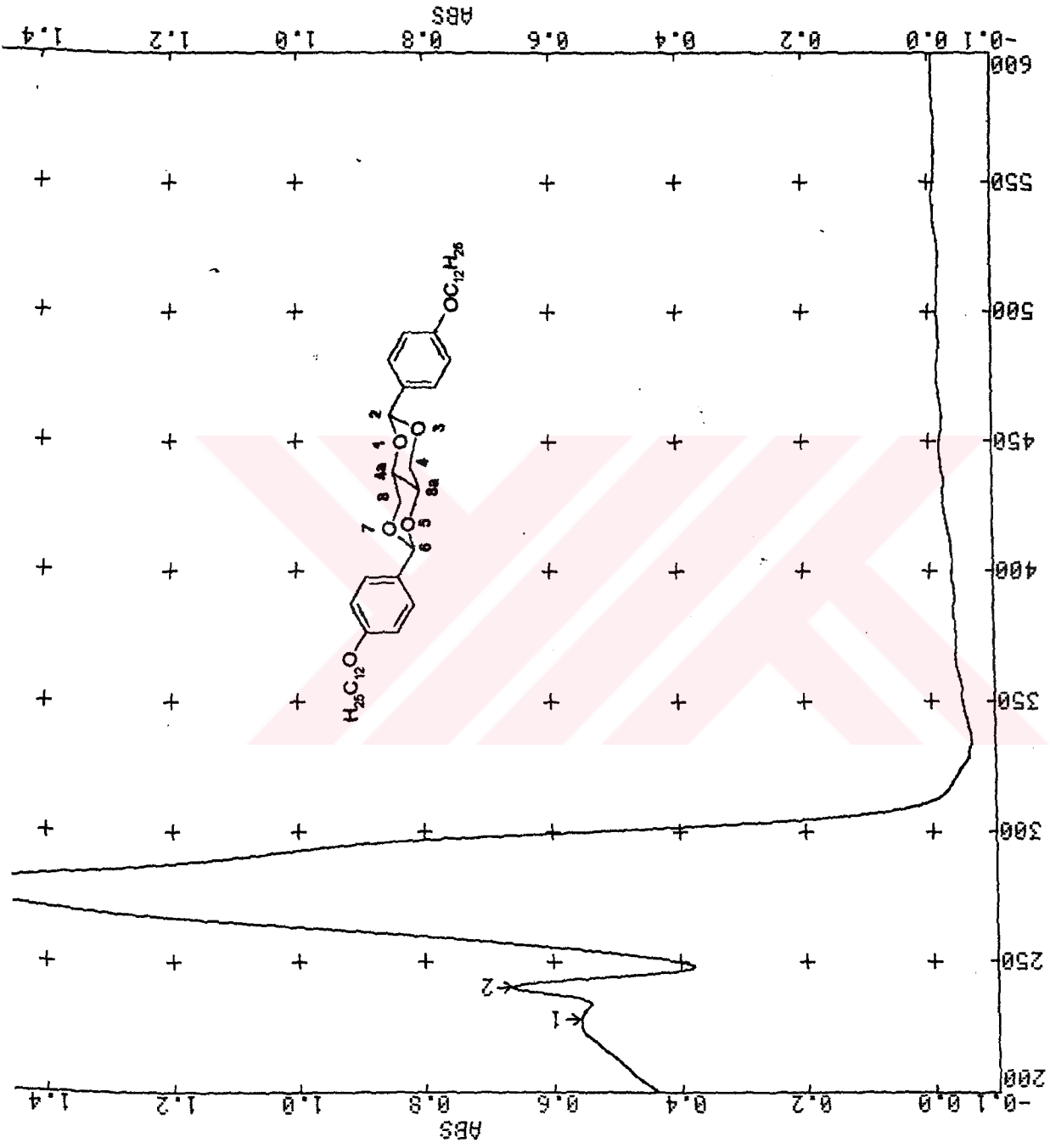
p-Dodesiloksibenzaldehid 12 (5 mmol) ve (R,S)-1,2,3,4-butantetrol (2.5 mmol)'ün 50 ml toluende, p-toluensülfanilikasid (1 mg) katalizörlüğünde argon atmosferinde kondenzasyon reaksiyonuyla gerçekleştirildi. Reaksiyon düzeneğinde Dean-Stark su tutucusu kullanılır. Reaksiyon karışımı 15 saat 160 °C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulan reaksiyon karışımı üzerine 0.1 N NaOH çözeltisi ilave edildi. Kloroform ile 3 kez ekstrakte edildi. Birleştirilen kloroform fazları doymuş NaCl çözeltisiyle yıkanarak MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün heksan/etilasetat karışımından kristalizasyon ile saflaştırıldı (Praefcke, vd., 1986).

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.39, 6.85 (2d: herbiri için $J \approx 8.5$ Hz; 8H, arom. H), 5.59 (s; 2H, 2-H ve 6-H), 4.33-4.27 (m; 2H, 4a-H ve 8a-H), 3.93 (t; $J \approx 7$ Hz; 4H, 2x CH₂-O-Ar), 3.69-3.57 (m; 4H, 2x 4-H ve 8-H), 1.81-1.70 (m; 4H, 2x CH₂-CH₂-O-Ar), 1.28-1.53 (m; 36H, alkil-H), 0.86 (t, $J \approx 7$ Hz; 6H, 2x CH₃); ¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 159.76, 129.40 (2s; 4 arom. C), 127.33, 114.33, (2d; 8 arom. CH), 102.08 (d; 2C, 2-C ve 6-C), 73.88 (d; 2C, 4a-C ve 8a-C), 68.88 (t; 2C, 4-C ve 8-C), 68.11 (t; 2C, 2x CH₂-O-Ar), 22.71, 26.03, 29.23, 29.36, 29.40, 29.59, 29.61, 29.65, 29.63, 31.94 (10t; 5C, 5x 2CH₂), 14.13 (q; 2C, 2xCH₃); UV-VIS: λ (nm) = 284.0; IR: γ = 3050 cm⁻¹ (arom. H); C₄₂H₆₆O₆ (666.984); MS (EI): m/z (%)= 666 (10) [M]⁺, 333 (M/2, 100), 290 (aldehid, C₁₉H₁₈O₂, 20).

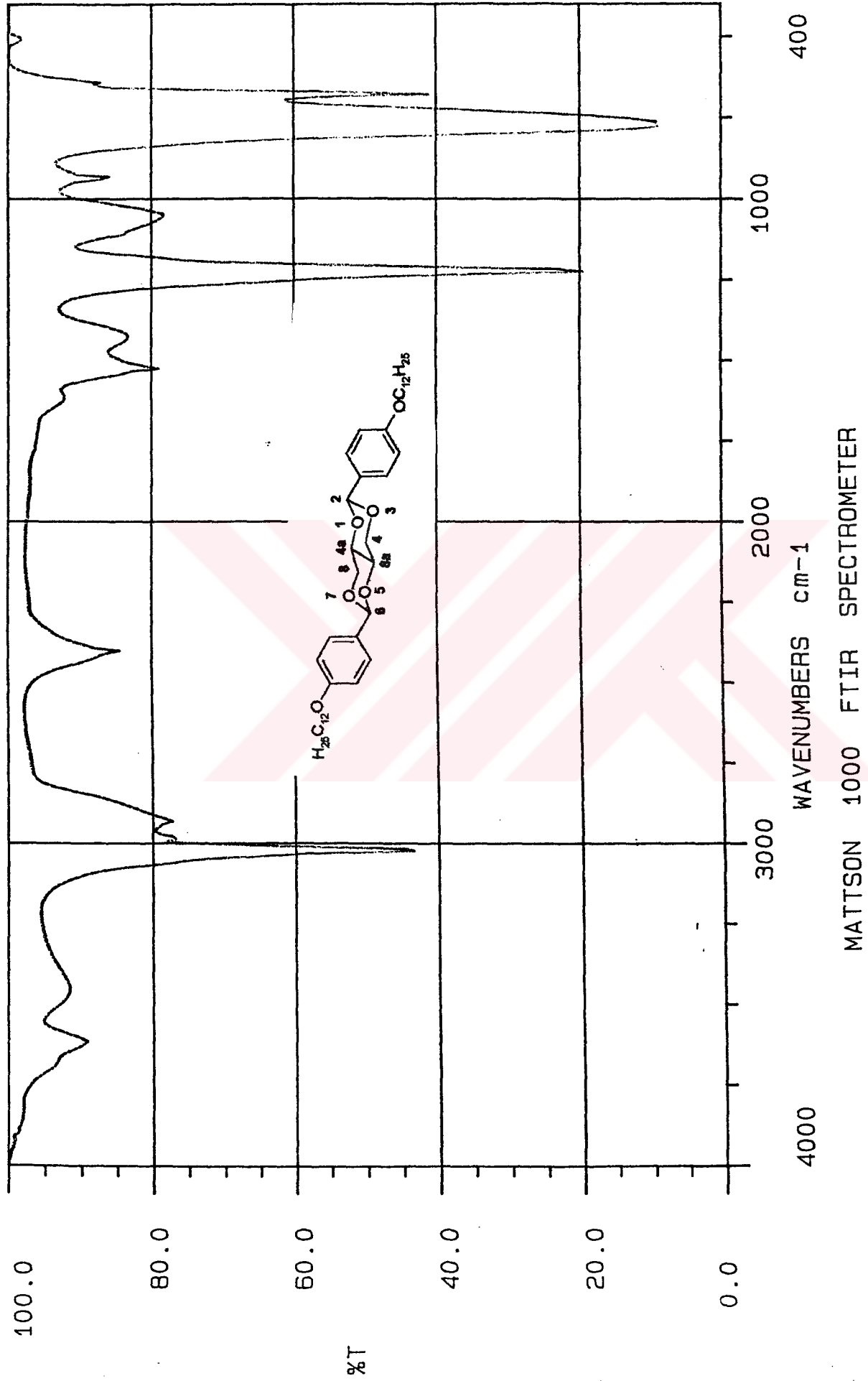
% Verim	M_A (g/mol)	e.n. (°C)	Renk	Görünüm
46 (0.77 g)	666.984	180	beyaz	kristal

