

84085

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİMLER'İN RENKLİ SIVI KRİSTAL
ÖZELLİĞİ GÖSTEREN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**Gülay GÜMÜŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

GEBZE

1999



Bu tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *27/01/2022* tarih ve *22/1/2022* sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından *27/01/2022* Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

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

ÜYE : Prof.Dr. Adem KILIÇ

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *27/01/2022* tarih ve *22/1/2022* sayılı kararı.

İmza / Mühür

ÖZET

Geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin ilginç yapıları ve özellikleri nedeniyle, oksimler (özellikle *vic*-dioksimler) son yıllarda büyük önem kazanmışlardır. Oksimler genel olarak fotoğrafçılıkta, tıp alanında, tarım alanında ve tekstil sanayiinde kullanılmaktadırlar.

Vic-dioksim komplekslerinin çözünürlüğünün az olması bu bileşiklerin gerek yapı ve gerekse reaksiyonlarının incelenmesini güçleştirmektedir. *Vic*-dioksim ligandının çözünürlüğünü arttırmak ve sıvı kristal özelliği kazandırmak için ligandın temel yapısına çeşitli gruplar eklenmektedir.

Organik bileşiklere sıvı kristal özellik kazandırmak için temel molekül yapısına, molekül polarlığına etki eden ester, oksietler ve nitril grupları gibi uzun alkil zincirleri de katılabilmektedir.

Bu çalışmada, dioksim ligandının uygun türevleri ve kompleksleri sentezlendi. Bu yeni bileşiklerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR, IR, UV-Vis, kütle spektrumlarından ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca, bileşiklerin sıvı kristal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), X- ışınları difraktometre ve polarize mikroskop ile de incelendi.

SUMMARY

Due to the formation of interesting structures with transition metal ions, the oximes (especially *vic*-dioximes) have gained importance in the recent years. Generally, the oximes are used in photography, medical, agriculture field and in textile industries.

The low solubility of the *vic*-dioximes complexes has hindered the study of their structures and their reactions. In order to increase the solubility of *vic*-dioximes and let them gain liquid crystalline properties various groups have been added to the ligand's basic structure.

In order to gain the liquid crystalline properties polarity enhancing groups such as esters, oksioether, nitriles and long alkyl chains can be added to the basic molecular structure.

In this study, dioxime ligand's derivatives and their complexes were described. The new compounds have been characterized by ^1H ve ^{13}C NMR, IR, UV-Vis, mass spectrum and elemental analyses. In addition, liquid crystal properties of the compounds was studied by differential scanning calorimetry (DSC), polarize microscopy and X-ray powder diffraction.

TEŞEKKÜR

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Kimya bölümü'nde çalışmaya başladığım 1991 yılından bu yana bana her türlü desteği sağlayan ve bu tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Prof.Dr.Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

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

Bu çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Grubundaki arkadaşlarıma ve sentezlediğim maddelerin analizlerini büyük sabır ve hoşgörü ile yapmaktan kaçınmayan Enstrümental Analiz Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca benim bugünlere gelmemde benden fazla emeği geçen değerli aileme ve tez sırasında bana destek olan değerli eşime gösterdikleri sabırdan dolayı teşekkür ederim.

GÜLAY GÜMÜŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar VE ŞEMA DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Oksimler	2
2.1.1. Oksimlerin Tanımı	2
2.1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri	2
2.1.3. Oksim Grubunun Yapısı	3
2.1.4. Oksimlerin Eldesi	4
2.1.5. Oksim Komplekslerinde Bağlanma Şekilleri	8
2.1.6. <i>Vic</i> -Dioksimler	8
2.1.7. Amidoksimler	10
2.1.8. Oksimlerin UV Spektrumları	11
2.1.9. Oksimlerin Infrared Spektroskopisi	12
2.1.10. Oksimlerin NMR Spektroskopisi	12
2.1.11. Oksimlerin Kütle Spektrumları	14
2.1.12. Oksimlerin Kullanım Alanları	17

2.1.13.	Grubumuzca Sentezlenen Oksimler	20
2.2.	Sıvı Kristaller	33
2.2.1.	Sıvı Kristallerin Tarihçesi	33
2.2.2.	Sıvı Kristallerin Tanımı	33
2.2.3.	Maddenin Gaz, Sıvı, Sıvı Kristal ve Katı Halleri	34
2.2.3.1.	Gaz Hal	35
2.2.3.2.	Sıvı Hal	35
2.2.3.3.	Katı Hal	35
2.2.3.4.	Sıvı Kristal Hal	36
2.2.4.	Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	37
2.2.4.1.	Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırılması	37
2.2.4.2.	Moleküllerin Yapısına Göre Sınıflandırılması	37
2.2.5.	Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri	76
2.2.6.	Sıvı Kristal Yapımın Aydınlatma Yöntemleri	79
2.2.7.	Sıvı Kristal Özellik Gösteren Oksim Komplekslerine Örnekler	79
3.	DENEYSEL KISIM	86
3.1.	Kullanılan Madde ve Aletler	86
3.1.1.	Kullanılan Maddeler	86
3.1.2.	Kullanılan Aletler	
3.2.	Başlangıç Maddelerinin ve Ligandın Sentezi	87
3.2.1.	Klor <i>Amfi</i> -Glioksim Sentezi	87
3.2.2.	Klor <i>Anti</i> -Glioksim Sentezi	88
3.2.3.	Diklor <i>Anti</i> -Glioksim Sentezi	88
3.2.4.	Dodesil Tosilat Sentezi	89
3.2.5.	1,2-Didodesiloksibenzen Sentezi	90

3.2.6.	1,2-Didodesiloksi-4-nitrobenzen Sentezi	91
3.2.7.	1,2-Didodesiloksi-4-anilin Sentezi	92
3.2.8.	Bis(1,2-didodesiloksi-4-fenilamino) glioksim Sentezi	93
3.3.	Komplekslerin Sentezi	
3.3.1.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) ₂] Kompleksinin Sentezi	94
3.3.2.	Pd(HL) ₂ Kompleksinin Sentezi	95
3.3.3.	Co(HL) ₂ Kompleksinin Sentezi	96
3.3.4.	Cu(HL) ₂ Kompleksinin Sentezi	96
3.3.5.	<i>Amfi</i> -[Ni(HL) ₂] Kompleksinin Sentezi	97
4.	SONUÇLAR VE YORUMLAR	99
4.1.	1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen	99
4.2.	1,2-Didodesiloksi-4-Anilin	105
4.3.	Bis(1,2-Didodesiloksi-4-Fenilamino) Glioksim (H ₂ L)	110
4.4.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) ₂] Kompleksi	115
4.5.	Pd(HL) ₂ Kompleksi	121
4.6.	Co(HL) ₂ Kompleksi	126
4.7.	Cu(HL) ₂ Kompleksi	128
4.8.	<i>Amfi</i> -[Ni(HL) ₂] Kompleksi	130
4.9.	Komplekslerin Mezomorfik Davranışları	135
	KAYNAKLAR	141
	ÖZGEÇMİŞ	150

SİMGELER – KISALTMALAR DİZİNİ

<i>Vic</i>	Visinal
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
APT	Bağlı Proton Testi
IR	Infrared
UV	Ultraviyole
DMSO	Dimetil sülfoksit
CDCl ₃	Dötoro kloroform
CHCl ₃	Kloroform
HNO ₃	Nitrat Asidi
H ₂ SO ₄	Sülfat Asidi
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
DMF	Dimetil Formamid
THF	Tetrahidrofuran
CCl ₄	Karbontetraklorür
Å	Angström
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı
EI	Elektron Çarpması
TLC	Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
t-BuOH	Tersiyer Bütanol
M	Metal
L	Ligand

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. <i>Vic</i> -Dioksimlerin İzomer Yapıları	3
2.2. Oksim Yapısı	3
2.3. Nitron Yapısı	3
2.4. Asetonoksimde Atomlararası Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılıarı	4
2.5. Oksim Komplekslerinin Bağlanma Şekilleri	8
2.6. Oksim Komplekslerinde Düzlem Yapı	9
2.7. Amidoksimlerin İzomer Halleri	10
2.8. Oksimlerin <i>Cis</i> ve <i>Trans</i> Formları	11
2.9. Oksimlerin <i>Syn</i> ve <i>Anti</i> İzomerleri	13
2.10. Di-N-Propyl Ketoksim Mass Spektrumu ve Bölünmeleri	16
2.11. Diferrosenil Glioksim ve Metal Kompleksleri	21
2.12. Bis (Ferosenilamino) Glioksim ve Nikel (II) Kompleksi	21
2.13. [10] Ferosenofandioksim ve Nikel (II) Kompleksi	22
2.14. 1,4-Ditiya-2,3 Bis (Hidroksüimino) [4] (1,1') Ferosenofanın <i>Amfi</i> , <i>Anti</i> -İzomerleri ve <i>Amfi</i> -Nikel (II) Kompleksi	22
2.15. 2,2'-Hidrazokinoksalin Sentezi	23
2.16. Benzo-15-Crown-5-Kinoksalin Oksim Türevinin Azo Bileşiği	23
2.17. 1,2-Bis[(Monoaza-[15]-Crown-5)-N-yl]-Glioksim	24
2.18. Palladyum(II) Kompleksinin Ortep Diyagramı	24
2.19. Makrosiklik Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri	25
2.20. Polimerik Kompleksler Veren Oksim Bileşiği ve Kompleksleri	25
2.21. Tetratiamakrosiklik Halka İçeren Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri	26

2.22.	S,S'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyogliksim ve Metal Kompleksleri	27
2.23.	Uzun Zincirli Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri	28
2.24.	N,N'-Bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminogliksim ve Metal Kompleksleri [(M = Ni,Cu, Co; X=ClO ₄)] (M=Co durumunda L = piridin veya trifenilfosfin)	28
2.25.	Benzen-1,2-bis (aminogliksim) ve Metal Kompleksleri	29
2.26.	Diazotrioksa Gruplarını İçeren Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri	29
2.27.	N-(2-Metilpiridil)aminogliksim ve Metal Kompleksleri	30
2.28.	1,3-Difenil-4-5-bis (hidroksiimino) imidazolidin ve Metal Kompleksleri	30
2.29.	2,3-bis(Hidroksiimino)-1,2,3,4-tetrahidro [15-crown-5] [g] kinoksalin ve Metal Kompleksleri	31
2.30.	(18-crown-6) bis (kinoksalin-2-one-oksım)	31
2.31.	2,3-Dibromo-5,11,12,13,14,20-hekzahidro-12,13-bis (hidroksiimino) tribenzo [b,h,l][1,10,4,7] dioksadiazasiklotetradecin ve Metal Kompleksleri	32
2.32.	4-Metoksibenziliden-4'-n-bütülanilinin Molekül Yapısı	38
2.33.	a) İzotropik Faz Yapısı, b) Nematik Faz Yapısı	38
2.34.	Nematik Fazlarda S Parametresinin Sıcaklık İle İlişkisi	40
2.35.	Nematik Schlieren Tekstür	40
2.36.	Nematik Fazlardaki Bozunmalar	41
2.37.	Nematik Örgü Tekstür	41
2.38.	Nematik Mermer Görünüşlü Tekstür	42
2.39.	Kolesterik Fazların Yapısı	42
2.40.	Kolesterik Nematik Sıvı Kristal Yapısı	43
2.41.	Kolesterik Tekstür	44

2.42.	Simektik A Fazların Yapısı	45
2.43.	Simektik A Fazın X-Işımları Fotoğrafi	46
2.44.	Simektik C Fazın Yapısı	47
2.45.	Simektik C Fazın X-Işımları Fotoğrafi	47
2.46.	Simektik C Schlieren Tekstür	48
2.47.	Simektik A Fazlardaki Bozuklukları	49
2.48.	Simektik A Fan (Yelpaze) Tekstür	49
2.49.	Simektik A Poligonal Tekstür	50
2.50.	Simektik C Broken-Fan (Kırık Yelpaze) Tekstür	50
2.51.	Simektik B Fazların Yapısı	51
2.52.	Eğilmiş Simektik Fazların Yapısı	52
2.53.	Simektik E Fazların Yapısı	53
2.54.	Çapraz Yapılı Eğimli Simektik Fazların Yapısı	53
2.55.	Simektik Fazlarda Mozaik Tekstür	54
2.56.	Simektik I Schlieren Tekstür	55
2.57.	Simektik F Broken-Fan (Kırık Yelpaze) Tekstür	55
2.58.	Kiral Simektik C Fazın Yapısı	56
2.59.	Sıvı Kristal Mezomorfizm Yapıları	57
2.60.	Fosfolid Molekülünün Çözünürlük Karakterinin Gösterilişi	58
2.61.	Liyotropik Sıvı Kristal Yapı Düzenlemeleri	60
2.62.	Lameller Yapının Görüntüsü	61
2.63.	Kübik Yapının Görüntüsü	62
2.64.	Hekzagonal Yapının Görüntüsü	63
2.65.	Liyotropik Lamellar Fazdaki Homeotropik Tekstür	65
2.66.	Liyotropik Nematik Fazdaki Schlieren Tekstür	66
2.67.	Liyotropik Hekzagonal Fazdaki Fan (Yelpaze) Tekstür	67

2.68.	Kalamitik ve Diskotik Molekül Örnekleri	68
2.69.	Farklı Mezojenik Bileşiklerin Üç Geometrik Modelleri	68
2.70.	Diskotik Fazların Faz Yapıları	69
2.71.	Diskotik Lameller (D_L) Faz Yapısı	70
2.72.	Hekzagonal Kolonlar Mezofaz Tekstür	70
2.73.	Sanidik Nematik Fazın Yapı Modeli	74
2.74.	Simektik Yapı İçinden Işık Geçışı	77
2.75.	Çift Kırınım Metodu	77
2.76.	Kolesterik Sıvı Kristallerin Dairesel Dikromizmi	78
2.77.	$[(C_nO)_4dpg]_2Ni$ ($n=4,8,12$) Komplekslerin Formülü ve Düzensiz Hekzagonal Kolonlar (D_{hd}) Faz Yapısının Şematik Gösterimi	79
2.78.	$[(C_8O)_4dpg]_2Ni$ Kompleksinin Çeşitli Sıcaklıklarda UV Spektrumu	80
2.79.	$[(C_8O)_4dpg]_2Ni$ Kompleksinin UV Spektrumu (.....) Kloroform; (.....) n-hekzan	81
3.1.	Dallanmış Oksim Bileşiğinin $M=Ni^{II}, Pd^{II}, Co^{II}, Cu^{II}$ Kompleksleri	97
3.2.	<i>Amfi</i> -yapıdaki Ni^{II} Kompleksi	98
4.1	<i>Anti</i> - $[Ni(HL)_2]$ Kompleksinin Fan Tekstür Görünüşü	136
4.2	<i>Amfi</i> - $[Ni(HL)_2]$ Kompleksinin Fan Tekstür Görünüşü	137
4.3.	$Pd(HL)_2$ Kompleksinin Fan Tekstür Görünüşü	138
Spektrum		
1.	1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzenin IR Spektrumu	100
2.	1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen Bileşiğine ait 1H NMR Spektrumu	102
3.	1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen ^{13}C APT Spektrumu	103
4.	1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen Kütle Spektrumu	104
5.	1,2-Didodesiloksi-4-Anilin IR Spektrumu	105
6.	1,2-Didodesiloksi-4-Anilin 1H NMR Spektrumu	107

7.	1,2-Didodesiloksi-4-Anilin ^{13}C NMR Spektrumu	108
8.	1,2-Didodesiloksi-4-Anilin Kütlev Spektrumu	109
9.	Bis(1,2-didodesiloksi-4-fenilamino)glioksim IR Spektrumu	110
10.	Bis(1,2-didodesiloksi-4-fenilamino)glioksim ^1H NMR Spektrumu	112
11.	Bis(1,2-didodesiloksi-4-fenilamino)glioksim ^{13}C APT Spektrumu	113
12.	Bis(1,2-didodesiloksi-4-fenilamino)glioksim Kütlev Spektrumu	114
13.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksinin IR Spektrumu	115
14.a.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksinin ^1H NMR Spektrumu	117
b.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksinin ^1H NMR - D $_2$ O Spektrumu	118
15.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksinin ^{13}C APT Spektrumu	119
16.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksinin Kütlev Spektrumu	120
17.	Pd(HL) $_2$ Kompleksinin IR Spektrumu	121
18.	Pd(HL) $_2$ Kompleksinin ^1H NMR Spektrumu	123
19.	Pd(HL) $_2$ Kompleksinin ^{13}C APT Spektrumu	124
20.	Pd(HL) $_2$ Kompleksinin Kütlev Spektrumu	125
21.	Co(HL) $_2$ Kompleksinin IR Spektrumu	126
22.	Co(HL) $_2$ Kompleksinin Kütlev Spektrumu	127
23.	Cu(HL) $_2$ Kompleksinin IR Spektrumu	128
24.	Cu(HL) $_2$ Kompleksinin Kütlev Spektrumu	129
25.	<i>Amfi</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksinin IR Spektrumu	131
26.	<i>Amfi</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksine ait ^1H NMR Spektrumu	133
27.	<i>Amfi</i> -[Ni(HL) $_2$] Kompleksine ait Kütlev Spektrumu	134

TABLolar

Tablo		Sayfa
2.1.	Oksim, Azometin ve Ketonların Mc Lafferty İyonların Şiddetleri	15
2.2.	Diskotik Sıvı Kristallerin Tipik Molekül Yapıları	71
2.3.	Sıvı Kristal Moleküller	73
2.4.	Faz Geçiş Sıcaklıkları ve Entalpi Değişimleri	84
4.1.	<i>Anti</i> -[Ni(HL) ₂] Kompleksinin Oda Sıcaklığında X- Işınları Verileri	138
4.2.	Pd(HL) ₂ Kompleksinin Oda Sıcaklığında X- Işınları Verileri	139
4.3.	<i>Amfi</i> -[Ni(HL) ₂] Kompleksinin Oda Sıcaklığında X- Işınları Verileri	139

ŞEMA

Şema		Sayfa
2.1.	N-Fenil-C _n H _{2n+1} Komplekslerinin Sentezi	83

1- GİRİŞ

Oksimler; aldehit ve ketonlar (karbonil bileşikleri) ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin oluşum mekanizmalarının incelenmesi; kimya, boyar maddeler ve ilaç kimyası gibi birçok alanlarda önem kazanmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri içerisinde oksim ve *vic*-dioksimlerden elde edilen kompleksler ayrı bir önem taşır. Oksim bileşikleri; şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi eşsiz özellikleri ve biyolojik fotokimyasal reaksiyonlardaki müstesna etkileri ile tanınmaktadırlar.

Oksimler; hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Tarımda, eczacılıkta son ve ara ürün, *anti*-oksidant ve prepolimer reaktifleri olarak kullanılması oksimlerin geliştirmekte olan uygulama alanları arasındadır [Bambenek and Pelaum, 1963].

2- GENEL BİLGİLER

2.1. Oksimler

2.1.1. Oksimlerin Tanımı

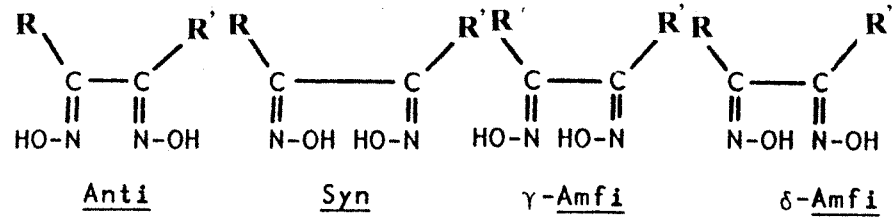
Oksim adı oksi ve imin kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur ($-C=NOH$). Zayıf bazik özellikteki azometin ($C=N$) grubu ile, zayıf asidik hidroksil grubundan oluştuğu için amfoter maddelerdir [Chakravorty, 1974]. Alfred Werner, Haltzsch ile yaptığı doktora çalışmasında, oksimlerin gözlenen izomerizasyonunun nedeninin, $C=N$ grubuna çeşitli grupların bağlanmasından doğan farklı uzaysal düzenlenmeler olduğunu ileri sürmüştür. Oksimlerin geçiş metalleri ile verdikleri komplekslere ilk örnek, 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev tarafından verilmiştir (Dimetilglioksim ve nikel II tuzlarının reaksiyonu). Bu bileşikler visinal dioksimlerin ilk örnekleridir [Ungnade and Fritz, 1963].

2.1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, eridikleri zaman bozunan katı maddelerdir. Sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer derecede uçucudurlar. Amfoter maddeler olduklarından taşıdıkları OH grubu nedeniyle zayıf asidik özellik gösterirler. Bu nedenle seyreltik sulu NaOH'de çözünürler ve CO_2 ile çökerler. Dioksimlerde asidik özellik daha da artar. Ayrıca *anti*-formları *amfi* formlarından daha asidiktir. $C=N$ grubu dolayısıyla da zayıf bazik özellik gösterirler. Fakat bazlıkları iminlerden çok daha az olup derişik mineral asitlerde çözünürler [Chakravorty, 1974].

Basit oksimler OH grubunun molekül içindeki durumuna bağlı olarak *syn* ve *anti* izomerleri halinde bulunabilirler. *Vic*-dioksimlerde ise, OH gruplarının birbirine göre pozisyonları, *anti*, *amfi* ve *syn* izomerlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Burada *syn* formu çok kararsızdır.

Eğer *vic*-dioksim simetrik değilse OH grubunun sağa veya sola dönük olmasına göre iki farklı *amfi* formu bulunabilir (Şekil 2.1).

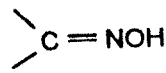


Şekil 2.1. Vic-dioksimlerin İzomer Yapıları

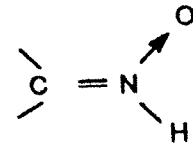
Dioksimlerin geometrik izomerleri, aralarındaki küçük enerji farkı dolayısıyla nadir olarak ayrı ayrı izole edilebilmektedirler. *Syn* ve *amfi* formları HCl ile reaksiyona girerek *anti* izomerlerin tuzlarına dönüşürler [Smith, 1966].

2.1.3. Oksim Grubunun Yapısı

Birçok oksimin yapısı zamanımızda kesinlikle aydınlatılmıştır. 1952 yılının sonuna kadar oksim ve nitron yapısı arasındaki seçim tartışma konusu olmuştur. Fakat 1952 yılında dimetilglioksim için yapılan nötron difraksiyonu analizi sonucu OH ($1.02 \pm 0.04 \text{Å}^\circ$) bağının ispatı ile nitron formunun olamayacağı anlaşılmıştır [Johansson, 1962] (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3).



Oksim

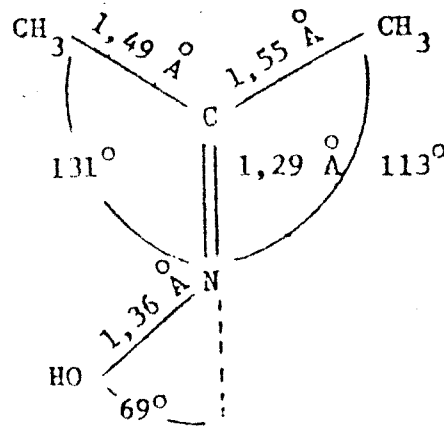


Nitron

Şekil 2.2. Oksim Yapısı

Şekil 2.3. Nitron Yapısı

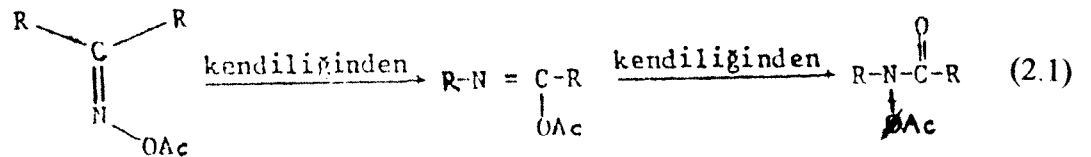
X-ışınlarıyla yapılan tek kristal analizi ile incelenen asetonoksim için şu değerler bulunmuştur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Asetonoksimde Atomlararası Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılı

Kovalent yarıçap ve bağ elektronegativite değerlerini gözönüne alarak hesaplanan bağ uzunlukları (C=N) için 1.29 \AA ; (N-O) için ise 1.36 \AA 'dır. Katı halde oksimlerde O-H..N grubunda hidrojen bağlarının uzunluğu 2.8 \AA civarındadır. (C=N) için 1.27 \AA ve (N-O) için 1.44 \AA hesaplanmıştır [Richens and Sykes, 1981].

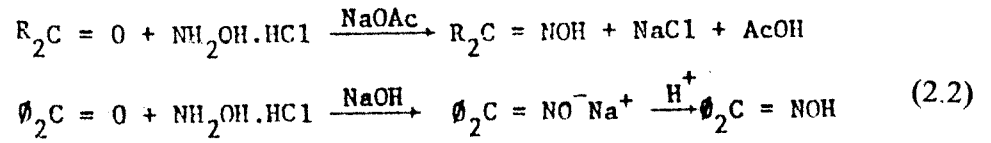
Oksimlerin stereo-izomerlerinin konfigürasyonları uzun süre aydınlatılamamıştır. Fiziksel metodların gelişmesinden önce ketoksimler Beckmann çevrilmesi ile tanınıyordu [Nesmeyanov, 1976].



2.1.4. Oksimlerin Eldesi

1- Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan;

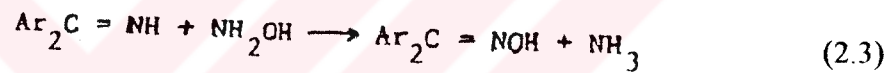
Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve uygun pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir [Smith, 1966].



Amidik ve esterik karbonil grubundan pek azı hariç bu yolla oksim elde edilemez [Patai, 1970].

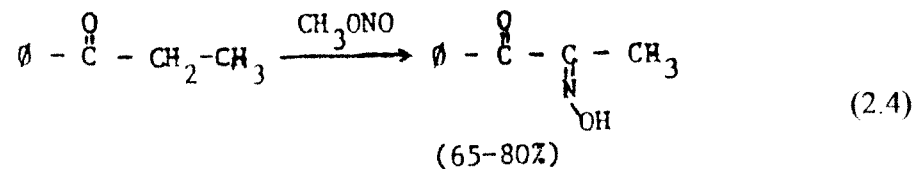
2- Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan;

Oksimler; ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilir.



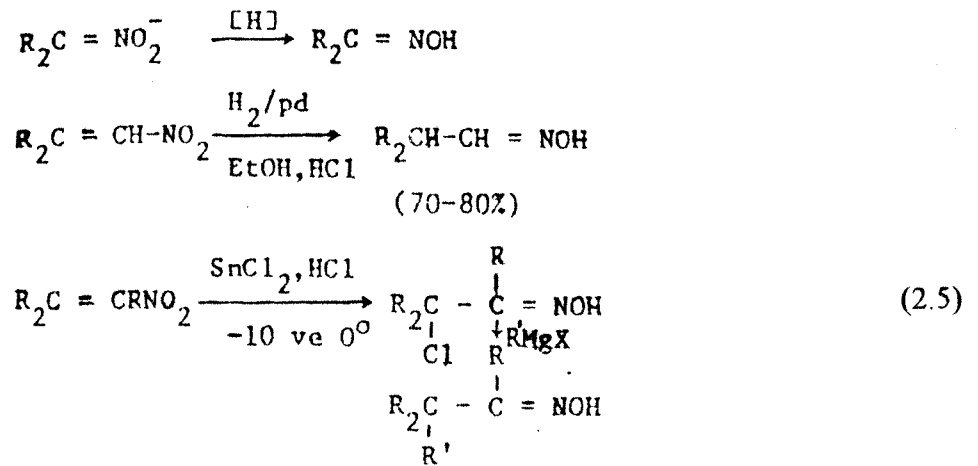
3- C-Nitrozolanmasıyla;

Karbonil grubuna komşu aktif metilen grubuna ihtiyaç duyar ve ketonlardan α -keto oksimlerin hazırlanışında en kullanışlı yoldur [Bischoff and Nastvogel, 1980].



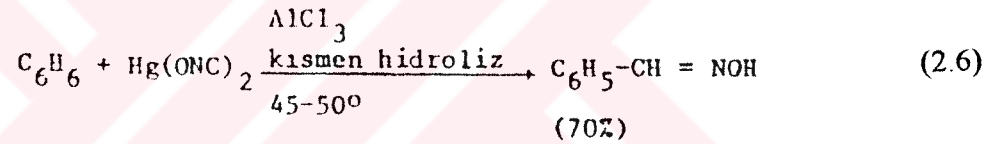
4- Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden;

Kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko indirgen aracı olarak kullanılır.

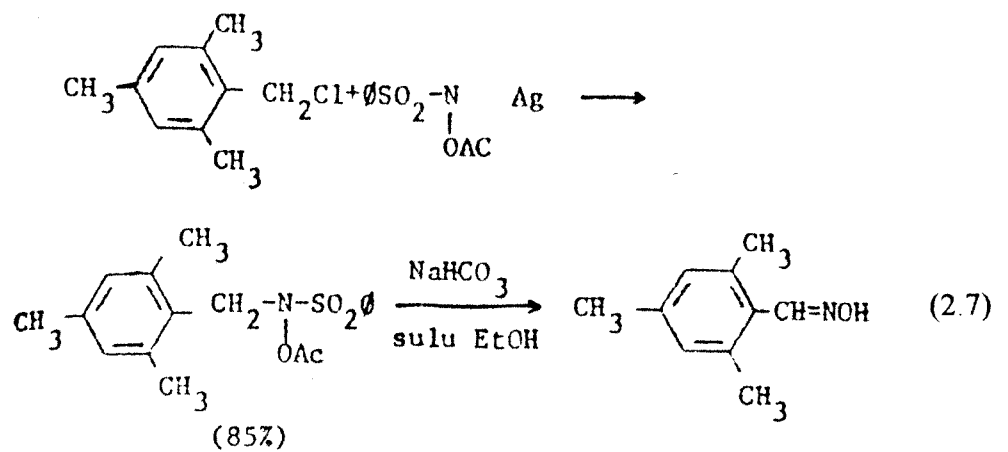


5- Fulminik Asit ile Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlar Yoluyla;

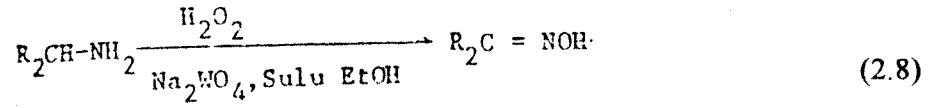
Metod kestirme olmasına rağmen kimyacıların çoğu ihtiyaç duyulan reaktiflerden dolayı bu yoldan kaçınırlar.



6- O-Asetil Benzensülfon Hidroksamik Asidin Alkilenmesi ve Hidrolizi ile;



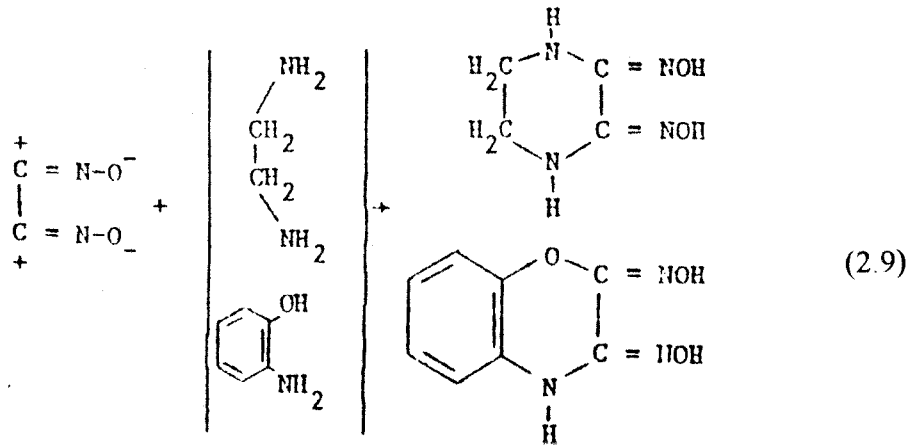
7- Primer Aminlerin Hidrojen Peroksit ile Sodyum Tungstat Katalizörlüğünde Oksitlenmesi Yoluyla;



8- Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla;

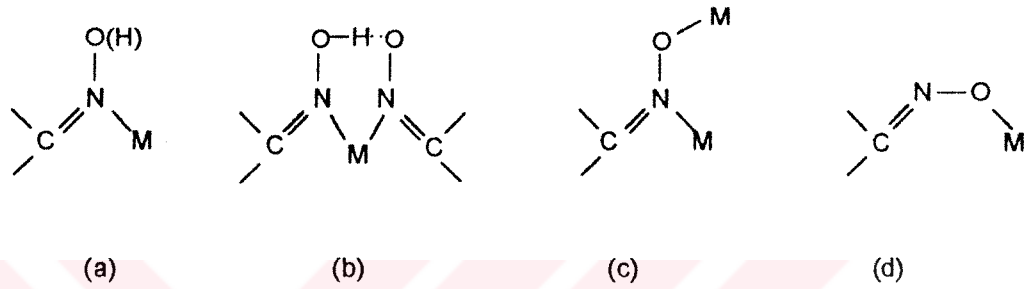
Disiyan-di-N-oksitin primer ve sekonder aminlerle, OH ve SH gruplarına katılması suretiyle *vic*-dioksimler elde edilmektedir.

Diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonun 0°C'in altında 1N Na₂CO₃ çözeltisi ilavesiyle elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisi: 0°C'in üzerinde patlama tehlikesi göstermesine rağmen, dikkatli çalışmak kaydıyla dioksimlerin elde edilmesi için çok uygun bir yoldur. Her ne kadar siyanojen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911 yılında [Steinkopt, 1911] çalışılmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda yapılmıştır. Grundmann ve arkadaşları tarafından [Grundmann, 1965] aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-N-oksit katılmasından süstitüe amin oksimler [Grundmann, 1966; Alexandau and Nicolaidis, 1969] elde edilmiştir.



2.1.5. Oksim Komplekslerinde Bağlanma Şekilleri

Ligand olarak oksimler azot veya oksijen atomları üzerinden koordinasyon bağları yapabilir. Oksim komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda koordinasyon genellikle azot atomunda olur. Daha sonraki yapılan çalışmalarda ise metal-oksım bağlarının oluşum olasılıkları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.5) (Elektriksel yükler ihmal edilmiştir).

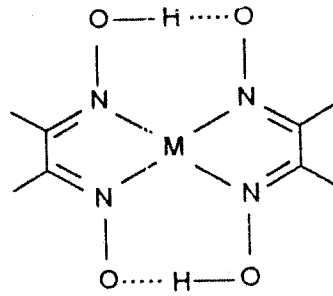


Şekil 2.5. Oksim Komplekslerinin Bağlanma Şekilleri

Oksimler metallerle geçiş metal iyonlarıyla ya oldukları gibi ya da konjuge bazları şeklinde reaksiyon verirler. Bu nedenle (a) formunda hidrojen atomu parantez içinde verilmiştir. Burada oksim konjuge baz olarak davranmıştır. (b) durumunda oksim grubu bir kendi formunda bir de konjuge bazı şeklindedir. Tek hidrojen atomu da O-H-O köprüsünde paylaşılmış durumdadır. (b) ve (c) formları en çok bilinen şekillerdir (d) durumunda oksimat anyonu oksijen üzerinden metale bağlanmıştır. Bu forma ait çok az örnek bilinmektedir [Chakravorty, 1974].

2.1.6. Vic-Dioksimler

Birçok vic-dioksim metal kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını yöntemi ile kesin olarak aydınlatılmıştır. Çoğu durumlarda düzlemsel yapının varlığı ispatlanmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Oksim Komplekslerinde Düzlemsel Yapı

Metal ve metalin oksidasyon derecesine bağlı olarak düzleme dik olarak komplekste aksenel bir veya iki tane ligand olabilir. İdeal halde kompleks D_{2h} simetrisindedir. Pratikte simetri distorsiyonlara bağlı olarak düşük düzeydedir. Kompleksleşme sonucunda N-O bağı kısalırken, C=N bağı pek etkilenmez. OH.....O gerilme ve eğilme titreşimleri genellikle $2200-2400\text{ cm}^{-1}$ ve $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Her iki band da geniş ve zayıftır, ama eğilme titreşimleri deneysel olarak daha kolay görünür.

Örneğin kristal dimerik bakır dimetil glioksim kompleksinde iki farklı OH frekansına bağlı olarak 2650 ve 2382 cm^{-1} 'de iki ayrı pik gözlenir. n-Bütülinin içeren kloroformdaki çözeltide 2375 cm^{-1} 'de OH için tek pik görülür. Çünkü çözeltideki durum, katı haldekinden çok farklıdır. Çözelti durumunda muhtemelen n-bütülinin katılımından dolayı monomerik hal söz konusu olur ve tek bir band görülür [Nakamura, 1979].

Nikel dimetil glioksimin kuvvetli alkali çözeltileri oksijen absorblar ve renk kırmızı olur. Absorbsiyon reaksiyonu iki kademe gerçekleşir. İlk kademe hızlı ve tersinir bir oksijen katılması olur. Bağlanmış olan oksijen ısıtmayla veya çözeltiden inert gaz geçirilmesiyle uzaklaştırılabilir. İkinci kademe ise kompleksin bozunmasına kadar giden ve tersinmez bir oksidasyon içeren yavaş bir reaksiyon olarak gerçekleşir. *Anti*-dioksimlerin nikel komplekslerinin *amfi*-dioksim komplekslerinden daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. *Anti*-nikel kompleksinin *amfi*-nikel kompleksine dönüşümü asit ile yapılabilir [Pedersen and Larsen, 1973]. Oksimlerin *syn*-formu metal kompleksleri oluşturmaya elverişli değildir. *Anti* izomerler alışılmış kırmızı renktedir. Nikel (II) komplekslerinin *cis*-*trans* izomerisi asimetrik *vic*-dioksimler için söz konusudur.

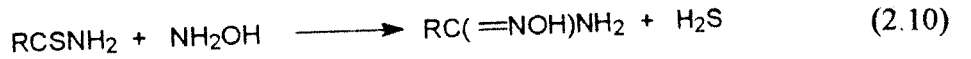
2.1.7. Amidoksimler

Amidoksim adı ilk kez 1884 yılında bu bileşiklerle çalışan Tiemann tarafından kullanılmıştır. Oksamidoksim; dibromfuroxan ve amonyaktan, dikloroglioksim diasetatın aminolizi yoluyla (siyanojen metodu) ve ditiyooksamid ve hidroksilaminin reaksiyonundan (hidroksilamin metodu) ele geçer. İlk iki metoddan ele geçen ürünlerin farklı bileşikler olduğu öne sürülmüş ve Şekil 2.7'de görülen 2 izomer halinin olduğu düşünülmüştür. Bu izomerlerin infrared spektrumlarında ve kağıt kromatografisinde aynı oldukları görülmüştür.

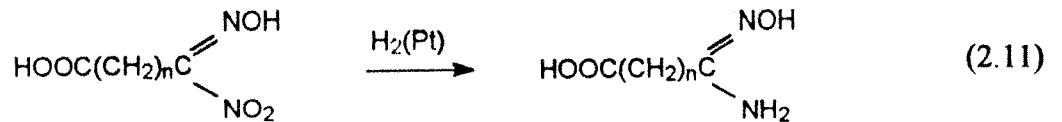


Şekil 2.7. Amidoksimlerin İzomer Halleri

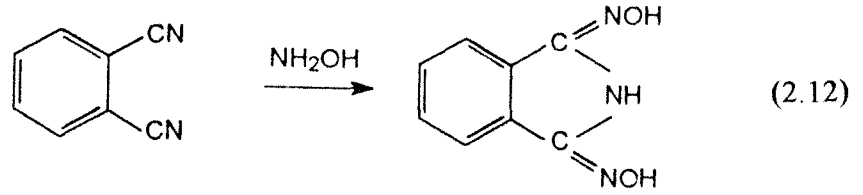
Oksim sentezlerinde çok kullanılan hidroksilamin amidlerle reaksiyon vermez. Bazı aromatik amidoksimler ise hidroksilaminin tiyoamidlerle olan reaksiyonundan elde edilebilir.



Hidroksilamini hidroklorür tuzu şeklinden serbest hale geçirmek için ekivalent oranda sulu sodyum karbonat kullanılır. Son yıllarda mono amidoksimlerin eldesi için nitrolik asit içeren oksim bileşiklerinin katalitik olarak indirgenmesinden yararlanılmaktadır.



Ayrıca aromatik nitril bileşiklerden de oksimler elde edilmektedir.

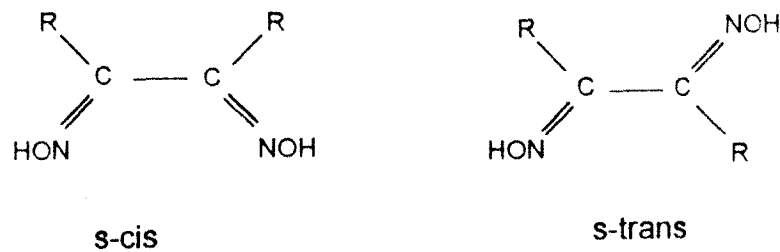


Amidoksimler genellikle kristal, renksiz ve erime noktalarının üzerinde ısıtıldıklarında bozulan maddelerdir. Alifatik olan türlerinin ilk örnekleri suda çözünmekle beraber molekül ağırlıklarının artması ile çözünlükleri azalır. Aril amidoksimler suda az çözünlürler, ancak alkolde ve organik çözücülerde çözünlürler [Ungnade, 1963; Eloy, 1962].

2.1.8. Oksimlerin UV Spektroskopisi

Alkol veya su gibi çözücülerde 230 nm civarında glioksimler tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH'ına bağlıdır. Eğer pH 7'den büyükse 230 nm'deki molar absorbanlık azalır ve 280 nm'de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde glioksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde düşünülmüştür. Ayrıca *amfi*-klorglioksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir [Barany, 1949; Boyer, 1957; Banks, 1952].

Oksimlerin *s-cis* ve *s-trans* formları aynı dalga boylarına sahip olmalarına karşın genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha düşük bir absorpsiyon gösterirler. [Ungnade, 1963].



Şekil 2.8. Oksimlerin *Cis* ve *Trans*-Formları

2.1.9. Oksimlerin Infrared Spektroskopisi

X-ışını kırınım çalışmaları yapılamayan oksimlerin yapısını aydınlatmak için Infrared spektrumları geniş ölçüde yardımcı olurlar. Birçok literatürde dimetil, diklor ve dibrom glioksim, sikloheksandiondioksim ve diğer bazı oksimler için infrared spektrumları verilmiştir. OH gerilme titreşimleri $3300-3150\text{ cm}^{-1}$ civarında, C=N titreşimleri $1660-1610\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir. Doymuş konjuge olmayan oksimlerde C=N bandı $1685-1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürse de *vic*-dioksimlerde bu band 1600 cm^{-1} 'e kayabilir. 1600 cm^{-1} civarında çıkan zayıf ve tek C=N titreşimi *anti*-glioksimlerin *s-trans* formu olarak yorumlanır. Bazen monosüstitüe *anti*-glioksimlerde bu durum daha iyi gözlenir. *Amfi*-klorglioksimde bu bölgede orta şiddette çıkan çift pik *s-cis* konformasyonundan ileri gelir. Oksimlerin OH pikleri çözücüye veya KBr tablette çekilmesine bağlı olarak değişik yerlerde çıkabilir. Spektrum KBr tablette alındığı zaman, asimetrik bileşiklerde çift pik, simetrik süstitüe glioksimlerde tek pik olarak gözlenir. Oksimino karbon atomunun üzerindeki süstitüente bağlı olarak katı halde OH bandının absorpsiyonu değişiklik gösterir. Glioksim veya mono süstitüe glioksimler 3.18 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaparken $-CCl=NOH$ bileşikleri 3.06 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaparlar. *Anti*-kloroglioksimde yüksek konsantrasyonlarda bu bandların ikisi de gözlenir. Fakat seyreltik halde iken yalnız 2.99 cm^{-1} 'de bir pik gözlenir. *Amfi*-kloroglioksimde 3.17 cm^{-1} 'deki OH bandı seyreltmeyle hemen kaybolur. Fakat düşük konsantrasyonlarda bile 3.10 cm^{-1} 'deki kuvvetli band her zaman vardır. Bu da intramoleküler hidrojen bağı varlığını gösterir [Borello, 1957].

Oksimlerde bir çift bağı komşu (N-O) titreşimine tekabül eden (N-O) bandı, $970-923\text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir soğrulma gösterir [Brown, 1955]. (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin: Dimetilglioksimde 952 cm^{-1} , *anti*-kloroglioksimde 978 cm^{-1} , *anti*-dikloroglioksimde 1000 cm^{-1} [Avram, 1972; Ungnade, 1963].

Glioksimlerin birçoğunda (yapısal olarak değişik olan heksandiondioksimler hariç) OH eğilme bandları $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir. *Amfi*-kloroglioksim *anti*-kloroglioksime nazaran çok küçük değişiklikler gösterir.

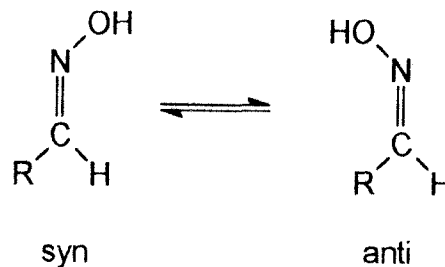
2.1.10. Oksimlerin NMR Spektroskopisi

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar detaylı bir şekilde, 1967 yılında Kleinspehn ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [Kleinspehn,

1967]. 60 oksim bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisinde alınan ¹H-n.m.r. spektrumlarındaki OH rezonansı oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen OH kimyasal kaymaları 11.00-10.00 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12.5-11.00 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında ¹H-n.m.r. spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde OH piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken *amfi*-dioksimlerde (O-H...N) hidrojen köprüsü oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri normal yerinde çıkmaktadır, böylece OH protonları için iki tane singlet görülmektedir [Serin, 1983; Gül, 1982; Pedersen, 1973].

Aldoksimlerde *syn* ve *anti* olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu ¹H-n.m.r. spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0.6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır [Patai, 1970]. İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi, *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.



Şekil 2.9. Oksimlerin *Syn* ve *Anti* İzomerleri

Oksijen atomunun yakın olması *syn*-formundaki aldehit protonunun zayıf bir alana kaymasına sebep olacağından, daha zayıf alandaki multipletin *syn*-yapısına ait olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Her iki kimyasal kaymanın integral eğrileri karşılaştırılarak, izomerlerin denge konsantrasyonları belirlenir.

Amidoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH grubu mevcuttur. Amid karakterindeki NH protonu diaminoglikosimde 5.93 ppm'de [Ungnade, 1958], N-Feniloaminogliksimde 7.7 ppm [İrez, 1983], N, N'-Bis (4'-benzo-[15-crown-5] diaminogliksimde 8.2 ppm'de [Gül, 1983] ortaya çıkmıştır.

Simetrik olarak süstitue olmamış *vic*-dioksimlerde OH protonları iki ayrı singlet halinde görülür [Guette, 1967]. Metilgliksim, fenilgliksim, N-fenilgliksim gibi mono süstitüe gliksimlerde aldehit protonuna komşu OH protonu, süstitüe oksimdeki OH protonundan daha yüksek alanda ortaya çıkmaktadır [İrez, 1983; Guette, 1967]. Bu iki singlet arasındaki fark 0.6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

2.1.11. Oksimlerin Kütle Spektrumları

Kütle spektrometrisi, günümüzde mevcut spektroskopik yöntemler arasında kimyacıya molekülün tüm yapısı hakkında bilgi veren ve çoğu kez molekül kütlelerinin ve molekül formülünün de bulunmasını da sağlayan yegane yöntemdir.

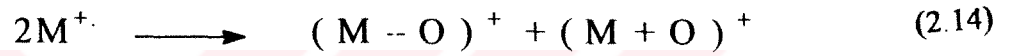
Kütle spektrometresi, organik molekülün buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır.

Kütle spektrometresinde organik molekülün buharlaştırılması ve iyonlaştırılması işlemleri, kısaca iyonlaşma gaz fazında moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilerek (elektron çarpması, EI yöntemi) molekül iyonları oluşturulmasına dayanır. Molekül iyonu, moleküldeki bir elektron çiftinden (ortaklanmış veya ortaklanmamış) elektron çarpması sonucu bir elektronun ayrılmasıyla oluşur. EI yönteminden başka, kimyasal iyonlaştırma (CI), Alan iyonlaşması (FI), Alan desorpsiyonu (FD) ve Parçacıklar ile veya ışına ile desorpsiyon iyonlaşması yöntemleri vardır [Erdik, 1993].

Oksimlerde FAB tekniğinde desorpsiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. İndirgenme FAB kütle spektrometresinde genel bir özelliktir. Aromatik oksimlerde $[(M+H)-O]^+$ iyonunun protonlanmış molekül iyonu dekompozisyon sonucu ile olmayıp matrix içinde indirgenme ile meydana geldiği yapılan bazı çalışmalarda anlaşılmıştır. İndirgenmenin protik çözücülerde olduğu gözlenmiştir. Oksimlerin FAB tekniğinde iminlere indirgenmesi aşağıdaki gibidir.



Bu [(M+H)-O]⁺ iyonunun iminium iyonu olduğu ve parçalanma sonucu olmayıp FAB'da indirgenme ile oluştuğunu kanıtlamak için aynı oksimlerin EI'ları alınmış. Burada %1 şiddetinde bile [(M+H)-O]⁺ iyonuna rastlanmamıştır. Ama bazı çalışmalarda O-alkileter oksimlerin EI'larındaki oksijen atomu kaybı sıcaklığa maruz kaldıkları için parçalanıp imine dönüştükleri belirtilmiştir. Bazı çalışmalarda ise [M-O]⁺ iyon oluşumunun termal reaksiyon dışında bimoleküler reaksiyon olarak öngörülmüştür.



Burada EI'da [M-O]⁺ iyonu tayin edilmediği için sonuç olarak ne termal parçalanma ne de biomoleküler işlemin bu iyon oluşumuna sebep olup olmadığı anlaşılamamıştır.

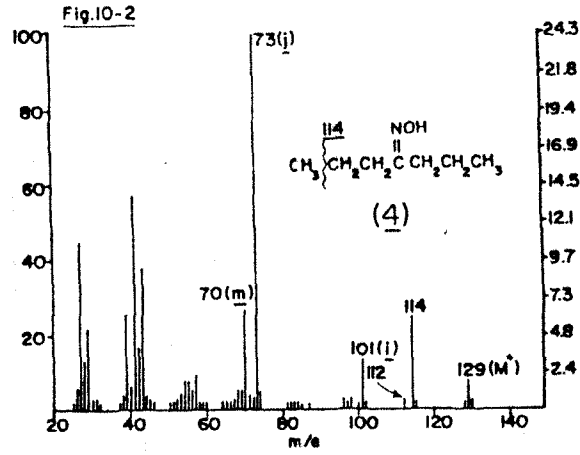
Metal komplekslerinin CI spektrumlarında şiddetli [MH]⁺ iyonu gözlenmiştir.

Aşağıda tabloda oksim, azometin ve ketonların Mc Lafferty çevriminde iyonların şiddetleri verilmiştir. Bu üç grup maddenin farklı şiddetler vermeleri farklı bölünmelere uğradıklarını gösterir.

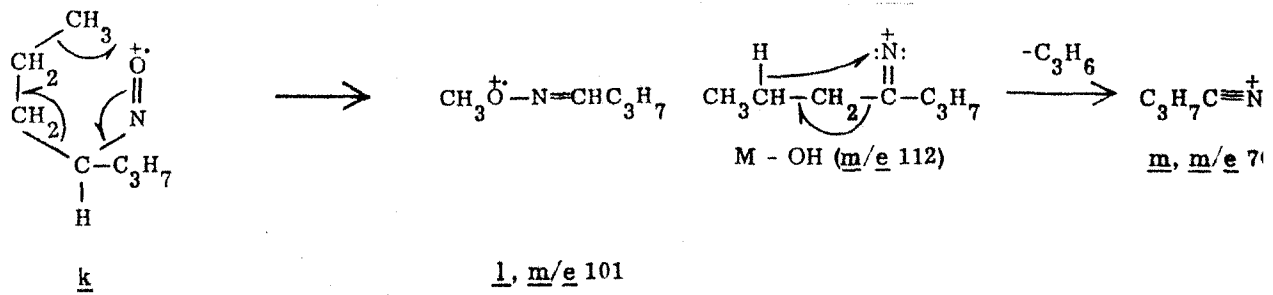
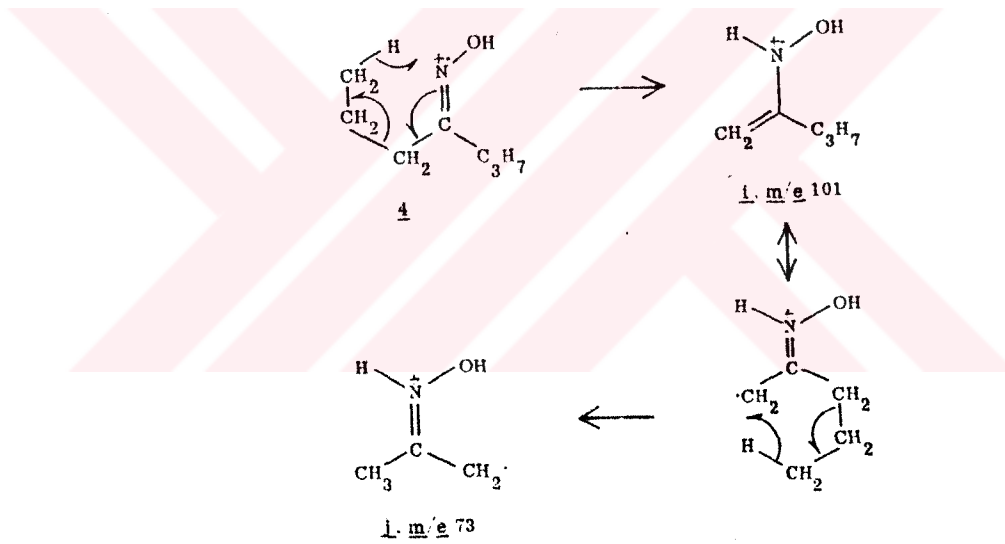
Tablo 2.1. Oksim, Azometin ve Ketonların Mc Lafferty İyonlarının Şiddetleri

Bileşik	1. Mc Lafferty çevrilmesi (cf.i)	2. Mc Lafferty çevrilmesi (cf.j)
(n-C ₃ H ₇) ₂ C=NOH	3.2	24.3
(n-C ₄ H ₉) ₂ C=NOH	1.6	26.2
(n-C ₃ H ₇) ₂ C=NCH ₃	2.3	10.1
(n-C ₄ H ₉) ₂ C=NCH ₃	1.3	21.1
(n-C ₃ H ₇) ₂ C=O	0.5	2.4
(n-C ₄ H ₉) ₂ C=O	2.6	16.6

Oksimlerin bölünmeleri di-n-propil ketoksim örnek alınarak şu şekilde gösterilebilir.



Di- n- propil ketoksim



Şekil 2.10. Di-n-Propil Ketoksim Kütle Spektrumu ve Bölünmeler

Di-n-propil ketoksimin mol piki $[M]^+$ 129 olarak çıkmıştır. -Bölünmesi ile metil grubunun kopması sonucunda m/e 114'de pik oluşur. Karakteristik bölünmeler (i) ve (j) de görülmüştür, (i) de bir, (j) de ise iki Mc Lafferty çevrimi söz konusudur.

Dötoryumlama ile (i) ve (j)'deki iyonların %7'sinin Mc Lafferty çevrimi ile olmayıp metil göçüyle oluştuğu gözlenmiştir (k) _ (l).

m/e 112'de M-OH iyonu çevrime uğrayarak m/e 70'de (m) iyonunu oluşturur [Budzikrewicz and Djerassi, 1975].

2.1.12. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Oksimlerin kullanım alanları şöyle sıralanabilir.

- a) Herbisid olarak kullanılan oksimler;
 - Sulfonilüre içeren oksim eterler [Bellucci, 1985]
 - Fenil ketoksim karbamatlar [Searle, 1971]
 - Propiyonik asid ihtiva eden oksimler [De Silva, 1983]
 - Sübstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar [Markley, 1991]

- b) İnsektisid olarak kullanılan oksimler;
 - Alkil-aril keton oksimler [Bull, 1980]
 - O-Alkilidenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar [Gutman, 1972]
 - Hidroksi benzaldoksimler-bis (metil karbamatlar) [Lorenz, 1972]
 - Piridinyum aldoksimler (misel karakterli) [Epstein, 1981]
 - Sübstitüe olmuş oksim eterler, (Nishioka, 1980)
 - Benzolioksim eter türevler [Bull, 1980]
 - Sübstitüe olmuş alkanallar ve alkanonlar [Karrer, 1987]

c) Fungisid olarak kullanılan oksimler;

- Benzoin oksim ve türevleri [Haken, 1980]
- Fenil piridil ketoksimler ve onların O-asetil türevleri [Massolini, 1989]
- 8-Kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri (Tibor, 1961)
- Triorganotin oksimleri [Gustav, 1967]
- Piridin ve pirazin türevleri (Özellikle bahçecilik ve çiçekçilik ile ilgili uygulama alanlarında) [Dorn, 1982]
- Trikloroakriloil oksim türevleri [Yamada, 1984]
- Azolilettil oksimino alkil eterler [Stetter, 1984]
- Polihaloaseton oksimler [Chi-tung, 1987]

d) Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler

- 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehidin oksimleri [Acton, 1979]
- Doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimler [Unterhalt, 1980]

e) Deri koruyucu olarak;

- Deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde (Mathias, 1965)
- Boyama ve vernikleme işleminde [Zbigniev, 1963]

f) Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler;

- Biasetilmonooksim ve piridin-2-aldoksim [Edery, 1958]
- 3,3'-bispiridinyum monooksimler [Sikder, 1992]
- Bispiridinyum türevleri [Inns, 1983]

- g) Tıbbi alanda ilaç olarak kullanılan oksimler;
- 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksım [Piridoksal oksim] Epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır [Pham-Huv, 1970].
 - Eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır [Pliva, 1971]
 - Kortison yapımında kullanılan oksimler [Brooks, 1958]
 - Radyoaktif izotop olarak Teknesyum kompleksi kullanılır [Steinmetz, 1993]
 - O-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestezik ve analjezik olarak kullanılırlar [Kurihara, 1980].

h) Fotoğrafçılıkta katkı maddesi olarak kullanılan oksimler



R-R': H.C₁₋₄ alkil, aril, karboksil veya heterosiklik gruplar

(Fuji Photo Film Co., Ltd. , 1966]

l) Parfüm sanayiinde kullanılan oksimler;

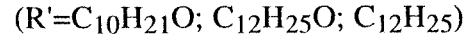
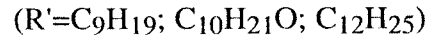
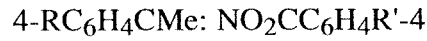
- Parfümlerde kullanılmak için, RR'C=NOH (R= α,γ alkenil; R' Doymuş C₁₋₄ alkil R¹-R²= C₁₀₋₁₃ hazırlanır [Ochsner, 1984]
- Propan tetramer ve propen trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır [Hercules Inc., 1982].
- Isobutilaldehid oksim, 2-metilbutilaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır [Toyoda, 1993]

m) Karbon kağıtlarında kullanılan oksimler

- Asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılmıştır [Moore Business Forms Inc., 1978]
- Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [Yoshioka, 1987].

n) Sıvı kristal özellik gösteren oksimler;

– Ketoksim esterler, simetrik faz gösterirler [Mohr, 1990]



o) Deterjan sanayiinde kullanılan oksimler

– O-Polyalkoksilat ve O-polyalkoksilat n-alkanon oksimler deterjan olarak kullanılır [Kuntschik, 1970]

– Triazololler ve tetraazollere NH veya NOH grupları katılarak perborat veya fosfat içeren çözeltilerde korozyon önleyici olarak kullanılırlar.

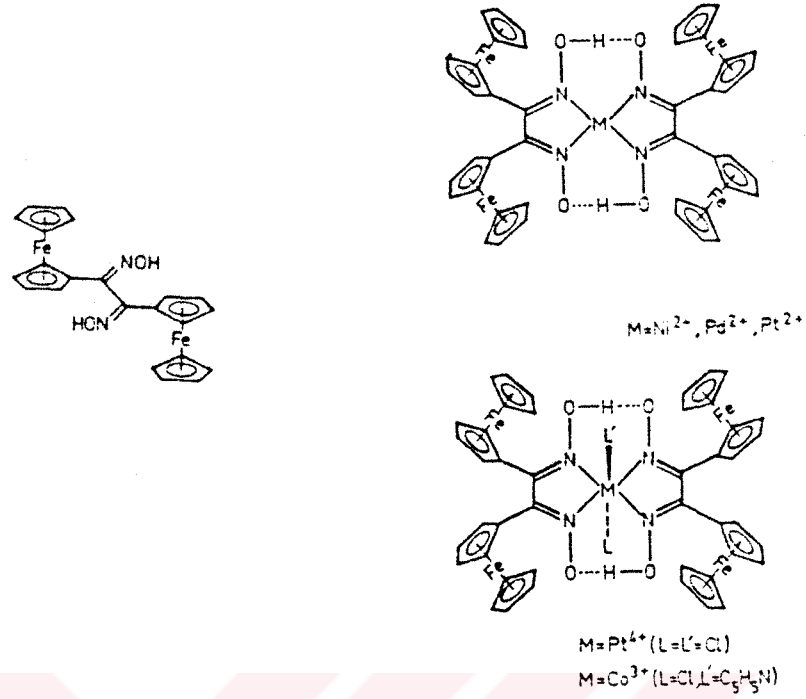
Genellikle; biasetil dioksim, benzil dioksim ve sikloheksandion dioksim deterjan sanayiinde kullanılan oksimlerdir [Unilever, 1961].

Ayrıca oksimler, sentetik reçinelerde UV stabilizatörü olarak [Imperial Chemical Industries Ltd. 1967], Piring parlatici kimyasal solüsyon olarak (diketon oksimler-β-keton oksimler) [Alikina, 1989], bitkilerin yüksek verimli olarak yetiştirilmesinde (Triazolil keton oksimler ve dioksimler [Rentzea, 1985] kullanılırlar.

2.1.3. Grubumuzca Sentezlenen Oksimler

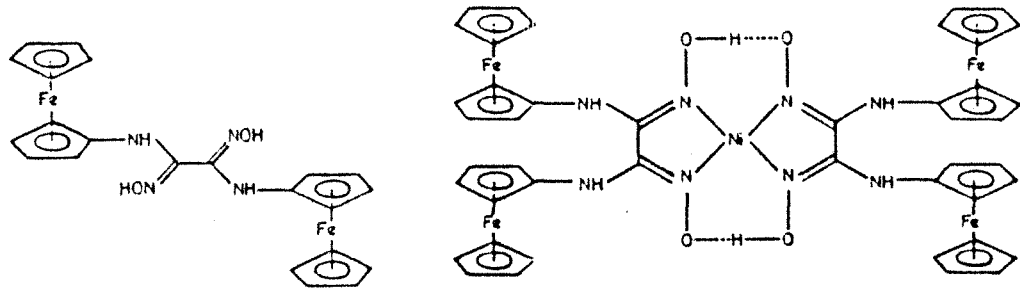
İ.T.Ü. Kimya Bölümü ve İnorganik Kimya Anabilim Dalı'nda ve 1984 yılından bu yana TÜBİTAK Kimya Bölümün'de yürütülen anorganik kimya projesi çerçevesinde çeşitli *vic*-dioksimler ve bunların metal kompleksleri sentezlenip yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve seçkin dergilerde yayınlanmıştır. Bu çalışmalar şöyle özetlenebilir.

Monolityoferrosenden yola çıkılarak elde edilen oksim ve kompleksleri Şekil 2.11'de görülmektedir [Ertaş, 1986].



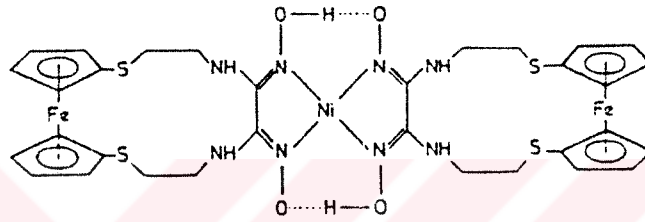
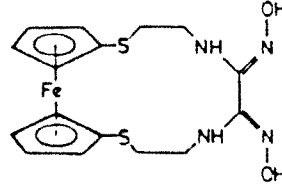
Şekil 2.11. Diferrosenil Gliksim Ve Metal Kompleksleri

Aminoferrosen ve *anti*-diklorogliksimin reaksiyona sokulmasıyla elde edilen diğer bir oksim türevi olan bis(ferrosenilamino) gliksim ve Nikel(II) kompleksi Şekil 2.12'de görülmektedir [Ertaş, 1987, s.388].



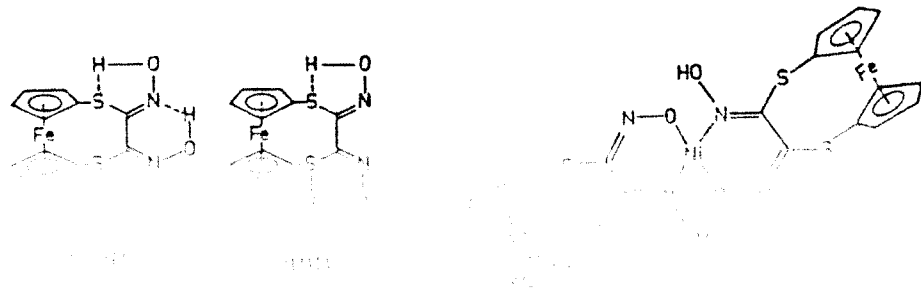
Şekil 2.12. Bis (ferrosenilamino)Gliksim ve Nikel(II) Kompleksi

Organometalik oksim bileşiklerinden biri de S,S'-bis(aminoetil)(1,1')ditiya ferrosen ve *anti*-diklorogliksimin reaksiyonu sonucu elde edilen 1,10-Ditiya-4-7-diaza-5,6-bis(hidroksiimino)[10]-(1,1')ferrosenofandioksim bileşiğidir (Şekil 2.13) [Ertaş, 1987, s.105].



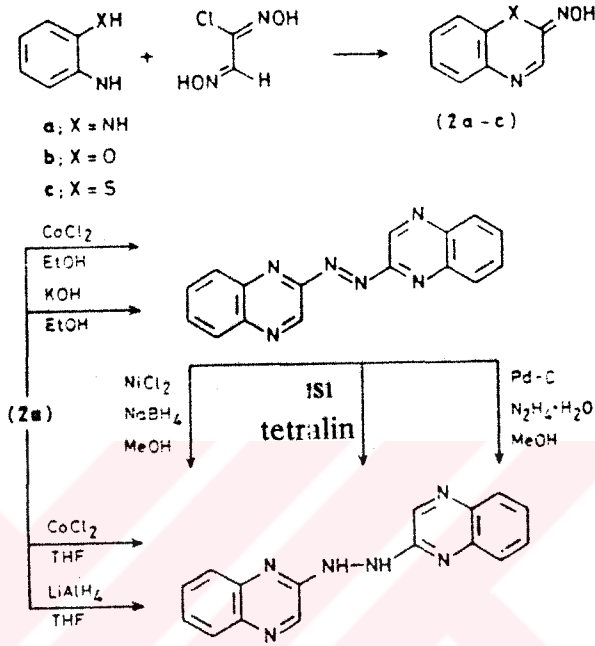
Şekil 2.13. [10]ferrosenofandioksim ve Nikel(II) Kompleksi

Bölümümüzde sentezi gerçekleştirilen oksim bileşiklerinden biri olan 1-4-Ditiya-2,3-bis(hidroksiimino) [4](1,1') ferrosenofanın *amfi*- ve *anti*- izomerleri izole edilmiştir (Şekil 2.14) [Ertaş and Koray, 1987].

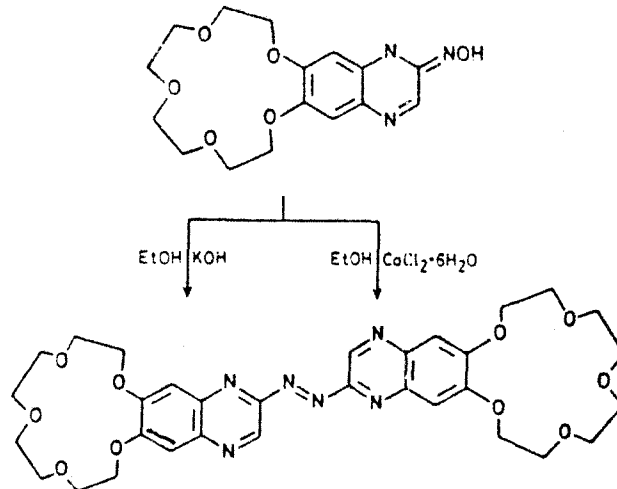


Şekil 2.14. 1,4-Ditiya-2-3 bis(hidroksiimino)[4](1,1') ferrosenofanın *Amfi*-
Anti-izomerleri ve *Amfi*-Nikel(II) Kompleksi

Organometalik oksim bileşiklerinin yanısıra makrosiklik halkalar içeren oksim türevleri de sentezlenmektedir. Bu çalışmalardan bazıları kinoksalin-2(1H)-one oksim, 1,4-Benzoksazin-2-one oksim ve 1-4-Benzo-tiyazin-2-one oksimidir. Bu amaçla o-fenilendiamin ve *anti*-monokloraglikosim reaksiyona sokulmuştur (Şekil 2.15 ve 2.16) [Ertaş and Gürek, 1988].

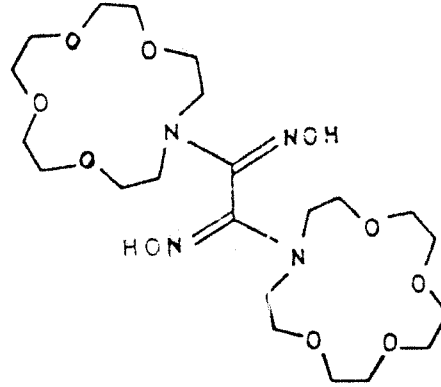


Şekil 2.15. 2,2'-Hidrazokinoksalin Sentezi



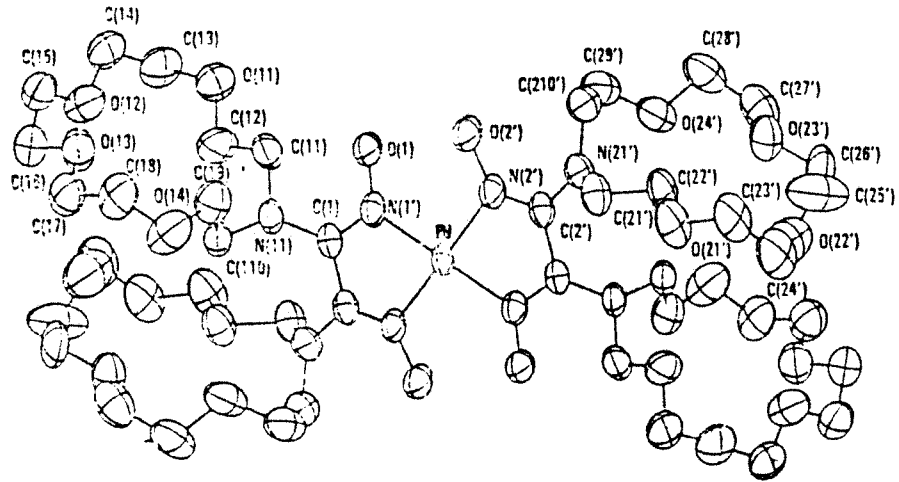
Şekil 2.16. Benzo-15-Crown-5-Kinoksalin Oksim Türevinin Azo Bileşiği

Yapısında azot içeren makrosiklik bir halka olan monoaza-[15]-crown-5 bileşiğinden yola çıkılarak elde edilen 1,2-bis[(monoaza-[15]-crown-5)-N-yl]-glioksim türevinin çeşitli metal tuzlarıyla kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.17) [Ahsen, 1990].



Şekil 2.17. 1,2-Bis[(monoaza-[15]-crown-5)-N-yl]-glioksim

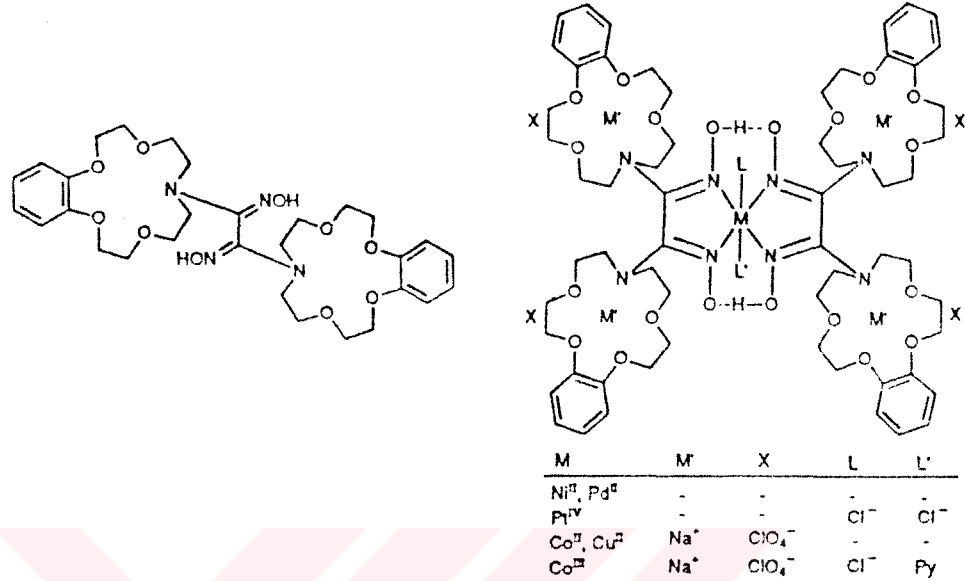
Ayrıca bu bileşiğin Palladyum(II) kompleksinin tek kristali elde edilerek X-ışınları çalışması yapılmıştır. Şekil 2.18'de bu kompleksin ORTEP diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.18. Palladyum(II) Kompleksinin ORTEP Diyagramı

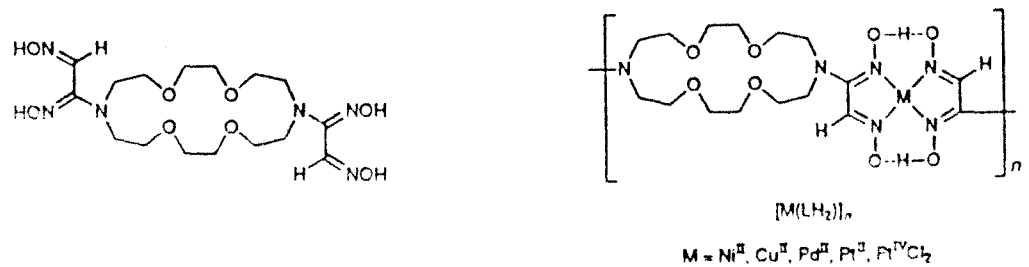
Yine makrosiklik bir halka olan [benzo(monoaza[15]-crown-5)] ile *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonu sonucu ele geçen 1,2-Bis(2,3,5,6,8,9,11,12-

oktahidro-4,10,13,7-benzotetraoksa-azosiklopentadesin-7-yl)glioksim bileşiği ve bunun metal kompleksleri de oksim çalışmalarımızın örneklerinden biridir (Şekil 2.19) [Musluoğlu, 1990].



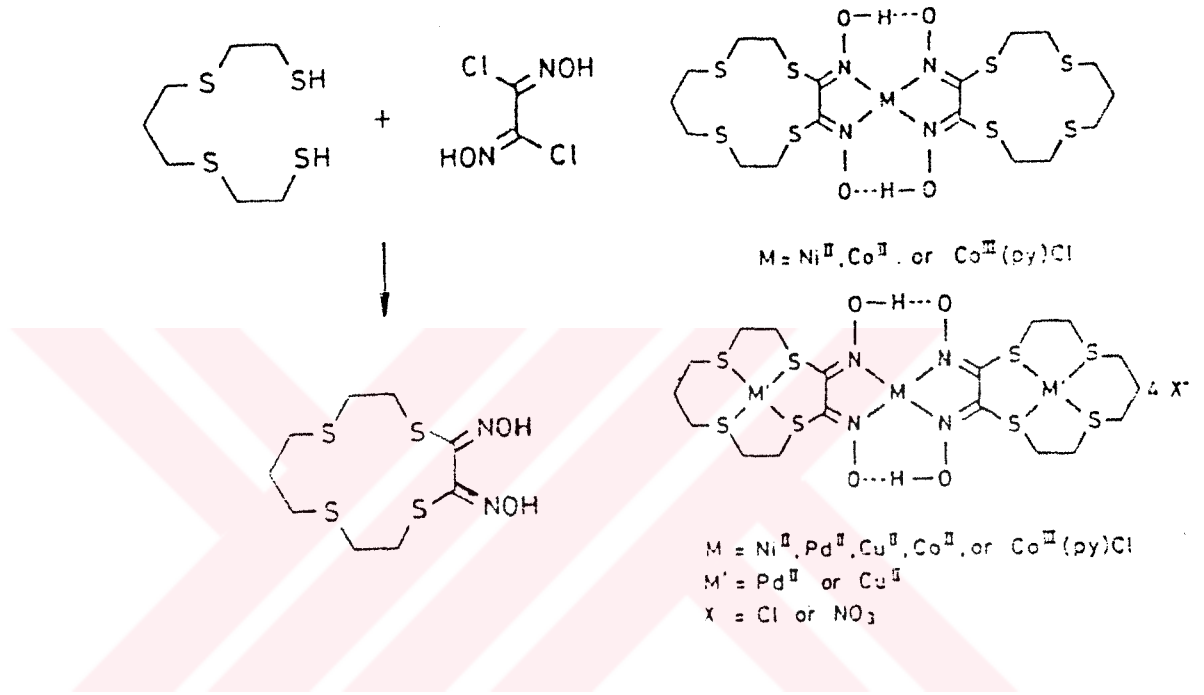
Şekil 2.19. Makrosiklik Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri

Bu oksim türevlerine ek olarak polimer şeklinde kompleksler verebilen oksim bileşiği de elde edilmiştir. Bu amaçla 1,4,7,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan (Kriptofix 22) bileşiği *anti*-monokloroglioksimle trietilaminli ortamda reaksiyona sokularak 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazasiklooktadekan-N,N'-diylbis(glioksim) bileşiği elde edilmiştir ve yine buradan çeşitli metal tuzlarıyla kompleksler sentezlenmiştir (Şekil 2.20) [Musluoğlu, 1991].



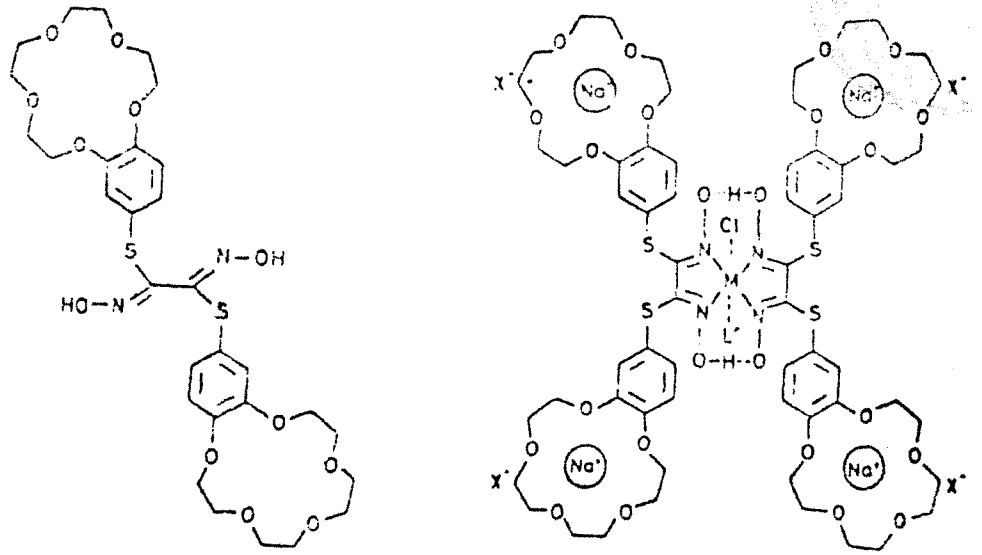
Şekil 2.20. Polimerik Kompleksler Veren Oksim Bileşiği ve Kompleksleri

Makrosiklik halka içeren oksimlere ek olarak 4 kükürt atomu içeren oksim türevi de sentezlenmiştir. Bu amaçla 1,9-dimerkapto-3,7-ditiyanonan bileşiği *anti*-diklorogliksimle reaksiyona sokularak 2,3-Bis(Hidroksiimino)-1,4,7,11-tetratiya siklotridekan elde edilmiş, buradan da çeşitli metal tuzlarıyla mononükleer ve heteronükleer kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.21) [Ahsen, 1990].



Şekil 2.21. Tetratiyamakrosiklik Halka İçeren Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri

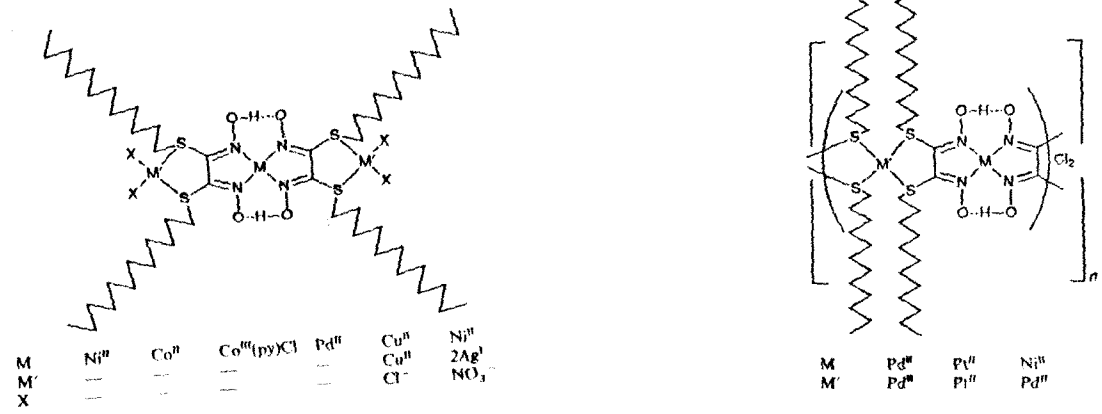
Taç eterli makrosiklik ve oksim bileşiği olan S,S'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyogliksim türevi de 4'-merkaptobenzol[15-crown-5] bileşiğinin bazik ortamda *anti*-diklorogliksimle reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu bileşiğin de çeşitli metal tuzlarıyla mono ve heteronükleer kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.22) [Ahsen, 1987].



[M=Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}], [Cu(HL)₂.4NaX], [Co(HL)₂.2NaX], [Co(HL)₂(L')Cl.2NaX]
 L'=C₅H₅N, [CoHL)₂(L')Cl.4NaX] (L'=PPh₃) (X=ClO₄⁻)

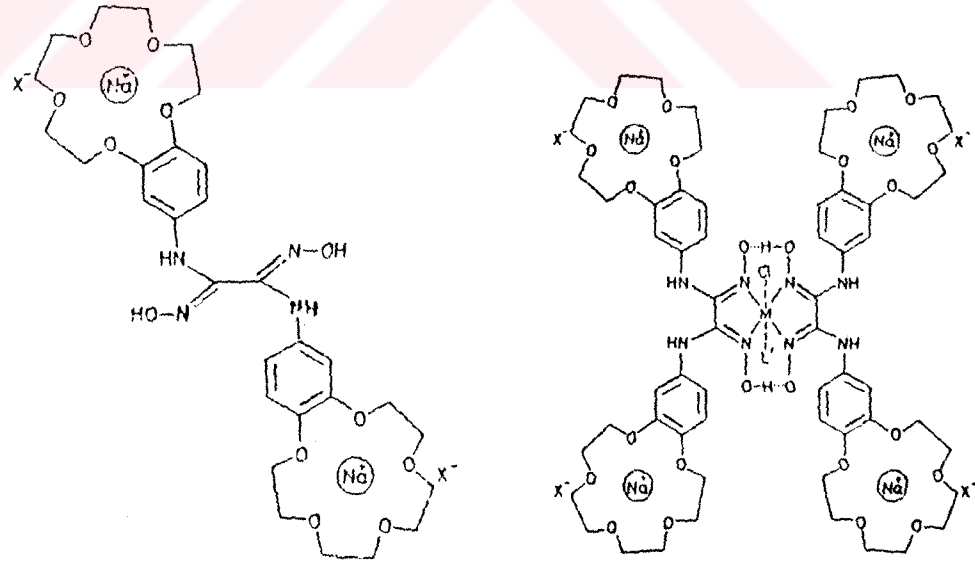
Şekil 2.22. S,S'-Bis(4'-benzo[15-crown-5])ditiyogliksim ve Metal Kompleksleri

Grubumuzca sentezi gerçekleştirilen organometalik ve makrosiklik oksim bileşiklerine ek olarak uzun hidrokarbon zincirleri içeren oksim bileşikleri de sentezlenmektedir. Bunun için dodekantiyolden yola çıkılarak sodyum tuzu yapılmış ve bu bileşik de *anti*-diklorogliksimle reaksiyona sokularak 14,15-Bis(hidroksiimino)-13,16-ditiyaoktakosan elde edilmiş, buradan da metal komplekslerine geçilmiştir (Şekil 2.23) [Gürol, 1992].



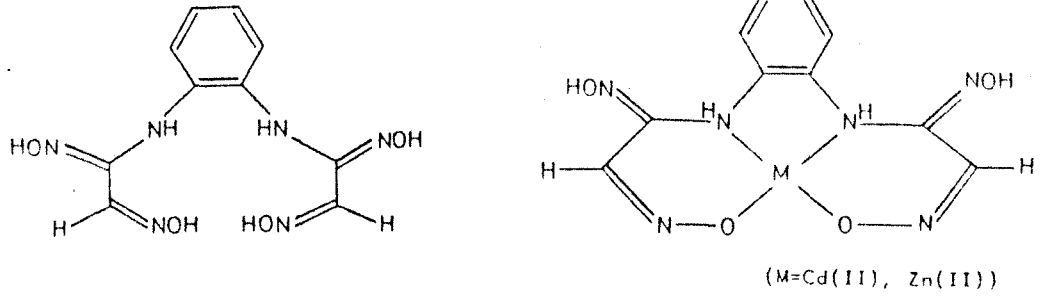
Şekil 2.23. Uzun Zincirli Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri

Makrosiklik halka içeren oksim bileşiklerine ek olarak 4'-amino benzo[15-crown-5] ve *anti*-dikloroglioksimin reaksiyonundan ele geçen N,N'-Bis(4'-benzo[15-crown-5]) diaminoglioksimi de gösterebiliriz (Şekil 2.24) [Gül, 1983].