ÇÖZÜNÜRLÜK

Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Diklorometan	Toluen
çözünmez	çözünmez	çözünmez	çözünür	çözünür	kısmen

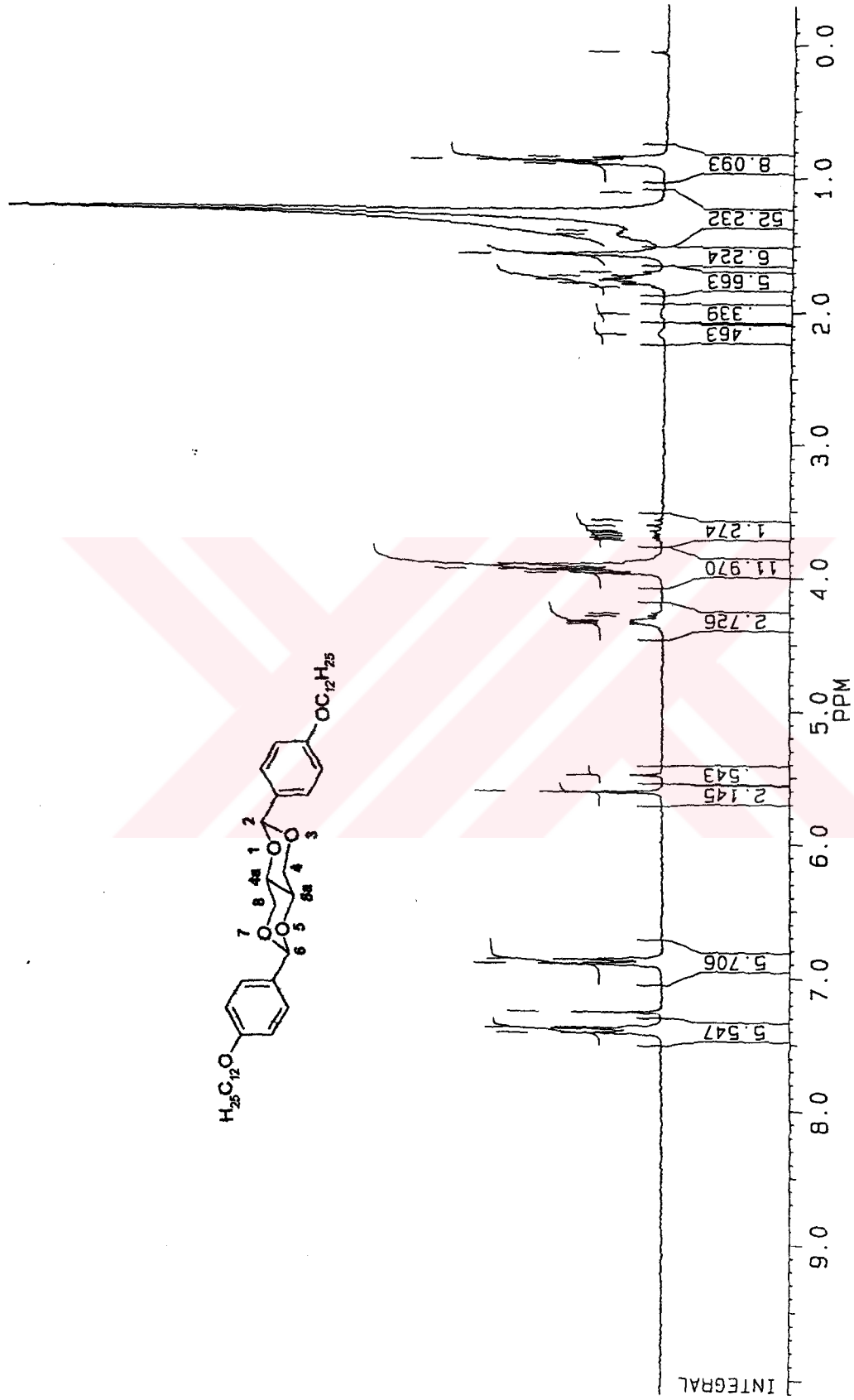


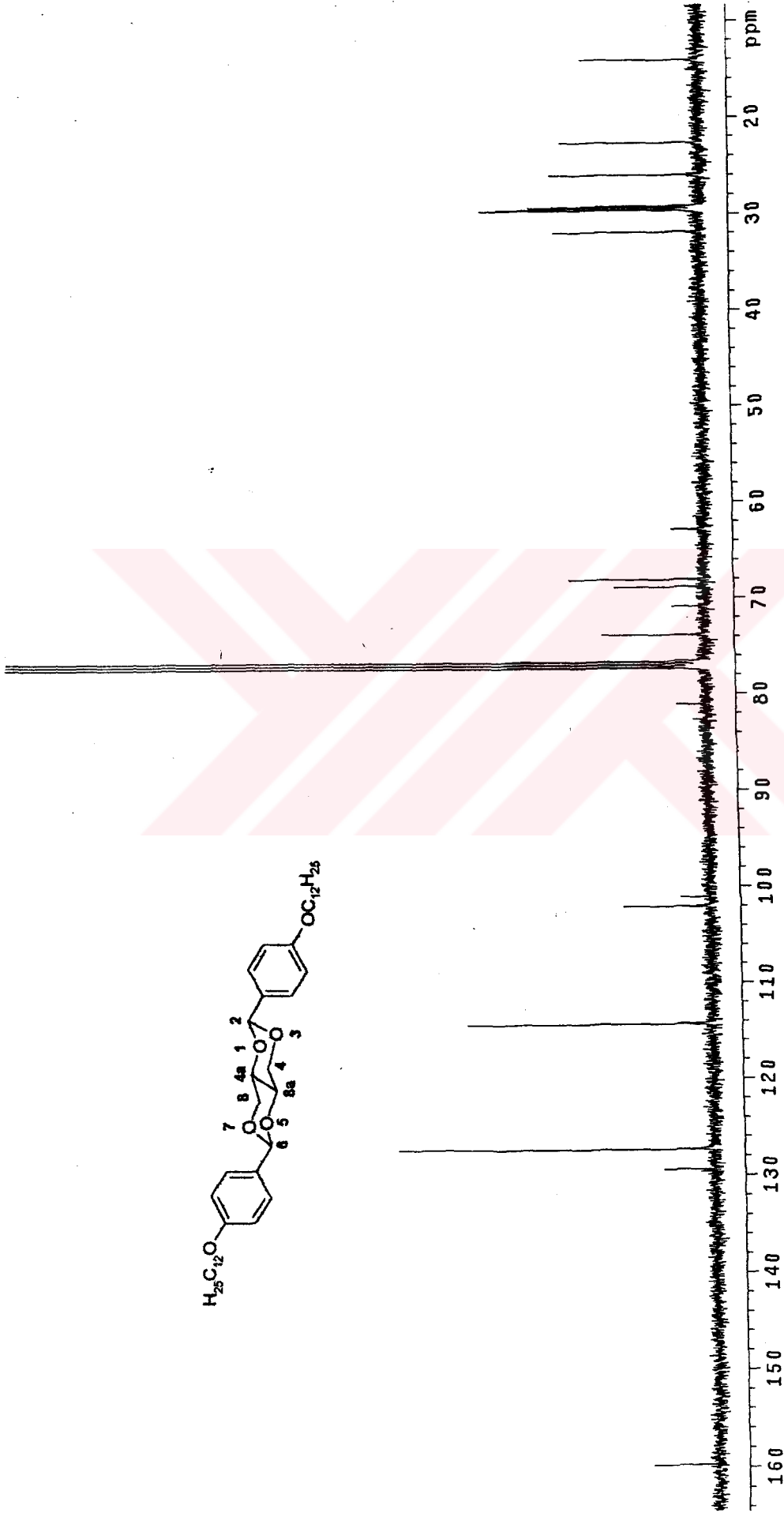
Şekil 6.108 Bileşik 16'nın UV spektrumu



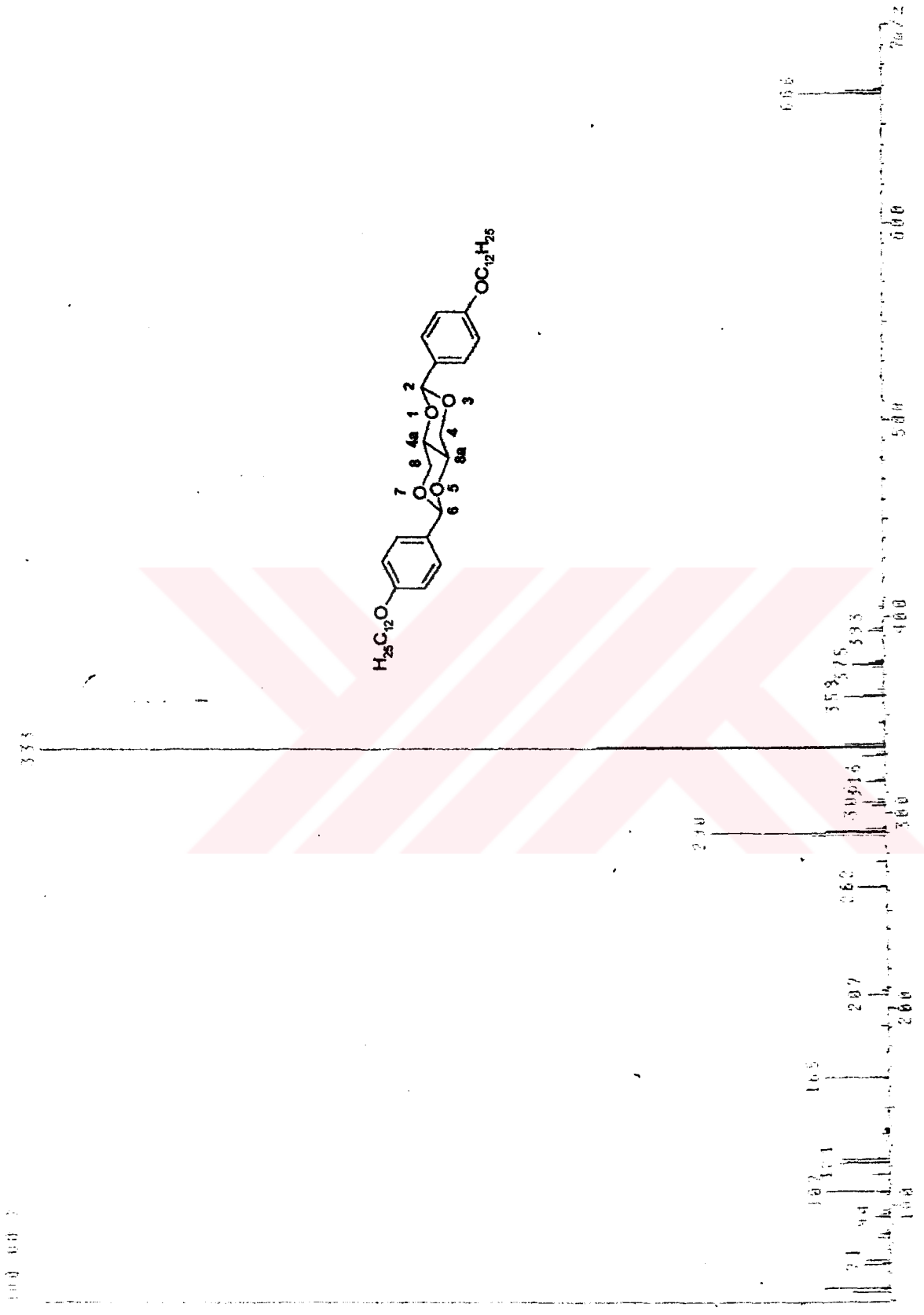
MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

Şekil 6.109 Bileşik 16'nın IR spektrumu

Şekil 6.110 Bileşik 16'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.111 Bileşik 16'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.112 Bileşik 16'nın MS (EI) spektrumu

7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

7.1 Sentez ve Yapı Aydınlatma

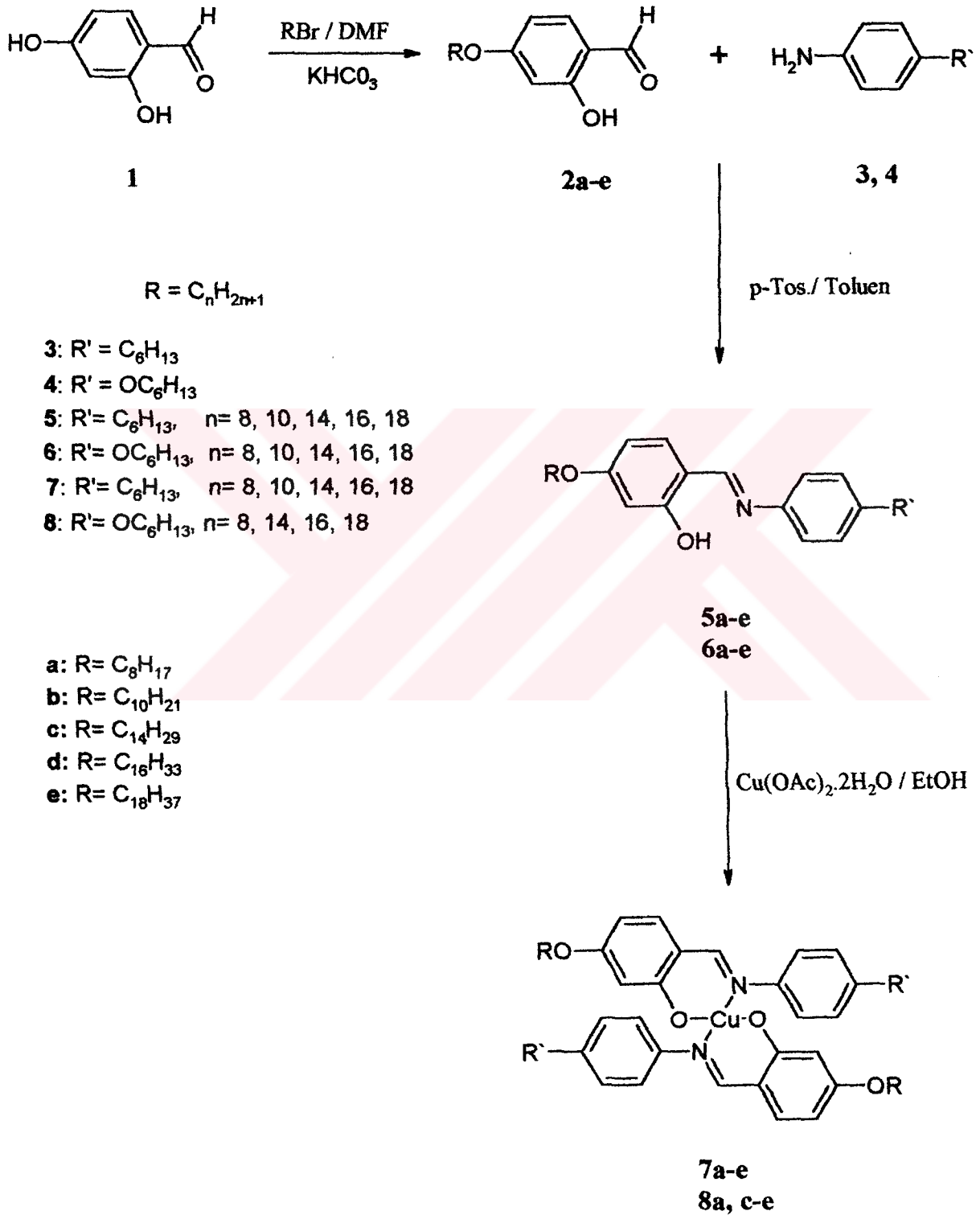
Farklı organik kısımlar içeren salisilaldiminlerin çeşitli metallere yaptıkları kompleksler ve ilginç sıvı kristal özellikleri literatürde bilinmektedir (Serrano, 1998; Bruce vd., 1992; Hudson ve Maitlis, 1993). Dört donör atomu ile koordine olabilen bakır (II) metali, diskotik ve kalamitik mesomorfizm gösterebilen yapıların elde edilmesini mümkün kılar. Bu tür sıvı kristal yapılarda molekülde genellikle sert bir aromatik veya alisiklik çekirdek bulunur. Aromatik çekirdek olarak 1,4-fenil, 2,5-pirimidinil, 