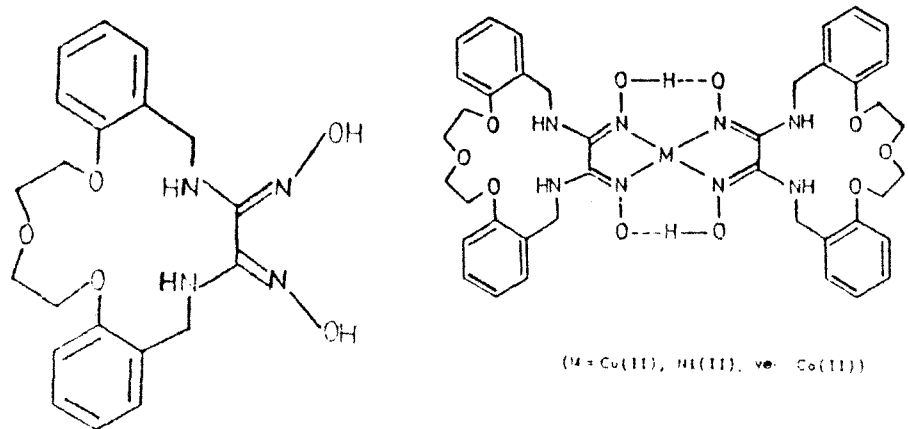
Şekil 2.24. N,N'-Bis(4'-benzo [15-crown-5]) Diaminoglioksim ve Metal Kompleksleri [(M = Ni, Cu, Co; X = ClO₄⁻)] (M = Co Durumunda L=piridin veya trifenilfosfin).

Sentezi gerçekleştirilen oksim bileşikleri arasında Benzen-1,2-bis(aminogliksim) de yer almaktadır (Şekil 2.25) [Koçak, 1984].



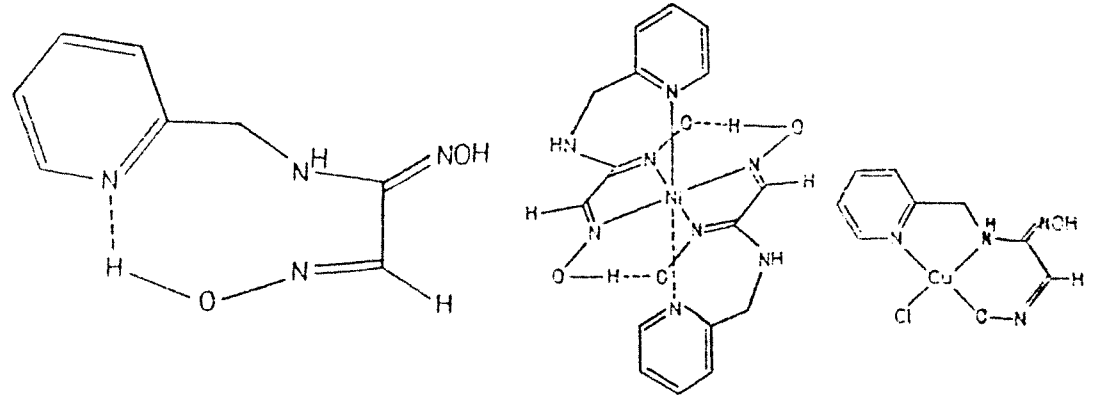
Şekil 2.25. Benzen-1,2-bis(aminogliksim) ve Metal Kompleksleri

Dietilenglikol-O,O'-bis(2-benzilamin) ve *anti*-diklorogliksimin reaksiyonu sonucu ise Dibenzo[f,o]-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-8,11,14-trioksa-2,3,9,10,12,13-hekzahidrosikloheptadesin adı verilen oksim bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.26) [Zöngür, 1984].



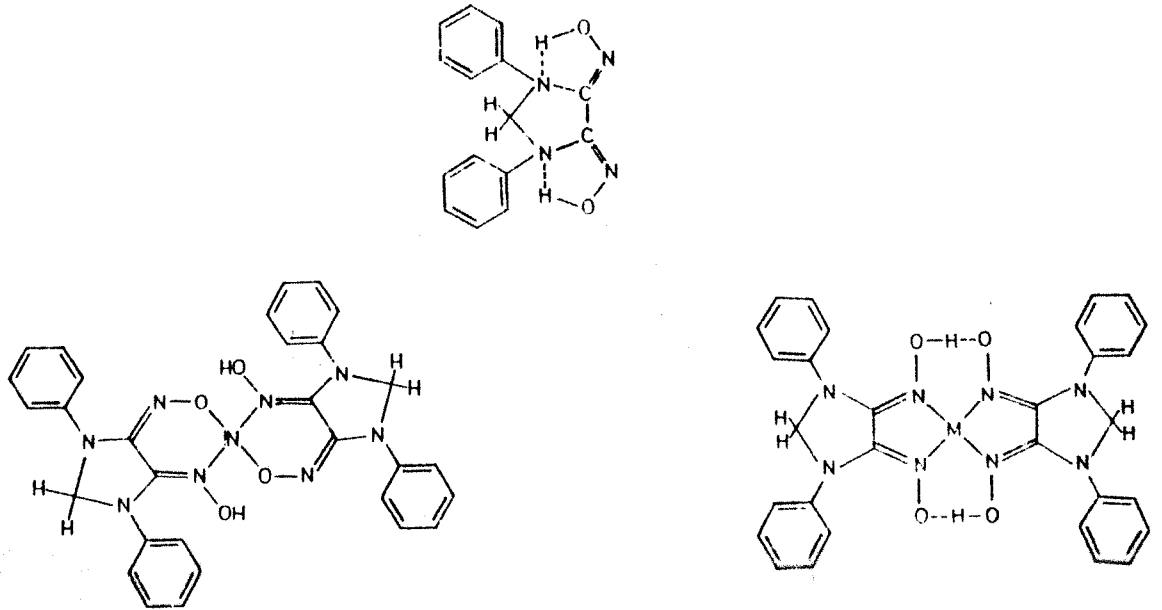
Şekil 2.26. Diazatrioksa gruplarını İçeren Oksim Bileşiği ve Metal Kompleksleri

N-(2-Metilpiridil)aminogliksim bileşiminin elde edilmesi için 2-(aminometil)piridin ve *anti*-klorogliksim baz olarak trietanolamin kullanılmasıyla reaksiyona sokulmuştur. (Şekil 2.27) [Koçak, 1985].



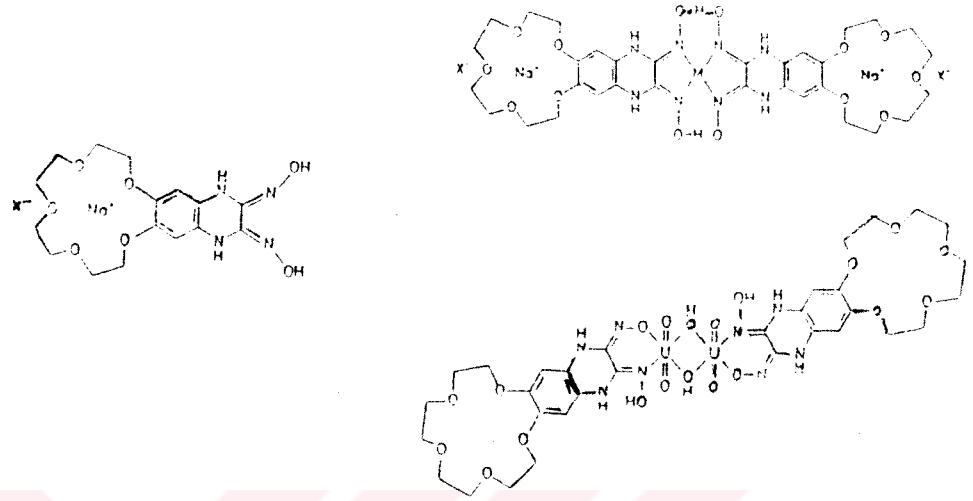
Şekil 2.27. N-(2-Metilpiridil) Aminogliksim ve Metal Kompleksleri

N,N'-difenilmetilendiamin ve *anti*-diklorogliksimin sodyum bikarbonatlı ortamda reaksiyona sokulmasıyla 1,3-Difenil-4-5-bis(hidroksiimino)imidazolidin elde edilmiştir (Şekil 2.28) [Ahsen, 1985].



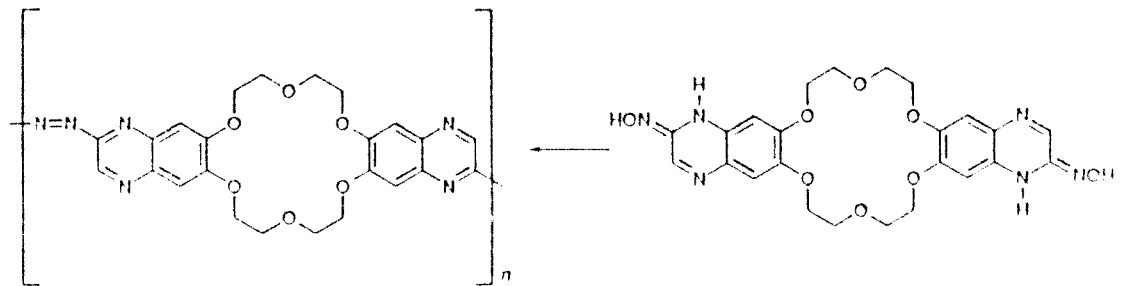
Şekil 2.28. 1-3-Difenil-4-5-bis(hidroksiimino) İmidazolidin ve Metal Kompleksleri

4',5'-Diaminobenzo[15-crown-5]'in siyanojen di-N-oksitle reaksiyonu sonucu 2,3-Bis(hidroksimino)-1,2,3,4,-tetrahidro[15-crown-5][g]kinoksalin bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.29) [Gül, 1986].



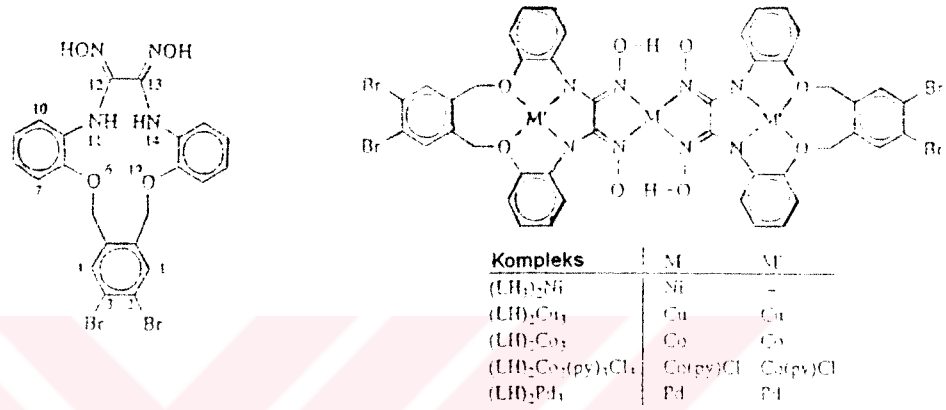
Şekil 2.29. 2,3-Bis(hidroksimino)-1,2,3,4-tetrahidro[15-crown-5][g] Kinoksalin ve Metal Kompleksleri

Azakinoksalin içeren oksim türevlerinden biri de (18-crown-6) bis(kinoksalin-2-one-oksim) bileşiğidir (Şekil 2.30) [Altuntaş, 1994].



Şekil 2.30. (18-crown-6)bis(kinoksalin-2-one-oksim)

Diazadioksa makrosiklik ünitesini içeren yeni bir oksim türevi olan 2,3-Dibromo-5,11,12,13,14,20-hekzahidro-12,13-bis(hidroksiimino)tribenzo [b,h,l] [1,10,4,7] dioksadiazasiklotetradesin ise 1,2-bis[(2-aminofenoksi)metil]-4-5-dibromobenzenin *anti*-dikloroglioksimle olan reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.31) [Hamuryudan, 1994].



Şekil 2.31. 2,3-Dibromo-5,11,12,13,14,20-hekzahidro-12,13-bis(hidroksiimino)tribenzo [b,h,l] [1,10,4,7] dioksa-diazasiklotetradesin ve Metal Kompleksleri

2.2. Sıvı Kristaller

2.2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Maddenin sıvı kristal halinin keşfi bir Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından 1888'de yapılmıştır. F.Reinitzer bir kolesteril ester olan kolesteril benzoatı hazırlamış ve farklı iki "erime noktası" gözlemiştir. 145.5°C'de katı kolesteril benzoat yapısı bulanık sıvı biri görünüm almış ve 178.5°C'ye kadar ısıtıldığında saydam (berrak) olmuştur. Bu gözlemler kolesteril benzoatın katı, sıvı kristal ve sıvı olmak üzere üç farklı faza sahip olduğunu göstermiştir. [Reinitzer, 1888]. Fakat Reinitzer bu yapıyı aydınlatamayınca Lehmann'a göndermiş ve Lehmann bu yapının sıvı kristal olduğunu söylemiştir [Lehmann 1890]. Daha sonra sentetik nematik sıvı kristal olan p-azoksianisol 1890 yılında Gattermann ve Ritschke tarafından sentezlenmiş ve yine Lehmann tarafından karakterize edilmiştir [Gattermann and Ritschke, 1890; Lehmann, 1890]. 1922 yılında Friedel bu tür maddelerin ne gerçek sıvı ne de gerçek kristal olduğunu ve sıvı kristal adının yanlış kullanıldığını belirtmiş ve bu halin "mezomorfus" olarak adlandırılmasını önermiştir. Friedel bu mezomorfik bileşikler üç sınıfa ayırmıştır. Birinci sınıf; sabunumsu bir yapı gösterdiğinden SİMEKTİK olarak adlandırılmıştır. Bu sınıfın özelliği moleküllerin (D simetliği hariç) bir katmanlar serisinde yanyana düzenlenmiş olmasıdır. İkinci sınıf; NEMATİK olarak adlandırılmıştır. Nematik maddeler, simektik fazın yapısındaki düzenliliği aynı derecede göstermezler. Bununla beraber, benzer optik özelliklere ve moleküler düzene sahiptirler. Sıvı kristallerin üçüncü sınıfı; kolesteril türevlerine benzerliğinden dolayı KOLESTERİK olarak tanımlanmıştır [Brown and Wolken, 1979]. 1959 yılına kadar 1400 sıvı kristal faz oluşturan bileşik bulundu: 1992 yılında bu sayı 50.000 sıvı kristal bileşiğe çıkmıştır [Stegemeyer, 1994].

2.2.2. Sıvı Kristalin Tanımı

Sıvı kristaller çoğunlukla organik ve daha az sayıda metal kompleksi şeklinde bulunan ve fiziksel özellikleri hem katı hem de sıvıların özelliklerine benzeyen bileşiklerdir.

Sıvı kristal, katılara özgü kristal hale sahip olurken aynı zamanda da sıvılara özgü olan viskozite gibi özelliklere sahiptir. Bu ara hale yani geçiş haline sahip olması nedeniyle sıvı kristal faza MEZOFAZ denildiği gibi MEZOMORFİZM (iki faz arası) de denir. Mezofaz oluşturan moleküllere ise MESOGEN denir. Sıvı kristalde faz terimi ise; birçok organik bileşiğin erimeleri ve katılaşmalarında belirli sıcaklık aralığı içinde meydana gelen moleküller arasında uzun mesafeli düzenlenmenin bir sonucu ortaya çıkar. Bir sıvı kristalin durumu, faz geçişlerinde esas itibarıyla katıdır.

Yüzlerce organik madde ve bazı polimerler sıvı kristal özellik gösterirler [Demus and Zashka, 1974]. Genelde, en yaygın moleküler özelliği genişmesidir.

Bazı disk şeklinde moleküller aynı zamanda sıvı kristal yapılar olarak kabul edilir [Chandrasekhar and Sadashiva, 1977; Brooks and Taylor, 1965].

Sıvı kristaller, dış tesirlere karşı oldukça hassastır. Örneğin: Sıcaklık, basınç, elektrik veya magnetik alanlar, yabancı buharlar.

Biyolojik hücre dokuları ve organik bileşiklerin bazıları sıvı kristaller gibi davranırlar [Lehmann, 1904].

Organik bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermeleri için çeşitleri gruplara ihtiyaç vardır. Örneğin: aromatik halkalar, esterler, nitril grupları, çok esnek n-alkil veya n-alkoksi gruplar (R) bunlara örnektir. Çubuk veya disk benzeri yapılar polarize eden gruplarla beraber moleküler anizotropiyi artırıp sıvı fazın oluşmasını kolaylaştırır.

2.2.3. Maddenin Gaz, Sıvı, Sıvı Kristal ve Katı Halleri

Bilim adamları ikiyüz yıldır maddenin üç hali (gaz, sıvı ve katı) üzerinde çalışmışlardır. Sıvı kristal durumu ise maddenin dördüncü hali olarak düşünülebilir. Maddenin dört halinden herbirinin farklı bazı özelliklerini kısaca inceleyelim.

2.2.3.1. Gaz Hal

Tayin edilen sistemdeki boşluk gaz tarafından seyrek olarak işgal edilir. Termal enerjiye sahip gaz molekülleri sürekli hareket halindedirler ve arada sırada diğer bir molekülle ve buldukları kabın cidarı ile çarpışırlar, fakat sisteme enerjilerini kaybetmeksizin geri dönerler. Gaz taneciklerinin hemen hemen bağımsız olmalarından dolayı, bir gaz sınırsız bir hacme yayılabilir. Bu nedenle, gaz halindeki taneciklerin (atom veya moleküllerin) tek tük çarpışmalarının dışında gerçekte herbirinin diğerinden bağımsız olması gaz hale özgü bir özelliktir.

2.2.3.2. Sıvı Hal

Bir sıvı bulunduğu kabın şeklini alır ve en üstte kendi serbest yüzeyi ile kendi kendini sınırlar. Sıvıların en temel özelliği belirli bir yer işgal etmeleri ve belli sıcaklık ve basınçta belli bir yoğunluğa sahip olmalarıdır. Sıvı partikülleri birbirlerine biri diğerine temas edecek kadar yakındır. Gazla karşılaştırılırsa: bir molekülün çekim gücü yakın komşu molekülüne göre yüksektir ve bir sıvı boşaltıldığı zaman sabit bir hacim kaplar. Sıvı halde moleküller katı haldeki gibi düzenli değildir. Sıvı hal düzensizliği moleküller düzenlenmedeki belirsizlik ile karakterize edilir. Özetlersek; sıvı haldeki moleküller kısa mesafeli düzene sahiptirler. Moleküller arası mesafeler yaklaşık olarak moleküllerin boyutudur.

2.2.3.3. Katı Hal

Sıvı ve gaz haller ile karşılaştırılırsa, kristal halin üstün özelliği ona düzenli bir yapı veren molekülleri arasındaki güçlü bağlardır. Termal zorlama katıdaki bu düzeni bozmaya yönelir. Bu yüzden sıcaklık yeterince yüksek olduğu ve bir molekülün ortalama termal enerjisi bağ enerjisini geçtiği zaman, moleküller diğer bir molekülün etkisinden kurtulur ve katı, sıvı kristal ya da sıvıya dönüşür. Katıların kesme kuvvetlerine dayanma ve küçük bir deformasyondan (şekil bozukluğundan) sonra yeniden eski haline dönme kabiliyeti onları gaz ve sıvılardan ayıran en belirgin özelliktir. Sıvı kristallerin de bazı derecelerde katılarda olduğu gibi deformasyon özellikleri vardır. Sıvı kristallerde deformasyonlar katılardan daha büyüktür. Bir katı ısıtıldığı zaman düzenli kristal yapısı uygun bir sıcaklıkta bozunur ve sonuçta faz değişikliği belirginleşir.

Maddenin üç yaygın halinin karakterleri olarak, kristal katıların düzenli ve uyumlu, sıvıların düzensiz ve uyumlu, gazların ise düzensiz ve uyumsuz yapılara sahip oldukları söylenebilir.

2.2.3.4. Sıvı Kristal Hal

Sıvı kristaller kendiliğinden anizotropi gösteren kondanse olmuş akışkan olarak tanımlanabilir. Sıvı kristal hali, maddenin katı ve sıvı hal özelliklerinin birleştirildiği bir haldir ve özelliklerinin çoğu bu iki hal arasındadır. Sıvı kristaller, akma ve damlacık oluşturma özellikleri ile uzun mesafede, moleküller arası düzen oluşturma özelliğini biraraya getirir. Bunlar ayrıca ne sıvılarda ne de katılarda bulunmayan bazı özellikler gösterir. Bunlar;

- (1) Normal manyetik veya elektrik alanının uygulanması ile monokristallerin oluşması,
- (2) Kolesterik-nematik sıvı kristallerdeki optik aktivite.
- (3) Renk değişikliği ile sonuçlanan, sıcaklığa karşı hassasiyet (kolesterik-nematik).

Bir katı ısıtma ile sıvı kristal oluştururken, katı çift kırınımlı ve akıcı olan bulanık bir sisteme dönüşür; kıvamı, akışkan sıvıdan macun kıvamına kadar değişir. Bulanık sistem ısıtılmaya devam edildiğinde, izotropik sıvıya dönüşecektir. Bu faz değişiklikleri şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Soğutma durumunda proses tersinir bir davranış gösterir. Bununla beraber bazı sıvı kristaller soğutmada stabil olmayan bir faz (monotropik) oluşturmak için aşırı soğutulacaktır. Sıvı kristaller içinde bulunduğu şartlara çok iyi cevap verirler ve dış kuvvetler onların davranışları üzerinde belirli bir etkiye sahiptirler. Örneğin; 10-25 μm kalınlığındaki nematik sıvı kristal bir maddeye ~ 1.5 V'luk bir elektriksel alanın uygulanması sıvı kristalin optik özelliklerinde belirli bir değişikliğe sebep olacaktır [Brown and Wolken, 1979].

2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller moleküllerin bileşimlerine ve yapılarına göre sınıflandırılabilir.

2.2.4.1. Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırma

- 1- Termotropik sıvı kristaller
 - a) Nematik sıvı kristaller
 - b) Simektik sıvı kristaller
- 2- Liyotropik sıvı kristaller
 - a) Liyotropik sıvı kristallerin molekül düzenlenmeleri
 - b) Liyotropik sıvı kristallerin yapısı
 - c) Liyotropik sıvı kristallerin tekstürleri

2.2.4.2. Moleküllerin Yapısına Göre Sınıflandırma

- 1- Kalamitik Sıvı Kristaller (rod-like moleküller)
- 2- Diskotik Sıvı Kristaller (disc-like moleküller)
- 3- Sanidik Sıvı Kristaller (board-like moleküller)
- 4- Kübik mezofazlar

A. Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırma

1- Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller, ısıtma veya soğutma sonucu faz değiştirirler. Kristal fazlar mezofaza dönüşerek ilerki bir safhada daha fazla ısıtıldıklarında izotropik sıvıya dönüşürler. Bunlar polimorfizm (birçok faz) özelliği gösterir. Kristal formdan mezofaza dönüşüm “Erime Noktası”, Mezofozdan izotropik noktaya geçiş ise “Berraklaşma Noktası” diye bilinmektedir.

Termotropik sıvı kristaller, Nematik ve Simektik diye ikiye ayrılır.

a) **Nematik Sıvı Kristaller:** Nematik Yunanca'da iplik anlamındadır ve mikroskop altında incelenen ipliksi yapıları tanımlar. Yaklaşık 20.000 nematik sıvı kristal bileşik mevcuttur. En tipik örneği: 4-metoksibenziliden-4'-n-bütilanilin (MBBA) (Şekil 2.32).

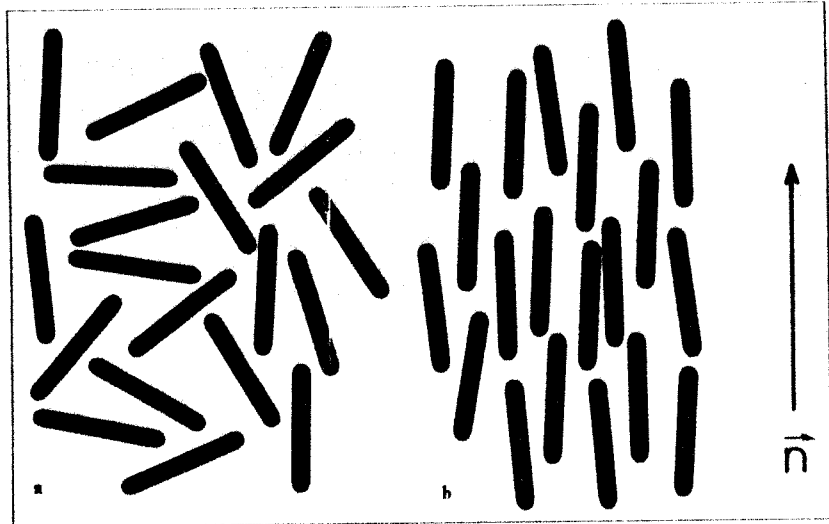


Bu bileşiğin molekülleri doğrusaldır.



Şekil 2.32. 4-Metoksibenziliden-4'-n-bütilanilin Molekül Yapısı

Nematik halde moleküller, uzun moleküler eksen etrafında serbestçe dönerler. Bunların molekül şekilleri düz değildir. Fakat rotasyonel bir silindir olarak tanımlanabilir. Bu yüzden nematik sıvı kristallerin teorik modellerinin birçoğunda moleküller rotasyonel silindirler olarak düşünülürler. Bir sıvı kristal faz yapısının ana özelliklerini gösteren basit şemalarda genel olarak izotropik sıvı fazla karşılaştırma yapılır ve molekül model olarak, çubuklar kullanılır (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. a) İzotropik Faz Yapısı, b) Nematik Faz Yapısı

Şekil 2.33'de görüldüğü gibi, nematik fazdaki moleküllerde çubuklar birbirine eksen boyunca gelişigüzel bir şekilde ama paralel olarak sıralanır. Moleküller uzun ve kısa eksenler etrafında dönebilirler ve birçok bileşikte bu moleküller, molekül içi değişimlere olanak sağlar ve özellikle konformasyonel değişimlere izin verirler.

Nematik faz içindeki moleküller, molekül içi değişimlerinden dolayı izotropik sıvı kristallere benzer davranış gösterirler. Kristal halden nematik faza geçişte (K-N), nematik fazdan izotropik faza geçişe nazaran (N-I) oluşan entalpi 10 kat daha büyük olmaktadır.

Nematik mezofazların en yararlı özellikleri, manyetik veya elektriksel bir alanda yeniden yönlendirilmeleridir. Bu özellikleri sayesinde nematik sıvı kristaller elektronik gösterge cihazlarında büyük kullanım alanı bulmuştur.

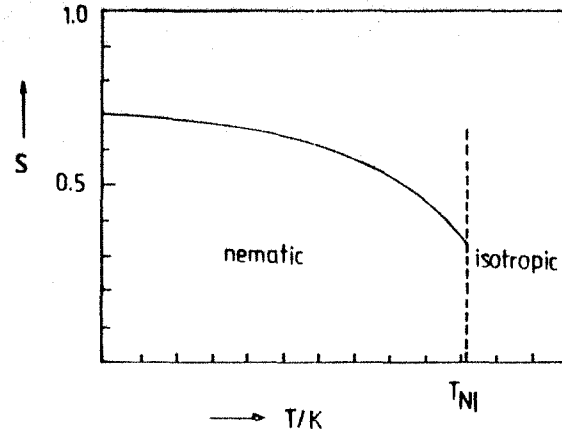
Nematik fazlar, yüksek hareket kabiliyetlerinden dolayı izotropik sıvıların birçoğu gibi düşük viskoziteye sahiptir. Viskozitesi bakımından, onlar berrak sıvı gibidirler, ancak moleküllerin uzun eksenlerinin paralelliklerinden dolayı, nematik sıvı kristaller optik özellikler (çift kırılma), viskozite, elektriksel ve manyetik süsseptibilite, elektriksel ve termal iletkenlik yönü ile anizotropiktir. Moleküllerin paralellik yönü aynı değildir. Özellikle tek moleküller güçlü sapmalar meydana getirebilir. Diğer bir deyişle; paralellik yüksek sıcaklığa bağlıdır. Düzenlilik parametresi S, sıvı kristal fazlar içinde moleküllerin paralellik yönünü ölçmek için kullanılan bir birimdir.

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

Şekil 2.33 'deki \vec{n} terimine direktör denir ve moleküller uzun eksenlerin yönünün gerçek değeri olarak tarif edilir.

β direktör ve uzun moleküler eksen arasındaki açıdır. İzotropik sıvılarda S 0'dır.

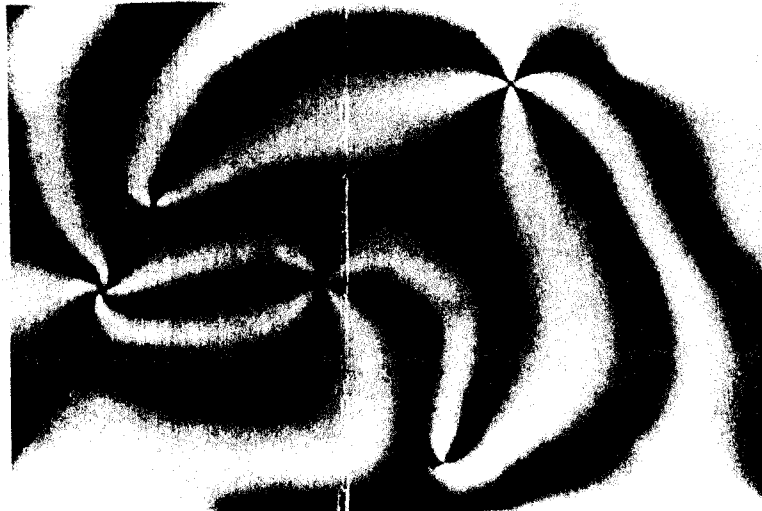
Nematik fazlarda berraklaşma sıcaklığı S \approx 0.3 tür ve düşük sıcaklıklarda 0.6 hatta 0.7'ye doğru artar (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Nematik Fazlarda S Parametresinin Sıcaklık İle İlişkisi

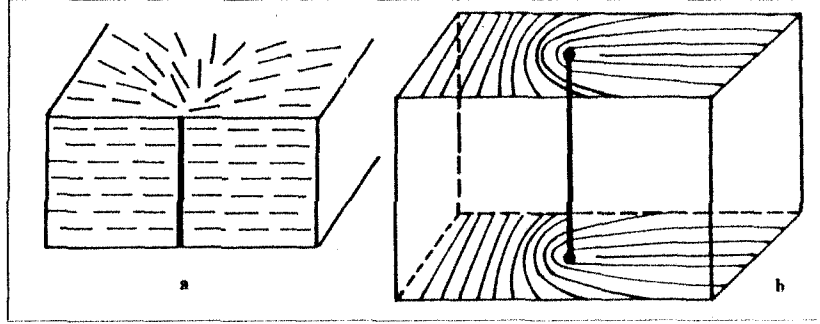
Düzenlilik parametresi, özellikle optik ölçümler (çift kırınım), manyetik özellikler, X-ışınları ve NMR incelemeleriyle tespit edilen anizotropik özellikler yardımıyla ölçülebilir.

Sıvı kristallerin en iyi tespiti iki cam arasına ($\sim 10 \mu\text{m}$) kalınlığında örnek koyarak ve ısıtarak polarize mikroskopla incelemekle yapılır. Sıvı kristallerin yönelmelerine bağlı olarak farklı görüntüler elde edilir ve bu manzalara TEKSTÜR denilir. Ayrıca bu tekstürler karakteristiktir ve sıvı kristal yapıların belirlenmesinde kullanılırlar. Homojen bir şekilde dizilmiş nematikler (single kristaller) spesifik tekstürler göstermez. Adi cam yüzeyde yani herhangi bir işleme tabi tutulmamış cam yüzeyde, nematik schlieren tekstür gibi karakteristik tekstürler gözlenebilir (Şekil 2.35). Bu tekstürde koyu karanlık noktalar meydana gelir.



Şekil 2.35. Nematik Schlieren Tekstür

Bu noktalar dik olarak yönlendirilmiş bozuk çizgilerin özel bir projeksiyonlarıdır. Bunlara DISCLINATION (bozunma) denir. Katı kristallerde bunlar bilinmez. Ancak sıvı kristallerde küçük elastik sabit değerlerinden dolayı oldukça yaygın bir durumda bulunabilirler (Şekil 2.36).

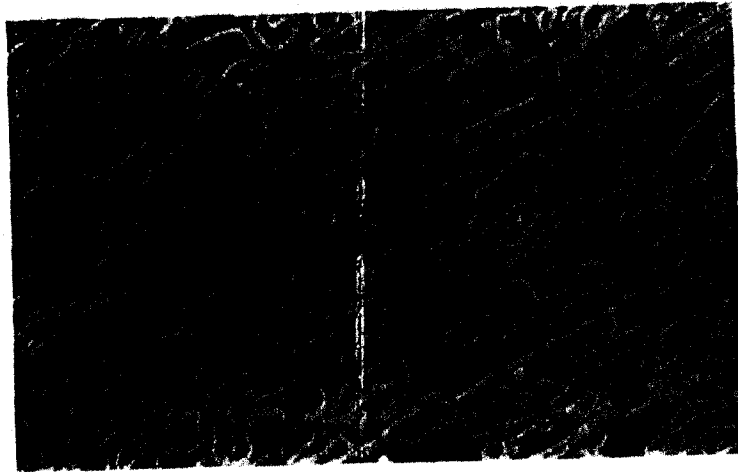


Şekil 2.36. Nematik Fazlardaki Bozunmalar

Burada a) şeklinde π bozunmaları, b) şeklinde ise $\pi/2$ bozunmaları görülüyor.

Bozuk çizgilerin sıklıkla görülmesi ve ayrıca karanlık Schlieren oluşması, basit şekilde hazırlanmış olan nematik ortamın büyük ölçüde bükülmüş olduğunu kanıtlar. Bu bükülme ek bir enerji gerektirir. Fakat cam yüzeylerle ve toz partiküllerin etkileşimi sonucunda kararlı hale gelir.

Şekil 2.37'de Nematik-thread (örgü) tekstürü görüyoruz.



Şekil 2.37. Nematik Örgü Tekstür

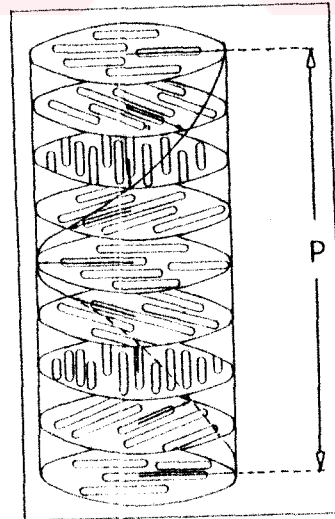
Şekil 2.38'de Nematik-marbled (mermer görünümlü) tekstürü görüyoruz.



Şekil 2.38. Nematik Mermer Görünümlü Tekstür

Kiral komplekslerde meydana gelen nematik hallerden biri de kolesterik sıvı kristallerdir.

Kolesterik-Nematik sıvı kristaller, kolesterol türevleridir. Bunlar organik bileşikler veya organik bileşiklerin karışımları veya adi-nematik sıvı kristallerle optikçe aktif bileşiklerin karışımı tarafından oluşurlar. Moleküllerin simetrisi bükülmüş yapısıyla düşük simetrlili kuvvetli alan içinde meydana gelir (Şekil 2.39).

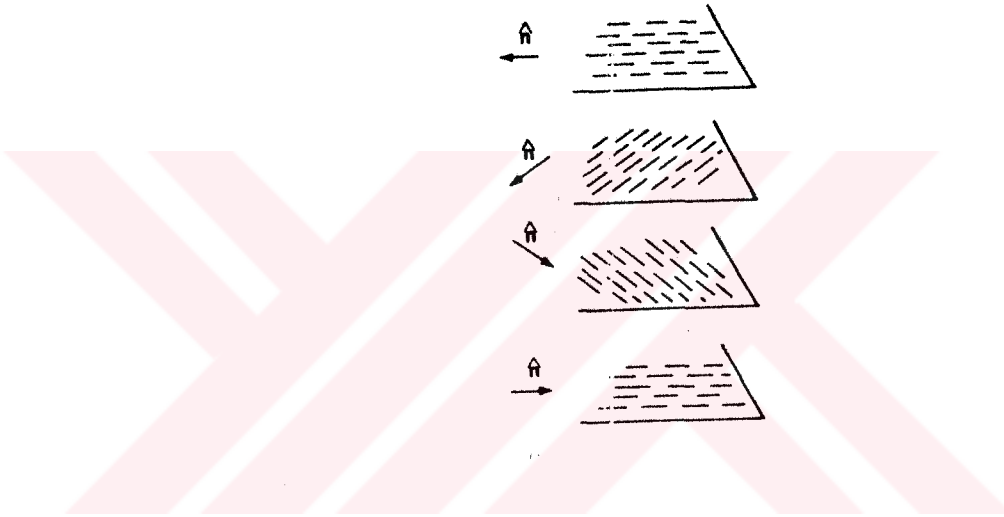


Şekil 2.39. Kolesterik Fazların Yapısı (p = Heliksin sayısı)

Komşu benzer nematik tabakaların yönü sabit açıda döndürülür. Bu durumda ortam bükülmüş bir yapıya sahiptir. Bu yapı aynen vidaya benzer. Sağ

ve sola çevrilmesi mümkündür. İki tabakanın mesafesi 360°C 'lik açıda vidanın P adımına karşılık gelir [Stegemeyer, 1994].

Bu moleküller yaklaşık 2000 \AA kalınlığında tabakalar halinde dizilirler. Bu durumdaki moleküllerin çoğu temel olarak düzdür, yan zincirler aşağıya doğru uzanan bazı hidrojen atomları ile herbir molekülün seviyesinden yukarı doğru çıkıntı oluşturur. Böylece seçilen bir tabakada molekülün uzun ekseninin yönü komşu tabaka eksenin yönünü alır ve helis yapı ortaya çıkar (Şekil 2.40) [Gray, 1987].



Şekil 2.40. Kolesterik Nematik Sıvı Kristal Yapısı

Nematik fazlar ile kolesterik fazın güçlü ilişkisi, yüzey tesiri veya elektriksel veya magnetik alanların kullanılması ile oluşan bükülmüş yapı adı nematik sıvıları verecek şekilde açıklanabilir. Deforme olmuş nematikler pratikte kullanılan temel yapılardır. Bunlar sıvı kristal göstergelerde kullanılır. Kolesteriklerin bükülmüş yapıları dairesel polarize ışığın seçici yansımaları, son derece yüksek optik aktivite gibi birkaç önemli optik özelliklerin sonucudur. Kolesterikler negatif karakteriyle optik olarak tek eksenlidirler.

Kolesterikler, termodinamik özellikler ve elastik sabiti gibi diğer özelliklerle nematik yapıya benzerler. Küçük kuvvetler ile kolayca deformasyona uğrayabilen karmaşık yapılardan dolayı kolesteriklerin tekstürleri birçok özellik gösterir. Bunlardan birisi de Şekil 2.41'de gösterilen oil-streak yani yağlı çizgi diye isimlendirilen çeşitli yapısal bozuklukları olan kolesterik tekstür yapısıdır.



Şekil 2.41. Kolesterik Tekstür

Geniş bükümleri ile kolesterikler, kolesterik faz ile izotropik hal arasında düşük sıcaklık aralığında üç farklı mavi faz gösterebilirler. Kübik simetri gösteren mavi fazlar, optik aktivite ve dairesel polarize ışığın seçici yansımaları gösteren optik izotropiklerdir. Onlar güçlü ışık saçılması gösterir. Bu ilginç hal mavi ile yeşil arasında bir renkliliğe sebep olan bu ışık, saçılması beyaz ışığın irradie edilmesiyle sağlanır. Bu halin yapısı tamamen izah edilememiştir. Çoğu muhtemel modeller kübik düzendeki bozukluklar ile açıklanmıştır [Stegemeyer, 1994].

b) Simektik Sıvı Kristaller: Simektik Yunanca'da yağ ya da yapışkan bir madde anlamına gelir. Çünkü ilk sıvı kristal fazlar amonyum ve alkali sabunlarda gözlenmiştir.

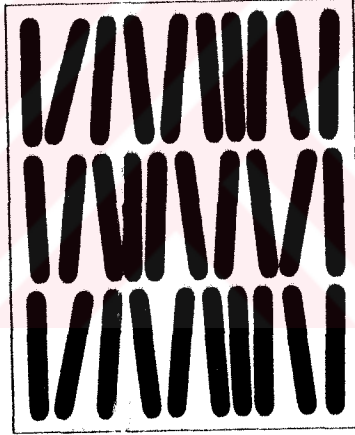
Simektik yapıda (S_D hariç) moleküller tabaka halinde sıralanmıştır. Simektik sıvı kristaller yalnız molekülün paralelliği ile değil, uzun çubuklar, levha veya iki boyutlu düzlemlerde molekül merkezinin yoğunluk tabakalarıyla ayırt edilmiştir. Düzlemsellikten sapma vardır ve düzlemler bükülebilir. Simektik katmanlar arasında ilişki kurmak mümkündür. Belli bir süre sonra yerdeğişimi veya dönerek içdüzlemsel olmayan bağlanma meydana gelir ve sıvı kristal akışkanlığı devam etmektedir. Çünkü katmanlar rahatlıkla bir diğerine geçerek kayabilir. Herbir tabakadaki moleküller, uzun eksen boyunca birbirine paralel, tabaka düzlemine ise dik olarak dizilirler [Gray, 1987].

Simektik sıvı kristaller farklı tabaka fazları oluşturdukları için nematiklere nazaran daha büyük bir düzen sağlamaktadırlar. Tipik simektik mezofazlar tamamen viskozdur. Simektik mezofaz sıvı kristallerin görünüşleri sabun filmlerine benzerler.

Simektik fazın birçok çeşidi vardır. Kronolojik tarihe göre kod harfleri ile belirtilmiştir. Simektikler düzenli sıralanış göstermeyen ve gösteren şekilde ikiye ayrılır.

Tabaka içinde düzenli sıralanış göstermeyen simektik A ve C fazları

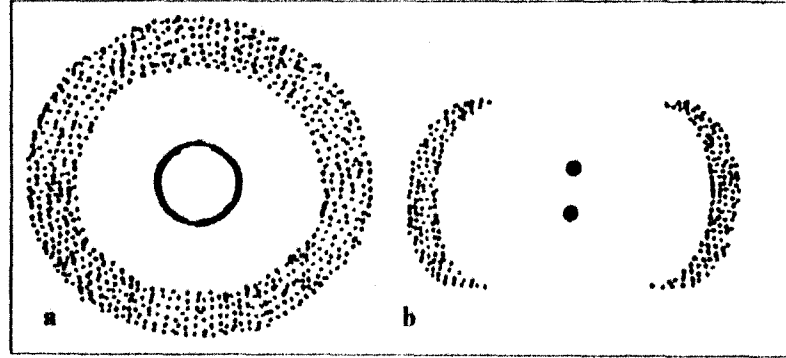
Simektik A fazlar bir tabaka yapısına sahiptir. Tabakaların içersinde moleküller, tabaka düzleminde herbiri birbirine uzun dikey eksenler şeklinde paraleldir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42. Simektik A fazların Yapısı

Tabakalardaki düzenlemeler hariç, moleküller nematik tipte düzene sahiptir. Onlar uzun ve kısa moleküler eksenler etrafında dönme kabiliyetine, difüzyon geçişine ve tabaka içindeki pozisyonuna göre uzun aralıklı düzene sahip değildir.

Simektik A fazın yapısı hakkında temel bilgiler X-ışınları sonuçlarından alınabilir. Bu sonuçlar Debye-Scherrer kamerada X-ışınları diyagramı ile açıklanmıştır. Bunlar X-ışınlarının sapması ve kırılması metodları ile ölçülebilirken tekrarı sınırlı olarak yayılabilir. Şekil 2.43'de Simektik A fazın a) da yönlenmemiş örnek, b) de ise yönlenmiş örneğin X-ışınları fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2.43. Simektik A Fazın X-ışınları Fotoğrafı

Şekil 2.43'de a) şeklinde iki yansıma vardır.

1. Yayılma açısı $n = 10^\circ$ olan dıştaki halka,
2. $n = 1.5^\circ$ civarındaki içteki keskin yansıma.

Burada Bragg eşitliği kullanılarak X-ışınları diyagramı değerlendirilir.

l = X-ışınları yayılmasının dalga uzunluğu

$nl = 2d \sin \theta$ n = yansıma sırası

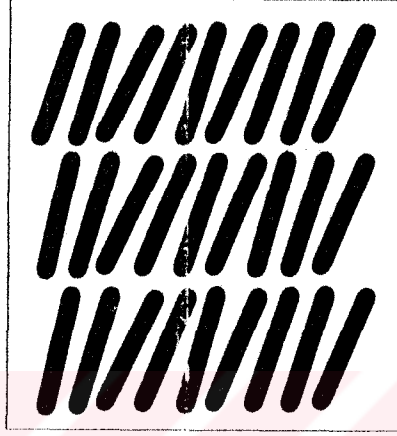
d = geçiş periodu

Şekil 2.43'de b) şeklinde ise numunenin düzenlenmesi durumunda monokristalle karşılaştırılabilirliği şekilde görülüyor. Burada düzenlenme sonucunda, monokristaldeki halka iki yarım aya ve ortadaki halka iki nokta halinde gözlenir. Simektik A fazları polarize mikroskopta görüldüğünde, homotropik veya yalancı izotropik yapıları sık görünür ve optikçe tek eksenlidir.

Simektik A fazların birçoğunda, tabaka kalınlığı moleküler uzunluktan daha küçüktür. Bu özellikle uzun alkil zincirli bileşiklerde bu şekildedir. Bütün geçişlerde olmasa da konformasyonel yapı değişiklikleri gösterir. Bunlar yani eriyen alkil zincirler tüm düşük düzenli sıvı kristallerin karakteristikleridir. Özellikle güçlü polar gruplar (uzunlamasına siyano veya nitro sübstitüentli) içeren bileşiklerde tabaka kalınlıkları tek molekülün uzunluğunu aşabilir. Bu nedenle tabaka yapısı, moleküllerin antiparalel olarak sıraya konulması sebebiyle biraz daha düzenlenerek karakterize edilebilir.

Tabakaların titreşimleri ile simetik A fazların daha fazla çeşitleri vardır. Simetik fazların en basit durumları da bile zengin polimorfizm vardır.

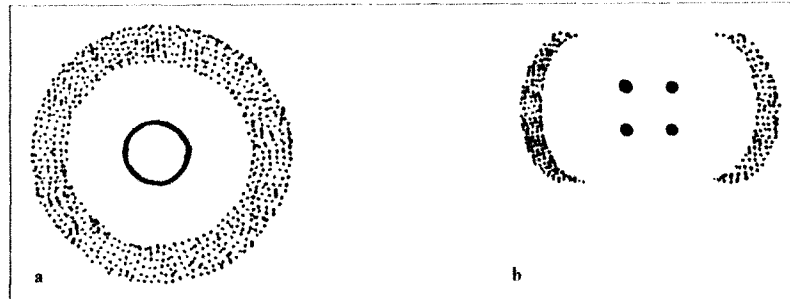
Simetik C fazlar, A fazları ile benzeşirler. Aralarındaki en önemli fark, tabaka içerisinde moleküler uzun eksenlerinin belli bir eğim göstermesidir (Şekil 2.44).



Şekil 2.44. Simetik C Fazların Yapısı

Moleküllerin hareket yeteneği A fazlara benzerdir. Ancak molekülün uzun eksen etrafında dönmesi A fazına göre büyük ölçüde engellenir.

Şekil 2.45’de Simetik C fazın a) da yönlenmemiş örnek, b) de ise yönlenmiş örneğin X-ışınları fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2.45. Simetik C Fazın X-ışınları Fotoğrafı

Şekil 2.43 a ve Şekil 2.45 a'da görüldüğü gibi simektik A ve Simektik C'nin yönlennemiş örneğın fotoğrafında farklılık görülmez. Ancak yönlennmiş örnekler, yansımaların iki noktasının orta çizgilerinde eğilmiş yapı yüzünden uzun dikey değildir. Onların arasındaki açı eğim açısı ile direkt ilişkilidir. Açıdan dolayı (açı q) tabaka kalınlığı d , molekül uzunluğu L 'ye eşdeğer değildir. Fakat bu ilişki $d=L \cdot \cos q$ ile açıklanır. Bu eğim açısı yüksek sıcaklığa bağlıdır ve bu iki faz tipini gösteren bileşiklerde başlangıç fazından simektik A'ya geçiş azalır. Şekil 2.45 b'de yönlendirilmiş örnekte görüldüğü gibi monokristaldeki halka dışta iki yarım ay ve ortadaki halka ise dört nokta haline dönüşür.

Simektik A ve C fazlar çeşitli tekstürler gösterebilirler. Eğer bileşiğın A fazı homotropik ise (Bu durumda tabakalar cam plakaya doğru paraleldir) bu tekstür çarpan polarize ışığın arasında koyu (karanlık)'tır ve simektik C fazda Schlieren tekstür olarak yer alır (Şekil 2.46).

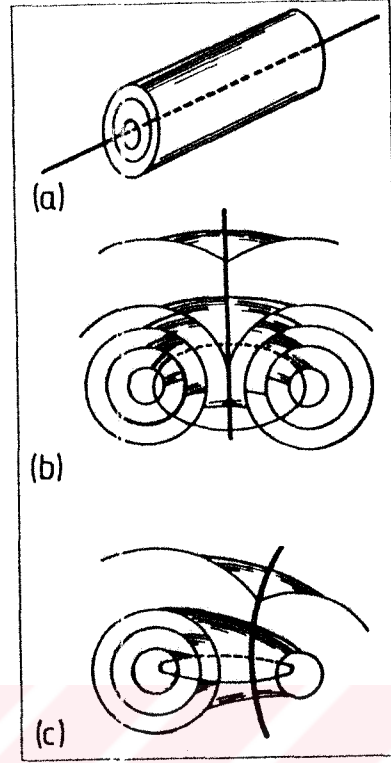


Şekil 2.46. Simektik C Schlieren Tekstür

Bu yapıda tabakalar hâlâ cam plaka yönü ile paraleldir. Schlieren ancak alan yönünün güçlü bükülmesiyle görünür. Simektik A fazlar optikçe tek eksenlidir. Çarpan polarize ışık arasında homotropik yapı ortadan kalkar.

Simektik C fazlar monoklinik simetriden dolayı optikçe çift eksenlidir. Bu yüzden pratik olarak homotropik yapılara sahip olması mümkün değildir.

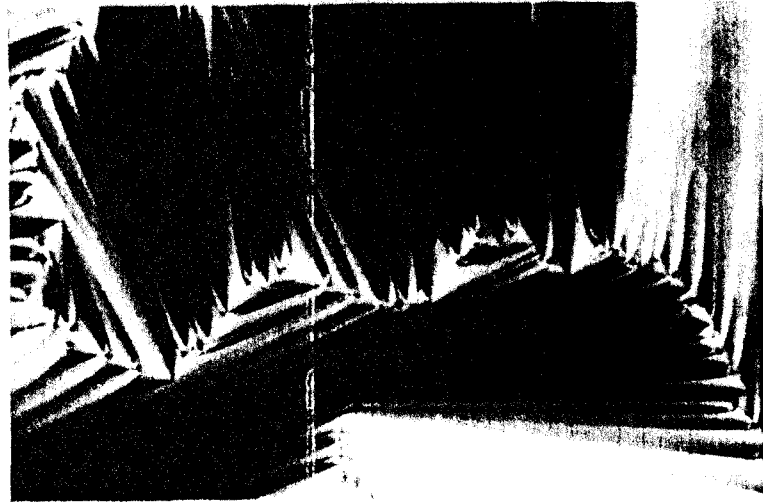
Çoğu durumlarda simektik A faz tabakaları düz değildir. Fakat oldukça bükümlüdür (Şekil 2.47).



Şekil 2.47. Simektik A Fazlardaki Bozunmalar

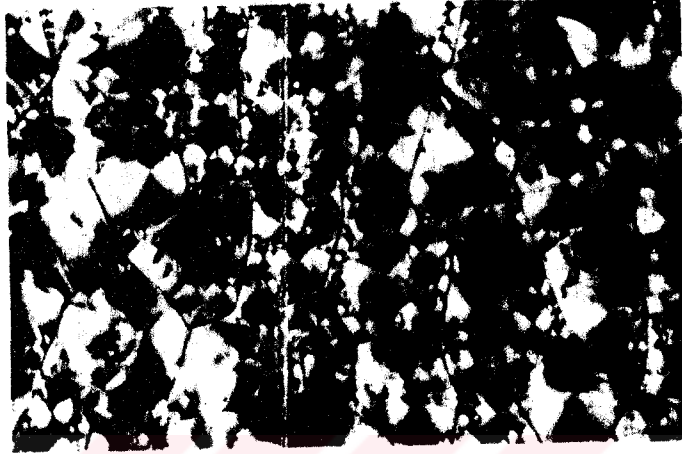
Şekil 2.47a'da görüldüğü gibi tabakalar silindirik yapılar meydana getirebilir. Eğer tabakalar kendi kendilerine bükülebilir ve birkaç tabaka oluşturursa o zaman Şekil 2.47b'deki çapa yapısı ortaya çıkar. Eğer yapısı az deforme olursa Şekil 2.47'deki c yapısı meydana gelir.

Hiperboller fan-şekilli denilen yelpaze şeklindeki yapılar halinde bulunabilir (Şekil 2.48).



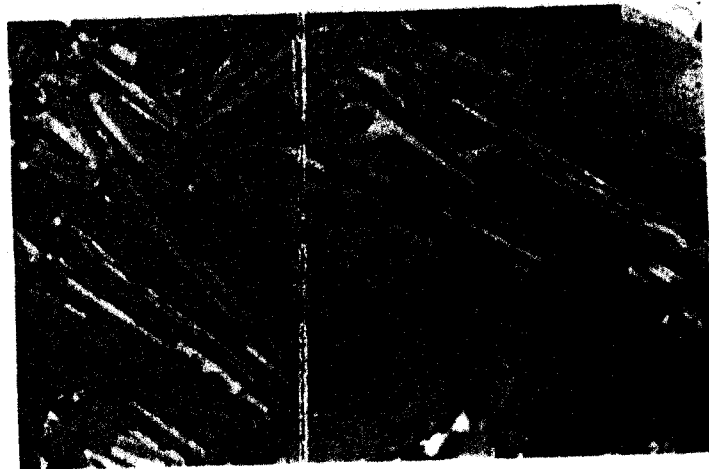
Şekil 2.48. Simektik A Fan (Yelpaze) Tekstür

Bu yapı Lehmann tarafından bulunmuş olup Friedel tarafından detaylı olarak incelenmiştir. Diğer bir düzenleme elips şeklinde düzenlenmiş olan Poligonal tekstür'dür (Şekil 2.49).



Şekil 2.49. Simektik A Poligonal Tekstür

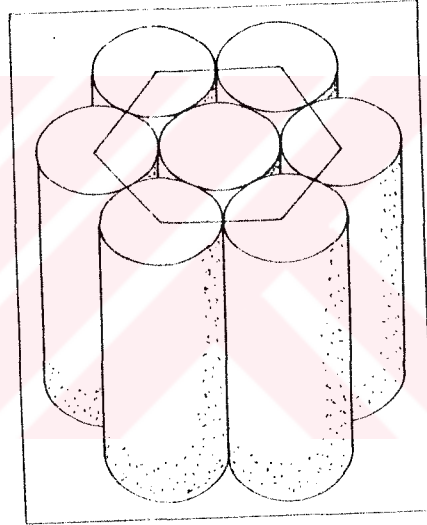
Simektik A ve C fazların arasındaki yakından dolayı ikisi de fokal konik tekstürler oluştururlar. Ancak C fazların eğimli yapılarından dolayı C fazların tekstürleri kırık-fan (yelpaze) şeklindedir (Şekil 2.50).



Şekil 2.50. Simektik C Broken-Fan (Kırık yelpaze) Tekstür

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

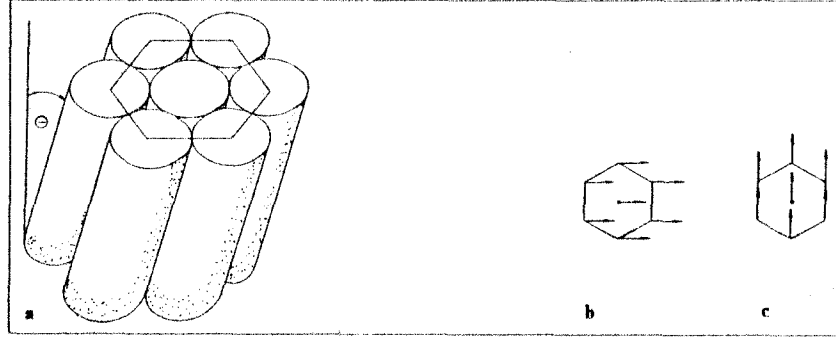
Düzensiz simektik A ve C fazlarının tersine tabaka içinde düzenli simektik faz gösteren bazı faz tipleri vardır. Eğilmiş molekülü diğer çeşitler ve tabaka düzlemine dikey yönelmiş moleküler fazlar vardır. Bu eksen etrafında simetrik dönmeye sahip olan uzun eksenler etrafında serbest dönme sebebiyle moleküllerin bulunduğu konumda çeşitli faz tipleri vardır. Ortogonal yapı olması durumunda hegzagonal bir yapıya eğilim gösteren, oldukça yoğun simektik paketler halinde düzenlenmiş moleküller simektik B olarak isimlendirilir (Şekil 2.51).



Şekil 2.51. Simektik B Fazların Yapısı

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

Eğimli yapıların bulunması halinde eğimin yönünün ve pozisyonel duruma bağlı olarak simektik I, F, J, G, M diye birkaç çeşit yapı mümkündür (Şekil 2.52).



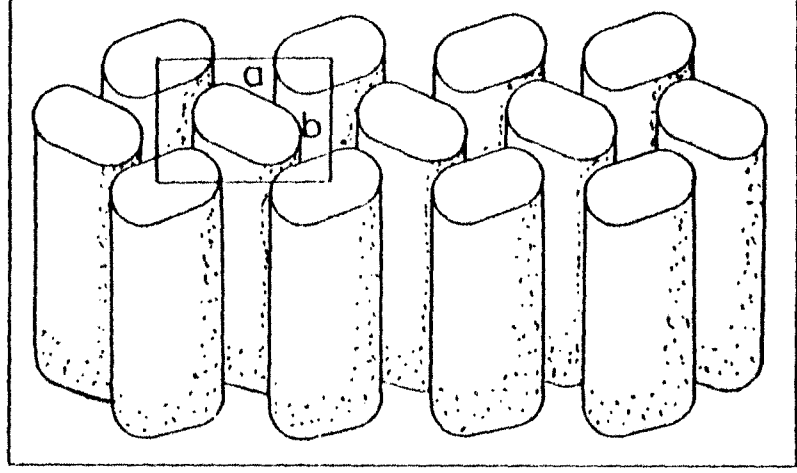
Şekil 2.52. Eğilmiş Simektik Fazların Yapısı

Şekil 2.52.a) pseudohekzagonal yapı, b) Simektik F, G, c) Simektik I, J yapılarını gösteriyor.

Halbuki simektik faz F, I ve M, simektik B heksatik fazın eğilmiş çeşididir. Eğilmiş simektik tipler G ve J tabakaların içersinde pozisyonel düzende uzun aralıklı faz içinde simektik B kristal gibi gözlenir.

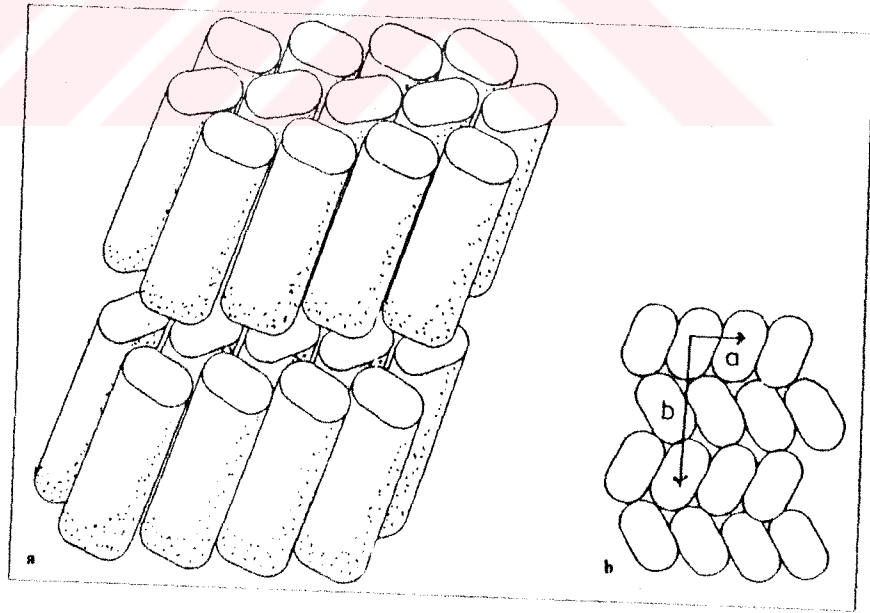
Simektik fazların hepsinde, uzun moleküler eksenler etrafında serbest dönme vardır ve bu eğimli faz tipleri içindeki yapılar, simektik B içinde heksagonal karaktere, L fazı içinde ise pseudohekzagonal karaktere sahiptir. Pseudohekzagonal molekül yönüne dik bir düzlemdeki heksagonal düzenlenmelerin varlığını ifade eder.

Ayrıca uzun eksenlerin güçlü dönmelerinin engellenmesinden dolayı çapraz yapılar meydana gelir. Bu yapılar simektik E diye adlandırılan çapraz yapının ortogonal çeşididir (Şekil 2.53).



Şekil 2.53. Simektik E Fazların Yapısı

Eğimli çapraz yapının iki çeşiti vardır. Simektik H ve Simektik K (Şekil 2.54).



Şekil 2.54. Çapraz Yapılı Eğimli Simektik Fazların Yapısı

a) Perspektif bakış açısından, b) Üstten a-b düzlemdeki görünüşü.

Düzenli simektik fazlar birçok farklı tekstürleri gösterirler. Bu yapıların bazıları tipiktir ve faz tiplerinin tanıtılması için kullanılabilir. Ancak, mikroskopta katı kristal yapısına benzeyen spesifik olmayan yapılar vardır.



Şekil 2.55. Simektik Fazlarda Mozaik Tekstür

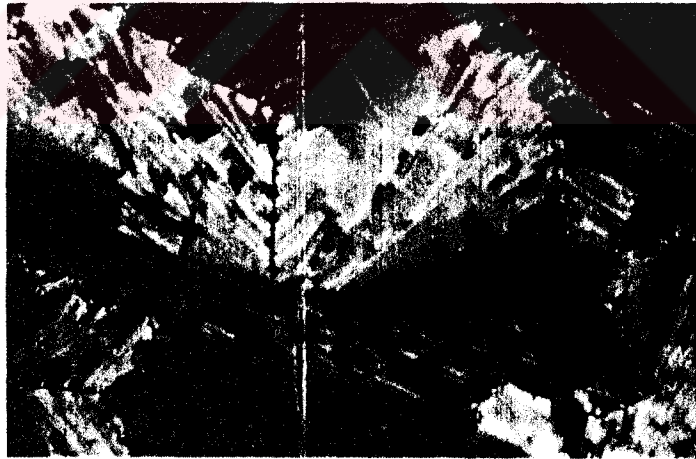
Mozaik yapı düzenli simektikler içinde çok yaygındır (Şekil 2.55). Mozaik yapılar küçük kümelerden oluşmuş olup tek renklidirler. Ancak komşu kümeler genellikle farklı renktedirler. Bu durum farklı kristallenme düzenlemelerinde küçük sıvı single kristalleri belirtir. Mozaik yapılar metaller, mineraller ve diğer malzemelerin katı kristallerinin resimlerine çok benzerdir [Stegemeyer, H, 1994]. Simektik sıvı kristaller B, E ve G mozaik tekstür gösterir. Her bölgede moleküler düzenleme aynıdır ve farklı bölgelerde optik eksenler farklı düzenlemelere sahiptir [Brown and Wolken, 1979].

Bazı eğilmiş faz tipleri Schlieren yapıyı meydana getirebilir (Şekil 2.56).



Şekil 2.56. Simektik I Schlieren Tekstür

Schlieren yapı, eğim yönünün devamlı değişmesi ile tabaka yapısını doğrular. Elastik sabitlerinin yüksek değerlerinden dolayı böyle devamlı değişimler kristal katıda mümkün değildir. Belirli düzenlenmiş simektikler sıvı kristaller için tipik örnekler olarak düşünülen fokal konik tekstürlerin çeşitlerini gösterir. Burada simektik F, fokal konik tekstürlerin bir çeşiti olan broken-fan (kırık yelpaze) tekstüre örnek verilmiştir (Şekil 2.57).

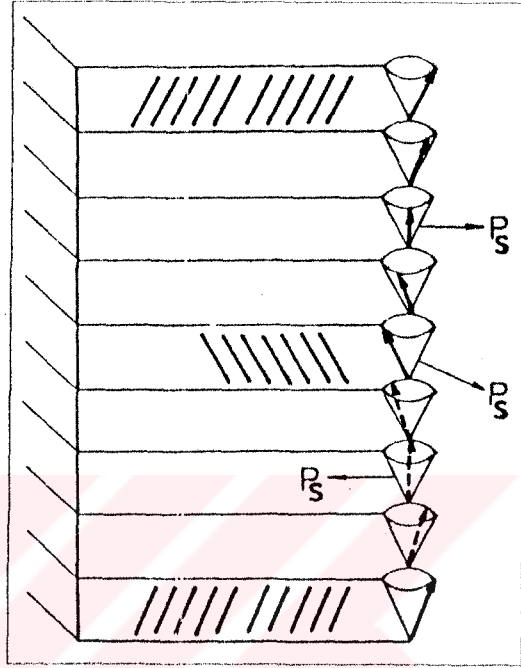


Şekil 2.57. Simektik F Broken-Fan (Kırık Yelpaze) Tekstür

Kiral Bileşiklerin Simektik Fazları

Bir çok kiral bileşikler farklı tipte simektik fazları oluşturabilir. Bu faz tiplerinin bazıları (tabakada moleküllerin ortogonal düzenlemeleri ile tüm fazlar) kiral bileşikler tarafından oluşturulmuş fazlar gibi aynı yapılara ve özelliklere

sahiptir. Tabakalardaki eğimli moleküllerin yapılarından dolayı ve kiral bileşiklerin yapıları kadar simetik fazın özellikleri ile de ilişkilidir. Fakat ayırtedilebilecek kadar farklıdır. En önemli simetik faz tipi, kiral olmayan bileşiklerin simetik C faz tipine benzeyen C* ile tanımlanan kiral bileşiklerden türetilmiştir (Şekil 2.58).



Şekil 2.58. Kiral Simetik C Fazın Yapısı

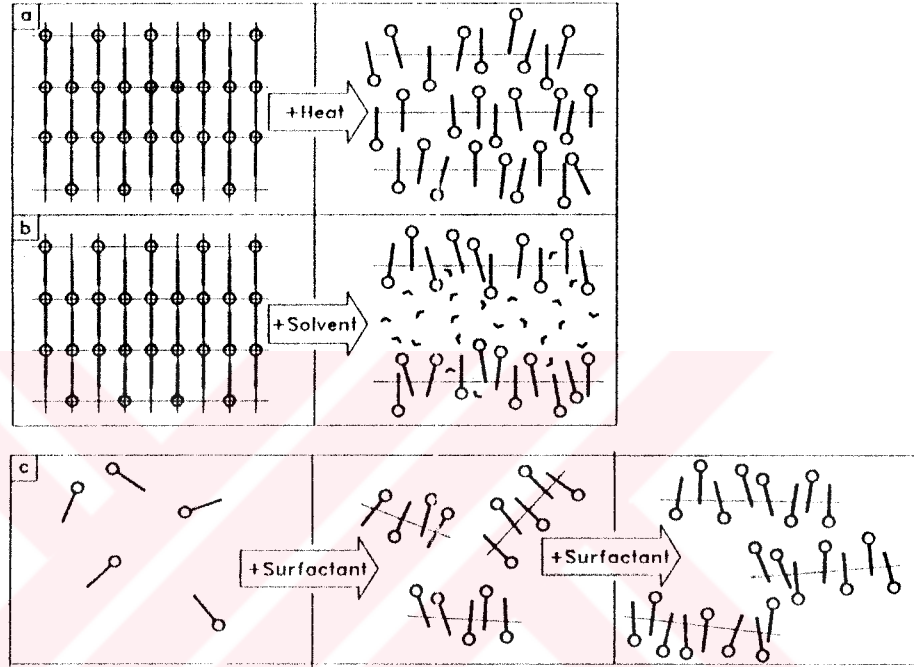
Moleküller tabaka içinde eğik durumdadır. Eğimin görünümü, tabaka düzlemi üzerinde moleküllerin yönleri sağa yönelmiş bir tabakadan, sola yönelmiş bir tabakaya dönüşür ve böylece tabakaların bükülmüş düzenleri ortaya çıkar. C ile C* fazların ilişkisi kolesterik ve nematik fazlara benzer. C* fazlarda, uzun eksenlerin molekül etrafında dönme yeteneği bir dereceye kadar engellenir. Bunun sebebi, bu fazların sahip oldukları ferroelektrik özelliklerdir.

Bükülmüş yapılarından dolayı, C* fazlar güçlü optik aktivite ve dairesel polarize ışığın seçici yansımalarını gösterir (Bu özellik kolesterik fazlarda da vardır). C* ile C fazların bu yakın ilişkisi, çevre duvarları ile güçlü bağlanmanın yardımıyla, magnetik alanlar veya elektriksel alanlar tarafından bükülmesiyle sağlanabilir.

2- Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik kelimesi Yunanca'dan gelmiştir. Bir liyotropik sıvı kristal, bir çözücü katılması veya uçurulması ile faz geçişleri gösterir. Oysa termotropik sıvı

kristaller ısıtma veya soğutma ile faz geçişi gösterir (Şekil 2.59a). Bu yönleri ile birbirinden ayrılırlar. Liyotropik mesomorfizm iki şekilde oluşabilir. İlk bakış açısından, bu hal kristal kafes içersine bir sıvının nüfuz etmesiyle kristal fazın dışında oluşur (Şekil 2.59b).



Şekil 2.59. Sıvı Kristal Mezomorfizm Yapıları

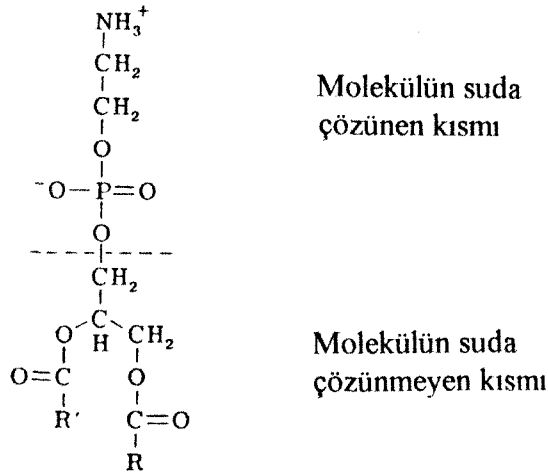
İkinci yaklaşımda ise, liyotropik mezomorfizm izotropik bir sıvı olan saf bir solvante başlangıçtakinin tersine bir şekilde görülebilir. Katılan uygun bir eriyikle, çözelti içinde agregasyon oluşabilir. Arttırılan konsantrasyon agregasyonun anisometresini başlatabilir (Şekil 2.59c).

Bugüne kadar standart çözelti olarak su kullanıldı. Sabunlar, diğer iyonik ve non-iyonik bileşikler su ile liyotropik mezofazlar gösteren tipik eriyen malzemelerdir. Bu malzemeler polimerik oldukları gibi monomerik de olabilirler. Karakterizasyondan sonra uygun eriyen moleküllerin bir çeşidi yüzey aktivitesi diye isimlendirilen yaygın bir özellik gösterir. Yüzey tutucu maddeler su/hava veya su/yağ arasındaki yüzeylerde bulunmayı tercih eder. Geniş yağ/su yüzey alanlarının oluşumu liyotropik mezomorfizm oluşumunda önemli bir rol oynar. Eriyiğin yüzey aktivitesi, liyotropik mezomorfizmler için tamamen gerekli bir şart değildir.

Milattan sonra 3000 yıllarında Sümerler deterjan çözeltileri hazırlamak için çeşitli yağ ve alkalileri kaynatmışlar. 19.yüzyılda sabun endüstriyel ürün olmaya başlamıştır. Bu yüzden insanlar çok uzun zaman önce liyotropik sıvı kristaller ile iletişim kurmuşlardı. Fakat o zaman liyotropik sıvı kristaller hakkında detaylı bilgi yoktu. Liyotropikler termotropiklerden daha eskidir. 1988'de liyotropik sıvı kristallerin 100.cü yıldönümü kutlandı. Sabunlar, farklı viskozitelerinden dolayı iki liyotropik sıvı kristal faz arasında olduğu gibi, izotropik ve sıvı kristal arasında da farklı özellikleri bilinen ilk maddelerdir. Onlar hekzagonal ve lamellar faz anlamıyla eş anlamlı olan orta ve düzgün deyimli fazlarla açıklandı. Liyotropik sistemlerin faz diyagramlarının çoğunda bu iki sıvı kristal fazlardan biri veya ikisi görünür.

a) Liyotropik Kristallerin Molekül Düzenlenmeleri

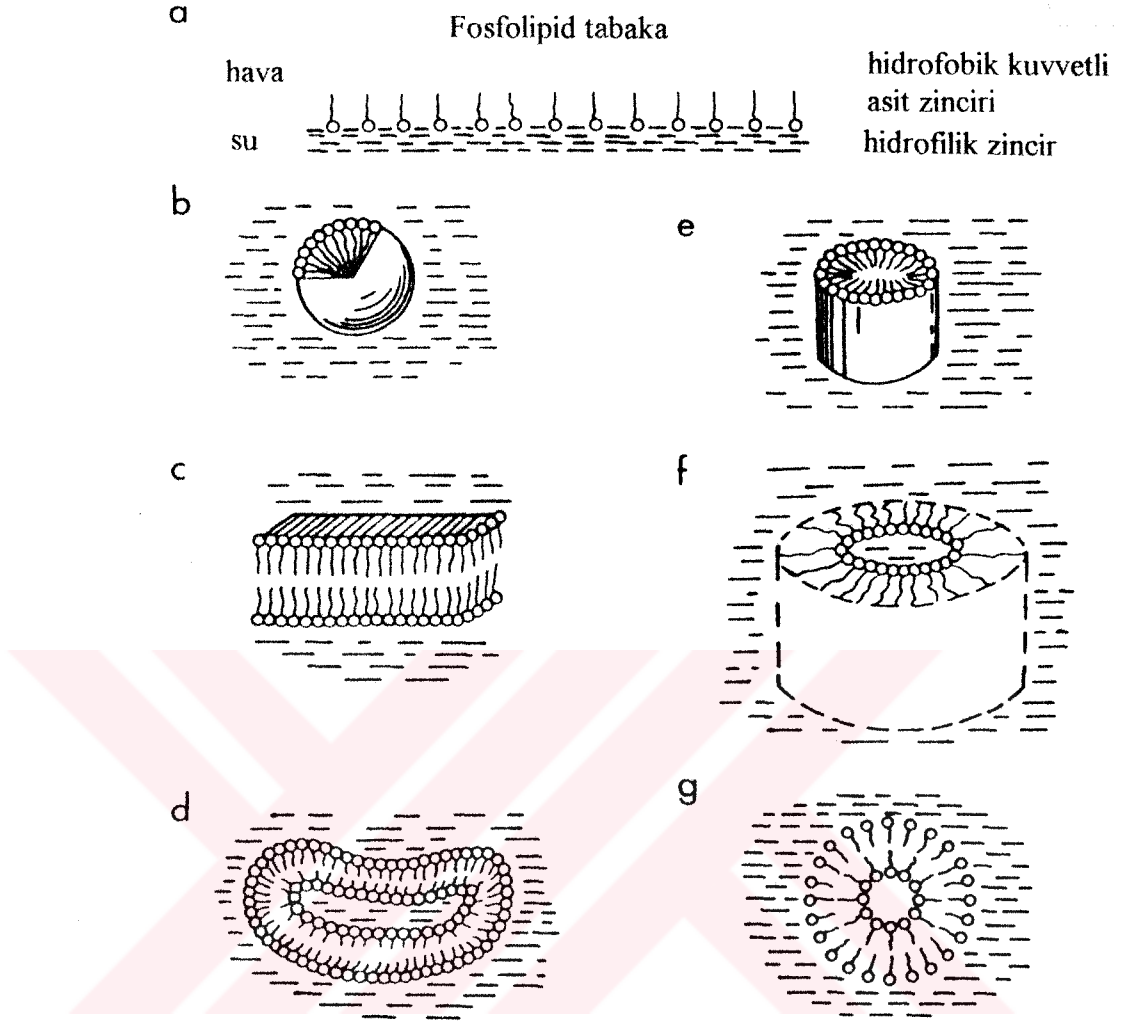
Liyotropik sistemler iki veya daha fazla maddenin karışımları tarafından oluşturulur. Liyotropik sıvı kristal sistemleri oluşturmak için, bileşiklerin birçok kombinasyonları mümkündür. En yaygın liyotropik sıvı kristal sistemler amfifiller ve sudur. Su içinde yağ asitlerinin tuzları ve su içinde fosfolipidler en yaygın örneklerdir. Fosfolipid molekülü için genel formül ve onun çözünürlük karakteri şu şekildedir:



Şekil 2.60. Fosfolipid Molekülünün Çözünürlük Karakterinin Gösterilişi

Burada R ve R' zincirleri genellikle 14 ile 18 karbon atomları içerir. Polar bir uca sahip olan amfifilik molekül iki hidrofilik zincire saldırır. Bu organik zincirler genellikle bir kenardan diğer kenara uzarlar ve yapıyı oluşturur. Eğer organik zincirler birbirine dar açılı iseler, moleküller kanca şeklinde düzenlenirler.

Kuru ve ıslak yapıların her iki durumunda da moleküler agregatlar ve serbest enerjinin minimum olduğu bir örnekteki gibi birbirine bağlı amfifilik moleküller tamamen farklı değildir [Friberg, 1976]. Amfifilik bileşikler suda çözünmeyen organik bir zincir ve suda çözünmeye meyilli hidrofilik polar bir uca (iyonik) sahiptir. Amfifilik bileşiklerde bulunan geometri iki tiptedir. Birinci tip genellikle sodyum stearat gibi moleküllerde bulunur. Molekülün bu tipinde polar uca suda çözünmeyen uzun bir hidrofobik zincir bağlanır. İkinci tip, iki hidrofobik zincire bağlanmış polar uca sahiptir. Hidrofobik gruplar genellikle yanyana bulunurlar ve bir mandal yapısı teşkil ederler ya da grupların herbiri dar açıda bulunabilirler. Yani moleküllerin kanca biçiminde olduğu söylenebilir. İkinci tip moleküllerin örnekleri Aerosol ve daha önce yukarıda bahsettiğimiz fosfolipidlerdir. Amfifilik moleküllerden ibaret bir kristale suyun katılmasıyla bu kristal yapı bozulur ve lamellar yapı meydana gelir. Ayrıca suyun katılmasıyla bir kübik yapı meydana gelebilir. Bundan başka suyun katılmasıyla hegzagonal yapı, bunu izleyen miseller yapı ve sonunda homojen çözelti meydana gelebilir (Şekil 2.61).



Şekil 2.61. Liyotropik Sıvı Kristal Yapı Düzenlemeleri

Şekil 2.61. a) Tek bir tabakadaki paketlemeyi gösterir. Buradaki kürecikler molekülün iyonik kısımlarını gösterirken, küreciklerin ucundaki zincirler molekülün organik kısmını gösterir.

Şekil 2.61. b) Küresel keskin bir kısmı anlatır.

Şekil 2.61. c) İki tabaka arasındaki lameller paketlemeyi gösterir.

Şekil 2.61. d) Yağ içindeki lameller faz yapısını gösterir.

Şekil 2.61. e) ve f) düzenli hegzagonal ve ters çevrilmiş hegzagonal moleküler paketlemeyi gösterir.

Şekil 2.61. g) Düzenli bir kombinasyonla silindir çizilerek çapraz kısım ve iki tabakada ters çevrilmiş moleküler paketleme meydana gelmiştir.

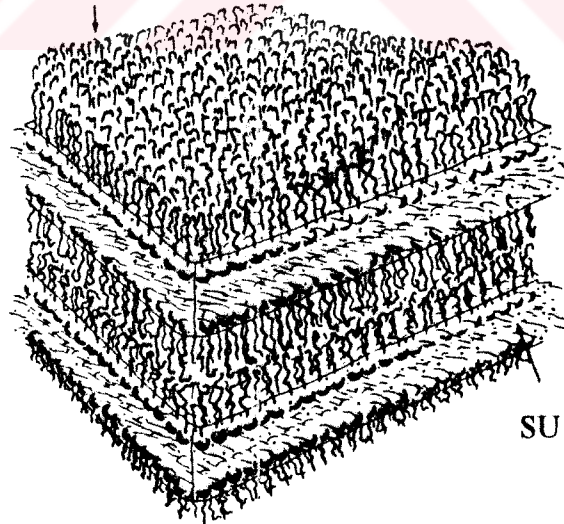
Tüm bu şekillerin hepsinde küreciklerle gösterilen kısım amfifilik molekülün iyonik kısımlarını gösterir. Bu sistemler sıcaklığa hassastır ve sıcaklığın değişmesiyle denge değişebilir.

b) Liyotropik Sıvı Kristallerin Yapısı

1- Lamellar Yapı

En yaygın liyotropik sıvı kristal lamellar yapıya sahiptir. Deterjan endüstrisinde düzgün sabun fazı olarak bilinir. Termotropik sıvı kristaller içinde bulunan simetik A yapısına benzer. Lamellar yapı içindeki paketlenen moleküller suda çözünen molekülün iyonik kısmı ve suda çözünmeyen uzun zincirler ve birbiri içine giren kısımlarıyla çift tabaka meydana getirirler, iki tabaka paketinin biri diğerine paraleldir ve su tabakası tarafından biri diğerinden ayrılır (Şekil 2.62).

LİPOFİLİK GRUP



Şekil 2.62. Lamellar Yapının Görüntüsü

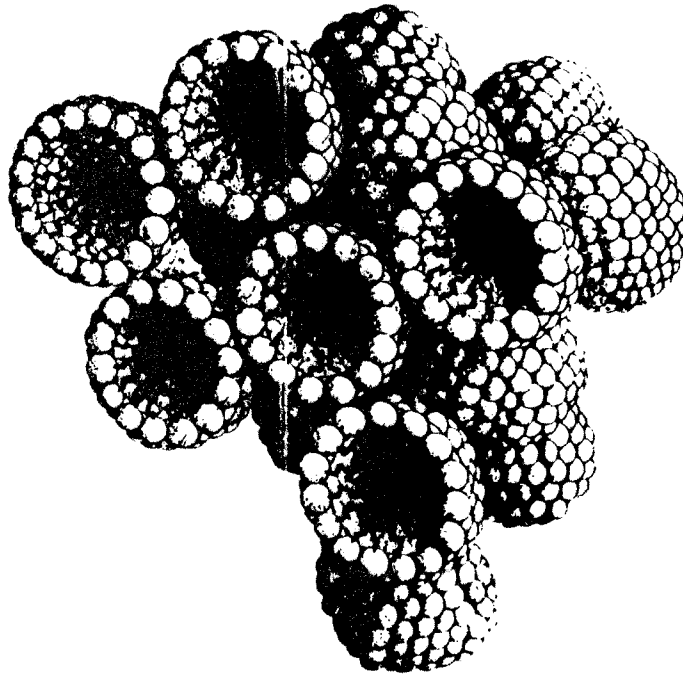
Diğer bir deyişle, iyon başları su tabakalarına tutunur. Bunu sağlayan moleküldeki uzun zincirlerin düzenli sıralanmasıdır.

Lamellar faz optikçe pozitif veya negatif tek eksenli olabilir. Sıcaklık değişmesiyle bu olay değişebilir. Bu yapıda gözlenen en yaygın tekstürler, fokal (odaksal) konik ve çeşitleri olan fan (yelpaze) tekstürler'dir. Bu optik eksen, tabakalardaki moleküllerin uzun eksenlerine paraleldir.

Lamellar fazın yapısı X-ışınları kırınımı ile saptanır. Tabakaların kalınlığı genellikle, molekülün uzunluğundan iki defa daha küçüktür. Kalınlıklar, su konsantrasyonunun ve sıcaklığın artışı ile azalır. Kalınlıkların bu değişimleri, tabakadaki moleküllerin eğimi ve hidrokarbon zincirlerinin bükülmesinden kaynaklanır. Lamellar yapıya suyun katılmasıyla kübik yapı meydana gelebilir.

2- Kübik Yapı

Kübik yapı optik olarak izotropiktir. Bu yapı, kürelerde amfilik molekül paketleri tarafından meydana gelir ve sonra bu küreler su etrafında paketlenen kübik düzendedir. Küresel paketlemenin bir çeşidi, kürenin yüzeyindeki molekülün iyonik kısmına ve kürenin merkezine yönlendirilmiş molekülün suda çözünmeyen organik kısmına sahiptir. Bu iyonik kısımlar kübik paketlenme meydana getirebilir ve kürenin yüzeyinde su ile temas ederler. Böylece bu sistem sıvı kristal olarak sınıflandırılır (Şekil 2.63).

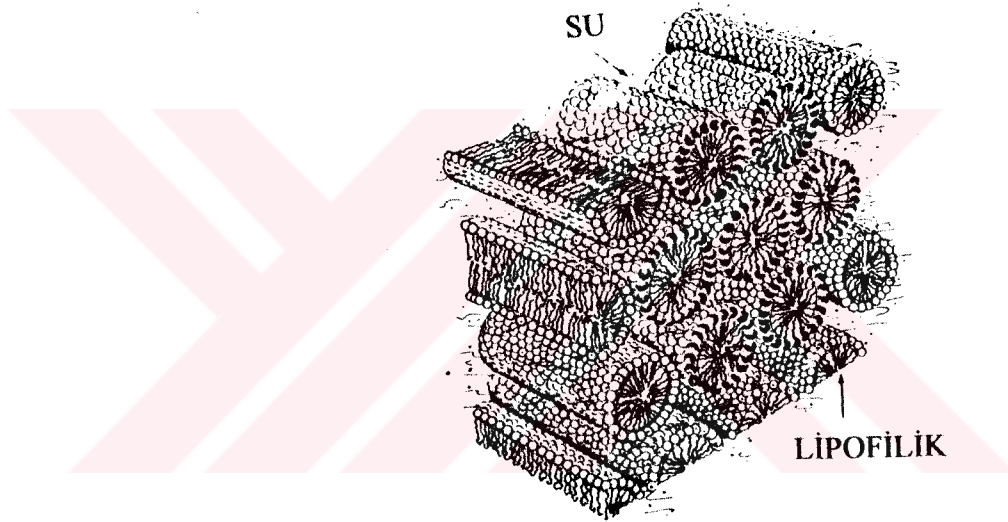


Şekil 2.63. Kübik Yapının Görüntüsü

Ters çevrilmiş bir kübik yapıda molekülün iyonik kısımları kürenin merkezine yerleşmiştir ve organik zincir ise etrafını çevrelemiştir. Küre kübik yapının içindeki suya sahip olacaktır.

3- Hekzagonal Yapı

Kübik yapıya daha fazla su katılırsa bir hekzagonal düzen oluşabilir. Düzenli bir yapıda molekülün organik kısımları silindirin merkezine yerleşmiştir ve molekülün iyonik kısmı silindirin daire çevresine yerleşmiştir. Silindirler hekzagonal yapı meydana getirmek için su ile birbirine tesir ederler. Uzun eksen çizgileriyle silindir paketleri birbirine paraleldir (Şekil 2.64).



Şekil 2.64. Hekzagonal Yapının Görüntüsü

Bu yapının ters çevrilmiş hali (Şekil 2.61, f, g) silindirin su ile doldurulmuş merkezine iyonik başlarla yönlendirilmiştir. Molekülün organik kısmı silindirin dış yüzeyine yerleşmiştir.