2,6-naftil; alisiklik çekirdek olarak trans-1,4-sikloheksil grupları tercih edilir. Terminal substituent olarak alkil gruplarının kullanılması bileşiğe hareketlilik kazandırır.

Kalamitik sıvı kristal bileşik sentezinin amaçlandığı bu çalışmada, imin, hidrazon, 1,3,5,7-tetraoksidekalin gibi üç farklı bileşik grubu sentezlenmiştir. Burada çekirdek yapısının değişimi ile birlikte imin ligandlarının alkil çevresi farklılandırılarak ve bakır (II) kompleksleri oluşturularak substituent değişimi ve metal atomunun sıvı kristal oluşumları üzerindeki etkileri gözlenmiştir.

Substituent çevresinin değişikliği ve metal atomunun mesomorfizm üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla ilk aşamada, farklı alkil/alkiloksi grupları ile substitue salisilaldimin bileşiklerinin sentezi ve daha sonra bunların bakır (II) asetat kullanılarak kompleksleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, mesomorfik özellik gösteren salisilaldimin (imin) ligandları 5 ve 6 iki aşamalı reaksiyonla sentezlenmiştir. Birinci aşamada; alkiloksi aldehydleri (2), 2,4-dihidroksibenzaldehid'in, n-alkilbromür ile DMF'deki reaksiyonu (Williamson Eter Sentezi) sonucu % 65-75 verimle elde edilir (bkz. Şekil 7.1).