4- Miseller Yapı

Miseller çözelti içinde geniş polinükleer agregatlardır. Bu, agregatlar farklı şekillere sahiptir. Onlar moleküllerin birbirine tesirinden dolayı termodinamik olarak stabildirler. Miseller çözeltiler, sıvı kristaller olarak düşünülmez.

Misellerin en yaygın iki geometrik şekli küresel ve silindirik şekillerdir. Bu iyonlar kürenin yüzeyinde suya yönlendirilmiş hidrofilik gruplardır (Şekil 2.63). Hidrokarbon çevresindeki ters çevrilmiş miseller kürenin merkezine polar gruplarla yönlendirilmiştir. Bu ters çevrilmiş miseller suda çözünen polar gruplar ile kıvrım yapabilir. Silindirik tasarımda molekül paketleri silindirin yüzeyine uzayan moleküllerin iyonik kısımları ile silindirin merkezine yerleştirilmiş molekülün hidrokarbon kısımları ile düzenlenebilir. Molekül gruplarının büyüklük farkı bu yapının bir sıvı kristal veya misel olup olmayacağını tayin eder. Miseller yapı izotropik iken sıvı kristaller (simektik D hariç) anisotropiktir.

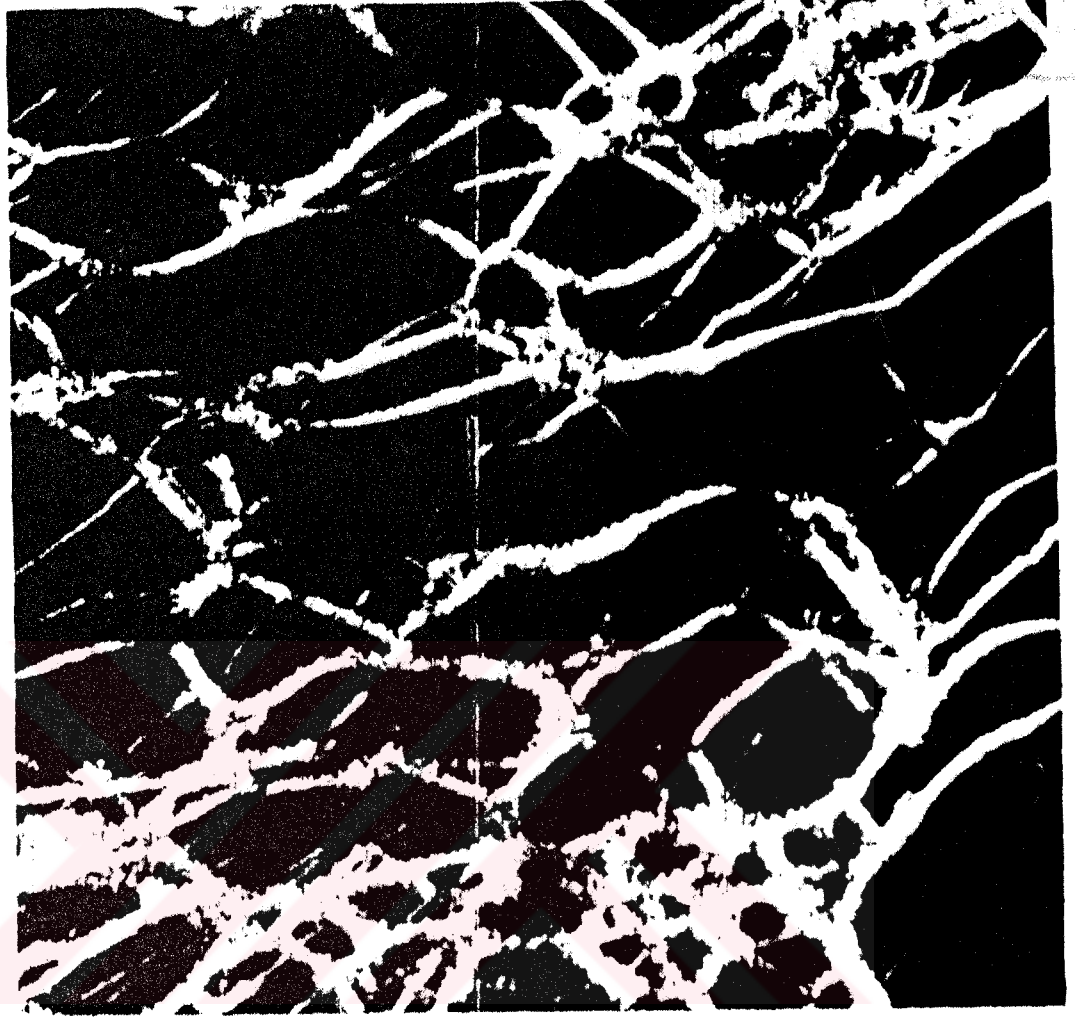
5- Jel Faz

Bazı yağ-su sistemleri sıcaklık düşüşiyle düzenli mezofazlara yani jel denilen saydam, camsı faza dönüşürler. Jel yapı tamamen düzenlenmiş zincirlerle kristal hal ve semikristal (yarı kristal) haldeki düzenlenmemiş hidrokarbon zincirlerin agregatları ile sıvı kristal hal arasında bulunan haldir. Ayrıca soğutulan jel faz kristal hale dönüşür. Jel fazlar çok özel yapı özellikleri ile termodinamik olarak kararlı fazlardır. Jel fazlar biyolojik bakımdan lamellar sıvı kristal kadar ilginç yapıya sahiptir. Kolesteril sülfat ve kolesteril monofosfatın her ikisi de sıvı kristaller ve su ile jelleri oluşturur [Brown and Wolken, 1979].

c) Liyotropik Sıvı Kristallerin Tekstürleri

Rosevear (1954, 1968)'de liyotropik sıvı kristal tekstürleri hakkındaki yayınlarında çok yararlı bilgiler vermiştir. Bir lamellar faz kuvvetli bir şekilde N_D nematik fazda olduğu gibi homotropik olarak sıraya dizilmeye meyillidirler.

Bu iki faz sadece lamellar fazlarda olan "Oily Streaks" yani yağmsı çizgilerin gözlemleriyle birbirinden çok iyi ayrılırlar. Oil Streak'ler (yağmsı çizgiler) tabaka yapısı içinde yapı bozukluklarının toplanmasıyla oluşur (Şekil 2.65).



Şekil 2.65. Liyotropik Lamellar Fazdaki Homeotropik Tekstür (Oily Streaks)

Termotropik fazlardaki gibi liyotropik fazlarda da Schlieren tekstür görülür (Şekil 2.66).

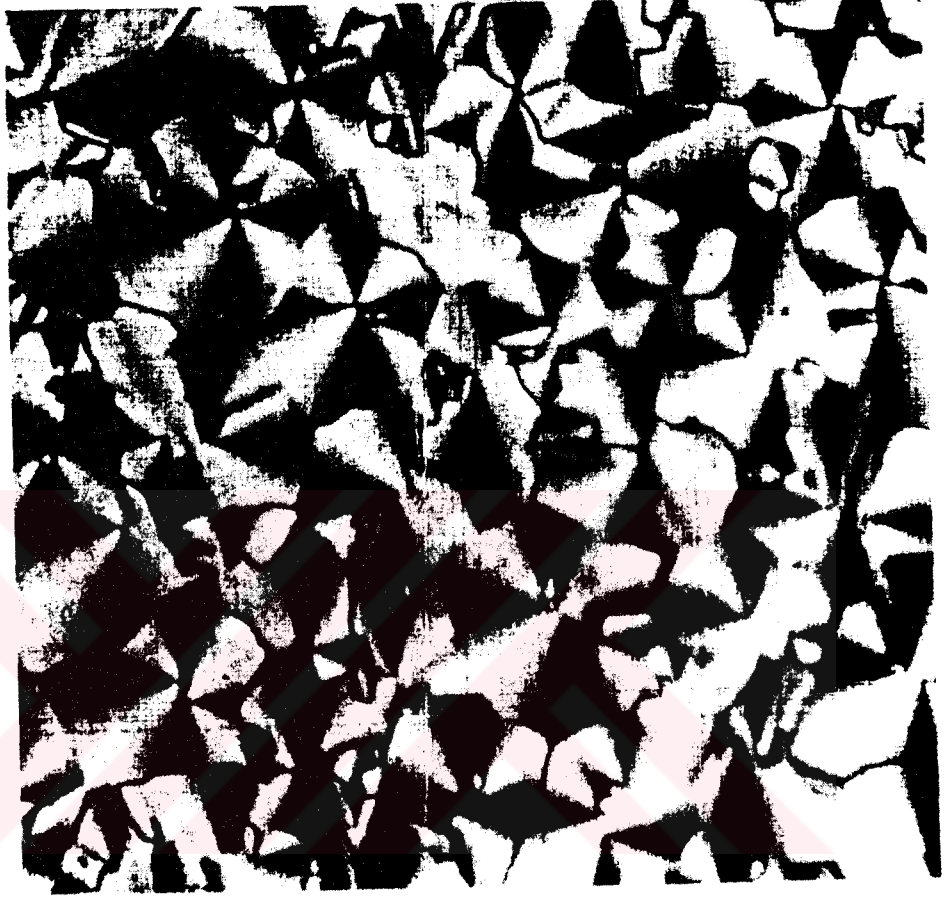


Şekil 2.66. Liyotropik Nematik Fazdaki Schlieren Tekstür

Akmayan nematikler (N_D) genellikle homotropik bir yönlenmeye meyillidir. Numunenin optik eksenleri ve yönü eğik duruma göre dikey bir şekil alırlar. Yani numune çıplak gözle bakıldığında siyah gözüktür. Fakat konoskopik gözlemlerle izotropik fazdan iyi bir şekilde ayırt edilebilir. Rod-like nematikler ancak ya Schlieren tekstür olarak kalır veya homojen düzlem içersine transfer olur veya sınırdaki katı yüzeyin etkisiyle eğimli yönlenirler. Fakat homotropik olarak sıraya dizilmezler.

Hekzagonal faz, türbülent akış tarafından veya faz geçişinde çeşitli çekirdeklerin hızlı büyümesinden dolayı düzenli sıralanışın engellenmesinin

sonucunda meydana gelen fan (yelpaze) tekstür ile tanımlanır. Sıralanmış eğri sonra minimum zorlamayla düzlenerek fokal konik yüzey haline gelir. Bu tip tekstür Fan (Yelpaze) tekstür adını alır [Berreman, 1974] (Şekil 2.67).

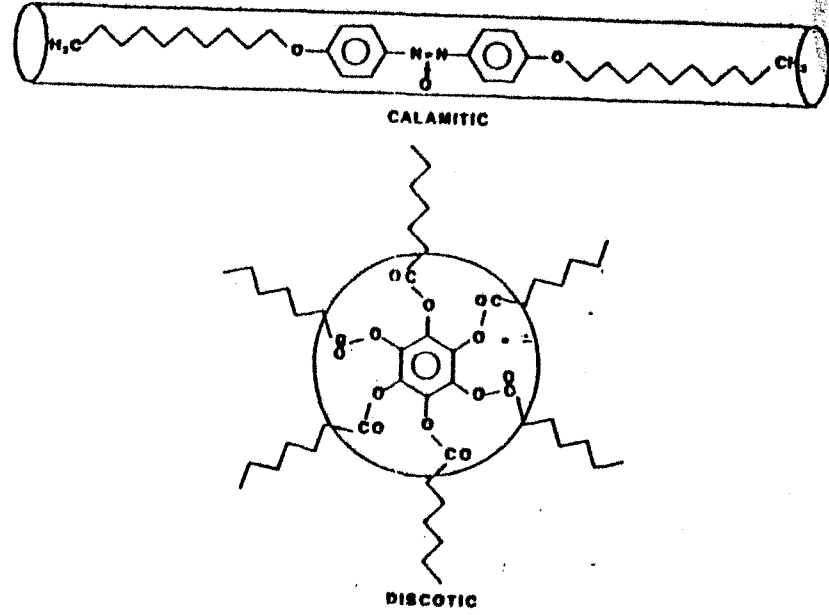


Şekil 2.67. Liyotropik Hekzagonal Fazdaki Fan (Yelpaze) Tekstür

2.2.4.2. Molekülün Yapısına Göre Sınıflandırma

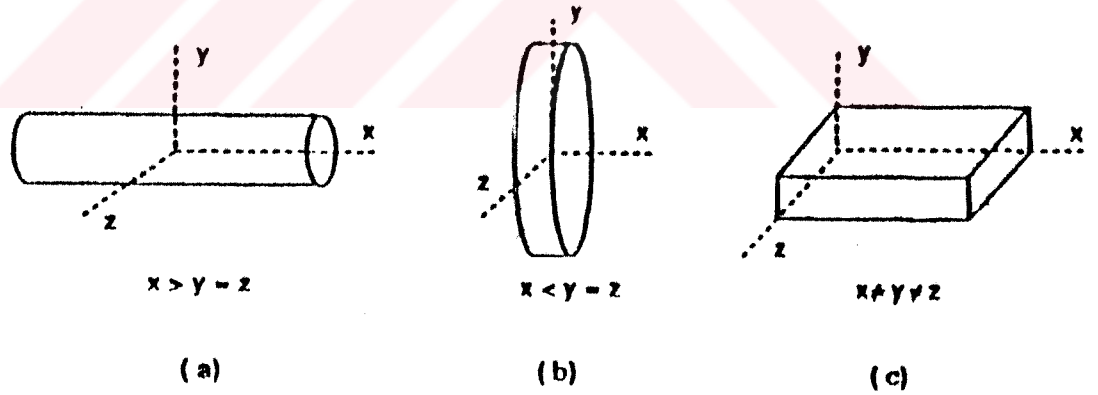
Kalamitik ve diskotik sıvı kristaller termotropik ve liyotropik sıvı kristaller olarak adlandırılır. (Şekil 2.68).

Her iki durumda da moleküller geniş bir anisotropiyle silindirler olarak görülmektedir. Kalamitik bileşikler, radyal kolonlardan daha geniş aksenal bileşiklerin olduğu bir yapı gösterirler (Şekil 2.69 a).



Şekil 2.68. Kalamitik ve Distotik Molekül Örnekleri

Diğer yandan diskotik moleküllerde radyal bileşikler daha büyüktür (Şekil 2.69b). Bu bileşiklerin mezojenik özelliklerini açıklamak için yeni maddeler teklif edilmiştir (Şekil 2.69c) [Espinet and Esteruelas, 1992].



Şekil 2.69. Farklı Mezojenik Bileşiklerin Üç Geometrik Modelleri

1- Kalamitik Sıvı Kristaller

Kalamitik sıvı kristaller nematik simetrik ve kolesterik yapıları içerir. Daha önceki kısımlarda bu yapılardan bahsedilmiştir.

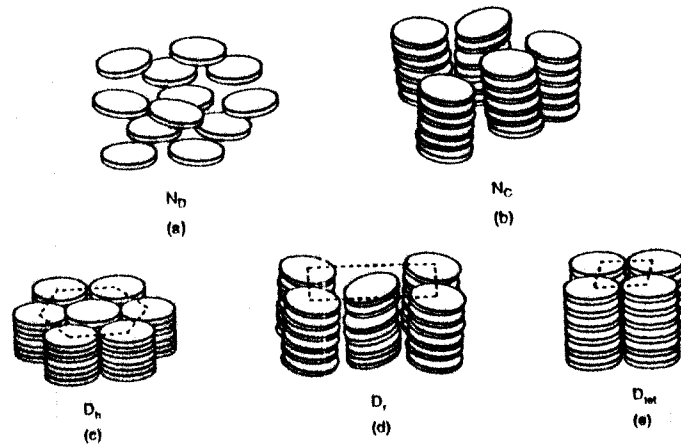
2- Diskotik Sıvı Kristaller

Mezofazlar moleküllerin içinde sadece çubuk şeklinde değil, fakat aynı zamanda disk şeklindeki anisotropik molekülleri oluşturur. 1977 yılında Chandrasekhar hekza-süstitüe benzen türevlerinin sıvı kristal faz gösterdiklerini keşfetti. Bu ve diğer maddelerin molekül düzenleri düz ve disk şeklindedir ve farklı yapılar da paketlenmiştir [Stegemeyer, 1994].

Diskotik sıvı kristallerin faz yapıları çubuk şeklinde moleküllere benzerdir. Diskotik sıvı kristaller üç farklı sınıfla tanımlanır. Nematik, kolonlar ve lamellar.

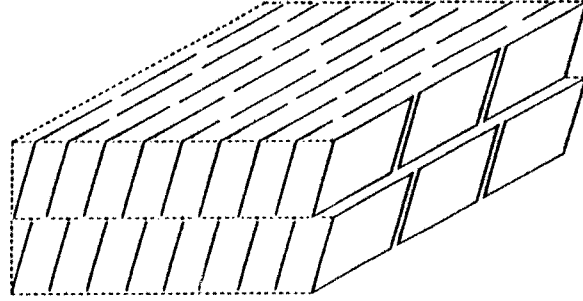
Diskotik nematik fazlarda (N_D), disk şeklindeki moleküller, uzun sıra şeklinde düzenlenmiş nematik faz karakterinde bir yapı oluşturabilir. Diskotik nematik faz Schlieren yapılar gibi nematik fazların tipik yapılarını gösterir. Kiral bileşiklerden dolayı diskotik nematik faz bükülmüş yapıyı oluşturur (Şekil 2.70 a).

Nematik kolonlar fazlarda (N_C), disk şeklinde moleküller biri diğerinin üzerine üst üste gelecek şekilde kolon oluştururlar (Şekil 2.70 b). Diğer durumlarda, kolonlar birbirine paraleldir ve iki boyutlu periyodik bir düzen oluştururlar. Bunlar hekzagonal (D_h), rektangüler (D_r) ve tetragonal (D_{tet}) kolonlar diskotik fazlar olarak tanımlanırlar (Şekil 2.70 c,d,e). Ayrıca kolonlar içinde, moleküller belirli bir düzene veya düzensizliğe sahiptirler. Buna göre de hekzagonal düzenli kolonlar, hekzagonal düzensiz kolonlar v.s. gibi isimlendirilebilirler.



Şekil 2.70. Diskotik Fazların Faz Yapıları

Lamellar diskotik fazlar (D_L), moleküllerin simetrik yapıya benzer şekildeki düzenlenmesi ile oluşur. Bu moleküller tabaka içersinde belirli bir eğim gösterirler (Şekil 2.71) [Ohta and Nuroki, 1986; Sakashita and Nishitani, 1988].



Şekil 2.71. Diskotik Lameller (D_L) Faz Yapısı

Kolonlar fazların tekstürlerinin çoğu gerçekte var olmasına rağmen detaylı olarak aydınlatılamamıştır. Çeşitli tipik resimler, bu fazların sınıflandırılması ve tanımlanması için kullanılmıştır (Şekil 2.72).



Şekil 2.72. Hekzagonal Kolonlar Mezofaz Tekstür

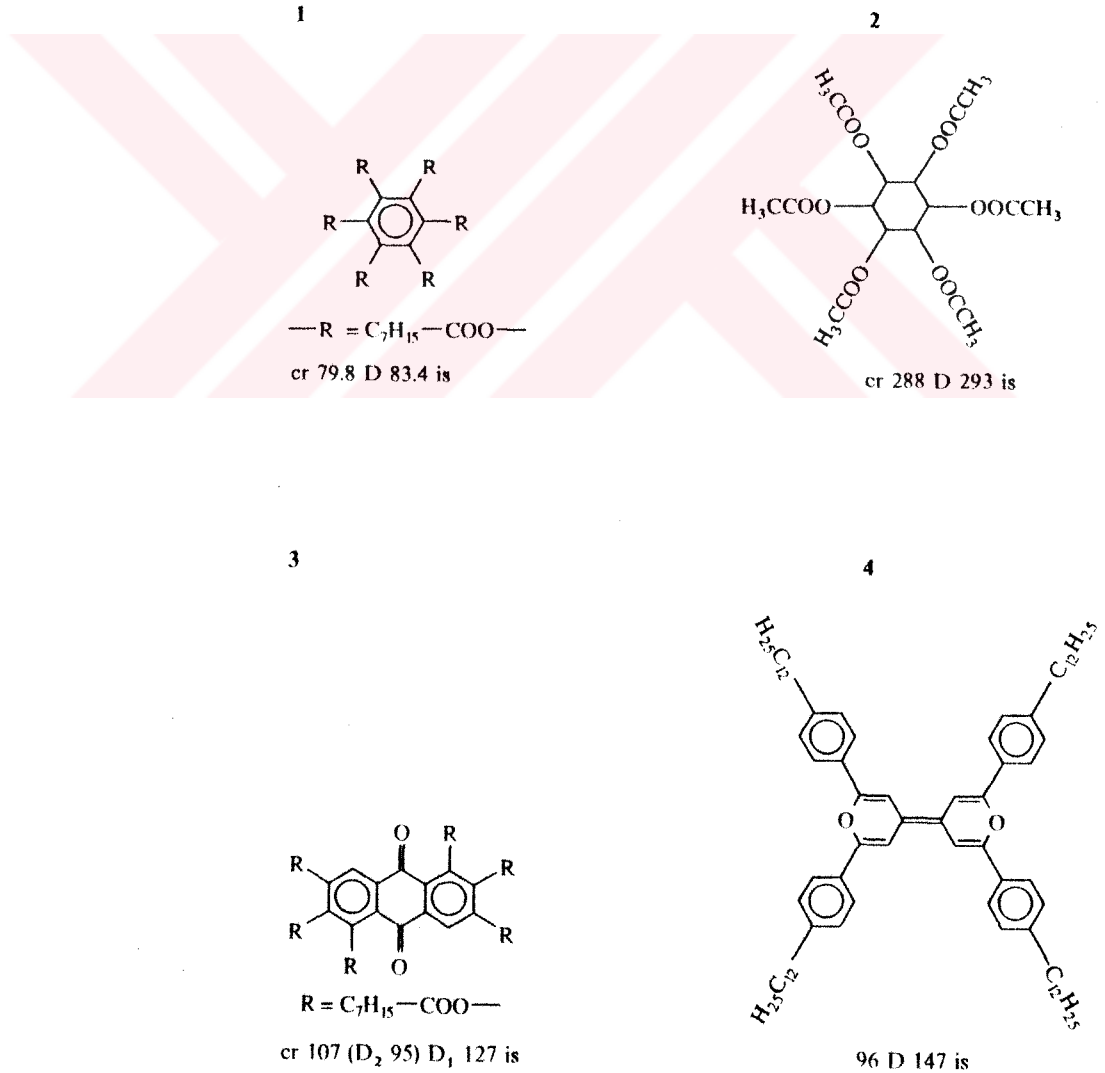
Disk şeklindeki bileşiklerin bazıları tek bir sıvı kristal faz gösterir, diğer bileşikler ise birkaç çeşit veya dörtten fazla sıvı kristal fazlar gösterir. Belirli

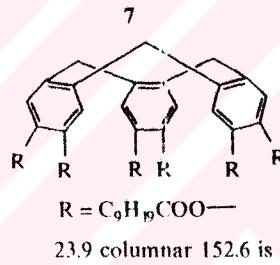
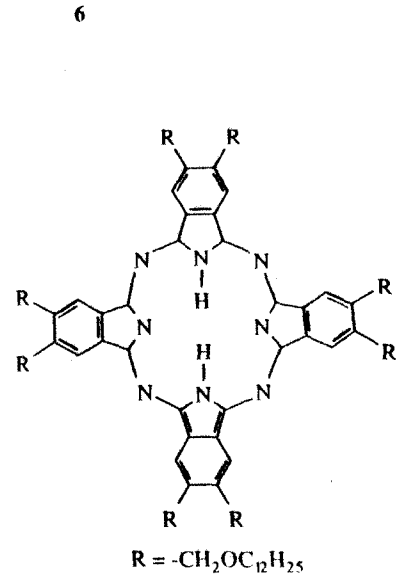
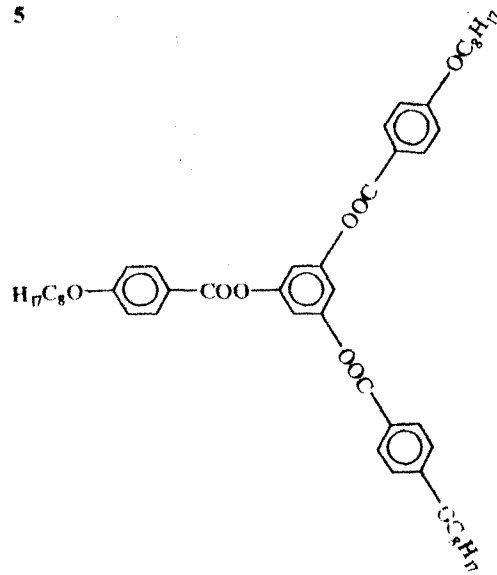
sebeplerden dolayı, diskotik nematik fazlar diskotik kolonlar faza göre yüksek sıcaklıklarda oluşur. Diğer bileşiklerde bu ters davranış yoktur. Genellikle diskotik bileşikler içinde faz düzeninin bu durumu, kalamitik faz ortaya çıkmadan evvel bulunmuştur.

Diskotik bileşikler alkil, alkiloksi, alkanoyloksi gibi esnek zincirler tarafından çevrelenen sert çekirdeklerden meydana gelmiştir. 3, 4, 6, 8, 9 veya 12'li uzun esnek zincirleri ile bileşikler vardır. Zincirli bileşikler erime noktasını düşürür ve kolonları birbirinden ayırır ve yeni bir yapı oluşturur.

Diskotik sıvı kristallerin tipik molekülleri aşağıdaki Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Diskotik Sıvı Kristallerin Tipik Molekül Yapıları





Tablo 2.2'deki 1 no.lu diskotik faza sahip olan bileşik ilk olarak gözlemlendi. Uzun esnek zincirlere sahip olmayan 2 no.lu bileşik ise nadir olarak kolonlar yapılar düzenleyebilir. 7 no.lu bileşik ise çekirdeğinin düzlemsel olmaması nedeniyle özel bir tür olarak düşünülür ve oldukça konik şeklindedir. Bu madde sınıfı "bowllic" yani top veya piramidik denilen çekirdeklerden türemiştir. Bu bileşikler kolonlar fazları oluşturabilir. Moleküllerin özel şekillerinden dolayı, sık bir yığın elde etmek için alışılmış diskotik maddelerin varolan aşağı ve yukarı simetrileri kararlı değildir. Uzun eksen kolonlarının yönünde kısmi elektrik dipol momentlerinin her bileşiğin kolonlarında ferroelektrik kolonun bir çeşidine ilave edilebilir. Aynı zamanda, bu tiplerin yapısında çok yüksek elektrik iletkenliği mümkün olabilecektir. Ancak detaylı araştırmada hâlâ eksiklik vardır. Literatürde makrosiklik sistemlerin merkezleri içinde boşluklara sahip olduğu tanımlandı. Bu bileşikler "tubular mezofaz" denilen kolonlar fazları oluşturabilir.

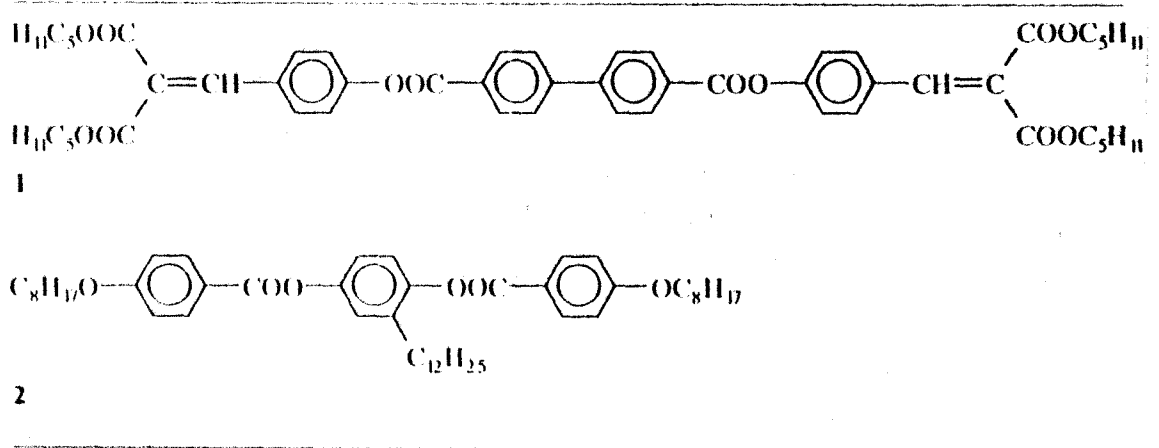
3- Sanidik Sıvı Kristaller

Çubuk şeklinde ve disk şeklinde her iki molekül tipinin anizotropik moleküllerinin özel bir halidir. Bu özel durumlar iki ana eksene sahip olan molekül modellerin dönme simetrisi tarafından karakterize edilmiştir. Genel olarak üç farklı ana eksene sahip molekül modeller önem kazanmıştır.

Bu çeşit moleküller prizmatik bloklar şeklinde tanımlanmış ve bu moleküllerin faz yapılarına SANİDİK adı verilmiştir. Ana eksenlerin büyüklüğüne bağlı olarak, bu moleküller çubuk şeklinde veya disk şeklindeki moleküllerden türemiştir. Son zamanlarda, bu çeşit bileşikler mezomorfik özellikler göstermişlerdir. Sanidik fazlar ilk olarak polimerik sıvı kristallerde gözlenmiştir.

Vorländer'e göre, mezojenik bileşikler en yüksek doğrusal şekle sahip olacaktır. Deney sonuçları, molekülün yan kolların mezojeniteyi tamamen yok ettiğini göstermiştir. Ancak son yıllarda, Tablo 2.3'de molekülün sonunda uzun zincirlere sahip 1 no.lu maddenin [4,4'-bis-(di-n-pentil-4-karboniloksibenziliden malonat)-bifenil [C_r 95 (S_c 61) N 151] ve molekülün ortasında uzun zincirlere sahip 2 no.lu maddenin [1,4-bis-(4-n-oktiloksi-benzoyloksi)-2-n-dodesil-benzen C_r 56.2 N 69.2], zincirleri sayesinde mezofaz ve izotropik faza geçiş sıcaklıkları düşer. Fakat kesinlikle sıvı kristal davranışlarını engellemez.

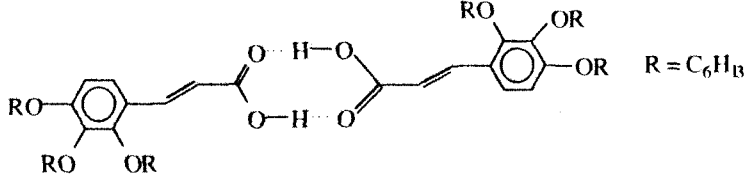
Tablo 2.3. Sıvı Kristal Moleküller



Bu beklenmedik davranış, esnek alkil zincirlerinin ana moleküle oldukça paralel bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. Onlar kesinlikle çubuk şeklinde

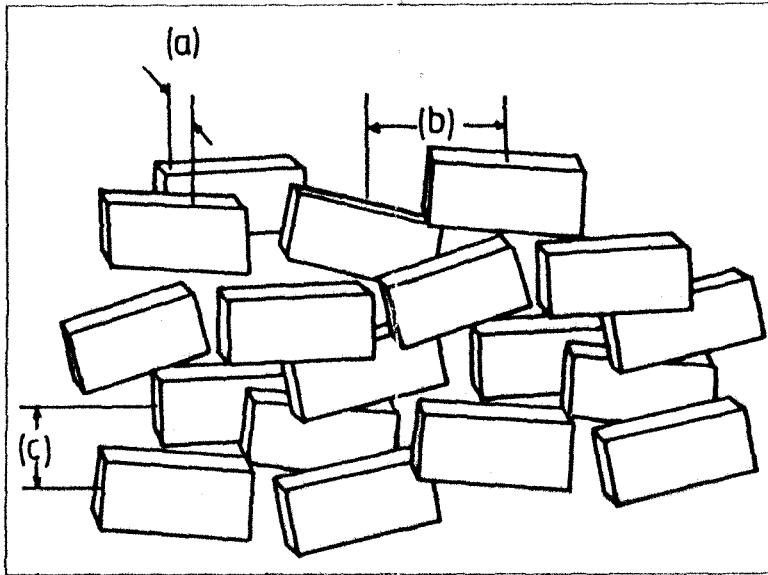
olmamalarına rağmen, çubuk şeklindeki moleküllerin mezomorfik fazlarının bazı tiplerini gösterirler.

Aşağıdaki örnekteki [2,3,4-tris-hekziloksi sinnamik asid]'de olduğu gibi bu gibi moleküllerin genişliği daha da büyütülürse sıvı kristal özelliği hâlâ var olabilir, fakat faz tipi değişebilir.



Bu bileşiğin prizmatik blok molekülü nematik faz oluşturabilir, ancak normal nematik fazlardaki davranışın tersine, moleküler uzun eksen etrafında dönmesi güçlü bir şekilde engellenir. Bu yüzden bu fazların yapısı, X-ışınları ile incelenen üç moleküler birim olan maksimum ışınımın kalınlığı, genişliği ve uzunluğuna göre karakterize edilebilir (Şekil 2.73). Burada sanidik nematik fazların yapısı X-ışınları sonuçlarına göre, b ve c kafes parametreleri ile anlatılmıştır.

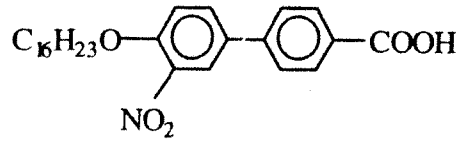
Şekil 2.73'de gösterilen bu yapıların iki eksenli olduğu zannedilmektedir. Fakat şimdiye kadar yapılan belirli deneylerde hâlâ eksiklik vardır.



Şekil 2.73. Sanidik Nematik Fazın Yapı Modeli

4- Kübik Mezofazlar

Kübik mezofaz özelliği gösteren çubuk şeklinde birçok bileşikler vardır. Katı halde, kübik simetrik kristaller, küresel şekilli kafes üniteleri (atomlar, moleküller) ile oluşturulabilir. Bu yüzden çubuk şeklindeki bileşiklerde kübik mezofazların oluşumu ne şekilde olduğu bulunamamış ve özel bir takım açıklamalara ihtiyaç vardır. Kübik mezofaz aşağıdaki molekülde bulunmuştur. Bu molekül (4'-n-heksadesil oksi-3'-nitro-bifenil-4-karboksilik asid $C_{126.8} S_c 171$ Kübik 1985. $S_A 919.8$]’dir.



Karboksilik asitler normal olarak hidrojen bağlarından dolayı dimerler şeklinde oluşur. Simetrik A ve C fazları diğer çubuk şeklinde bileşikler ile karşılaştırılırsa alışılmışın dışında özellik göstermez. Tabaka yapısıyla iki simetrik fazlar arasında gösterilen sıcaklık bölgesi optik olarak izotropik faz oluşturur. Bu yapı kübik bir yapı gösteren X-ışınları sonuçlarıyla ortaya çıkarılmıştır. Kafes parametresinden dolayı molekül genişliği daha büyüktür. Kafes bölümleri misel gibi görünmektedir. Bu yapılarda tahminen, dönebilen moleküler yığınlar vardır. Bundan dolayı küresel simetriye izin verir.

X-ışınları sonuçları kafes birimlerinin durumuna göre üç boyutlu düzenin var olduğunu gösterir. Moleküler seviyesinin üzerinde, bu yapı eriyen alkil zincirleriyle sıvıya benzerdir. Kübik fazın viskozitesi üç boyutlu yapıdan dolayı çok yüksektir. Kübik faz ile bağlanan geçişler donma derecesinin altında katılaşmadan soğutulabilir. Mezofazların faz davranışlarında bu gibi davranışlara az rastlanır. Kübik termotropik mezofaz gösteren farklı bileşikler vardır. Bu gibi kübik fazların meydana geliş sebebi açık değildir. Kübik mezofazlar liotropik mezofazlardan dolayı bilinirler [Stegemeyer, 1994].

2.2.5. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri

A. Optik Özelliklerinin Tanımı

Maddenin dört halinin(gaz, katı, sıvı ve sıvı kristal) optik özellikleri izotropik veya anizotropik olarak sınıflandırılabilir. İzotropik terimin anlamı kartezyen koordinatlar (x,y,z) boyunca eşit özellikleri vardır demektir. Sıvı kristaller optik olarak anizotropiktir (örneğin: farklı yönlerde farklı hızlarda gönderilen ışık dalgaları). Herbir sıvı kristal çift kırınımlıdır.

Doğal ışık bir nesneden düz çizgi halinde geçer. Yayılan ışık tek olarak bütün yönlerde salınır. Sıvı kristallerin mikroskopik özellikleri polarize ışık ile ilgilidir. Doğal ışığın polarizasyonu çeşitli yollarla başarılmıştır. Burada “Nikol prizması” kullanılmıştır. İki prizma polarize mikroskop için gereklidir.

İki Nikol prizma sıra halinde yerleştirilir ve polarize ışık onların içinden geçirilir. Ancak, bunlardan birisi ışığın yönünü 90° ye döndürürse geçiş başarılmaz ve keskin renk bandı görülür.

Tek düze sıralanmış bir nematik sıvı kristal optikçe tek eksenli pozitif ve güçlü kırınımlıdır. Moleküller düzleme paraleldir ve düzlemsel veya aynı şekilde olduğu söylenir. Moleküllerin uzun eksenleri hazırlanmış düzleme dikey ise bu yapı homotropiktir.

Anizotropi sıvı kristal yapılarında tek eksenli veya iki eksenli olabilir. Tek eksenli yapılar için tek yöndeki ışık titreşimi dikey yöndeki ışık titreşiminden farklı hızda geçer. Birçok simetrik ve nematik sıvı kristallerde moleküllerin tabakaya dikey olarak geçen ışığın hızı tabakaya paralel olarak geçen ışık hızından daha azdır (Şekil 2.74).



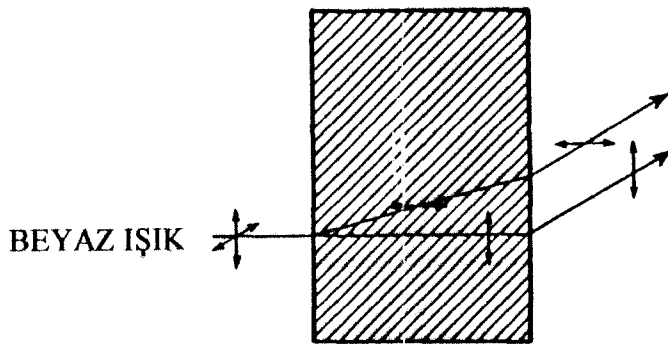
Şekil 2.74. Simetrik Yapı İçinden Işık Geçişi

Bu özelliği gösteren maddelerin optikçe pozitif olduğu söylenebilir. Kolesterik-nematik yapı negatif tek eksenli yapı gibi davranabilir. Yani molekül tabakasına dikey olarak titreşen ışığın hızı maksimum hıza sahiptir. Işığın hızı sıvı kristalde iki farklı yönde eşit olduğu zaman kristal çift eksenlidir.

B. Çift Kırınım

Tüm yönlerde titreşim yapan bir ışık çift kırınım yapan bir malzemenin yüzeyine çarptığı zaman, birbirine dik açıdan titreşen iki polarize olmuş bileşene ayrılır. Bu komponentler, farklı kırınım açısına sahiptir ve paraleldir.

Sıvı kristallerin özelliklerini tespit etmek için yapılan en iyi yol çift kırınım için test yapmaktır. Kristaller ve sıvı kristallerin önemli özelliklerinden biri çift kırınımlı olmalarıdır. Sıvı kristal üzerine gelen beyaz ışık iki kırınım yapar ve bu ışık farklı açılarda iki yöne ayrılır. Bu ikiye ayrılan ışık birbirine paraleldir [Brown, 1967]. Yayılan iki ışın polarize ışındır ve birbirine dik açıyla titreşim yaparlar (Şekil 2.75).

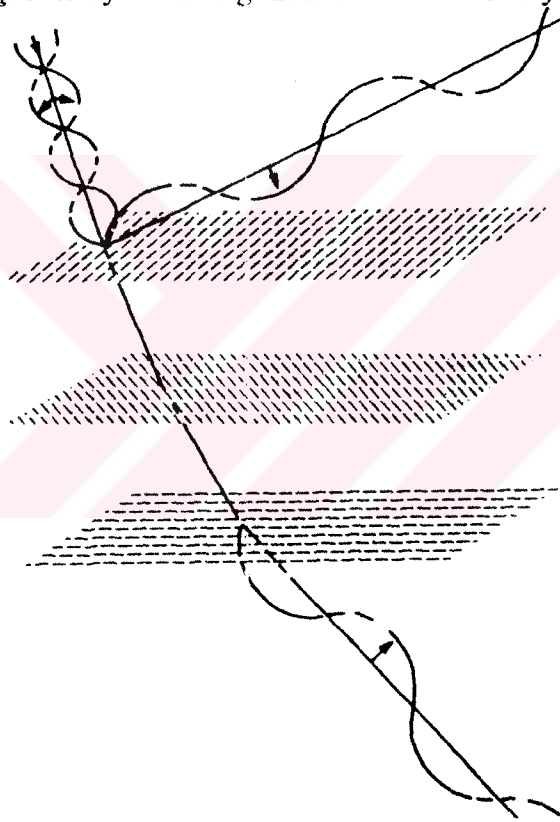


Şekil 2.75. Çift Kırınım Metodu

c) Dikromizm

Birçok sıvı kristal malzeme dikromizm [iki ayrı yönden bakıldığı zaman iki ayrı renk aksettirme özelliği (kristal cam eşyadaki gibi) gösterirler. Sıvı kristal malzemeler diğerinden daha fazla absorbe olmuş polarize ışığın bir komponentine izin verir. Sıvı kristal malzemelerden, kolesterik-nematik yapı dikroik özellikler gösterir.

Kolesterik maddeden yüzeye beyaz ışık çarptığı zaman, iki bileşene ayrılır. Bunlardan biri saat yelkovanı yönünde dönerken, diğeri saat yönüne karşı yönde döner (Şekil 2.76). Yüzeyden yansıyan bir komponent sıvı kristalin tipine bağlı olarak tek renkli iken, diğerkomponent geçirendir ve başka renktedir. Kolesterik maddeler beyaz ışık ile aydınlatıldığı zaman karakteristik yanar dönerlik gösterir.



Şekil 2.76. Kolesterik Sıvı Kristallerin Dairesel Dikromizmi

d. Optik Aktivite

Kolesterik nematik sıvı kristaller nadiren optik aktiviteye sahiptir. Yani bu yetenek polarize ışığın titreşiminin yönünü değiştirmektedir. Bu özellik herhangi diğerkilinen maddelerden ziyade kolesterik-nematik sıvı kristaller için çok büyüktür [Brown and Wolken, 1979].

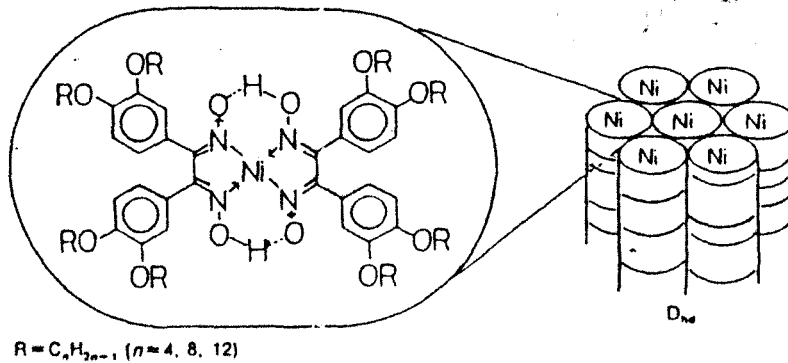
2.2.6. Sıvı Kristal Yapının Aydınlatma Yöntemleri

- 1- Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), değişik faz geçiş sıcaklıklarını belirler ve geçişte verilen veya alınan ısı miktarını kalori cinsinden verir.
- 2- Polarize mikroskop, farklı tekstürleri verir.
- 3- X-ışınları, molekülün birbirine olan konumlarını gösterir.