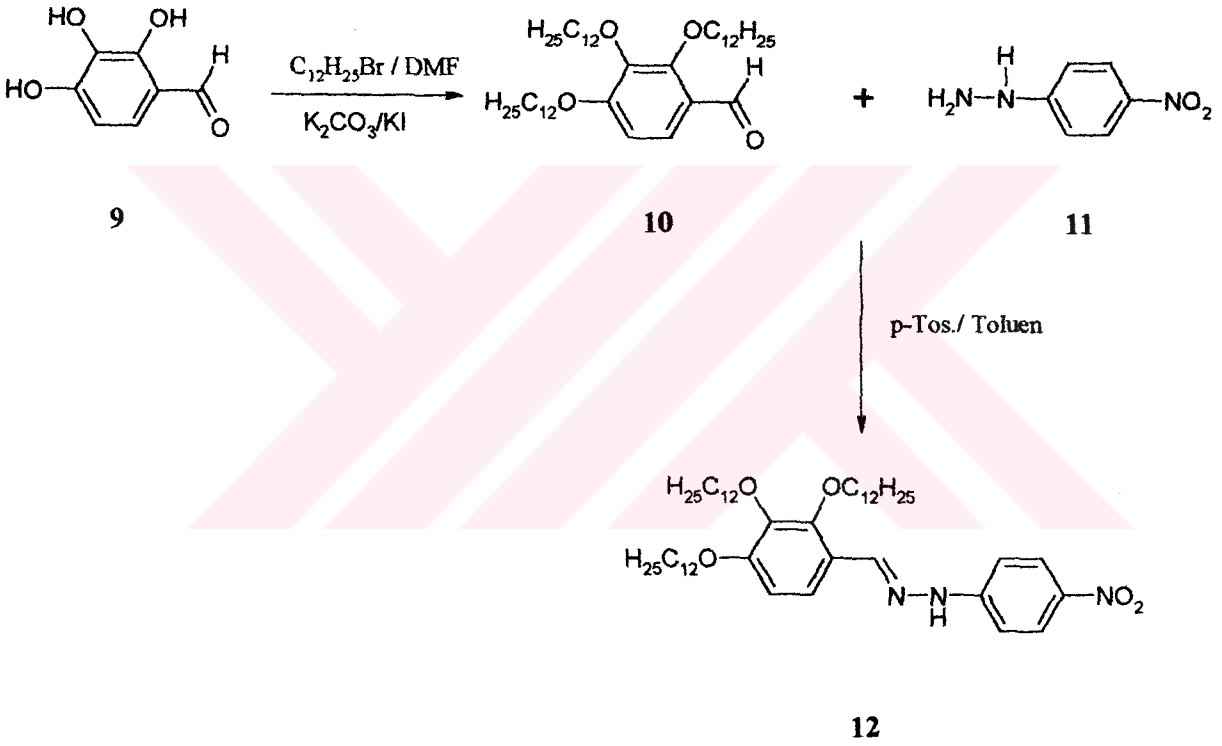
İkinci aşamada ise elde edilen alkiloksi aldehydler (2), 4-heksilanilin (3) veya 4-heksiloksianilin (4) ile p-toluensülfanilik asid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonuyla imin ligandlarını 5 ve 6 verirler. Ligand verimleri % 70-85 arasında değişmektedir.

Elde edilen mesomorfik imin ligandlarının (5, 6) metal/ligand 1/2 oranıyla metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bunun için imin ligandlarının etanoldeki solüsyonuna bakır(II) asetat dihidrat eklenmesiyle bakır (II) kompleksleri (7, 8) oluşturulmuştur. Kompleks verimleri % 60-75 arasında değişmektedir.



Şekil 7.1 Aldehid (2), imin ligandları (5, 6) ve bakır (II) kompleksleri (7, 8)'nin sentez şeması

Kalamitik sıvı kristal özelliği üzerine, kalamitik şekli oluşturan bütün ünitelerin önemli etkileri bulunmaktadır. Alkil substituenti yerine büyük bir grubun gelmesi ve bağlayıcı grubun etkilerini gözlemek amacıyla hidrazon bileşiği (12) sentezlenmiştir. Bunun için ilk önce gerekli aldehid bileşiği 2,3,4-tridodesiloksibenzaldehid (10) sentezlenir. Bileşik 10, 2,3,4-trihidroksibenzaldehid (9) ve n-dodesilbromür'ün reaksiyonundan (Williamson Eter Sentezi) % 50 verimle elde edilir. Tridodesiloksibenzaldehid (10) ile 4-nitrofenilhidrazin'in (11) p-toluen sülfanilikasid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu % 75 verimle hidrazon bileşiği 12'yi verir.

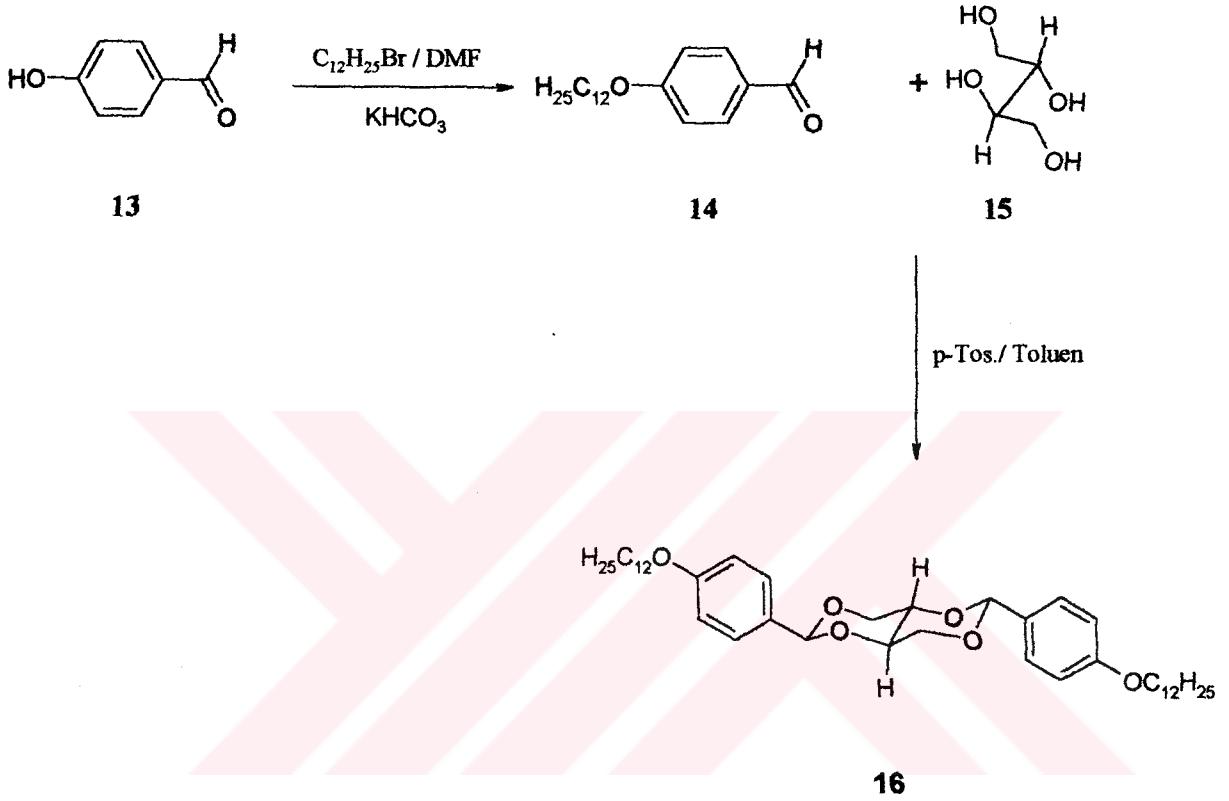


Şekil 7.2 Hidrazon bileşiği 12'nin sentez şeması

Çekirdek değişiminin etkilerini incelemek amacıyla tetraoksidekalin bileşiği sentezlenmiştir. Burada, alisiklik dekalin ve aromatik fenil halkası ile uzatılan çekirdeğe, uzun alkil zincirleri ile hareketlilik kazandırılmıştır.

2e,6e-Bis(4-dodesiloksifenil)-trans-1,3,5,7-tetraoksidekalin bileşiği yine iki aşamalı olarak sentezlenir. İlk aşamada p-dodesiloksibenzaldehid (14), 4-hidroksibenzaldehid'in

n-dodesilbromür ile DMF'de Williamson Eter Sentezi ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonda verim % 84 olarak belirlenmiştir. İkinci aşamada, sentezlenen p-dodesiloksibenzaldehid (14) ile (R,S)-1,2,3,4-butantetrol (meso-eritrit)'ün argon atmosferinde p-toluensülfanilikasid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilmiştir.

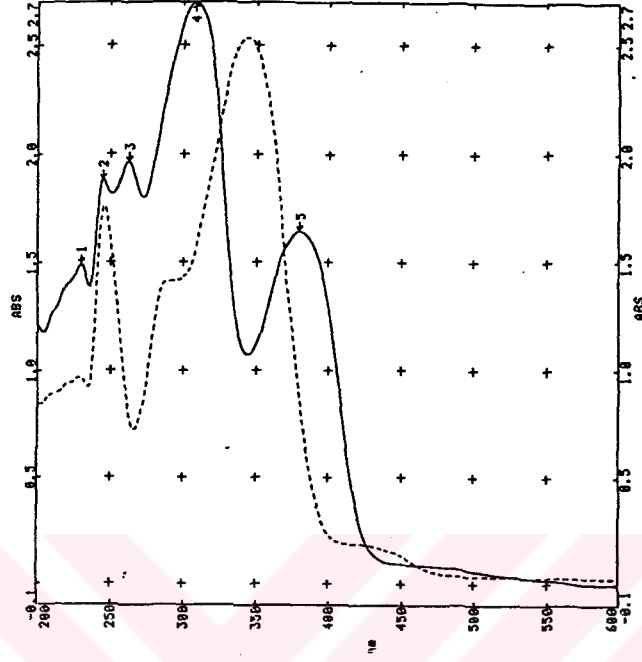


Şekil 7.3 1,3,5,7-Tetraoksadekalin bileşiği 16'nın sentez şeması

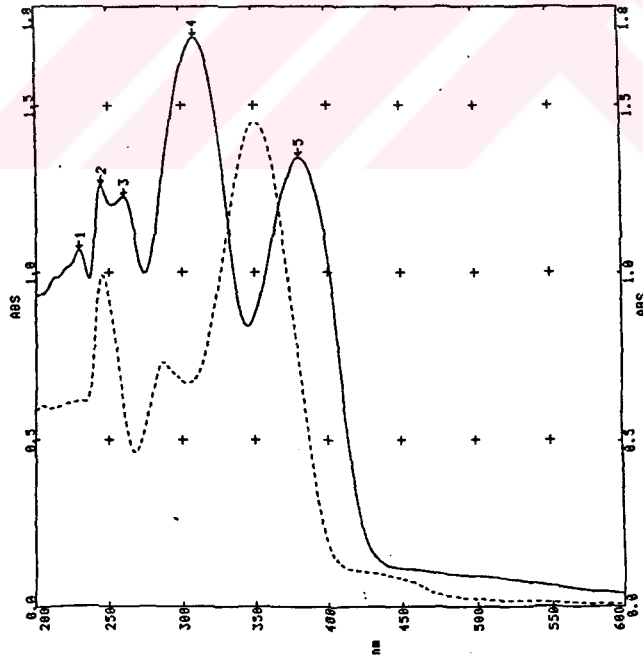
Sentezlenen tüm yeni bileşikler çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen aldehid bileşikler UV-VIS, IR ve 1H -NMR spektroskopileriyle, imin, hidrazon ve tetraoksadekalin bileşikler UV-VIS, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS spektroskopileriyle, bakır (II) kompleksleri ise UV-VIS, IR ve EA ile karakterize edilmişlerdir.