2.2.7. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Oksim Komplekslerine Örnekler

Literatürde mevcut oksim kompleksleri içerisinde sadece 2 çalışmada sıvı kristal özellik gösteren kompleksler tespit edilmiştir. Bunlardan ilki Ohta ve çalışma arkadaşlarına aittir. Ohta diskotik sütunlar şeklindeki sıvı kristallere ilk örnek olan bis (diondioksimato) nikel (II) kompleksleri ile çalışmıştır [Ohta and Hasebe, 1991].

Uzun-alkoksi zincirleri içeren bis(glioksimato)nikel(II) kompleksleri, mesomorfik termokromizm ve solvatokromizm özellik göstermektedirler. Bis [1,2-bis(3,4)-di-n-alkoksi fenil)etandion dioksimato]nikel(II) kompleksi burada kısaca $[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ ($n=4,8,12$) şeklinde gösterilmiş olup aşağıdaki şekilde açık yapısı verilmiştir (Şekil 2.77).

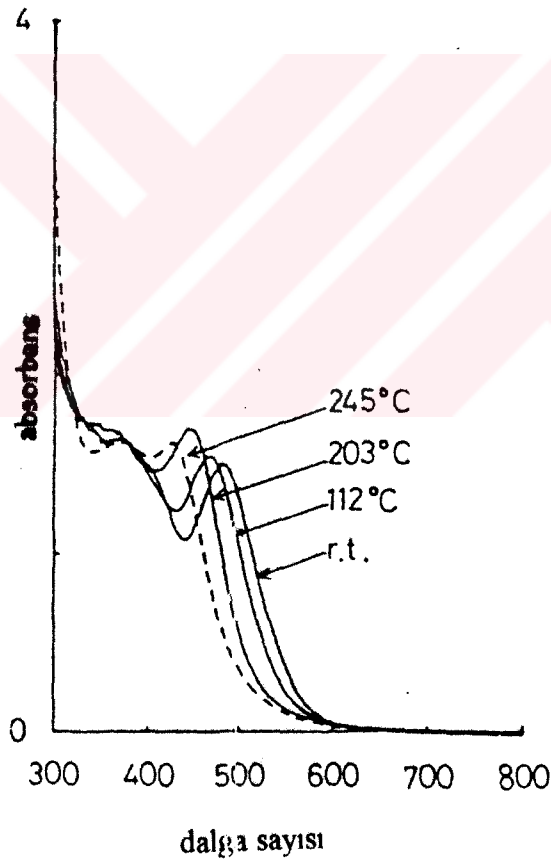


Şekil 2.77. $[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ ($n=4,8,12$) komplekslerinin formülü ve düzensiz hekzagonal kolonlar (D_{hd}) faz yapısının şematik şekli

$[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ ($n=4,12$) kompleksleri hekzagonal yapıda düzensiz sütunlar şeklinde mezofaz gösterirler. Burada, ($n=4$, D_{hd} 249-273°C; $n=12$, D_{hd} r.t - 211°C)'dir. $[(C_8O)_4dpg]_2 Ni$ kompleksi ise iki çeşit düzensiz hekzagonal mezofaz gözlenmiştir. Bunlar (D_{hd1} r.t - 211°C, D_{hd2} 211-233°C)'dir.

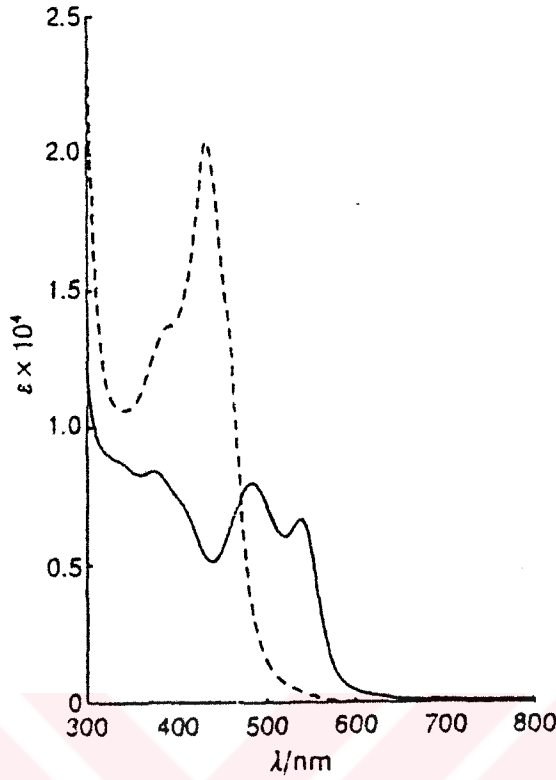
Oda sıcaklığında kırmızı olan kompleksin sıcaklık arttıkça sarıya dönmesi bu komplekste termokromizm olduğunu göstermektedir. Bu önemli özellik oldukça seyrek gözlenir [Shvartsman, 1984].

$[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ ($n=8,12$) komplekslerinin çeşitli sıcaklıklarda izotropik sıvı fazlar ve mezofazlarda U.V. spektrumları ölçülmüş, Şekil 2.78'de görüldüğü gibi oda sıcaklığında 481 nm olan pik, 245°C'de 424 nm'ye kaymıştır. Bu durum $[(C_8O)_4dpg]_2 Ni$ 'in termokromizm gösterdiğinin kanıtıdır.



Şekil 2.78. $[(C_8O)_4dpg]_2 Ni$ Kompleksinin Çeşitli Sıcaklıklarda U.V. Spektrumu

$[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ ($n=8,12$) kompleksleri takdirinde oda sıcaklığındaki 481 nm'deki pik kloroform çözeltisinde gözlenemez (Şekil 2.79).

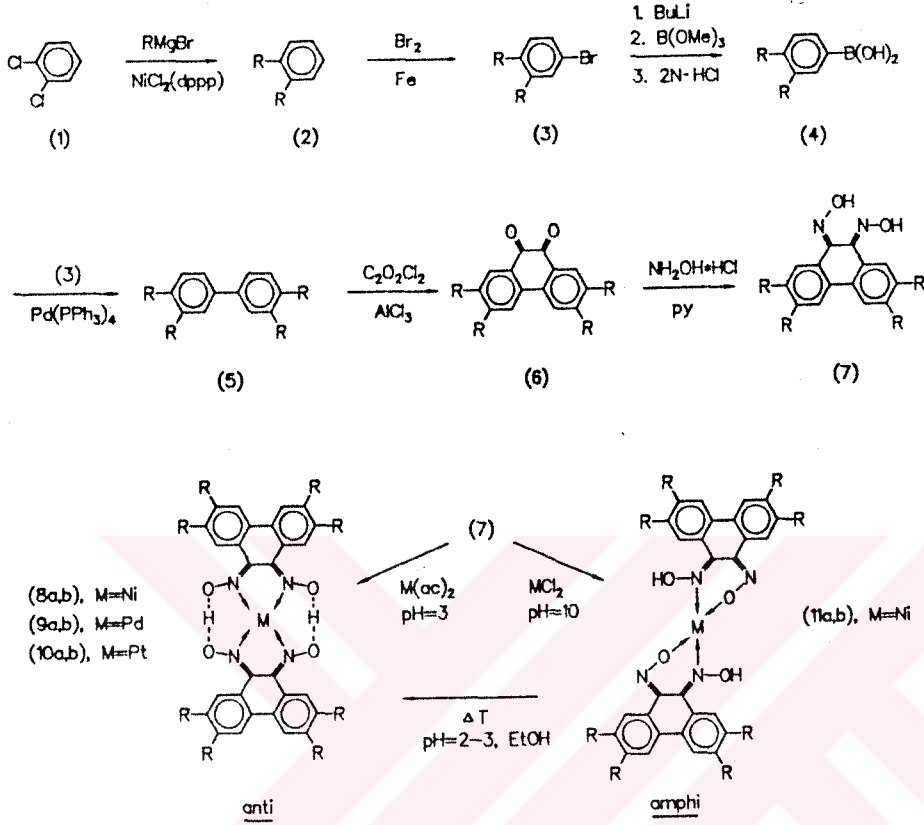


Şekil 2.79. $[(C_8O)_4dpg]_2 Ni$ kompleksinin UV spektrumu. (---) kloroform;
(—) n-hekzan

Bu olay, kompleks moleküllerinin üst üste dizilmeleri ile ilgilidir. Bu kompleksler bir kristal faza sahip değildir. Fakat kolonlar oluşturacak tarzda üst üste dizilirler ve düzensiz hegzagonal(D_{hd}) yapıda bir diskotik mezofaz gösterirler (Şekil 2.77). Bu sebepten $3dz^2 - 4pz$ geçişi gözlenir ve bu geçiş kolonların yapısının varlığını gösterir. Ni-Ni mesafesi birbirine yakın olursa $4pz$ orbitalinin kararlılığının azalmasından dolayı dalga boyunda kırmızıya kayma gözlenir. Sıcaklığın artması ile Ni-Ni mesafesi artmasından dolayı $[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ ($n=8,12$) komplekslerinin dalga boyunda maviye kayma gözlenir. Ni-Ni mesafesinin şiddetli artışıyla kolonların mezofazdan isotropik sıvı faza geçişi sağlanır. Bu bileşiklerin solvatokromizm gösterdikleri de belirlenmiştir. $[(C_nO)_4dpg]_2 Ni$ kompleksleri ($n=8,12$)'nin n-hekzan çözeltileri kırmızıdır oysa bu komplekslerin karbon tetra klorür, benzen, kloroform veya diklormetan çözeltileri sarıdır. Tüm çözeltiler $4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ konsantrasyonunda hazırlanmıştır. n-Hekzan ve kloroform çözeltilerinin UV spektrumları Şekil 2.79'da görülmektedir. Bu spektrumlar tamamen farklıdır. Karbontetraklorür, benzen, kloroform ve diklormetan çözeltilerinin spektrumları aynıdır. Üstelik n-

hekzan hariç bu çözeltilerin spektrumları bis (difenilglioksimato) nikel (II) kompleksinin süstitüe olmamış türünün kloroform çözeltilisindeki UV spektrumuna çok benzerdir [Banks and Barnum, 1958], sadece n-hekzan çözeltisi beklenenden farklı bir spektrum verir. n-Hekzan gibi düşük polariteli çözücüde çözülebilen bu kompleksler bis (glioksimato) metal (II) (metal=Ni, Pt, Pd) komplekslerine ilk örnektirler. Bu komplekslerin hekzan çözeltileri konsantre edildiklerinde jellenme meydana gelir [Terech and Chachaty, 1987; Ohta and Watanable, 1989]. n-Hekzan çözeltilisinin beklenilenin dışında bir spektrum vermesinin nedeni, bu komplekslerin agregasyon özelliğindedir. Yığılma sebebi; komplekslerin Ni-Ni yığılıları halinde kalması ve Ni-Ni mesafesinin diğer çözeltilerdeki duruma göre daha kısa olması nedeniyledir. Bu yüzden sadece n-hekzan çözeltilisinde alınan UV spektrumunda 539 nm'deki pik görülür. Böylece n-hekzandaki çözelti kırmızı, diğer çözeltiler ise sarı olarak görülür. Bunun sonucunda, kompleksin renginin bu komplekslerin agregasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur [Ohta and Hasebe, 1991]. Ayrıca Ohta, bu oksim ligandının Palladyum (II) kompleksini de inceleyip bu komplekste de solvatokromizm ve termokromizm olduğunu gözlemiştir [Ohta and Moriya, 1993].

İkinci bir çalışmada [Mohr and Enkelmann, 1995], 2,3,6,7-tetra-n-alkil (hekzil ve desil)süstitüye olmuş fenantrien-9,10,dionedioksimler ve bunlardan nikelin *anti* ve *amfi* izomerleri, palladyum ve platin kompleksleri ile ilgilidir. Bu komplekslerin termal davranışı, polarize mikroskop, differansiyel taramalı kalorimetri ve X- ışınları kırınımı ile incelenmiştir. Bu çalışmadaki *anti* kompleksler, diskotik dikdörtgen düzensiz kolonlar (D_{rd}) ve diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar (D_{hd}) şeklinde mezofazlar oluşturmuşlardır. *Amfi* izomeri ise mezomorfizm yani sıvı kristal özellik göstermemiştir. *Amfi* kompleksler termal olarak veya asidik koşullar altında *anti* komplekse dönüşebilirler.



Şema 2.1. N-Fenil- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ Komplekslerinin Sentezi (8-11)

Şema 2.1'de görüldüğü gibi, bu kompleksler reaksiyon şartlarına göre *anti* ya da *amfi* formlarındadır. Bu iki izomer hal $^1\text{H-NMR}$ ile kolaylıkla ayırd edilmektedir. Asidik ortamda *amfi* formuna dönmektedir. Aynı zamanda, *amfi* kompleksler çeşitli organik çözücülerde (örneğin, kloroform, benzen veya THF) asidik koşullar altında veya termal olarak *anti* komplekslere kolayca dönüşebilirler.

Anti kompleksler (8-10) mezomorfik davranış göstermelerine rağmen, *amfi* izomerler sadece izotropik erime gösterirler (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. Faz Geçiş Sıcaklıkları ve Entalpi Değişimleri

Bileşik	T_i (°C)					Faz
	Faz $\frac{[\Delta H_i \text{ (kJ/mol)}]}{[\Delta H_i \text{ (kJ/mol)}]}$ Faz					
(8a) anti-Ni-Phen C_6H_{13} :	$K_1 \begin{matrix} 17.2 \\ \rightleftharpoons \\ [23.0] \end{matrix}$	$K_2 \begin{matrix} 167.0 \\ \rightleftharpoons \\ [63.5] \end{matrix}$	$D_{rd} \begin{matrix} 228.0 \\ \rightleftharpoons \\ [a] \end{matrix}$	$D_{hd} \begin{matrix} 253.1 \\ \rightleftharpoons \\ [6.0] \end{matrix}$		i
(9a) anti-Pd-Phen C_6H_{13} :	$K_1 \begin{matrix} 74.7 \\ \rightleftharpoons \\ [20.9] \end{matrix}$	$K_2 \begin{matrix} 163.1 \\ \rightleftharpoons \\ [50.2] \end{matrix}$	$D_{rd} \begin{matrix} 227.0 \\ \rightleftharpoons \\ [a] \end{matrix}$	$D_{hd} \begin{matrix} 255 \\ \rightleftharpoons \\ [a] \end{matrix}$		i Bozunma
(10a) anti-Pt-Phen C_6H_{13} :	$K_1 \begin{matrix} 64.9 \\ \rightleftharpoons \\ [29.0] \end{matrix}$	$K_2 \begin{matrix} 166.1 \\ \rightleftharpoons \\ [23.9] \end{matrix}$	$D_{rd} \begin{matrix} 227.5 \\ \rightleftharpoons \\ [a] \end{matrix}$	$D_{hd} \begin{matrix} 250 \\ \rightleftharpoons \\ [a] \end{matrix}$		i Bozunma
(11a) amphi-Ni-Phen C_6H_{13} :	$K_1 \begin{matrix} 125.4 \\ \rightleftharpoons \\ [40.4] \end{matrix}$					i
(8b) anti-Ni-Phen $C_{10}H_{21}$:	$K_1 \begin{matrix} 6.2 \\ \rightleftharpoons \\ [6.6] \end{matrix}$	$K_2 \begin{matrix} 84.0 \\ \rightleftharpoons \\ [17.2] \end{matrix}$	$K_3 \begin{matrix} 104.4 \\ \rightleftharpoons \\ [16.9] \end{matrix}$	$K_4 \begin{matrix} 130.5 \\ \rightleftharpoons \\ [71.8] \end{matrix}$	$D_{hd} \begin{matrix} 214.1 \\ \rightleftharpoons \\ [5.2] \end{matrix}$	i
(9b) anti-Pd-Phen $C_{10}H_{21}$:	$K_1 \begin{matrix} 26.1 \\ \rightleftharpoons \\ [12.8] \end{matrix}$	$K_2 \begin{matrix} 69.9 \\ \rightleftharpoons \\ [11.8] \end{matrix}$	$K_3 \begin{matrix} 106.1 \\ \rightleftharpoons \\ [15.5] \end{matrix}$	$K_4 \begin{matrix} 128.0 \\ \rightleftharpoons \\ [73.7] \end{matrix}$	$D_{hd} \begin{matrix} 214.4 \\ \rightleftharpoons \\ [5.6] \end{matrix}$	i
(10b) anti-Pt-Phen $C_{10}H_{21}$:	$K_1 \begin{matrix} 26.0 \\ \rightleftharpoons \\ [5.6] \end{matrix}$	$K_2 \begin{matrix} 98.2 \\ \rightleftharpoons \\ [13.3] \end{matrix}$	$K_3 \begin{matrix} 126.0 \\ \rightleftharpoons \\ [68.1] \end{matrix}$	$D_{hd} \begin{matrix} 215.8 \\ \rightleftharpoons \\ [7.7] \end{matrix}$		i
(11b) amphi-Ni-Phen $C_{10}H_{21}$:	$K_1 \begin{matrix} 90.3 \\ \rightleftharpoons \\ [54.9] \end{matrix}$					i

Bu tablodaki K_i $i=1,2,3,4$: çeşitli kristal değişimleri, D_{rd} : düzensiz dikdörtgen kolonlar mezofaz, D_{hd} : düzensiz hegzagonal kolonlar mezofaz, i: izotropik erime.

Mezomorfizm gösteren maddelerin sıcaklık aralıkları yan zincirlere bağlı olmaksızın yaklaşık olarak 85-90°C arasındadır ve erime ile berraklaşma noktaları yan zincirlerin uzunluğunun artışı ile azalır. Desil substitüye komplekslerin DSC analizlerinde, 126 ile 130.5°C arasındaki sıcaklıklarda, kristal-sıvı kristal geçişi için 68.1-73.7 kJ/mol mertebesinde bir entalpi gözlenir.

Diskotik kolonlar mezojenlerde sıvı kristalden izotropik hale geçişler için entalpi geçişleri 5.2-7.7 kJ/mol'dür. Polarize mikroskoptaki incelemede diskotik düzensiz hegzagonal (D_{hd}) mezojenler için yelpaze şeklinde tekstür gözlenmiştir. Hekzil substitüye kompleksler (8a-10a) 250-255°C arasında yüksek berraklaşma noktaları göstermelerine rağmen, palladyum ve platin kompleksleri bu sıcaklıklarda bozunma gösterirler. DSC analizleri aynı zamanda 163.1 ve 167°C arasındaki sıcaklıklarda kristal-sıvı kristal geçişi gösterdiği gibi, bu komplekslerin herbiri için (20.9-29.0 kJ/mol) arasındaki entalpi değerlerine sahip kristal-kristal faz geçişleri gösterir. Bütün bu kompleksler mezomorfik

davranış göstermelerine rağmen, nikel (8a) ve Palladyum kompleksleri (9a) ile karşılaştırıldığında platin kompleksi (10a) için erime entalpisi oldukça küçük kalır.

Hekzagonal kolonlar yapı gösteren (8a-10a) desil süstitüe kompleksler yelpaze şeklinde tekstürler gösterirler. Ayrıca soğutulunca, 228°C sıcaklıkta tekstür değişip yerini kırık yelpaze şekline dönüşmüştür.



3- DENEYSEL KISIM

3-1. Kullanılan Madde ve Aletler

3.1.1. Kullanılan Maddeler

Hidroksilamin hidroklorür (Aldrich, % 98-99), sodyum karbonat (Merck, % 99.5), sodyum hidroksit (Merck, % 98), kloral hidrat (Merck, % 98.5), sülfat asidi (Merck, % 98), kloroform (Carlo Erba, % 99.5), dietil eter (Riedel, % 99.5), hidroklorik asit (Merck, % 37), nitrik asit (Merck, % 65), dioksan (Merck, % 99), diklormetan (Merck, % 99) dodekanol (Merck, % 98), piridin (Riedel, % 99), para toluen sülfonil klorür (Merck, % 98), metanol (Teknik, % 98), katagol (Merck, % 99), kuru izopropanol (Merck, % 99.5), potasyum tersiyer bütilat (Merck, % 98), asetik asit (Merck, % 98), sodyum sülfat (Merck, % 99), n-bütanol (Fluka, % 98), palladyum aktif karbon (Merck, %10), hidrazin hidrat (Merck, % 80), etanol (Teknik, % 95), sodyum bikarbonat (Merck, % 99.5), nikel (II) klorür (Fluka, % 98), potasyum hidroksit (Merck, % 85), palladyum (II) klorür (Aldrich, % 98), kobalt (II) klorür (Fluka, % 98), bakır (II) klorür (Merck, % 98).

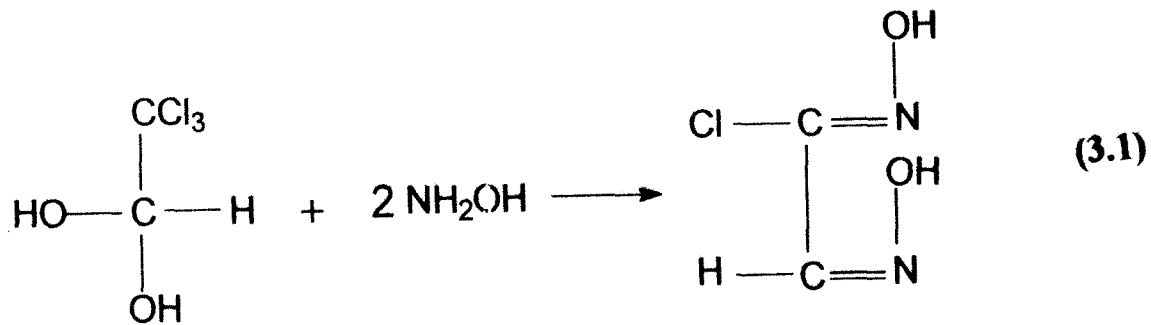
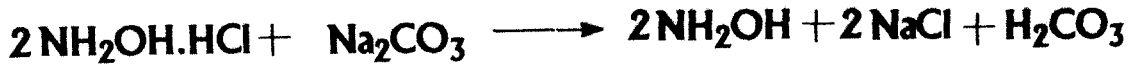
3.1.2. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometre	: Perkin Elmer 983
NMR Spektrometresi	: Bruker 200 MHz
Kütle Spektrometresi	: VG Zabspec-FAB
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
Ultraviole-Visible Spektrofotometre	: Shimadzu 2001 UVPc
Polarize Mikroskop	: Leitz Wetzler Orthoplan-pol.
Isıtma ve Soğutma Ünitesi	: Hotstage Linkam TMS 93/Heating, LNP/Cooling
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	: Perkin-Elmer DSC-7
X-Işını Difraktometre	: Rigaku X-Işını Difraktometresi D _{max} 2200

3-2. Başlangıç Maddelerinin ve Ligandın Sentezi

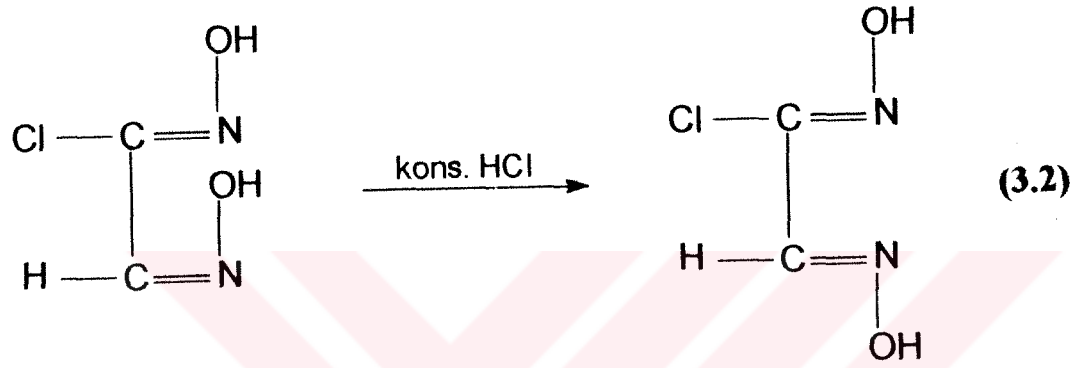
3.2.1. Klor *Amfi*-Gliksim

61 g (0.877 mol) hidroksilamin hidroklorür 125 ml suda çözülür. Bu çözeltiliye 48 g (0.453 mol) susuz sodyum karbonat yavaş yavaş ve karıştırarak katılır (karıştırma mekanik karıştırıcıyla yapılır). Karıştırma bittikten sonra 50 g (0.302 mol) kloral hidrat yine yavaş yavaş katılır. Bu karışım soğutma dolabında bir gece bekletilir. Kıvamlı bir hale gelen karışıma 54 g sodyum hidroksit 100 ml sudaki çözeltisi sıcaklık -5°C 'yi geçmeyecek şekilde damlatılır. Bu ilave sonunda çözeltinin rengi beyazdan sarıya döner ve kloroform açığa çıkar. Daha sonra karışıma 32-35 ml H_2SO_4 yine sıcaklık -5°C 'nin altında olacak şekilde damlatılır. Bu kez çözeltinin rengi beyaza dönüşür. Karışım yarım saat kadar soğukta karıştırıldıktan sonra süzülür. Çöke'ti süzgeç kağıdında açıkta kurutulur ve eterle 5-6 kez ekstrakte edilir. Eter fazı sodyum sülfat ile kurutulup döner buharlaştırıcıda çekilir. Bu sırada ısıtma banyosunun sıcaklığı 35°C 'yi geçmemelidir. Eter ekstraksiyonu sonucu geriye kalan çökelti suda çözülür (Çoğu sodyum sülfattır) ve ayırma hunisinde eterle ekstrakte edilir. Eter fazları birleştirilir. Tüm eter çekildikten sonra bej renkli kristaller halinde amfi-klor gliksim elde edilir [Houben and Kauffmann, 1913; Ponzio and Baldrocco, 1930]. $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_2$ (3.1) Verim: 34.95 g (% 94.4) Madde 150°C 'de bozunur.



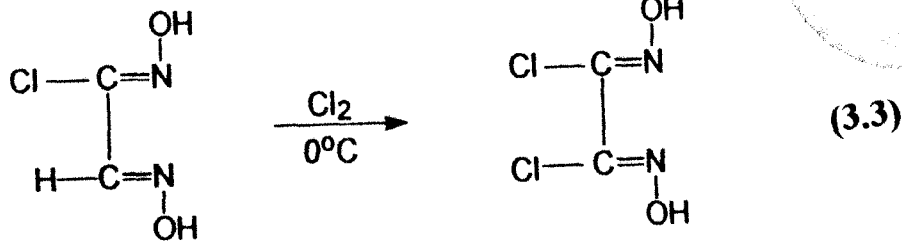
3.2.2. Klor *Anti*-Glioksim

28 g (0.236 mol) klor *amfi*-glioksim havanda iyice dövülüp ~40 ml %32'lik HCl ile yaklaşık yarım saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu esnada klor *amfi*-glioksim çözünüp *anti* formuna dönüşür ve çöker. Karışımın rengi bejden beyaza döner. Oluşan beyaz renkli ince çökeliler süzülür, filtre üzerinde asidi iyice vakumla emdirilir ve desikatörde kurutulur [Ponzio and Boldrocco, 1930] $C_2H_3ClN_2O_2$ (3.2) Verim: 23.5 g (%83.3) Madde: 169-170°C'de bozunur.



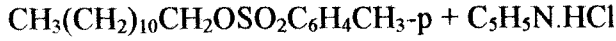
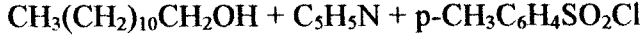
3.2.3. Diklor *Anti*-Glioksim

29 g (0.236 mol) klor *anti*-glioksim 150 ml dioksanda çözülür ve 0°C de klor gazı geçirilir. Bu esnada çözeltinin rengi sarıdan yeşile döner. Klor gazı geçmeye başlayınca beyaz kristaller halinde madde çöker. Bu çökelti süzülür, diklormetanla yıkanarak etüvde 100-110°C de kurutulur. Dioksanlı süzüntüden tekrar klor gazı geçirilir. Çökme varsa yine süzülür. Böylece hiç çökme olmayıncaya kadar klor gazı geçirmeye devam edilir. Oluşan çökelti birleştirilerek toluen:etanol karışımından (400 ml : 20 ml) kristallendirilir [Brintzinger and Titzmann, 1952] $C_2H_2Cl_2N_2O_2$ (3.3) Verim: 15 g (%40.5) E.N. 212-214°C (bozunma).



3.2.4. Dodesil Tosilat Sentezi

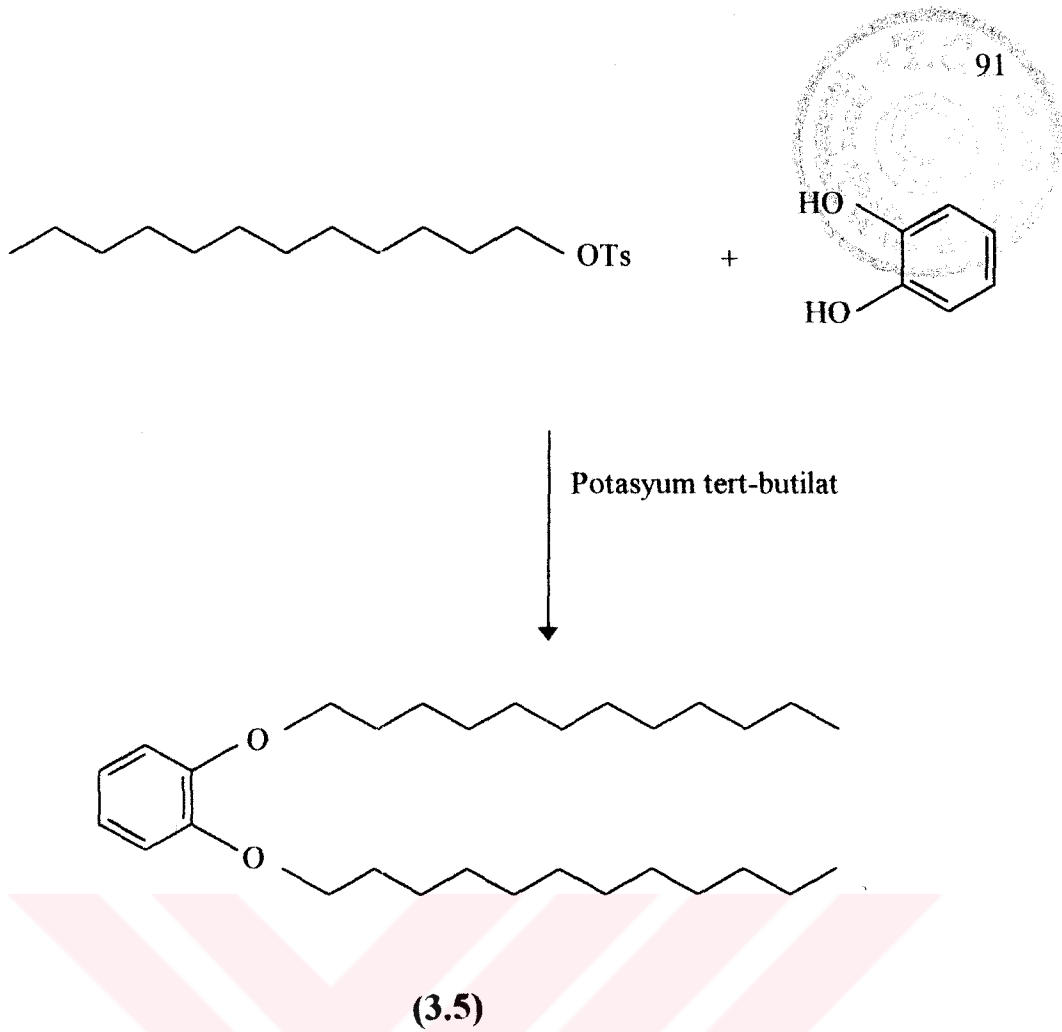
93 g (0.5 mol) dodekanol, 80 ml piridin ile birlikte 500 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna konular ve karıştırılmaya başlanır. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosu ile soğutulur. 81.2 ml piridinde çözülmüş olan 104.72 g (0.548 mol) p-toluen sülfonil klorür reaksiyon ortamının sıcaklığı 2°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon, sıcaklığı 20°C'yi geçmeyecek şekilde 2 saat daha karıştırılır. Daha sonra karışım içerisinde 55 ml %32'lik HCl ve buzlu su bulunan behere yavaş yavaş ve iyice karıştırılarak dökülür. Beyaz renkli katılar oluşur. Piridin'in tamamını suda çözüdür hale getirip uzaklaştırmak için 50 ml %32'lik HCl daha ilave edilir. Oluşan beyaz renkli katılar süzülür ve soğuk su ile yıkanır ve suyu iyice emilir. Oluşan katı madde 300 ml metanolde 25-30°C'ye kadar ısıtılarak çözüdür ve bir gece soğutma dolabında bırakılır. Çöken beyaz katı maddeler filtreden süzülerek soğuk metanol ile yıkanır. Beyaz katı madde petrol eterinden yeniden kristallendirilir [Woollins, 1994] C₁₈H₃₂O₃S (3.4) E.N. 20-25°C Verim: 83 g (%87).



(3.4)

3.2.5. 1,2-Didodesiloksibenzen Sentezi

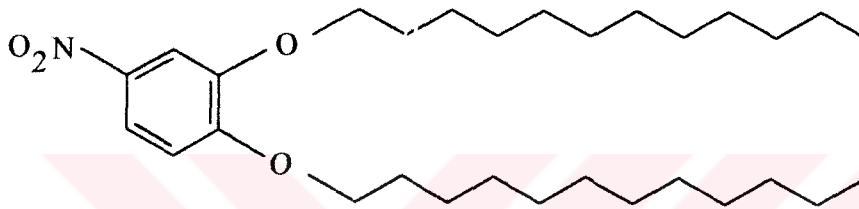
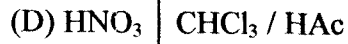
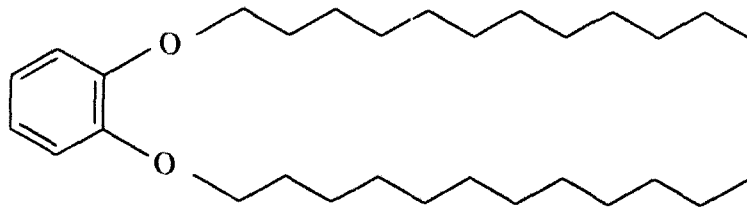
20 g (0.182 mol) katekol 100 ml kuru izopropanol'de üç boyunlu bir balon içerisinde argon atmosferi altında çözülür. Üzerine 40.72 g (0.362 mol) potasyum tersiyer bütilatın 250 ml kuru izopropanoldeki süspansiyonu katılır. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 123.56 g (0.363 mol) dodesil tosilat 400 ml kuru izopropanolde çözülerek 3 saat içinde yavaş yavaş ilave edilir. Argon altında karışan reaksiyon geri soğutucu altında 48 saat kaynatılır. Daha sonra karışımda oluşmuş olan katılar süzülerek ayrılır. Süzüntü soğutma dolabında soğutulur. Katı madde çöker. Oluşan katı madde süzülerek ayrılır. İnce tabaka kromatografisinde maddenin safsızlık içerdiği belirlendiğinden kirli görüldüğü için madde metanole alınıp aktif kömür ile kaynatılır ve süzülür. Süzüntü soğutma dolabına konularak kristallenmeye bırakılır. Oluşan beyaz renkli kristaller süzülüp, kurutma tabancasında 30-40°C'de kurutulur. $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (3.5) E.N. 47°C Verim: 32 g (%40).



3.2.6. 1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen Sentezi

22 g (0.05 mol) 1,2-didodesiloksibenzen bileşiği 200 ml kloroform ve 200 ml asetik asit karışımında çözülür. Üzerine 62 ml %65'lik HNO₃ damlatılır. Karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra oluşan sarı renkli karışım Na₂CO₃ çözeltisi ile pH'sı 7 olana kadar nötrleştirilir ve kloroform fazı alınır. Kloroform fazı bir miktar saf su ile çalkalanarak ayrılır ve Na₂SO₄ ile kurutulur. Na₂SO₄ süzülür. Sarı renkli süzüntünün kloroformu döner buharlaştırıcıda kısmen uzaklaştırılır ve üzerine metanol ilavesiyle madde çöker. Çöken madde süzülür ve soğuk eterle yıkanır. Sarı renkli madde 40°C'de kurutulur. Madde hekzan, diklormetan, aseton, DMF ve THF'da çözünür. C₃₀H₅₃NO₄ (3.6) E.N.74°C Verim: 22 g (%91).

Teorik (%)	C 73.12	H 10.84	N 2.84
Bulunan(%)	C 73.06	H 11.32	N 2.67

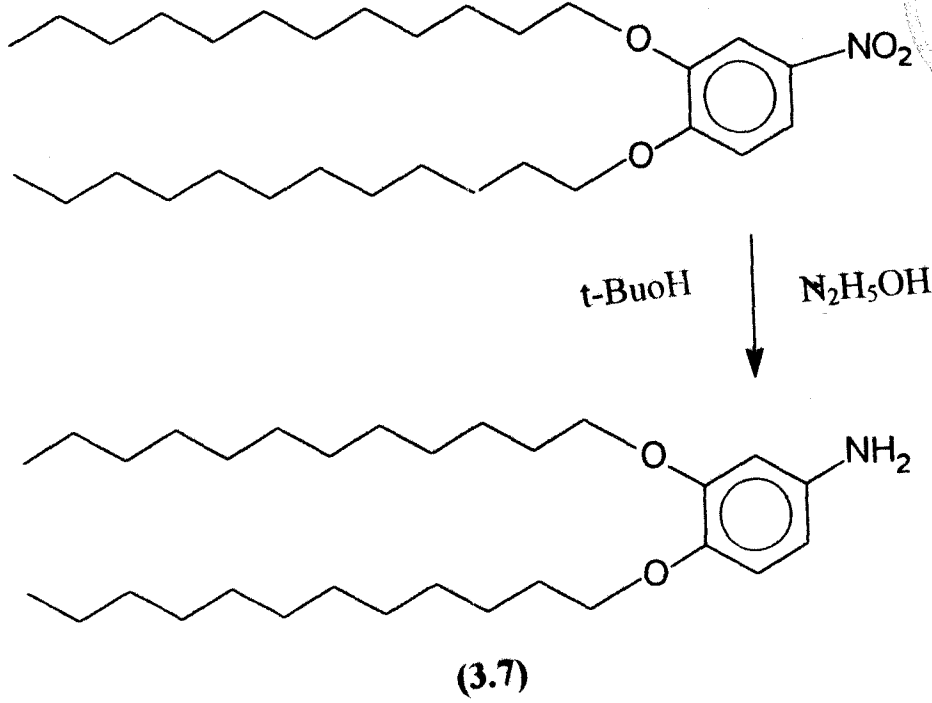


(3.6)

3.2.7. 1,2-Didodesiloksi-4-Anilin Sentezi

19 g (0.04 mol) 1,2-didodesiloksinitrobenzen bileşiği 170 ml n-bütanolde argon altında sıcakta çözülür. Üzerine 1.8-2 g (%10 Pd/C) palladyum aktif karbon ilave edilir. Geri soğutucu altında ve argon atmosferinde kaynatılmaya başlanır. Kaynama esnasında geri soğutucunun üzerinden pipet ile 9.5 ml %80'lik hidrazin hidrat damlatılır. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 2 saat kaynatılır. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülür, süzüntü soğutma dolabında soğutulur. Amin beyaz kristaller halinde çöker. Ürün süzülerek ayrılır. Beyaz madde kloroform, hekzan, etanol, aseton, DMF ve THF'da çözünür. C₃₀H₅₅NO₂ (3.7) E.N.54°C Verim: 16.5 g (%89).

Teorik(%)	C 77.86	H 11.98	N 3.03
Bulunan(%)	C 77.00	H 11.35	N 3.02

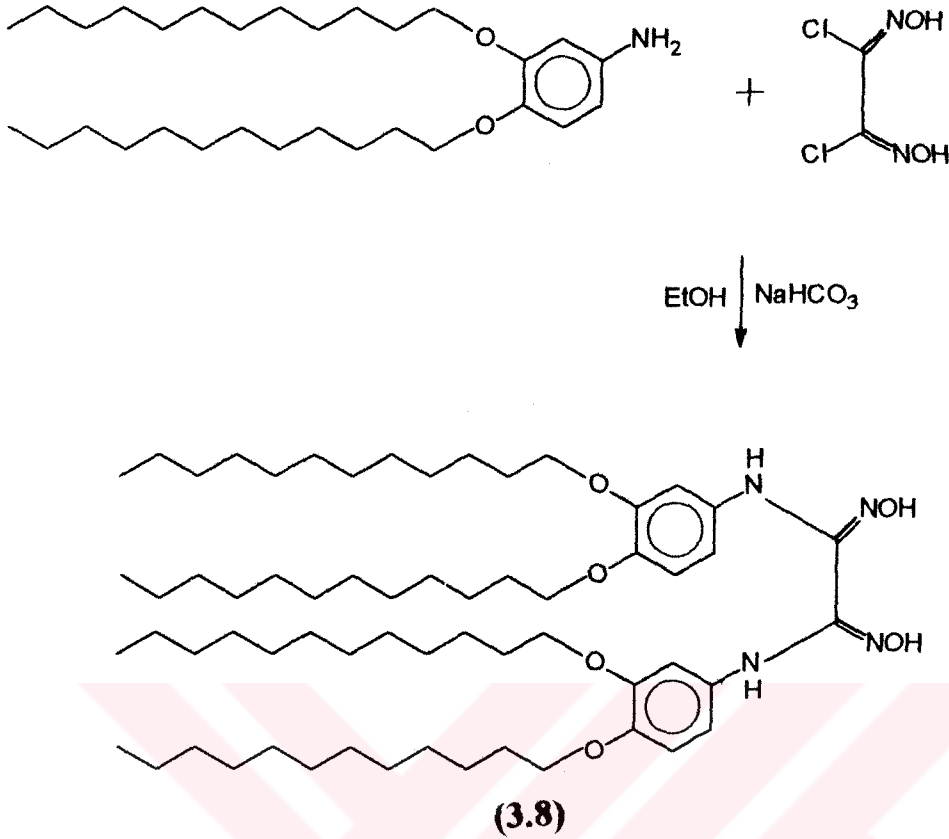


3.2.8. Bis (1,2-didodesiloksi-4-fenilamino)glioksim (H₂L)

12 g (0.026 mol) 1,2-didodesiloksi-4-anilin bileşigi 300 ml mutlak etanolde argon altında 40°C'de çözülür. Daha sonra reaksiyondan açığa çıkması beklenen klorür asidini nötralleştirebilecek olan NaHCO₃ miktarının yaklaşık iki katına tekabül eden 4.32 g (0.052 mol) NaHCO₃, ince toz edilmiş halde bu karışıma ilave edildikten sonra 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Karıştırılan bu süspansiyona oda sıcaklığında 2.4 g (0.015 mol) *anti*-diklorglioksimin 80 ml mutlak etanoldeki çözeltisi damla damla yaklaşık iki saatlik bir sürede katılır ve damlatma işlemi bittikten sonra 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Karışımın üzerine saf su ilave edilerek madde çöktürülür ve karışım süzülür, saf su ile yıkanır. Madde hekzan, diklormetanda soğukta çözünürken, etanolde, DMF ve THF'da sıcakta çözünür. C₆₂H₁₁₈N₄O₆ (3.8) E.N. 120-125°C Verim: 8 g (%62).

U.V-Vis. λ_{\max} /nm (CHCl₃) 250 and 216 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 74000 and 51600).