Salisilaldimin ligandları (5-6) ve onların bakır (II) komplekslerinin (7-8) UV-VIS spektrumları karşılaştırıldığında, ligandlarda 341-353 nm arasında görülen absorpsiyon bantları, komplekslerde 378-384 nm'ye kaymıştır.

Şekil 7.4'de farklı alkil çevresine sahip imin (5-6) ve bakır bileşikleri (7-8) serilerinin tüm üyelerine örnek olacak şekilde 5a/7a ve 6a/8a bileşiklerinin karşılaştırmalı UV-VIS spektrumları verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.4 a) İmin ligandı 5a (----) ve onun bakır (II) kompleksi 7a (—)'nin,

b) İmin ligandı 6a (----) ve onun bakır (II) kompleksi 8a (—)'nin,

karşılaştırmalı UV-VIS spektrumları.

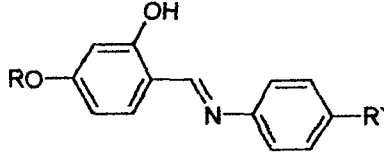
Ligandlara oranla daha düşük enerjili absorpsiyona sahip olan komplekslerdeki kayma, yapı aydınlatılmasında kompleksleşmenin olduğunu gösteren önemli bir veridir.

Hidrazon bileşiğinde ise UV spektrumu başlangıç aldehidi ile karşılaştırılmış, hidrazon bileşiğindeki $-C=N-NH-$ ve NO_2 gruplarından dolayı beklenen batokromik kayma gözlenmiştir (bkz. Deneysel kısım).

1,3,5,7-tetraoksoadokalin bileşiğinde (14) ise yine başlangıç aldehidi ile karşılaştırma yapılmıştır. Az da olsa görülen kayma bileşik oluşumunu desteklemiştir (bkz. Deneysel kısım). Ancak tetraoksoadokalin bileşiği için UV-VIS verileri önemli bir getiriye sahip değildir.

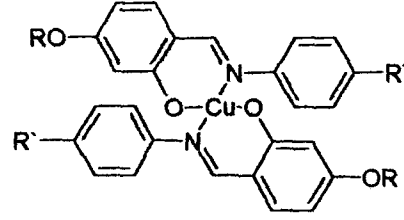
Yeni sentezlenen imin ligandlarının ilgili elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve $C=N$ gerilim bantları (IR) Çizelge 6.1'de görülmektedir. İmin bileşiklerinde (5, 6), $\approx 1624 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen $\nu(C=N)$ gerilim bantı, bu bileşiklerin bakır(II) komplekslerinin (7, 8) IR spektrumlarında $\approx 1617 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı gözlenmiştir.

Çizelge 7.1 İmin ligandları (5-6) ve bakır(II) komplekslerinin (7-8) ilgili spektroskopik verileri: UV-VIS absorpsiyon bandı ve imin grubunun IR gerilim bandı.



5: R' = C₆H₁₃

6: R' = OC₆H₁₃



7: R' = C₆H₁₃

8: R' = OC₆H₁₃

a: C₈H₁₇ b: C₁₀H₂₁ c: C₁₄H₂₉ d: C₁₆H₃₃ e: C₁₈H₃₇

İmin Ligandı			Bakır(II) Kompleksi		
Bileşik	λ (nm)	$\nu_{C=N}$ (cm ⁻¹)	Bileşik	λ (nm)	$\nu_{C=N}$ (cm ⁻¹)
5a	341.9	1624	7a	383.0	1617
5b	343.2	1624	7b	380.8	1617
5c	341.9	1624	7c	380.7	1617
5d	343.0	1624	7d	380.8	1617
5e	342.8	1624	7e	379.7	1617
6a	352.0	1625	8a	384.0	1617
6b	352.0	1625	8c	384.0	1617
6c	352.2	1625	8d	383.6	1617
6d	350.5	1625	8e	380.5	1617
6e	352.0	1625			

Farklı alkil çevresine sahip yeni mesogenik imin bileşiklerinin (5, 6) NMR verileri beklenen yapı ile uyum içersindedir. Ligandların ¹H-NMR spektrumlarındaki δ (HC=N) değeri 8.51-8.47 ppm arasında görülmektedir ve bu değer imin bileşikleri için beklenen aralıktadır (Praefcke, vd., 1992).

Çizelge 7.2’de yeni sentezlenen iminlerin yapı için önemli olan $^1\text{H-NMR}$ sonuçları görülmektedir. Beklendiği gibi, bileşiklerin alkil çevresindeki değişikliklerin kimyasal kayma değerleri üzerine etkisi olmadığı (veya yok denecek kadar az olduğu) ancak substitue anilindeki alkil grubunun alkiloksi grubuyla yerdeğiştirdiğinde bazı farklılıklar meydana geldiği görülmüştür. Çizelge 7.3’de imin ligandlarının 5 ve 6, $\delta(\text{HC=N})$ $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları verilmiştir. Deneysel kısımda bileşiklerin karakterizasyonuna ait tüm spektrumlar ayrıntıları ile sunulmuştur.

Çizelge 7.2 İmin ligandları 5-6'nın CDCl_3 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri



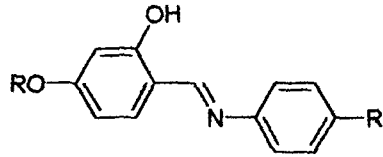
5,7: $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$

6,8: $\text{R}' = \text{OC}_6\text{H}_{13}$

a: C_8H_{17} b: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ c: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ d: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ e: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

Bileşik	δ_{OH}	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. H}}$	δ_{OCH_2}	$\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
5a	13.74	8.49	d, 7.24, 7.20, 7.17 m, 6.55-6.44	t, 3.99	t, 2.61
5b	13.88	8.51	d, 7.24, 7.20, 7.17 m, 6.49-6.45	t, 3.99	t, 2.62
5c	13.85	8.50	d, 7.23, 7.19, 7.16 m, 6.50-6.45	t, 3.98	t, 2.60
5d	13.86	8.50	d, 7.22, 7.19, 7.16 m, 6.47-6.43	t, 3.98	t, 2.60
5e	13.87	8.51	d, 7.24, 7.21, 7.18 m, 6.50-6.44	t, 3.99	t, 2.62
6a	13.84	8.50	d, 7.23, 7.22, 6.92 m, 6.51-6.44	t, 3.98 t, 3.96	—
6b	13.84	8.47	d, 7.23, 7.20, 6.90 m, 6.49-6.43	t, 3.98 t, 3.95	—
6c	13.84	8.48	d, 7.22, 7.20, 6.90 m, 6.45-6.30	t, 3.97 t, 3.95	—
6d	13.81	8.48	d, 7.21, 7.20, 6.90 m, 6.46-6.35	t, 3.97 t, 3.95	—
6e	13.82	8.49	d, 7.22, 7.21, 6.91 m, 6.47-6.35	t, 3.98 t, 3.96	—

Çizelge 7.3 İmin ligandları 5-6'nın CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarının yapı için önemi olan δ ($\text{HC}=\text{N}$) kimyasal kayma (ppm) değerleri



a: C_8H_{17} b: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ c: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ d: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ e: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

Bileşik	R	R'	δ ($\text{HC}=\text{N}$)
5a	C_8H_{17}	C_6H_{13}	d, 160.46
5b	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	C_6H_{13}	d, 160.58
5c	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	C_6H_{13}	d, 160.47
5d	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	C_6H_{13}	d, 160.52
5e	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	C_6H_{13}	d, 160.54
6a	C_8H_{17}	OC_6H_{13}	d, 159.05
6b	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	OC_6H_{13}	d, 159.39
6c	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	OC_6H_{13}	d, 159.33
6d	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	OC_6H_{13}	d, 159.86
6e	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	OC_6H_{13}	d, 159.85

Hidrazon bileşiği 12'nin IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilim band (IR) 1592 cm^{-1} 'de ve $\nu(\text{N-H})$ gerilim bandı 3650 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bileşik 12'nin ^1H -NMR spektrumunda yapı için önemi olan $\delta(\text{HC}=\text{N})$ piki 8.06 ppm 'de ve $\delta(\text{NH})$ piki 7.95 ppm 'de gözlenmesi beklenen yapıyı doğrulamıştır.

Tetraoksidekalin bileşiği için ^1H -NMR spektrumunda ve ^{13}C -NMR spektrumunda beklenen bütün pikler gözlenmiştir. Tüm bu verilerle tetraoksidekalin gibi aromatik ve alisiklik yapıları içinde bulunduran büyük yapı karakterize edilmiştir. Deneysel kısımda bileşiklerin karakterizasyonuna ait spektrumlar ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tüm yeni bileşiklerin yapı aydınlatılması çalışmalarında kütle spektroskopisinden de yararlanılmıştır. HR-MS veya MS (EI) ölçümleri sonucu bileşiklerin mol pikleri saptanmıştır.

HR-MS'i alınamayan bileşikler için MS (EI) ölçümlerinin yanısıra elemental analizden de yararlanılmıştır. Bu analizlerle ilgili örnekler deneysel kısımda verilmiştir.

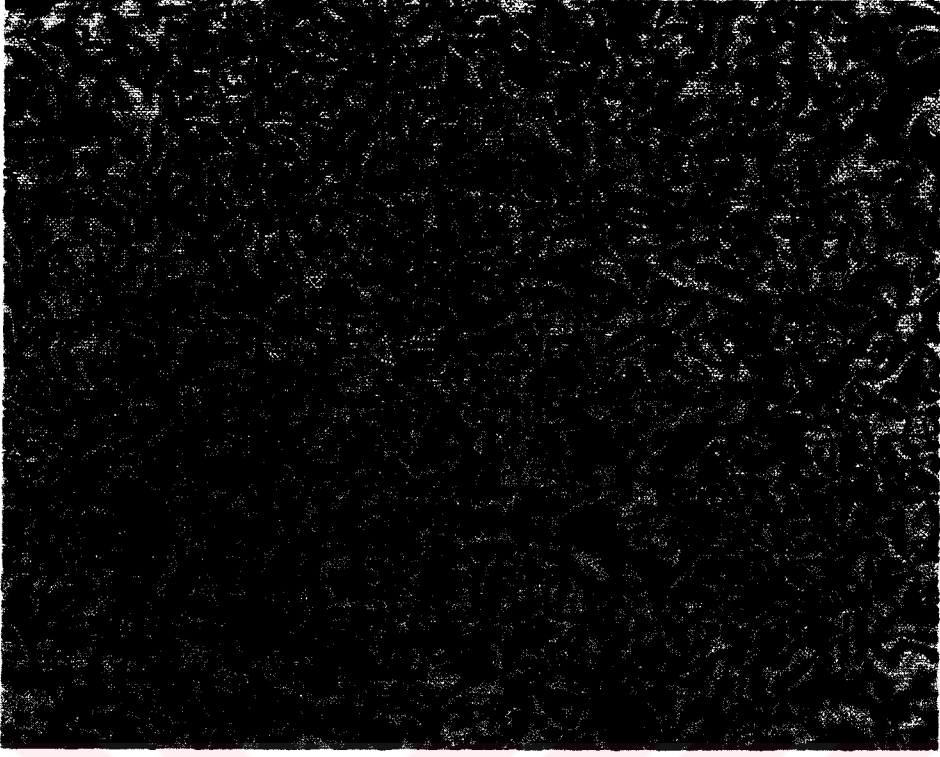
7.2 Mesomorfik özellikler

Sentezlenen yeni imin ligandları (5, 6) ve bakır (II) kompleksleri (7, 8) sıvı kristal (LC) özelliklere sahiptir ve termotropik mesofaz gösterirler. Polarizasyon mikroskobu ve diferensiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile yapılan incelemelerde hem ligand hem de bakır bileşiklerinde simetrik mesofazın ortaya çıktığı gözlenmiştir. Mesofaz tekstürleri polarizasyon mikroskobu ile aydınlatılmıştır.

Hidrazon bileşiği 12, imin ligandı ile karşılaştırıldığında hareketli kısmı oluşturan bir alkil zincirinin yerine nitro grubu gibi büyük bir grubun geçmesi moleküllerin düzenlenmesini engellemiş ve mesomorfizmi bozmuştur.

Tetraoksadekalin bileşiğinde ise aromatik çekirdek yerine molekül merkezinde alisiklik bir yapının kullanılması LC özelliğinin oluşamamasına neden olmuştur.

Ligand serisi 5 ve 6 daha önceden sentezlenen analogları (Ghedini, vd., 1988; Ghedini, vd., 1991; Chilaya, vd., 1989; Aiello, vd., 2000) ile benzer mesomorfik özelliklere sahiptir. Schiff bazı ligandlarının ve daha önceden sentezlenen yapısal analoglarının (Ghedini, vd., 1991; Chilaya, vd., 1989) geçiş sıcaklıkları ve termodinamik verileri Çizelge 7.4'de verilmiştir. İmin ligandları genellikle SmC tipi mesofaz, kompleksler ise SmA tipi mesofaz gösterirler. Şekil 7.5'de SmA ve SmC mesofazına ait tipik tekstürler görülmektedir.



Şekil 7.5: İsootropik fazın soğutulması sırasında imin ligandı **5d** (yukarıda; 70.2 °C de (SmC fazı) ve bakır kompleksinin **7d** (aşağıda; 106.4 °C de (SmA fazı) optik tekstürleri (x200).

Çizelge 7.4 İmin bileşiklerinin (5-6) faz geçiş sıcaklıkları^a (C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri: K: kristal, S_m: simektik, N: nematik ve I: isotropik mesofaz

Bileşik	R	K	SmC	SmA	N	I
5a	C ₈ H ₁₇	• 35.1 (30)	• 81.4 (2.1)	—	—	•
5b	C ₁₀ H ₂₁	• 42 (24.3)	• 96.4 (5.7)	—	—	•
[1]	C ₁₂ H ₂₅	• 51	• 90	• 95	—	•
5c	C ₁₄ H ₂₉	• 54.34 (31.8)	• 93.61 (7.74)	—	—	•
5d	C ₁₆ H ₃₃	• 60.6 (40.4)	• 85 (1.5)	—	—	•
5e	C ₁₈ H ₃₇	• 67.8 (40.6)	{• 56} ^b	—	—	•
6a	C ₈ H ₁₇	• 57.7 (25.4)	• 128.5 (6.6)	—	—	•
6b	C ₁₀ H ₂₁	• 69.3 (33.8)	• 123.2 (5.3)	—	—	•
[1]	C ₁₂ H ₂₅	• 74	• 105	{• 122} ^b	—	•
6c	C ₁₄ H ₂₉	• 79.8 (55.8)	• 122.1 (7.2)	—	—	•
6d	C ₁₆ H ₃₃	• 84.9 (66.7)	• 120.6 (7.6)	—	—	•
6e	C ₁₈ H ₃₇	• 88.5(70.1)	• 115.6 (5.9)	—	—	•

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 5 K min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içindedir. {...} içindeki değerler monotropik geçişlere aittir.

^bBu monotropik mesofaz sadece ısıtma tabanlı polarizasyon mikroskobu ile belirlenebilmiştir (ısıtma oranı: 10 K/min.)

Ref [1]: Ghedini, M., Morrone, S., Gatteschi, D., Zanchini, C., (1991), Chem. Mater., 3: 752

İmin bileşikleri 5, 6'nın erime noktaları alkil gruplarının (R)'nin zincir uzunluğunun artması ile orantılı olarak artmaktadır. İmin bileşiği 6a-e'de erime noktalarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Genellikle her iki imin serisinde de alkil zincirinin artması ile mesofaz aralığı azalmaktadır. Ancak imin ligandı 6a-e'de mesofaz aralıklarının daha geniş olduğu yani daha geniş aralıkta LC özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Erime noktasındaki ve mesofaz aralığındaki bu fark substitue anilindeki oksijen atomu farklılığından kaynaklanmıştır. Isotropik faza geçiş sıcaklıklarında (SmC→I) her iki seride de zincir uzunluğunun artması ile düşüş (imin 6 ligandlarında daha büyük olmak üzere) gözlenmiştir. Kısa zincirli imin bileşiklerinde "Schlieren" tekstürü ve "broken fan-shaped" tekstürüne sahip simetik (SmC) mesofaz ortaya çıkmaktadır. Alkil zinciri uzaması ile bileşiklerin ısıtılması sırasında erime noktalarının üzerinde sadece "broken fan-shaped" tipi tekstüre sahip mesofaz (SmC) gözlenmiştir. İmin ligandları 5a-e'nin çevresindeki alkil zincirinin daha uzaması "Schlieren" tipi tekstüre sahip monotropik (sadece soğutma sırasında görülen) simetik mesofazın (SmC) ortaya çıkması ile sonuçlanmıştır. İmin serisi 6'da ise monotropik simetik mesofaza, serinin ortalarında (R= C₁₂H₂₅) rastlanmıştır.

Tüm yeni bakır(II) kompleksleri daha önceden sentezlenen yapısal analoglarına (Ghedini, vd., 1988; Ghedini, vd., 1991; Serrano, vd., 1989) benzer mesomorfik özellikler gösterirler. Oda sıcaklığında kristal katı olan bileşikler ısıtma ve/veya isotropik sıvının soğutulması sırasında simetik mesofaz gösterirler. Bakır (II) bileşiklerinde görülen bu mesofaz, polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucu optik tekstürlerinden simetik A olarak saptanmıştır. Çizelge 6.5'de bakır (II) kompleksleri 7-8'in ve daha önceden sentezlenen yapısal analoglarının (Marcos, vd., 1989; Ghedini, vd., 1991) geçiş sıcaklıkları ve termodinamik verileri her iki seri içinde verilmiştir.