Teorik(%)	C 73.91	H 11.80	N 5.56
Bulunan(%)	C 73.00	H 11.21	N 5.20



3.3. Komplekslerin Sentezi

3.3.1. *Anti*-[Ni(HL)₂] Kompleksinin Sentezi

0.500 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) H₂L 40 ml etanolde karıştırılarak ve ısıtılarak çözülür. pH'ı 8 civarında olan bu çözeltiliye 0.058 g ($2.5 \cdot 10^{-4}$ mol) NiCl₂·6H₂O nun 10 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edilir. pH 8'den 2'ye düşer ve bulanık açık sarı yeşil çözelti oluşur. Bu sıcak çözeltiliye karıştırılarak 0.1 M KOH'in etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. pH'sı 5'e yaklaşırken renk kirli sarı olur ve bulanık olan çözelti yağlaşır. 15 dakika 40-50°C'de ısıtılır ve yağlaşan kompleks diklormetanda çözülüp etanol ile çöktürülür. Oluşan kompleks diklormetanda çözülüp etanol ile çöktürülür. Oluşan kompleks önce sıcak su, sonra metanol ile yıkanıp kurutulur. Kompleks kloroform, etil asetat, benzen, THF ve CCl₄'de çözünür. C₁₂₄H₂₁₈N₈O₁₂Ni E.N. 115-117°C Verim: 0.250 g (%49).

U.V-Vis. λ_{\max} / nm (CHCl₃) 384, 255 and 241 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 128700, 204800 and 203300).

Teorik (%)	C 71.89	H 10.60	N 5.41
Bulunan (%)	C 71.32	H 11.02	N 4.97

3.3.2. Pd(HL)₂ Kompleksinin Sentezi

0.369 g ($2.08 \cdot 10^{-3}$ mol) PdCl₂ ve 0.244 g ($4.17 \cdot 10^{-3}$ mol) NaCl karıştırılıp iyice öğütüldükten sonra 100 ml etanolde hafifçe ısıtılarak çözülür. Çözünmemiş kısım varsa süzülür. Bu şekilde ele geçen Na₂[PdCl₄] çözeltisinden 12 ml, 0.500 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) H₂L'nin 40 ml etanoldeki sıcak çözeltisine yavaş yavaş katılır. Kavuniçi renkli kompleks çöker ve pH'ı 1.85'e düşer. Bu sıcak çözeltiye karıştırarak 0.1 M KOH'in etanoldeki çözeltisi pH'ı 4.5 olana kadar ilave edilir. Kavuniçi kompleks yağlaşır. 15 dakika 40-50°C'de ısıtılır ve yağlaşan kompleks diklormetanda çözülüp metanol ile çöktürülür. Oluşan kompleks önce sıcak su, sonra metanol ile yıkanıp kurutulur. Kompleks kloroform, etil asetat, benzen, THF ve CCl₄ de çözünür. C₁₂₄H₂₁₈N₈O₁₂Pd E.N. 78-80°C, Verim: 0.100 g (%20).

U.V-Vis. λ_{\max} / nm (CHCl₃) 366, 241 and 204 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 107900, 204400 and 111200).

Teorik (%)	C 70.27	H 10.37	N 5.29
Bulunan (%)	C 70.97	H 11.13	N. 5.22

3.3.3. Co(HL)₂ Kompleksinin Sentezi

0.700 g ($7 \cdot 10^{-4}$ mol) H₂L'nin 70 ml sıcak etanoldeki çözeltisine 0.083 g ($3.5 \cdot 10^{-4}$ mol) CoCl₂·6H₂O'nun 10 ml etanoldeki çözeltisine karıştırılarak ilave edilir. pH 8'den 2'ye düşer ve renksiz çözelti kahverengi olur. Bu sıcak çözeltiye karıştırarak 0.1 M KOH'in etanoldeki çözeltisi pH'sı 4.5 olana kadar damla damla ilave edilir. 15 dakika 40-50°C'de ısıtılır. Kahverengi çözelti soğutma dolabında soğutulur ve kompleks kahverengi çöker. Böylece ele geçen kompleks süzülüp sıcak su ve metanol ile yıkanır. Kompleksin safsızlığını almak için, diklormetanda çözüp metanol ile çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Kompleks kloroform, hekzan, etil asetat, eter ve CCl₄'de çözünmektedir. C₁₂₄H₂₁₈N₈O₁₂Co E.N. 175-180°C (Bozunma), Verim: 0.120 g (%17).

U.V-Vis. λ_{max} / nm (CHCl₃) 289, 240, 228, 220 and 210 ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 77100, 110300, 81900, 80900 and 82100).

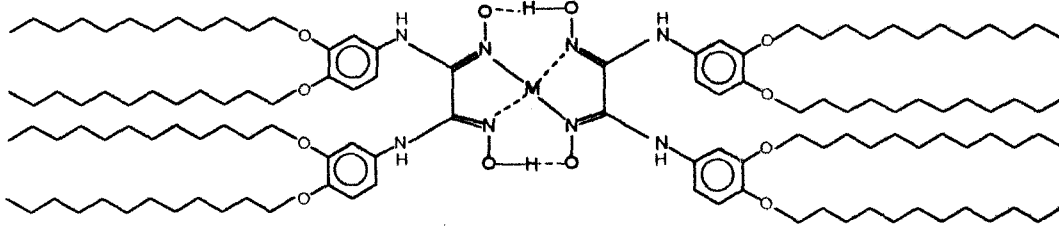
Teorik (%)	C 71.89	H 10.60	N 5.41
Bulunan(%)	C 70.00	H 11.00	N 5.31

3.3.4. Cu(HL)₂ Kompleksinin Sentezi

0.500 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) H₂L'nin 40 ml etanolde karıştırılarak ve ısıtılarak çözülür. Bu renksiz çözeltiye yavaş yavaş 0.042 g ($2.5 \cdot 10^{-4}$ mol) CuCl₂·2H₂O'nun 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildiğinde renk koyu kahveye döner. pH'ı 1.33 olan bu sıcak çözeltiye 0.1 M KOH'in etanoldeki çözeltisinden pH'ı 4.5 olana kadar ilave edilir. Bu çözelti 15 dk. 40-50°C'de ısıtılıp, karıştırılır. Soğutma dolabında bırakılan çözeltideki kompleks çöker ve oluşan kompleks süzülür ve önce sıcak su, sonra metanol ile yıkanır. Oluşan kompleksin safsızlığını almak için diklormetarda çözüp metanol ile çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Oluşan kompleks kloroform, hekzan, etil asetat, eter ve THF'da çözünmektedir. C₁₂₄H₂₁₈N₈O₁₂Cu E.N. 170-175°C (Bozunma), Verim: 0.100 g (%20).

U.V-Vis. λ_{max} / nm (CHCl₃) 241 and 222 ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 193200 and 134400).

Teorik (%)	C 71.74	H 10.58	N 5.42
Bulunan(%)	C 69.00	H 9.66	N 4.43



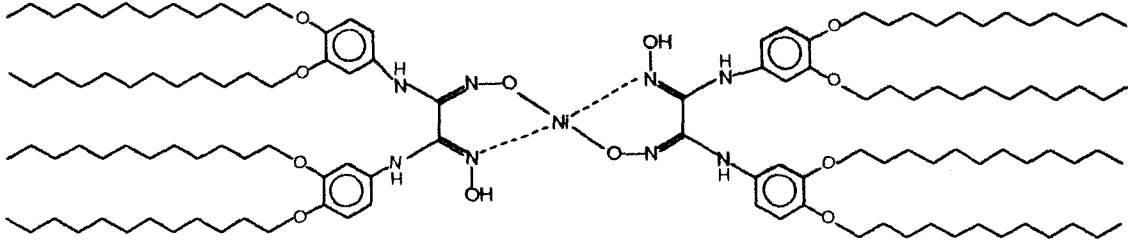
Şekil 3.1. Dallanmış Oksim Bileşiğinin M = Ni^{II}, Pd^{II}, Co^{II}, Cu^{II} Kompleksleri

3.3.5. Amfi-[Ni(HL)₂] Kompleksinin Sentezi

0.500 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) H₂L 40 ml etanolde karıştırılarak ve ısıtılarak çözülür. pH'ı 8 civarında olan bu çözeltiye 0.058 g ($2.5 \cdot 10^{-4}$ mol) NiCl₂·6H₂O'nun 10 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edilir. pH 8'den 2'ye düşer ve bulanık açık sarı yeşil çözelti oluşur. Soğutma dolabında soğutulur ve kompleks sarı yeşil renkte çöker. Ele geçen kompleks süzülüp önce sıcak su, sonra metanol ile yıkanıp kurutulur. Kompleks (Şekil 3.2) kloroform, etil asetat, benzen, THF ve CCl₄'de çözünür. C₁₂₄H₂₁₈N₈O₁₂Ni E.N. 64-65°C, Verim: 0.100 g (%20).

U.V-Vis. λ_{\max} / nm (Asidik CHCl₃) 242 and 212 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 184000 and 122200).

Teorik (%)	C 71.89	H 10.60	N 5.41
Bulunan(%)	C 70.88	H 10.77	N 5.02



Şekil 3.2. *Amfi*-yapıdaki Ni^{II} kompleksi

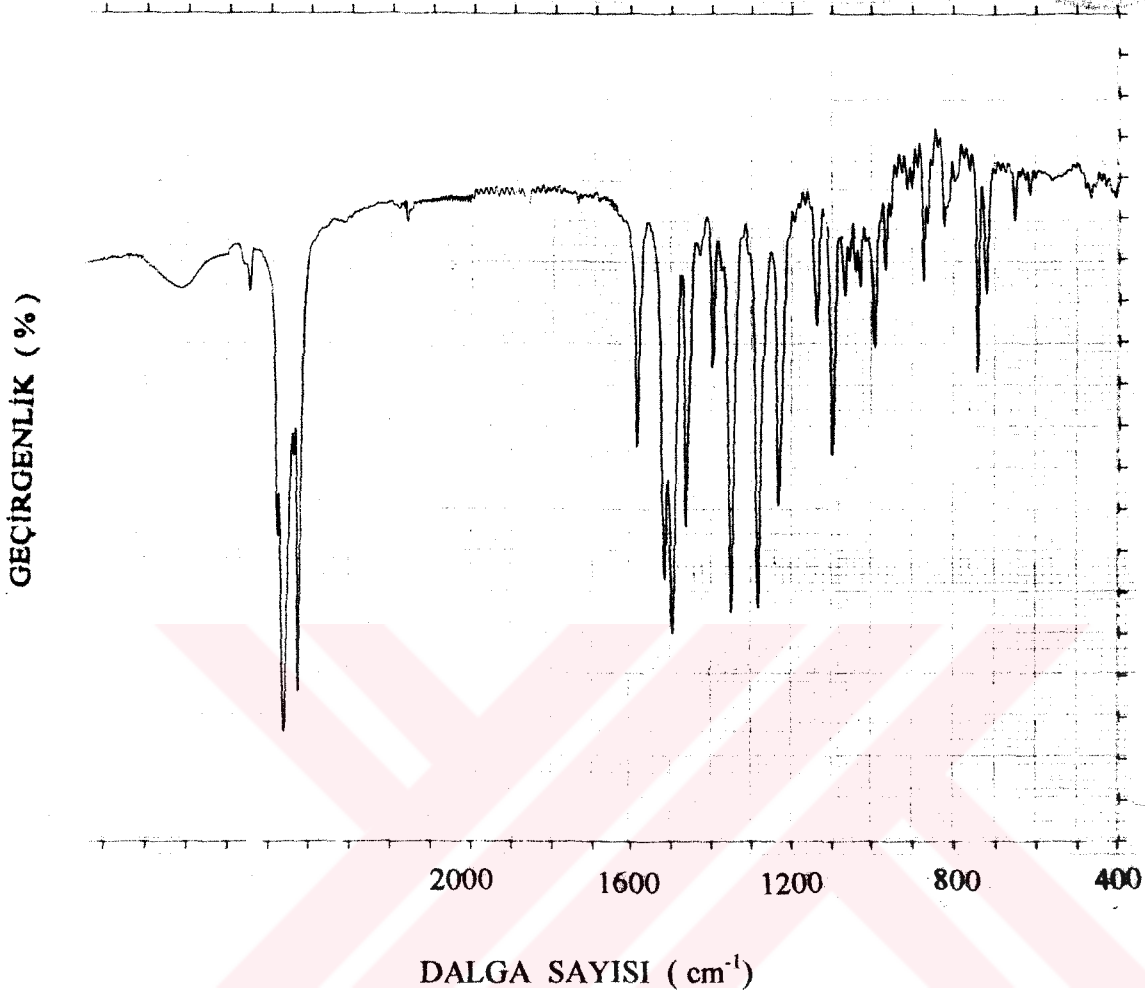
4- SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada, 1,2-Didodesiloksi-4-anilin bileşiği sentezlendi ve bu bileşiğin diklor *anti*-glioksim ile reaksiyonundan literatürde bulunmayan bis (1,2-didodesiloksi-4 fenilamino) glioksim elde edildi. Bu *vic*-dioksimin çeşitli geçiş metal tuzlarıyla metal kompleksleri sentezlenerek yapıları IR, Elementel Analiz, ^1H ve ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi ve UV-Vis ölçümleriyle aydınlatıldı.

Sıvı kristal özellikleri ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, X-ışınları difraktometre ve Polarize Mikroskop ile incelendi.

4.1. 1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen

Bu maddenin sentezi literatür [Ungaro and Smid, 1976]'e benzer şekilde yapıldı. 1,2-Didodesiloksibenzen bileşiği kloroform, asetik asit ve nitrat asidi ilavesiyle 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra nitro bileşiği elde edildi. Elde edilen maddenin IR spektrumunda; 3040 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmeleri, $2919\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrokarbon zincirlerine ait alifatik CH gerilmeleri, $1580, 1500\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmeleri, 1469 cm^{-1} 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri, $1540, 1360\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli NO_2 pikleri, 1235 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, $1120\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, $820\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmeleri gözlemlendi. (Spektrum 1).



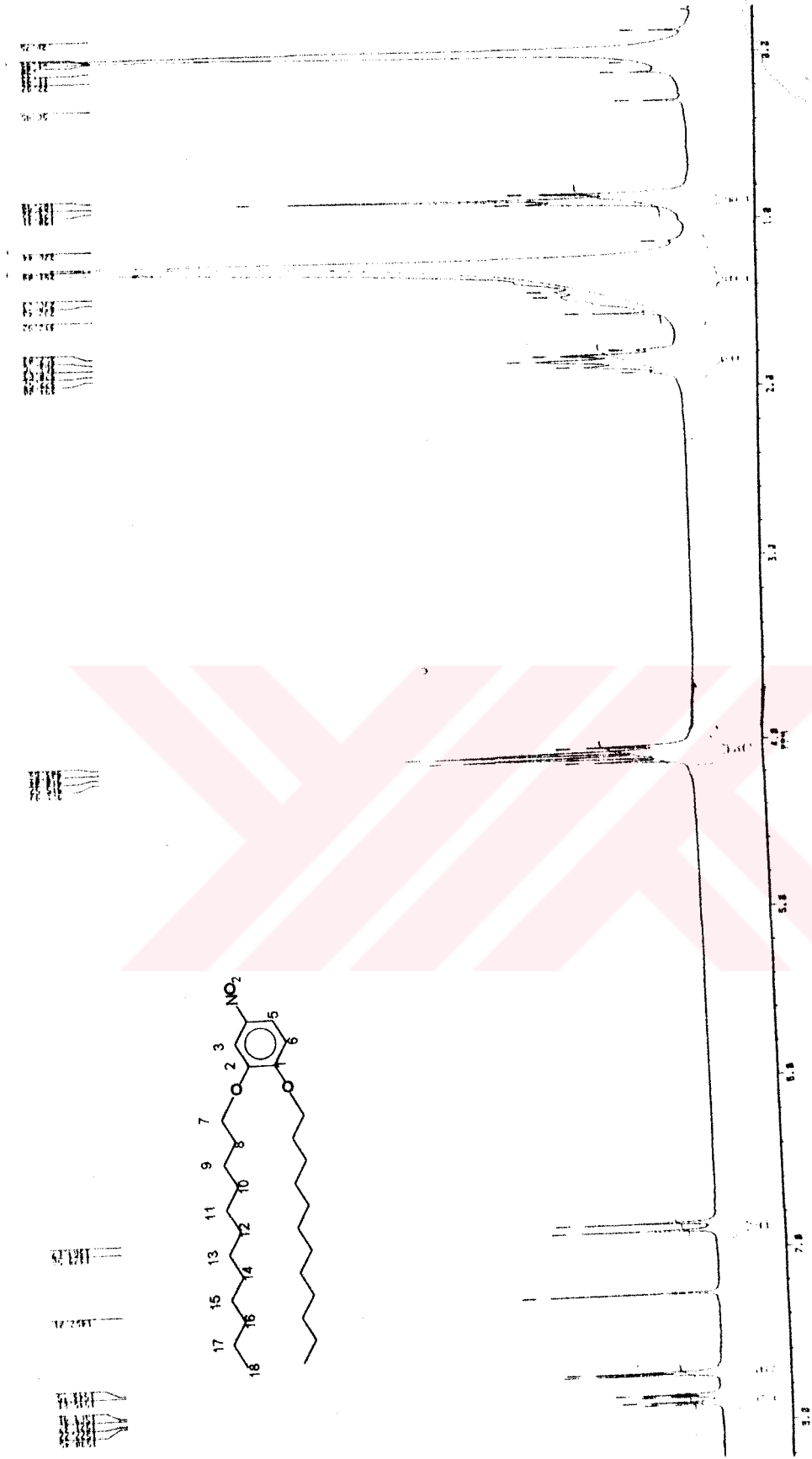
Spektrum 1. 1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzenin IR Spektrumu

Bu bileşiğin (3.6) CDCl_3 'de ^1H NMR spektrumunda; 5 numaralı C atomu üzerindeki proton önce 6 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı dublete (Orto eşleşmesi) daha sonra bu dublet de 3 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı yine dublete yarılarak (Meta eşleşmesi) 7.9-7.8 ppm arasında dörtlü pik çokluğu olarak gözlemlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir. 3 numaralı C atomu üzerindeki proton, 5 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı (Meta eşleşmesi) 7.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir, 6 numaralı C atomu üzerindeki proton 5 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı (orto eşleşmesi) 6.9 ppm'de dublet olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir. 7 ve 7' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 4.1 ppm'de dörtlü pik olarak gözlenmiş olup 4 protona tekabül etmektedir.

Bu yarılmamanın nedeni; 7 numaralı C atomu üzerindeki protonların NO_2 grubuna meta pozisyonunda, 7' numaralı C atomu üzerindeki protonların NO_2 grubuna para pozisyonunda olmasındandır. Bu nedenle 7 ve 7' numaralı C atomları üzerindeki protonlar spektrumda triplet oluşturur ve kısmen üst üste çakışarak dördümlü pik grubu oluşturmuşlardır. 8 ve 8' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 1.8 ppm'de beşli pik çokluğu olarak gözlenmiş olup 4 protona tekabül etmektedir. Alifatik zincir üzerinde bulunan diğer C atomları üzerindeki protonlar 1.3 ppm'de multipler olarak gözlenmiş olup 36 protona tekabül etmektedir. 18 ve 18' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 0.8 ppm'de triplet olarak gözlenmiş olup 6 protona tekabül etmektedir (Spektrum 2).

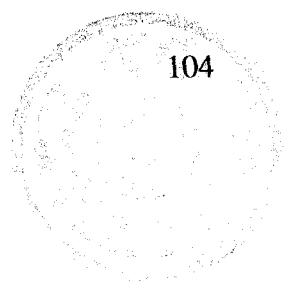
Bu bileşimin (3.6) CDCl_3 'de alınan ^{13}C APT spektrumunda; 156 ppm'de 1 numaralı kuarterner C atomuna ait pik, 150 ppm'de 2 numaralı kuarterner C atomuna ait pik, 142 ppm'de 4 numaralı kuarterner C atomuna ait pik, 117 ppm'de 5 numaralı aromatik CH karbon atomuna ait pik, 112 ppm'de 6 numaralı aromatik CH karbon atomuna ait pik, 108 ppm'de 3 numaralı aromatik CH karbon atomuna ait pik, 72 ppm'de 7 ve 7' numaralı C atomlarına ait pik, 69 ppm'de 8 ve 8' numaralı C atomlarına ait pik, 33 ppm'de 9 ve 9' numaralı C atomlarına ait pik, 30 ppm'de 10, 11, 12, 13, 14, 15 ve 10', 11', 12', 13', 14', 15' numaralı C atomlarına ait pik, 27 ppm'de 16 ve 16' numaralı C atomuna ait pik, 23 ppm'de 17 ve 17' numaralı C atomuna ait pik ve 14 ppm'de 18 ve 18' numaralı (CH_3) karbon atomuna ait pik gözlendi. (Spektrum 3).

Bu bileşimin (3.6) FAB yöntemi ile alınan kütle spektrumunda mol piki $[\text{M}]^+$ gözlenmeyip $[\text{M}+1]^+$ 492.3 olarak gözlendi. Ayrıca molekülden bir CH_3 grubunun kopması ile 476 ($\text{M}-\text{CH}_3$)'de bir pik, benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından birisinin kopması ile 324 ($\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)'de bir pik, diğer dodesil grubunun kopması ile 156 ($\text{M}-\text{C}_{24}\text{H}_{50}$)'de bir pik, dodesil grubuyla birlikte bir CH_3 kopmasıyla 140 ($\text{M}-\text{C}_{25}\text{H}_{53}$)'de pik gözlendi (Spektrum 4).

Spektrum 2. 1-2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen Bileşğine ait ^1H NMR Spektrumu



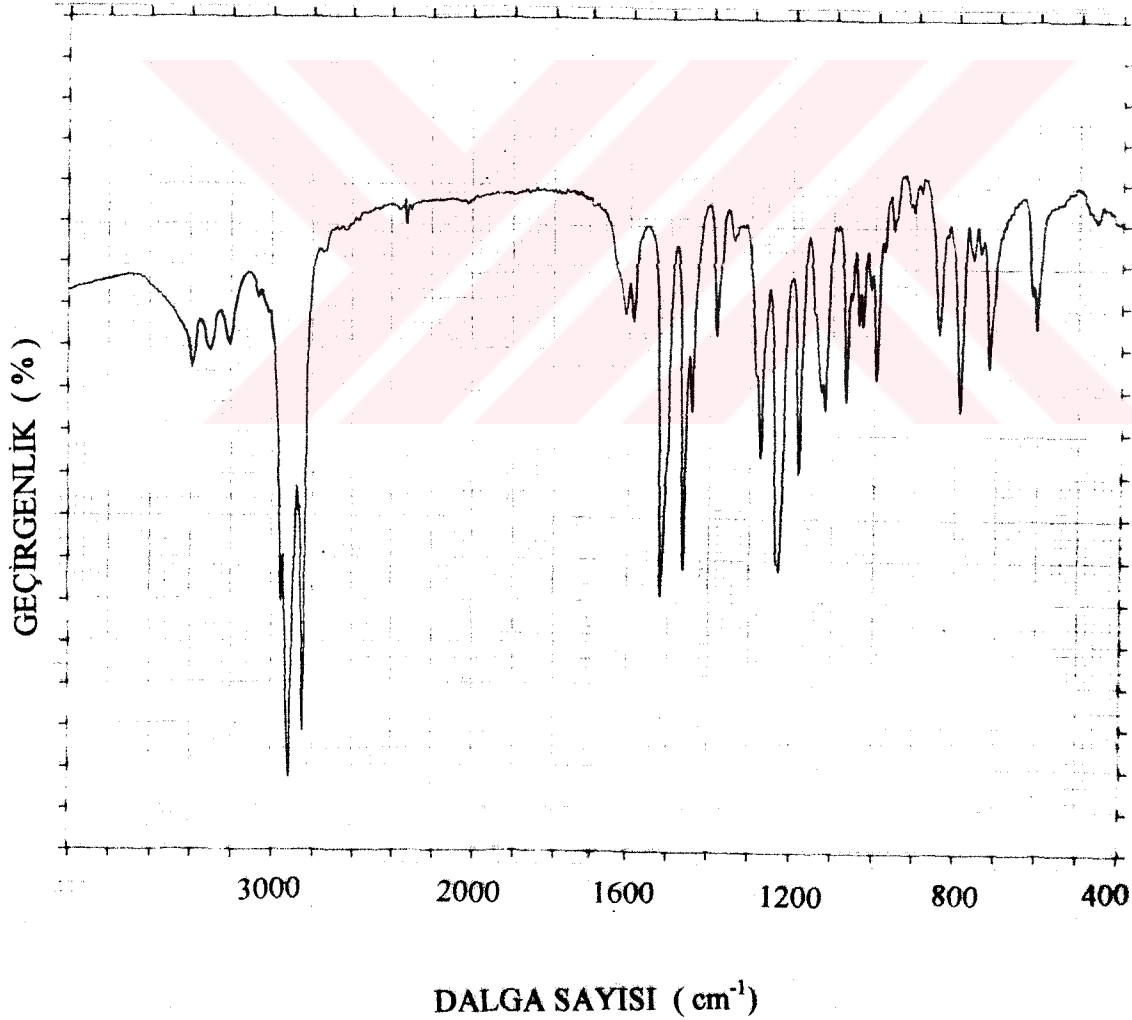
Spektrum 4. 1,2-Didodesiloksi-4-Nitrobenzen Bileşigine ait Kütile Spektrumu



4.2. 1,2 -Didodesiloksi-4-Anilin

Bu bileşğin (3.7) sentezinde Smid ve Ungaro'nun 1976'da yayınladığı literatürden yararlanıldı. [Smid and Ungaro, 1976]. Nitro bileşğinden amine geçiş, hidrazin hidrat ve palladyum aktif karbon (%10) ilavesiyle ve 110°C'de kaynatılarak 2 saat sonunda sağlandı.

Amin grubu bulunduran bileşğinin IR spektrumunda, 3393-3306 cm^{-1} 'de primer amine ait N-H gerilmeleri, 2919-2851 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1616 cm^{-1} 'de primer amine ait N-H düzlem içi eğilmesi, 1522 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmeleri, 1469 cm^{-1} 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri, 1235 -1185 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, 1124-1071 cm^{-1} 'de alifatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, 844-604 cm^{-1} aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmeleri gözlemlendi. Ayrıca keskin nitro pikleri de kayboldu (Spektrum 5).



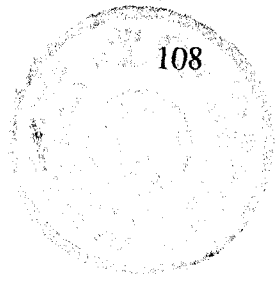
Spektrum 5. 1,2-Didodesiloksi-4-Anilin IR Spektrumu

Bu bileşiğin (3.7) CDCl_3 'de alınan ^1H NMR spektrumunda, 6 numaralı C atomu üzerindeki proton 5 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı (orto eşleşmesi) 6.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir. 3 numaralı C atomu üzerindeki proton 5 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı (Meta eşleşmesi) 6.3 ppm'de dublet olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir. 5 numaralı C atomu üzerindeki proton önce 6 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı dublete (orto eşleşmesi) daha sonra bu dublet de 3 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı yine dublete yarılarak (Meta eşleşmesi) 6.2-6.1 ppm arasında dörtlü pik çokluğu olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir. 7 ve 7' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 3.9 ppm'de dörtlü pik olarak gözlenmiş olup 4 protona tekabül etmektedir. Bu protonlara ait piklerin dörtlü çıkmalarının nedeni; 7 numaralı C atomu üzerindeki CH_2 protonlarının NH_2 grubuna meta pozisyonunda 7' numaralı C atomu üzerindeki protonların ise para pozisyonunda olmasındandır. Bu nedenle 7 ve 7' numaralı C atomları üzerindeki protonlar eşdeğer değildir ve farklı olanlarda 2 ayrı triplet olarak çıkmış ve bu tripletlerin kısmen çakışarak dörtlü pik grubu oluşturmuşlardır.

NH_2 grubuna ait protonlar 3.4 ppm'de geniş bir band olarak gözlenmiş olup 2 proton atomuna tekabül etmektedir. Bu pik D_2O ilavesiyle kaybolmuştur. 8 ve 8' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 1.7 ppm'de beşli pik çokluğu olarak gözlenmiş olup 4 protona tekabül etmektedir. Alifatik zincir üzerinde bulunan diğer C atomları üzerindeki protonlar 1.3 ppm'de multipler olarak gözlenmiş olup 36 protona tekabül etmektedir, 18 ve 18' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 0.8 ppm'de triplet olarak gözlenmiş olup 6 protona tekabül etmektedir (Spektrum 6).

Bu bileşiğin (3.7) CDCl_3 'de alınan ^{13}C NMR spektrumunda; sırasıyla 152 ppm'de 1 numaralı C'a ait pik, 143 ppm'de 2, 137 ppm'de 4, 117 ppm'de 6, 109 ppm'de 5, 104 ppm'de 3, 71 ppm'de 7 ve 7' numaralı C atomlarına ait pik, 69 ppm'de 8 ve 8', 33 ppm'de 9 ve 9', 30 ppm'de 10, 11, 12, 13, 14, 15 ve 10', 11', 12', 13', 14', 15' numaralı C atomlarına ait pik, 27 ppm'de 16 ve 16' numaralı C'a, 23 ppm'de 17 ve 17' ve 14 ppm'de 18 ve 18' numaralı karbonlara (CH_2) ait pik gözlemlendi (Spektrum 7).

Bu bileşiğin (3.7) EI yöntemi ile yapılan kütle spektrumunda mol piki $[\text{M}]^+$ gözlenmeyip $[\text{M}+1]^+$ 462.5 olarak gözlemlendi. Ayrıca molekülden bir CH_3 grubunun kopması ile (M- CH_3) 446'da bir pik, benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından birisinin kopması ile 293'de (M- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) bir pik, diğer dodesil grubunun kopması ile 125'de (M- $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$) bir pik, NH_2 grubunun kopması ile de 109'da (M- $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}$) bir pik gözlemlendi (Spektrum 8).



51.384
29.632
27.137
24.228
22.223
19.492
12.433

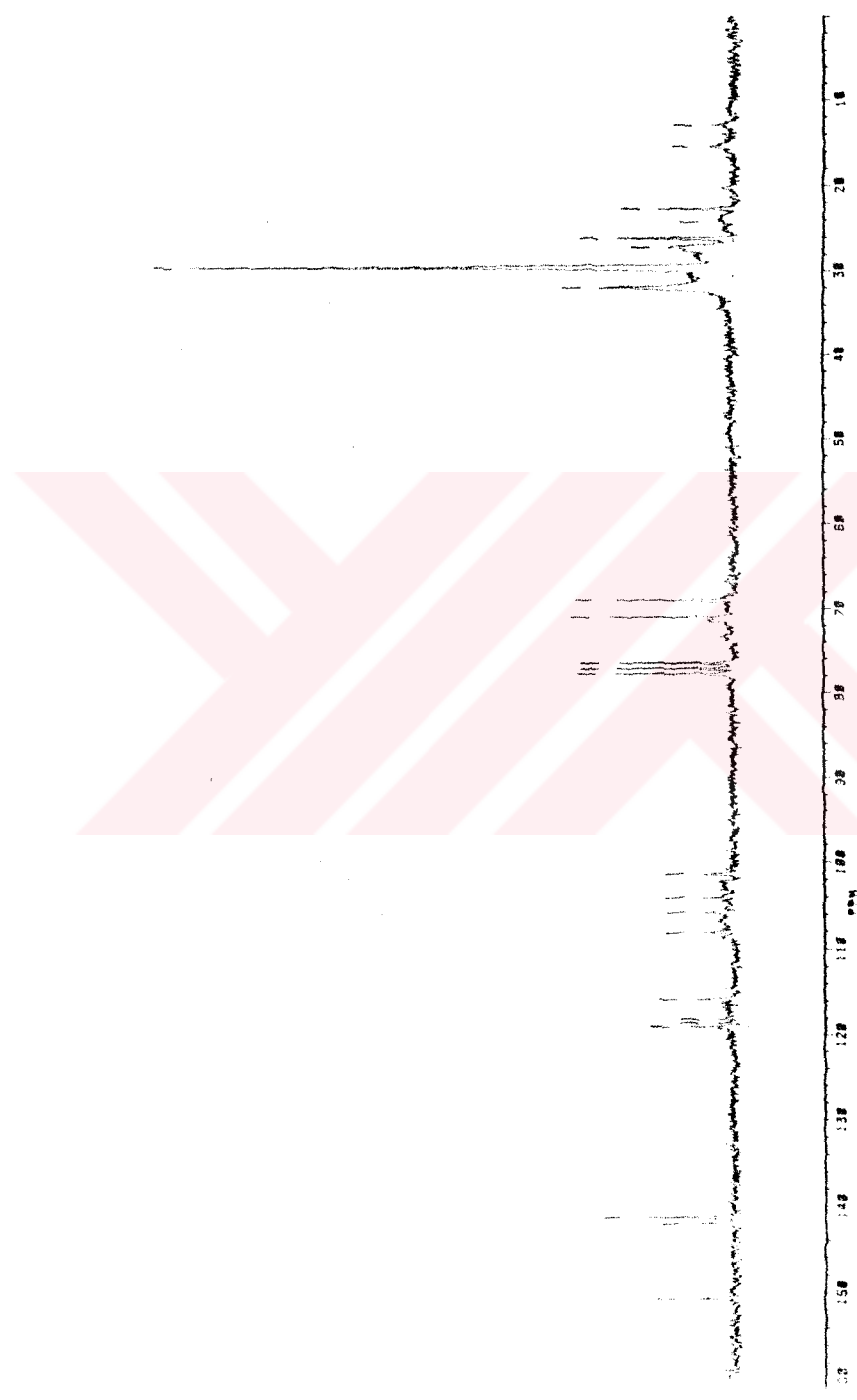
22.679
22.675
28.953
69.925

182.915
183.613
181.224

119.938
119.934

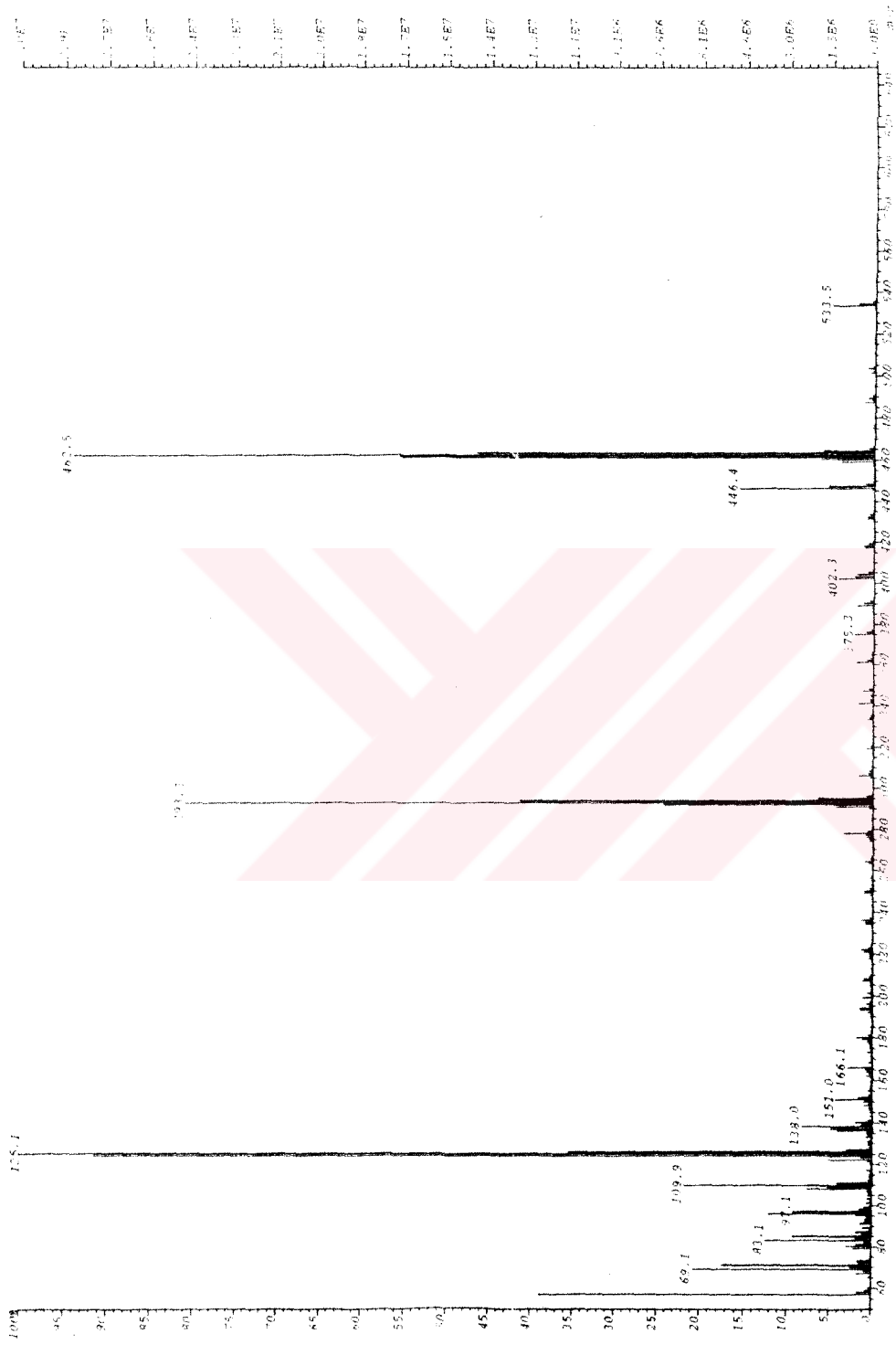
141.052

158.891

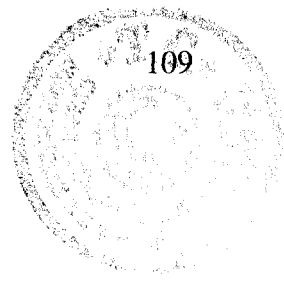


Spektrum 7. 1,2-Didodesiloksi-4-Anilin Bileşigine ait ¹³C NMR Spektrumu

FILE:001_07-103012_100013.D 17.11.2011 10:02:00 MS.DS.BE:1997.15155.68 CAL:100013.D
C:\MSDCHEM\17_11_2011_10:02:00\103012.D\103012.D



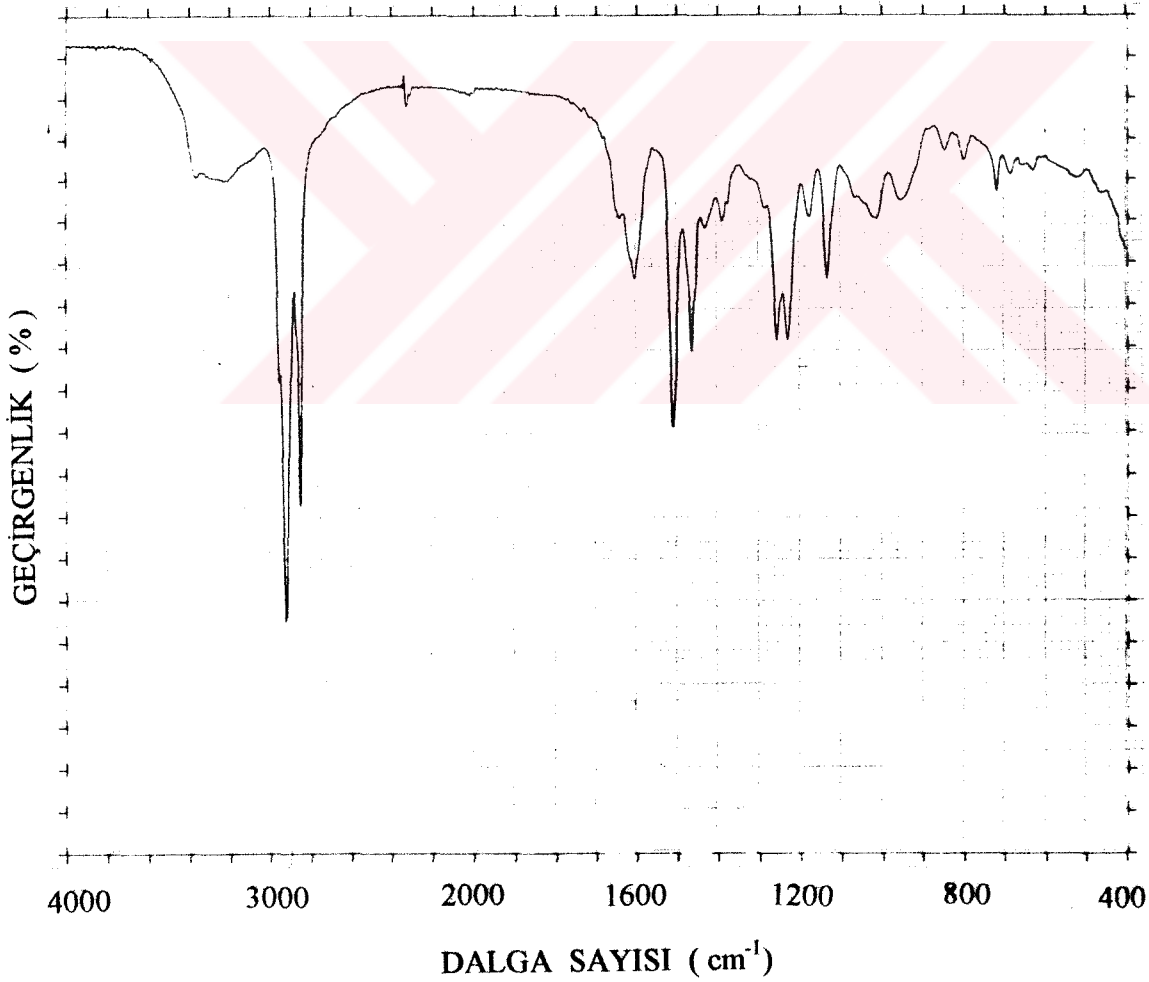
Spektrum 8. 1,2-Didodesiloksi-4-Anilin Bileşğine ait Kütle Spektrumu



4.3. Bis (1,2-Didodesiloksi-4-Fenilamino) Glioksim (H₂L)

Bu maddenin sentezi [Ahsen and Bekaroğlu, 1985] literatüre benzer şekilde *anti*-dikloroglioksim ve NaHCO₃ ile etanol içerisinde 1 gece oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi.

Maddenin IR spektrumunda, 3394 cm⁻¹'de sekonder amine ait N-H gerilmesi, 3200 cm⁻¹'de OH grubuna ait pik, 2924-2854 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri, 1640 cm⁻¹'de sekonder amine ait N-H düzlem içi eğilmesi, 1600 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilmeleri, 1460 cm⁻¹'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri, 1240-1260 cm⁻¹'de aromatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, 1135 ve 1036 cm⁻¹'de alifatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, 960 ve 720 cm⁻¹ arasında aromatik C-H'ların düzlem içi eğilmeleri gözlemlendi (Spektrum 9).