Çizelge 7.5 Bakır (II) komplekslerini (7-8) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri: K: kristal, S_m: simetik, N: nematik ve I: isotropik mesofaz

Bileşik	R	K1	K	S _m E	S _m A	I
7a	C ₈ H ₁₇	—	● 139.5 (31.9)	—	{● 133} ^b	●
7b	C ₁₀ H ₂₁ ^c	—	● 131.7 (26.6)	—	● 144.3 (10.1)	●
[1]	C ₁₂ H ₂₅	—	● 119	—	● 140	●
7c	C ₁₄ H ₂₉	—	● 99.2	—	● 121.8	●
7d	C ₁₆ H ₃₃	—	● 82.4 (19.8)	—	● 112.5(6.6)	●
7e	C ₁₈ H ₃₇	● 41.4 (17.6)	● 94.4 (40.5)	—	{● 85} ^b	●
8a	C ₈ H ₁₇	—	● 148.5 (42.7)	—	● 168.3 (7.8)	●
[2]	C ₁₀ H ₂₁	—	● 127.8 (34.7)	—	● 161.2 (9.6)	●
[1]	C ₁₂ H ₂₅	—	● 125	● 136	● 159	●
8c	C ₁₄ H ₂₉	—	●121.8 (31.61)	—	● 152.4 (10.5)	●
8d	C ₁₆ H ₃₃	—	● 120.5 (55.8)	—	● 150.3 (7.9)	●
8e	C ₁₈ H ₃₇	—	● 119.9 (62.8)	—	● 143.4(9.1)	●

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 5 K min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içindedir. {...} içindeki değerler monotropik geçişlere aittir.

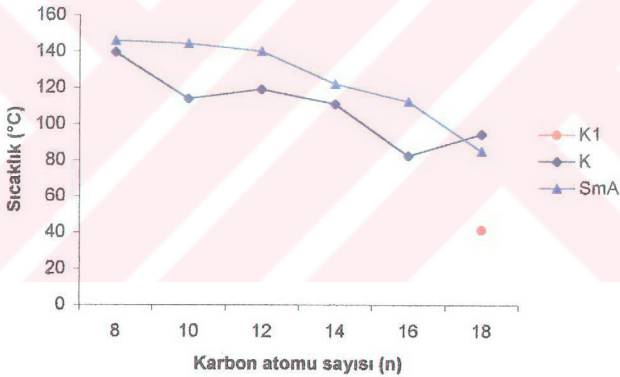
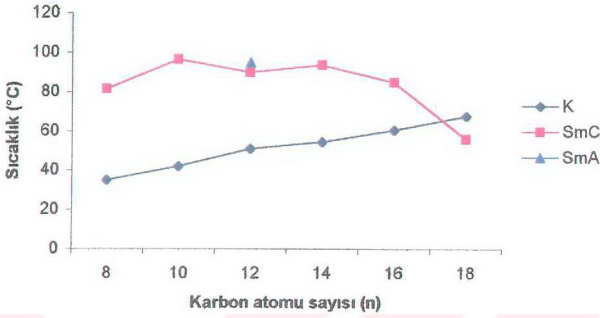
^bBu monotropik mesofaz sadece ısıtma tablalı polarizasyon mikroskobu ile belirlenebilmiştir (ısıtma oranı: 10 K/min.).

Ref [1]: Ghedini, M., Morrone, S., Gattesschi, D., Zanchini, C., (1991), Chem. Mater., 3: 752

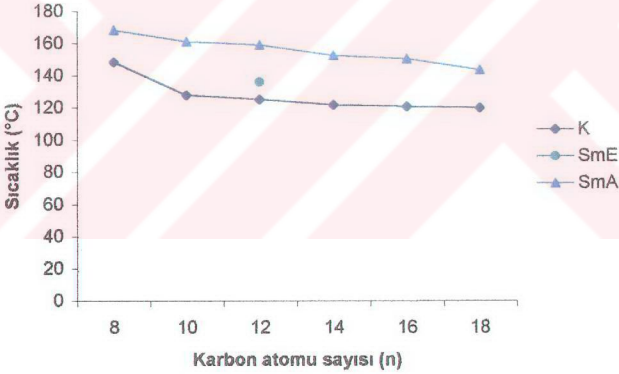
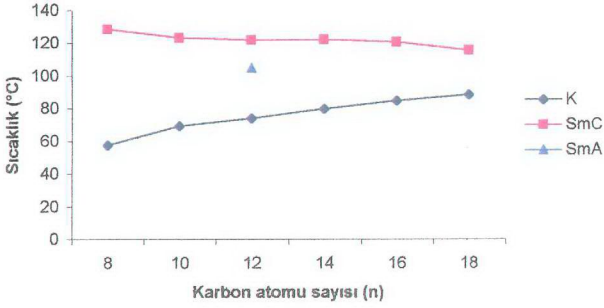
Ref [2]: Marcos, M., Romero, P., Serrano, J. L., Bueno, C., Cabeza, J.A., Oro, L.A., (1989), Mol. Cryst. Liq. Cryst, 167: 123

Alkil uzunluğunun komplekslerin erime noktası üzerine etkisi, ligandların aksine alkil, zincir uzunluğunun artması ile her iki seride de erime noktalarında düşüş şeklinde gözlenmiştir. Kompleksler, ligandlardan daha yüksek erime noktasına sahiptir. Bileşiklerde isotropik sıvının soğutulması sırasında simetik A'nın "fan-shaped" tekstürü ortaya çıkmıştır. Bakır (II) kompleksi 7 serisinin uzun zincirli üyelerinde zincir uzunluğunun artması ile erime noktasından önce kristal-kristal geçişleri gözlenmiş ve zincir uzunluğu genellikle monotropik simetik fazın ortaya çıkışı ile sonuçlanmıştır. İmin bileşiklerinde olduğu gibi bakır (II) komplekslerinde de alkil zinciri uzaması isotropik faza geçiş sıcaklıklarında (SmA→I) düşüş ile sonuçlanmıştır. Ligand ve bakır (II) kompleksinde anilin kısmına substitue alkil zincirinin direkt veya eter şeklinde bağlı olması, geçiş sıcaklıklarını farklılaştırmıştır.

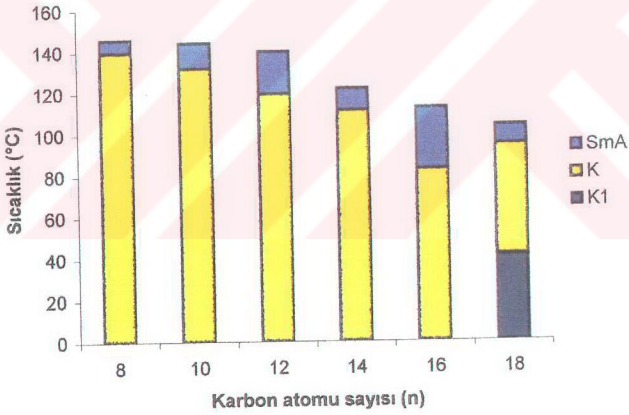
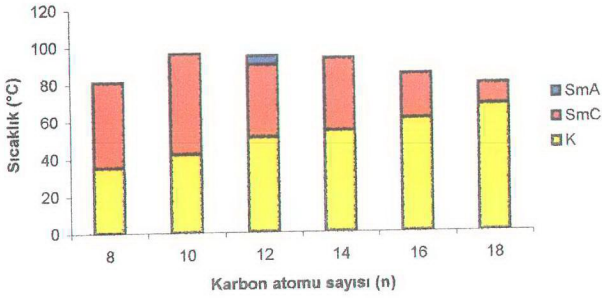
İmin ligandları 5-6 ve onların bakır(II) kompleksi 7-8 bileşiklerinin alkil çevresindeki karbon atomu sayısı ile geçiş sıcaklıkları değişimi grafik şeklinde Şekil 7.6 ve 7.7'de sunulmuştur. Benzer karşılaştırma bileşiklerin mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diyagramları şeklinde Şekil 7.8 ve 7.9'de verilmiştir.



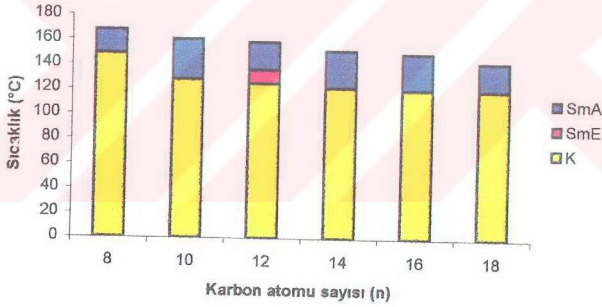
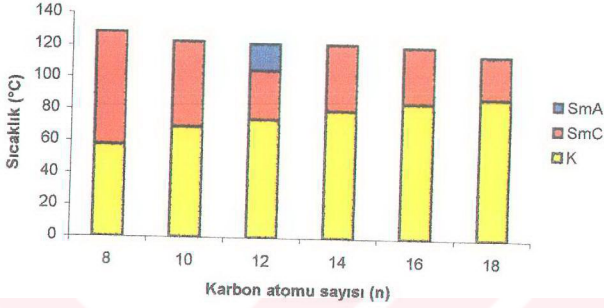
Şekil 7.6 Çizgi grafiğinde imin ligandları 5 (üstte) ve onun bakır komplekslerinin 7 (altta) yan zincirlerindeki (R) karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi



Şekil 7.7 Çizgi grafiğinde imin ligandları 6 (üstte) ve onun bakır komplekslerinin 8 (altta) yan zincirlerindeki (R) karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi

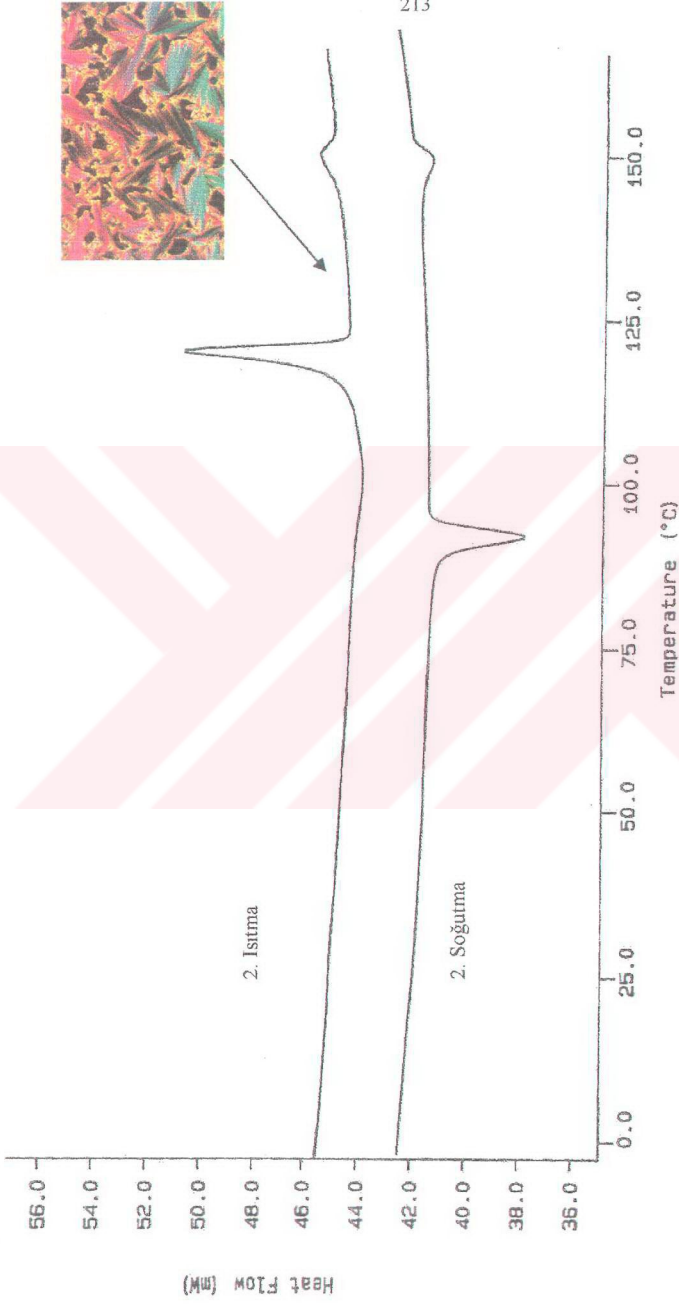


Şekil 7.8 Bar diyagramında imin ligandları 5 (üstte) ve onların bakır komplekslerinin 7 (altta) yan zincirlerindeki (R) karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi



Şekil 7.9 Bar diyagramında imin ligandları (6) ve onların bakır komplekslerinin (8) yan zincirlerindeki (R) karbon atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi

SmC mesofazına ait tekstürlere örnek olarak Şekil 7.10'da imin bileşiği 6d'nin DSC termogramı üzerinde mesofaz aralığı ve tekstürü görülmektedir.



Şekil 7.10 İmin bileşiği 6d' nin DSC üzerinde mesofaz aralığı ve gösterdiği mesofaz tekstürü

Deneyisel kısımda tüm seriler için imin ligandları 5-6 ve onların bakır (II) komplekslerinin 7-8 DSC analizleri sonucunda imin ve bakır (II) komplekslerindeki geçiş sıcaklıkları ve bu geçişlerin entalpileri belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 7.4'de ve 7.5'de özetlenmiştir.

Sonuç olarak yeni sentezlenen, kalamitik molekül geometrisine sahip mesogenik bileşikler 5-8 daha önce sentezlenen analogları ile karşılaştırıldığında benzer mesomorfik özelliklere sahip oldukları görülmektedir. İmin ligandlarının ve bakır kompleksi bileşiklerinin tümü termotropik mesomorfizme sahiptir ve aromatik molekül çekirdeğine substütue yan zincir uzunluğuna bağlı olarak çoğunlukla enansiyotropik (hem ısıtma hem soğutma sırasında) mesofaz gösterirler. Genellikle simetik C mesofazına sahip ligandların kompleksleşmesi ile daha stabil bir mesofaz olan simetik A fazı ortaya çıkmıştır.

Geniş aralıklarda ve düşük sıcaklıklarda sıvı kristal özelliğine sahip olan bileşikler kullanım için uygun özelliklere sahiptir, fizik ve mühendislik alanlarındaki sıvı kristal araştırmacıları ile bu konudaki çalışmalara devam edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aiello, I., Gehedini, M., La Deda, M., Pucci, D., Francescangeli, O., (1999), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8: 1367-1372.
- Aiello, I., Gehedini, M., La Deda, M., Barigelletti, F., (2000), *Inorg. Chim. Acta*, 308: 121.
- Bilgin-Eran, B., Singer, D., Praefcke, K., (2001), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 111.
- Binnemans, K., Galyametdinov, Y. G., Collinson, S. R., Bruce, D. W., (1998), *J. Mater. Chem.* 8 (7): 1551-1553.
- Binnemans, K., Galyametdinov, Y. G., Rik Van, D., Bruce, D. W., Collinson, S. R., Polishckuk, P., Bickhantaev, I., Haase, W., Prosvirin, V., Tinchurina, L., Litvinow, I., Goubajdullin, A., Rackmatullin, A., Uytterhoeven, R., Meervelt, L. V., (2000), *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 4335-4344.
- Bruce, D. W., (1992), *Inorg. Materials*, Wiley, Chichester, p. 405.
- Caruso, U., Roviello, A., Sirigu, A., (1990), *Liq. Cryst.*, 7: 421.
- Caruso, U., Roviello, A., Sirigu, A., (1991), *Liq. Cryst.*, 10: 85.
- Chilaya, G. S., Elashvili, Z. M., Gagadze, M. A., Tavzaroshvili, S. O., Vinokur, K. D., Pikin, S. A., (1989), 5: 1195.
- Claramunt, R. M., Forfar, I., Cabildo, P., Lafuente, J., Barbera, J., Gimenez, R., Elguero, J., (1999), *Heterocycles*, 51: 751-763.
- Collings, P. J. and Hird, M., (2001), "Introduction to Liquid Crystals", Taylor & Francis Ltd., Oxford.
- Collings, P. J., (2002), "Liquid Crystals", Princeton University Press, Princeton And Oxford.
- Demus, D., (1998), "Handbook of Liquid Crystals", Wiley- VCH, Weinheim, I, Chapter VI, p. 133).
- Elliot, J. M., Chipperfield, J. R., Clark, S., (2001), *Inorg. Chem.*, 40: 6390-6396.
- Emsley, J. W. And Kindon, J. C., (1975), "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents", University of Southampton Pergaman Press, Oxford.
- Gennes, J. and Prost, J., (1993), "The physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford.
- Ghedini, M., Armentono, S., Bartolino, R., Kirov, N., Petrov, M., Nenova, S., (1998), *J. Mol. Liq., Cryst.*, 38: 207.
- Ghedini, M., Morone, S., Gattesch, D., Zanchini, C., (1991), *Chem. Mater.*, 3: 752.

- Goodby, J., (1998), "Handbook of Liquid Crystals", Wiley- VCH, Weinheim, I, Chapter I, p. 1).
- Gündüz, E., "Bilim ve Teknik", (1992).
- Hoshino, N., Hayakawa, R., Shibuya, T., Matsunaga, Y., (1990), *Inorg. Chem.*, 29: 5129
- Hoshino, N., Eguchi, S., Nazaki, T., Miyasaka, H., Matsumoto, N., Okawa, H., Kohata, S., (1996), *Inorg. Chem.*, p. 1761.
- Hoshino, N., (1998), *Coord. Chem. Rev.*, 174, 77.
- Hudson, S. A. and Maitlis, P. M., (1993), *Chem. Rev.*, 93, 861.
- Iglesias, R., Marcos, M., Serrano, J. L., Sierra, T., Perez-Jubindo, M. A., (1996), *Chem. Mater.* 8: 2611.
- Kohne, B., Praefcke, K., Omar, R. S., Frolow, F., (1986), 41b, p. 736-750.
- Lai, C. K., Chen, F. G., Ku, Y. J., Tsai, C. H., Lin, R., (1997), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 4683.
- Lai, C. K. and Lin, F. J., (1997), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 17.
- Lai, C. K., Tsai, C. H., Pang Y. S., (1998), *J. Mater. Chem.*, 28: 1355.
- Marcos, M., Romero, P., Serrano, J. L., Bueno, C., Cabeza, J. -A., Oro, L. A., (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167: 123.
- Marcos, M., Romero, P., Serrano, J. L., Barbera, J., Levelut, A. -W., (1990), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 7: 251.
- Praefcke, K., Singer, D., Gündoğan, B., (1992), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 223: 181.
- Praefcke, K., Bilgin, B., Pickardt, J., Borowski, M., (1999), *J. Organomet. Chem.*, 592: 155.
- Polishchuk, A. P., Timofeeva, T. V., (1993), *Russ. Chem. Rev.*, 62: 291.
- Sage, I., (1990), "Ullmann's Encyclopedia", A15.
- Serrano, (Ed.), J. L., (1996), "Metallochromes: Synthesis, Properties and Applications", VCH, Weinheim, 123.
- Thiemann, T., and Vill, V., (1998), "Handbook of Liquid Crystals", Wiley- VCH, Weinheim, I, Chapter IV, p. 87.
- Vertogen, G., and Jeu, W. H., (1988), "Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals", Springer, Berlin, 234.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.pectechquide.com/o/panels.htm>
- [2] <http://www.epson.com.tr/whatsmew/tecno/proiettori.htm>
- [3] http://www.bilgiline.com/donanim/LCD_monitor.htm



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	11.08.1977	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1992-1994	Ferit İnal Lisesi
Lisans	1995-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2000-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı
Çalıştığı Kurum	2000-Devam ediyor	YTÜ Araştırma Görevlisi