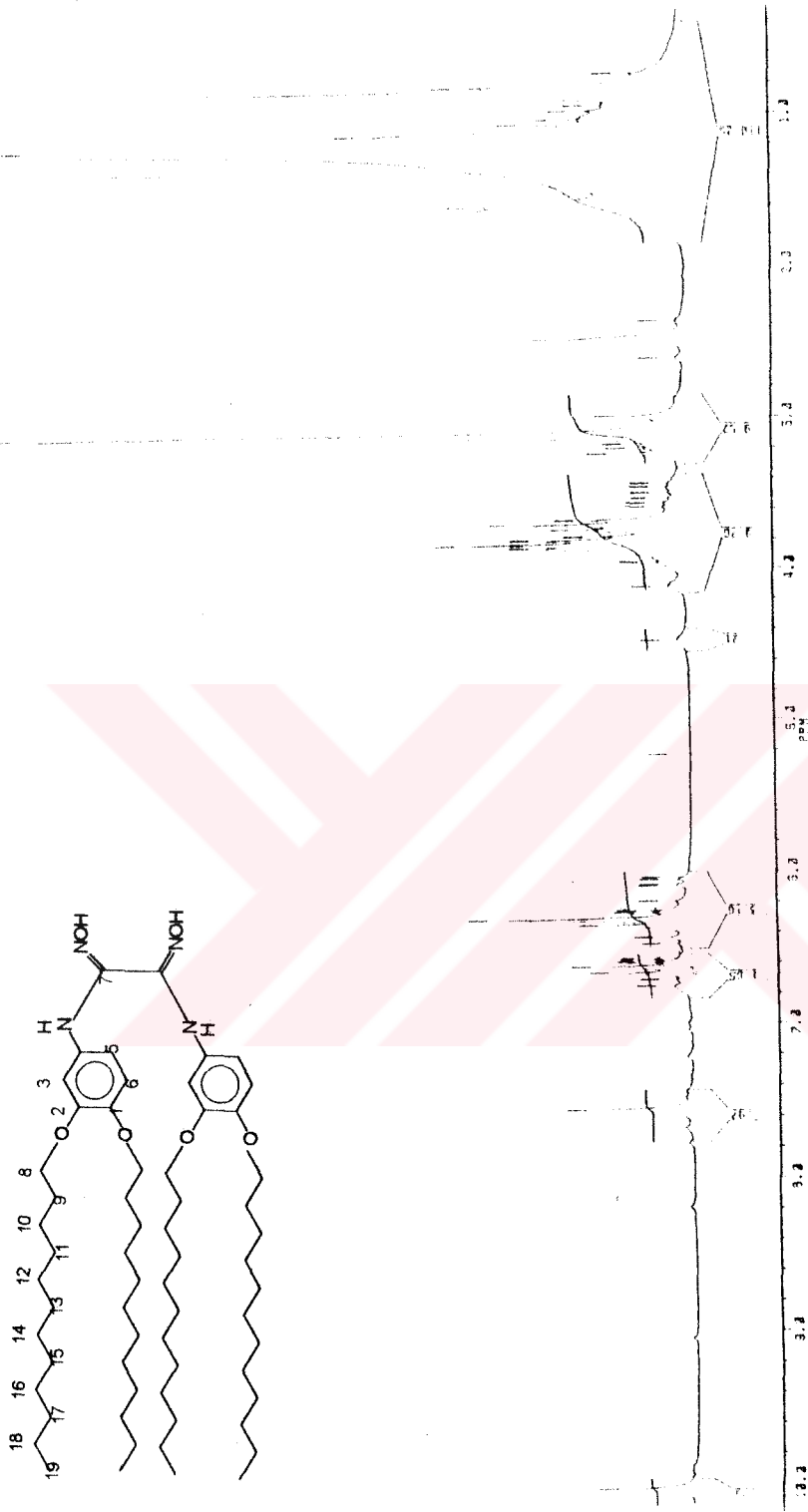


Spektrum 9. Bis (1,2-Didodesiloksi-4-Fenilamino) Glioksim (H₂L)

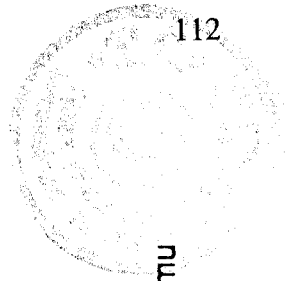
Bu bileşiğin (3.8) DMSO içinde alınan ^1H NMR spektrumunda OH piki 10 ppm'de singlet olarak, NH piki 7.6 ppm'de yine singlet olarak çıktı. D_2O ilavesinden sonra alınan spektrumda OH ve NH kayboldu. Ayrıca OH protonuna ait tek bir singletin görülmesi oksimin *anti* formunda olduğuna işaret eder [Gül, 1982; Pedersen, 1973; Serin, 1983] 6 numaralı C atomu üzerindeki proton 5 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı (orta eşleşmesi) 6.7 ppm'de dublet olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir, 3 numaralı C atomu üzerindeki proton 5 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı (Meta eşleşmesi) 6.3 ppm'de dublet olarak gözlenmiş olup 1 protona tekabül etmektedir, 5 numaralı C atomu üzerindeki proton önce 6 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı dublete (orta eşleşmesi) daha sonra bu dublet de 3 numaralı C atomu üzerindeki protondan dolayı yine dublete yarılarak (Meta eşleşmesi) 6.2-6.1 ppm arasında dörtlü pik çokluğu olarak gözlenmiş ve 1 protona tekabül etmektedir, 8 ve 8' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 3.7 ppm'de bir triplet ve 3.8 ppm'de yine bir triplet olarak gözlendi. Bu atomlar nitro ve amin bileşiklerinde CDCl_3 'te multipler olarak gözlendi. Oysa H_2L bileşiğinin 8 ve 8' üzerindeki C atomları 2 ayrı triplet olarak gözlendi. Burada 8 numaralı C atomu üzerindeki protonların NH grubuna meta pozisyonda olması ve 8' numaralı C atomu üzerindeki protonların ise para pozisyonunda olmasından dolayı tripletlerin kimyasal kaymaları üst üste çakışamayacak kadar farklıdır. 9 ve 9' numaralı C atomları 1.8-1.6 arasında geniş pik olarak gözlenmiş olup 4 protona tekabül etmektedir. Alifatik zincir üzerinde bulunan diğer C atomları üzerindeki protonlar 1.3-1.2 ppm'de multipler olarak gözlenmiş olup 36 protona tekabül etmektedir. 19 ve 19' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 0.8 ppm'de triplet olarak gözlenmiş olup 6 protona tekabül etmektedir (Spektrum 10).

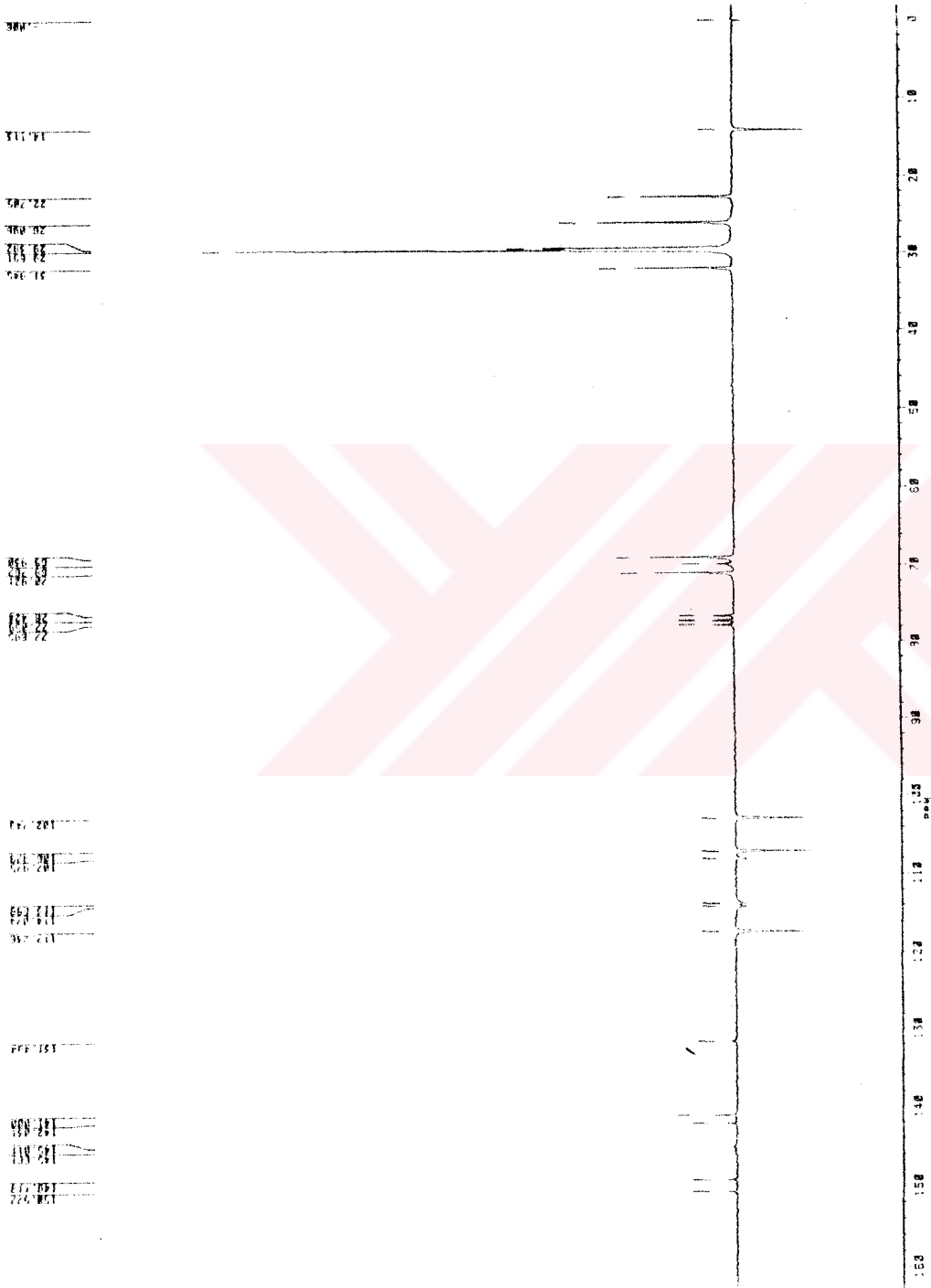
Bu bileşiğin (3.8) DMSO içinde alınan ^{13}C APT spektrumundan iyi sonuç alınamadığı için CDCl_3 içinde alınan ^{13}C APT spektrumunda, 151 ppm'de 2 numaralı C'a ait pik, 150 ppm'de 7 ve 7' numaralı oksim grubundaki C atomuna ait pik, 141 ppm'de 1, 130 ppm'de 4, 117 ppm'de 6, 107 ppm'de 5, 102 ppm'de 3, 72 ppm'de 8 ve 8' numaralı C atomuna ait pik, 68 ppm'de 9 ve 9', 32 ppm'de 10 ve 10', 30 ppm'de 11, 12, 13, 14, 15, 16 ve 11', 12', 13', 14', 15', 16' numaralı C atomlarına ait pik, 25 ppm'de 17 ve 17' numaralı C'a, 22 ppm'de 18 ve 18' ve 12 ppm'de 19 ve 19' numaralı karbonlara (CH_3) ait pik gözlendi (Spektrum 11).

Bu bileşiğin (3.8) FAB yöntemi ile incelenen kütle spektrumunda mol piki 1007.7 olarak gözlendi. Ayrıca molekülden önce bir CH_3 grubu ve benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından birisinin kopması ile 821'de ($\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{28}$) bir pik, yine bir CH_3 grubu ve benzen halkasına bağlı dodesil grubunun kopması ile 635'de ($\text{M}-\text{C}_{26}\text{H}_{56}$) bir pik, aynı şekilde CH_3 ve dodesil gruplarının molekülden kopmasıyla 461 ve 267 pikleri gözlendi (Spektrum 12).



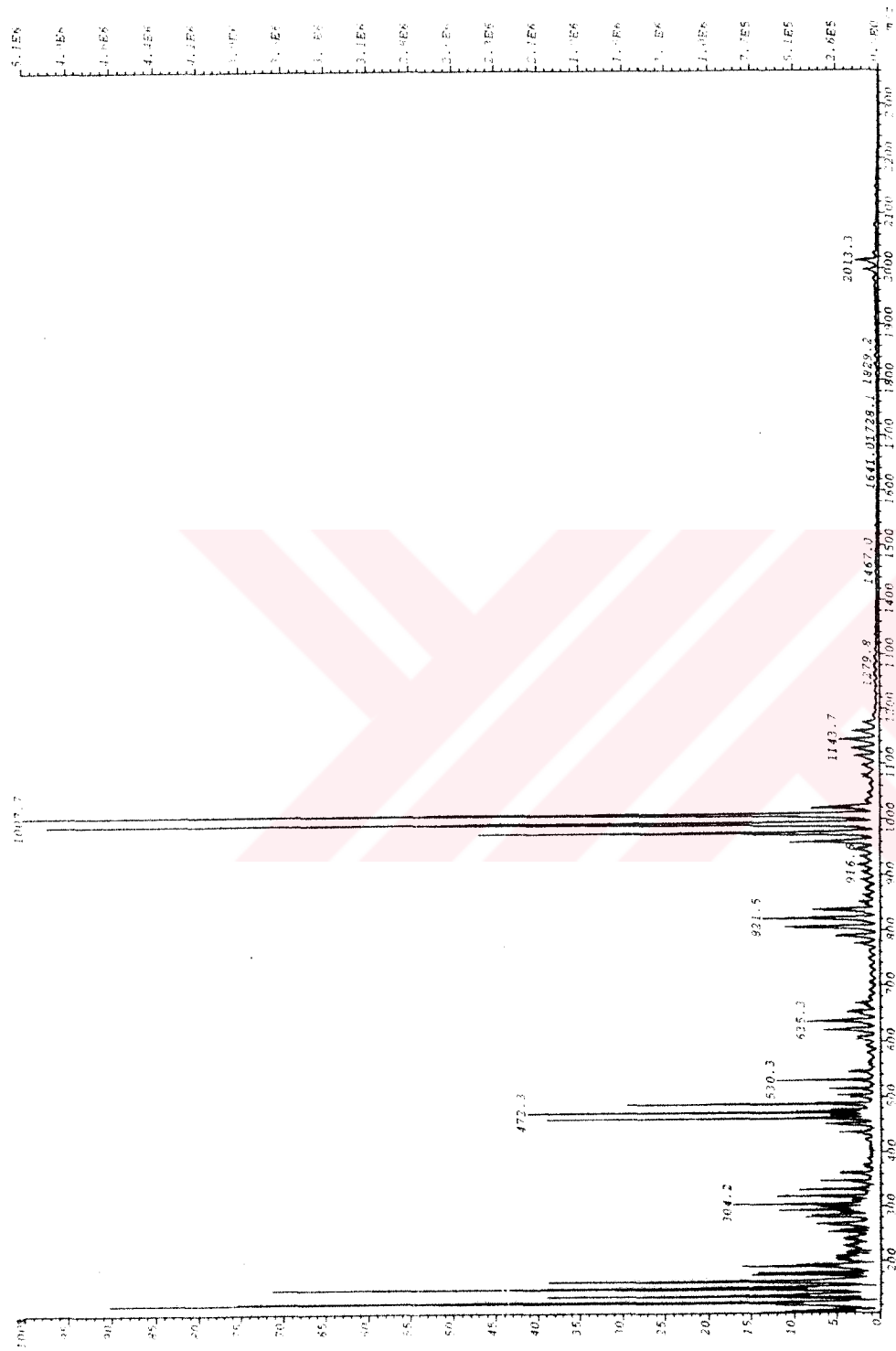
Spektrum 10. Bis(1,2-Didodesiloksi-4-Fenilamino Glioksim)(H₂L) ¹H NMR Spektrum





Spektrum 11. Bis(1,2-Didodesiloxy-4-Fenilamino Glioksim)(H₂L) ¹³C APT Spektrum

51100100 97-101 13007 13. A. 12. 1.0802.1997 11:54:11 2.02 CALIBRES
SARINNE FAR. Modet. PPI 51100100 1107.01227615.00

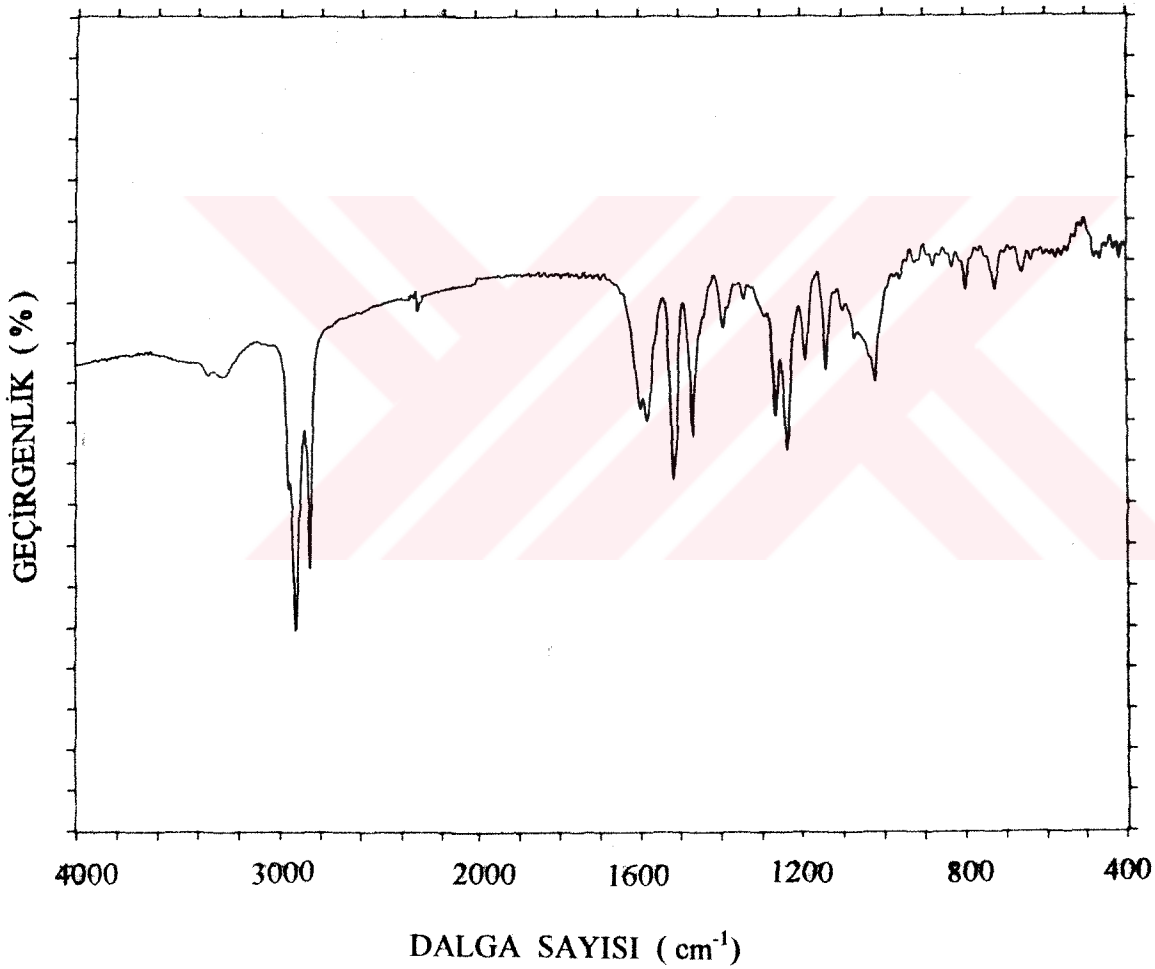


Spektrum 12. Bis(1,2-Didodesiloksi-4-Fenilamino Glikosim)(H₂L) Küttele Spektrum

4.4. *Anti*-[Ni(HL)₂] Kompleksi

Bu kompleksin (Şekil 3.1) sentezinde NiCl₂.6H₂O kullanıldı. Ele geçen kirli sarı kompleks pH=5 civarında ve *anti* liganddan çıkılarak sentezlendi.

Maddenin IR spektrumunda 3220 cm⁻¹'de OH piki ve 3400 cm⁻¹'de sekonder amine ait NH gerilmesi gözlemlendi. Burada NH piki geniş pik olarak çıkmıştır. Ayrıca *anti*-nikel(II) kompleksinde iki ayrı pik halinde gözlenen C=N'ler, 1600 cm⁻¹ de *anti*-nikel(II) kompleksinde tek pik olarak gözlemlendi (Spektrum 13).



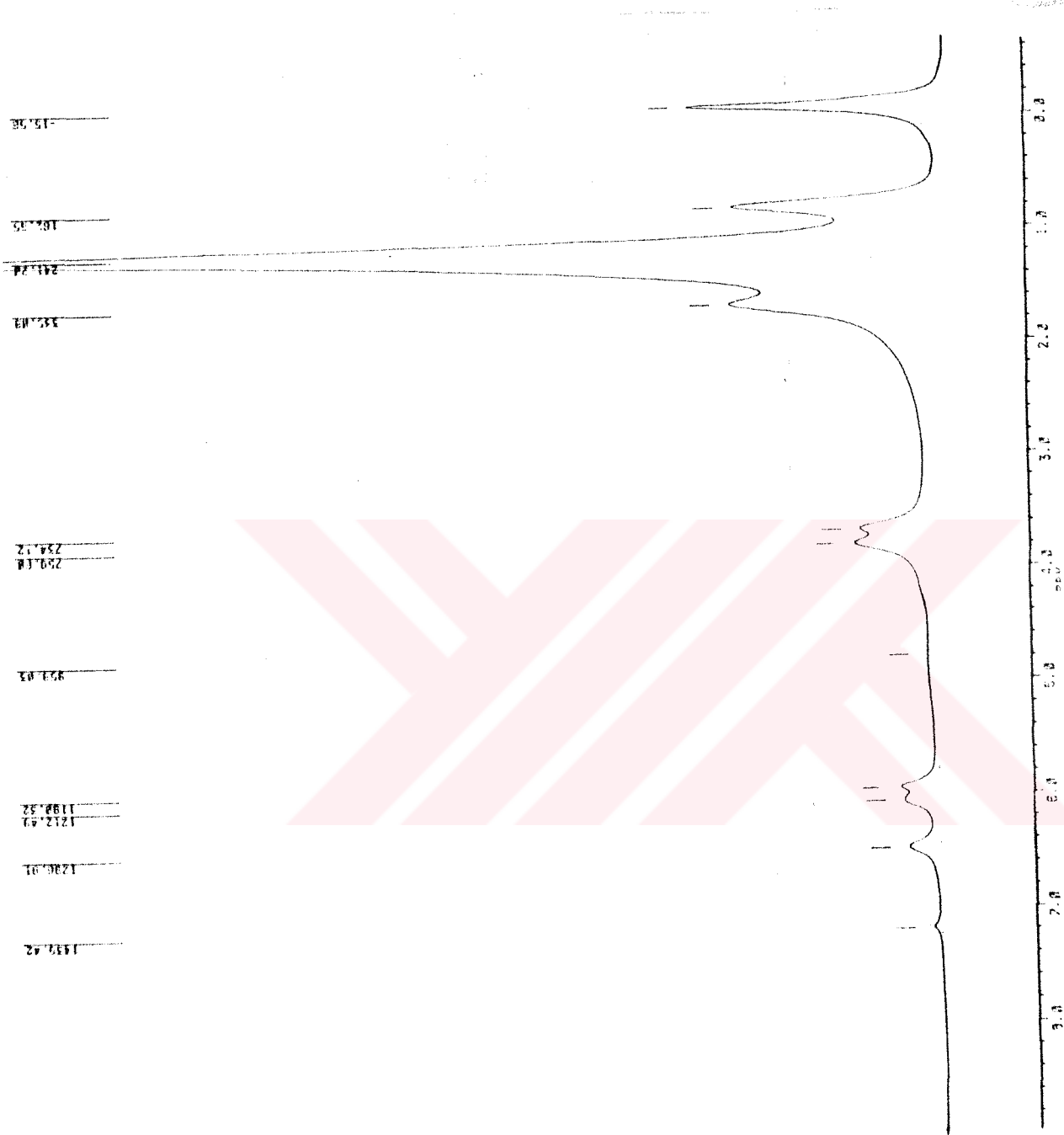
Spektrum 13. *Anti*-[Ni(HL)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

Bu bileşiğin (Şekil 3.1) CDCl₃'de alınan ¹H NMR spektrumunda: OH köprüsü 17 ppm'de integrasyon değeri küçük bir pik olarak ortaya çıkarken, D₂O ilavesiyle bu pik kayboldu. NH grubuna ait protonlar 6.8 ppm'de geniş bir band olarak gözlemlendi ve bu pik D₂O ilavesiyle kayboldu (Spektrum 14 b). 6 numaralı

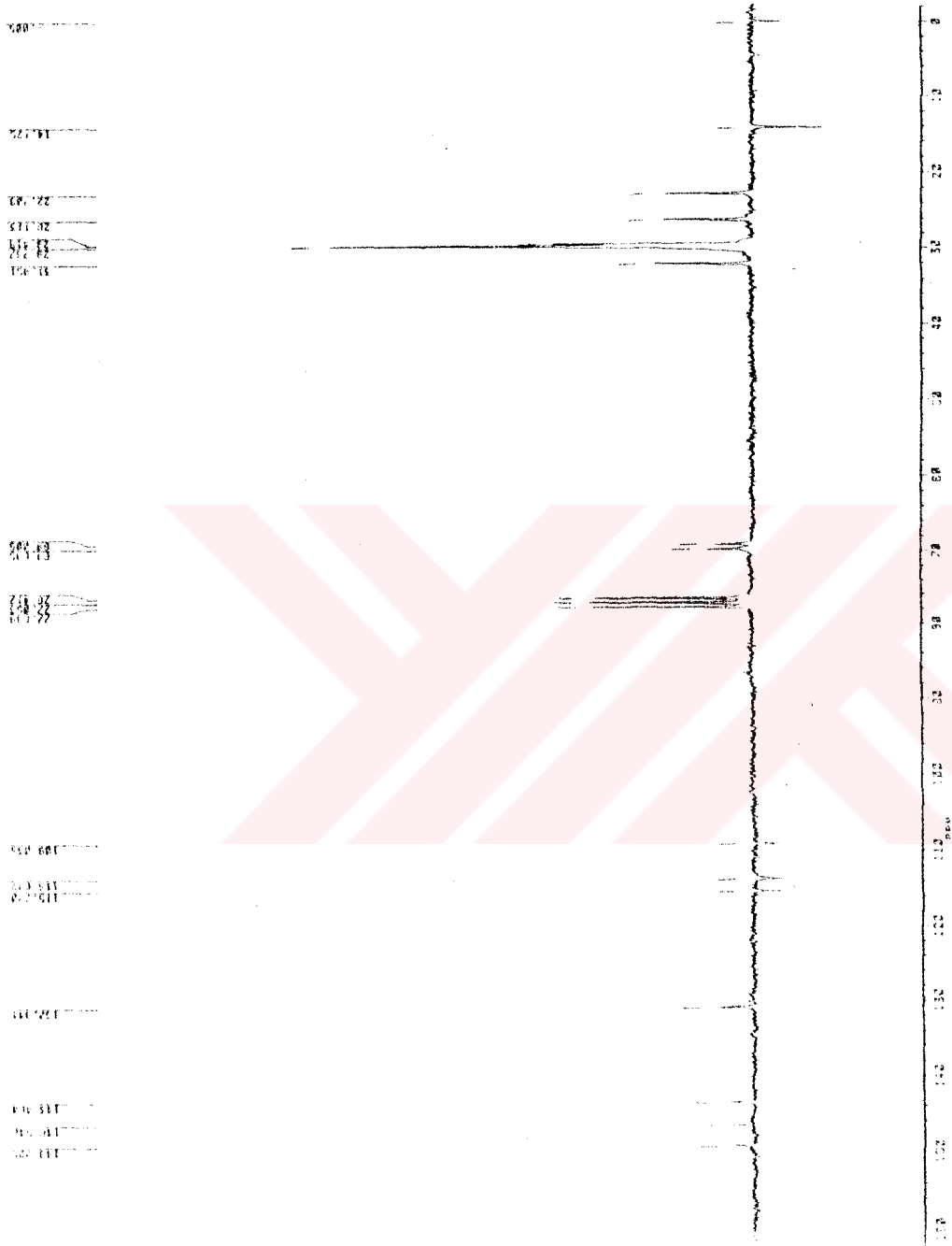
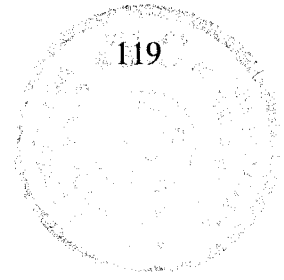
proton 5 numaralı protondan dolayı (orto eşleşmesi) 6.6 ppm'de dublet olarak gözlemlendi. 3 numaralı proton 5 numaralı protondan dolayı (Meta eşleşmesi), 6.2 ppm'de yine dublet pik olarak gözlemlenmiş olup, 5 numaralı C atomu 6.1 ppm'de singlet olarak çıktı. 8 ve 8' numaralı protonlar 3.8 ppm'de dublet halinde gözlemlenirken, 9 ve 9' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 1.8 ppm'de, alifatik zincir üzerinde bulunan diğer protonlar 1.4 ppm'de ve 19 ve 19' numaralı protonlar 0.8 ppm'de singlet olarak gözlemlendi (Spektrum 14 a).

Bu bileşiğin (Şekil 3.1) $CDCl_3$ 'de alınan ^{13}C APT spektrumunda; 148 ppm'de 2 numaralı C'a ait pik gözlemlendi. 150 ppm'de 7 ve 7' numaralı oksim karbonuna ait (C=NOH) piki kompleksleşme sonucu yerini 146 ppm'de çıkan (C=N-O) pikine bıraktı. 143 ppm'de 1, 132 ppm'de 4, 117 ppm'de 6, 114 ppm'de 5, 108 ppm'de 3 numaralı C atomuna ait pik gözlemlenirken, diğer pikler liganda benzer şekilde çıktı (Spektrum 15).

Bu kompleksin (Şekil 3.1) FAB yöntemi ile yapılan kütle spektrumunda mol piki 2071 olarak gözlemlendi. Ayrıca molekülden önce benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından birisinin kopması ile 1903'de ($M-C_{12}H_{25}$) bir pik, yine benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından beş tanesinin kopması ile 1231'de ($M-C_{60}H_{125}$) bir pik, aynı şekilde 1061'de ($M-C_{72}H_{150}$) ve 975'de ($M-C_{84}H_{175}$)'de pikler molekülden dodesil gruplarının koptuğunu gösterir (Spektrum 16).

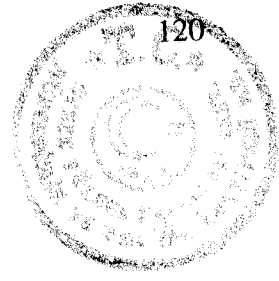
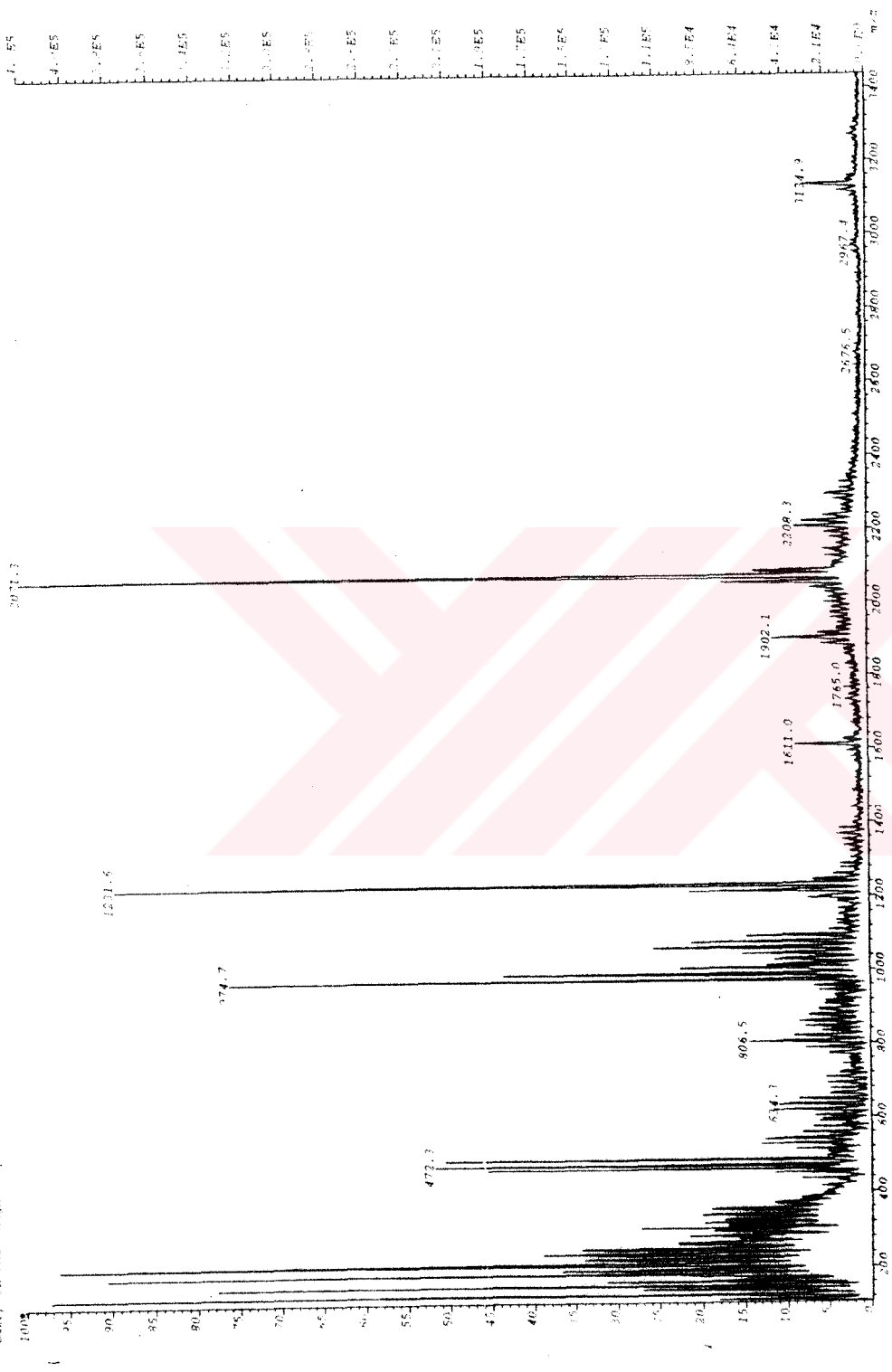


Spektrum 14. b) *Arnt*-[Ni(HL)₂] Kompleksine ait ¹H NMR-D₂O Spektrumu



Spektrum 15. *Am(4HL)2* Kompleksine ait ¹³C APT Spektrum

FILE:DEC 07-10:4:01.19990726.12.18.21.AC713.DET.1997 12:03:09 +3:49 01:00:1
SUB:POPE.FAB+Mayer.RN:12565 TIC:16315714

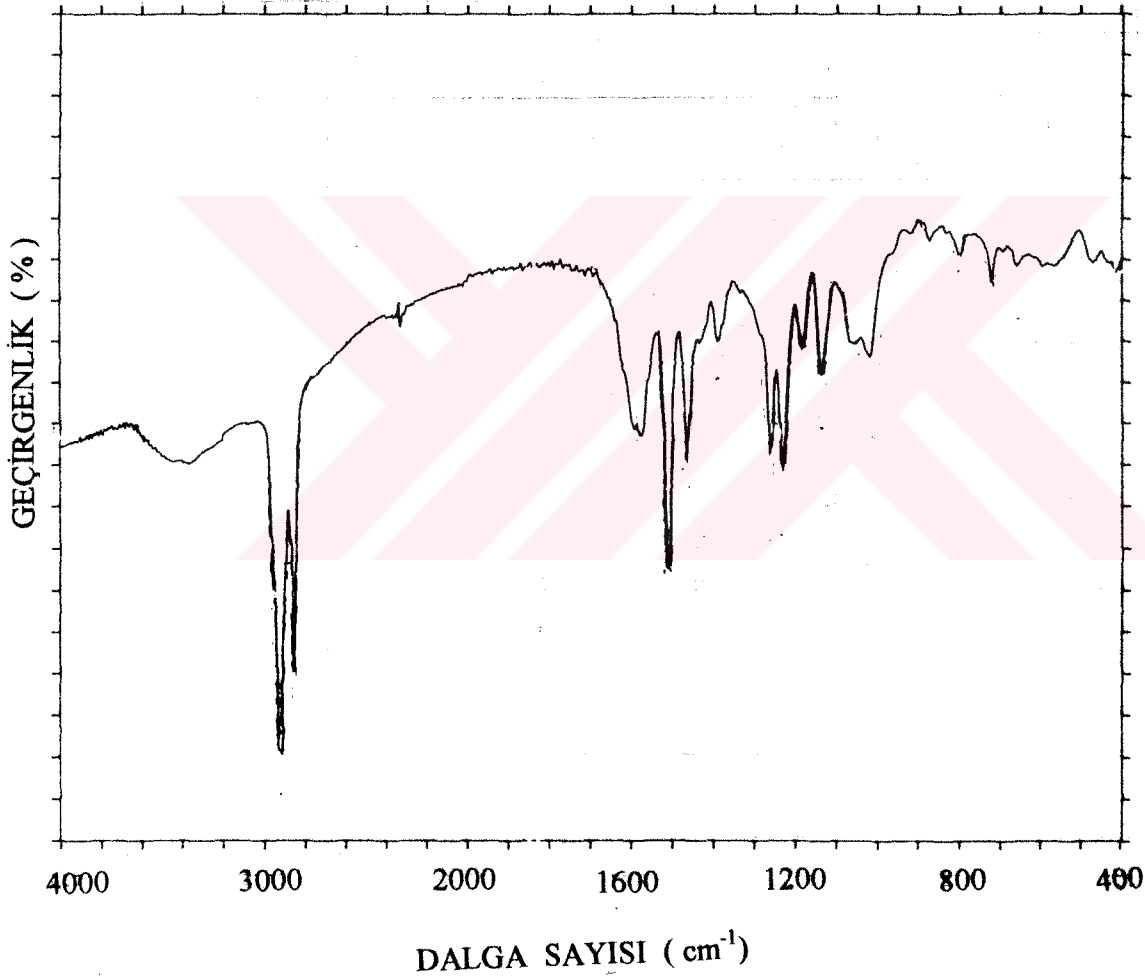


Spektrum 16. $Amf_3-[Ni(HL)_2]$ Kompleksine ait Küttele Spektrumu

4.5. Pd(HL)₂ Kompleksi

Metal tuzu olarak Na₂ [PdCl₄] çözeltisi kullanılmış olan sarı komplekste, bazik (pH=8-10) ve asidik (pH<3) koşullar denenmiş olup, iki koşulda da *anti*-Pd(II) yapısı oluştu.

Madenin IR spektrumunda; 3220 cm⁻¹'de OH piki, 2980 cm⁻¹'de CH₂ pikleri ve 1600 cm⁻¹'de tek pik halinde C=N piki çıktı. Diğer pikler liganda ve *anti*-nikel (II) yapısındaki kompleksin IR spektrumuna benzerdir (Spektrum 17).



Spektrum 17. Pd(HL)₂ Kompleksinin IR Spektrumu

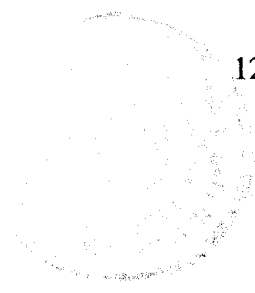
Maddenin (Şekil 3.1) CDCl₃'de alınan ¹H NMR spektrumunda, *anti* yapısına ait OH köprü piki gözlenemedi [Mohr, 1996] . 7.6 ppm'de NH piki gözlenirken D₂O ilavesiyle bu pik de kayboldu. 6 numaralı karbon üzerindeki proton 6.8 ppm'de dublet halinde gözlenirken, 3 numaralı karbon üzerindeki proton

6.2 ppm'de dublet ve 5 numaralı karbon üzerindeki proton 5.8 ppm'de singlet olarak ortaya çıktı. 8 ve 8' numaralı karbon üzerindeki protonlar iki ayrı yerde triplet vermektedirler. 9 ve 9' numaralı C atomları singlet olarak gözlenirken, alifatik zincir üzerinde bulunan diğer karbon atomları üzerindeki protonlar 1.6-1.2 ppm'de multipler olarak gözlenirken 19 ve 19' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 0.8 ppm'de triplet olarak gözlendi (Spektrum 18).

Bu bileşğin (Şekil 3.1) CDCl_3 'de alınan ^{13}C APT spektrumunda; 148 ppm'de 2 numaralı C'a ait pik, 146 ppm'de 7 ve 7', 143 ppm'de 1, 131 ppm'de 4, 114 ppm'de 6 ve 5, 108 ppm'de 3 numaralı C atomuna ait pikler gözlenirken, diğer pikler liganda benzer şekilde gözlendi (Spektrum 19).

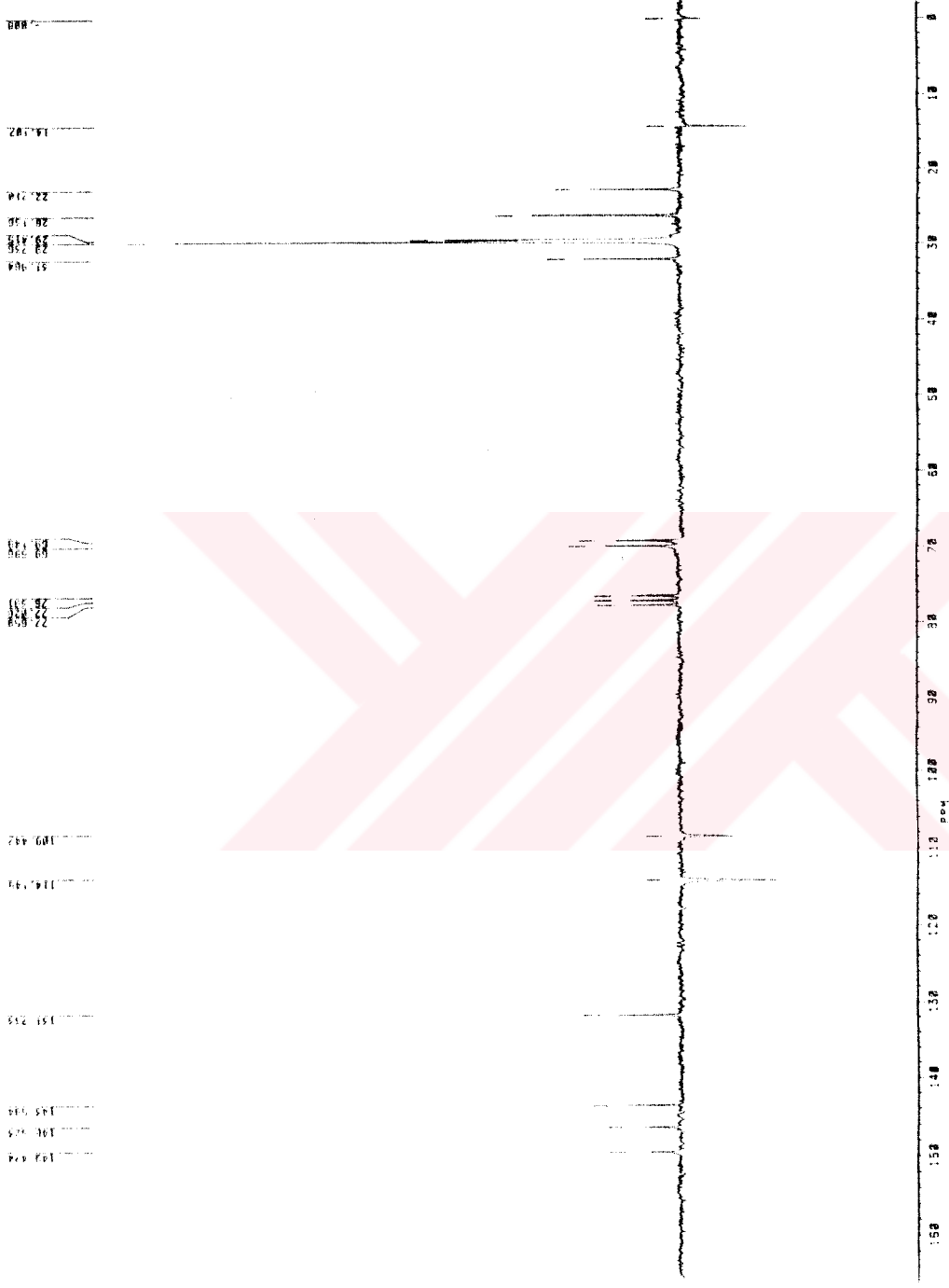
Bu kompleksin (Şekil 3.1) FAB yöntemiyle alınan kütle spektrumunda mol piki 2118 olarak gözlendi. Fakat kütle bölünmeleri *anti*-nikel(II) ve *amfi*-nikel(II) yapısındaki gibi net gözlenemedi (Spektrum 20).



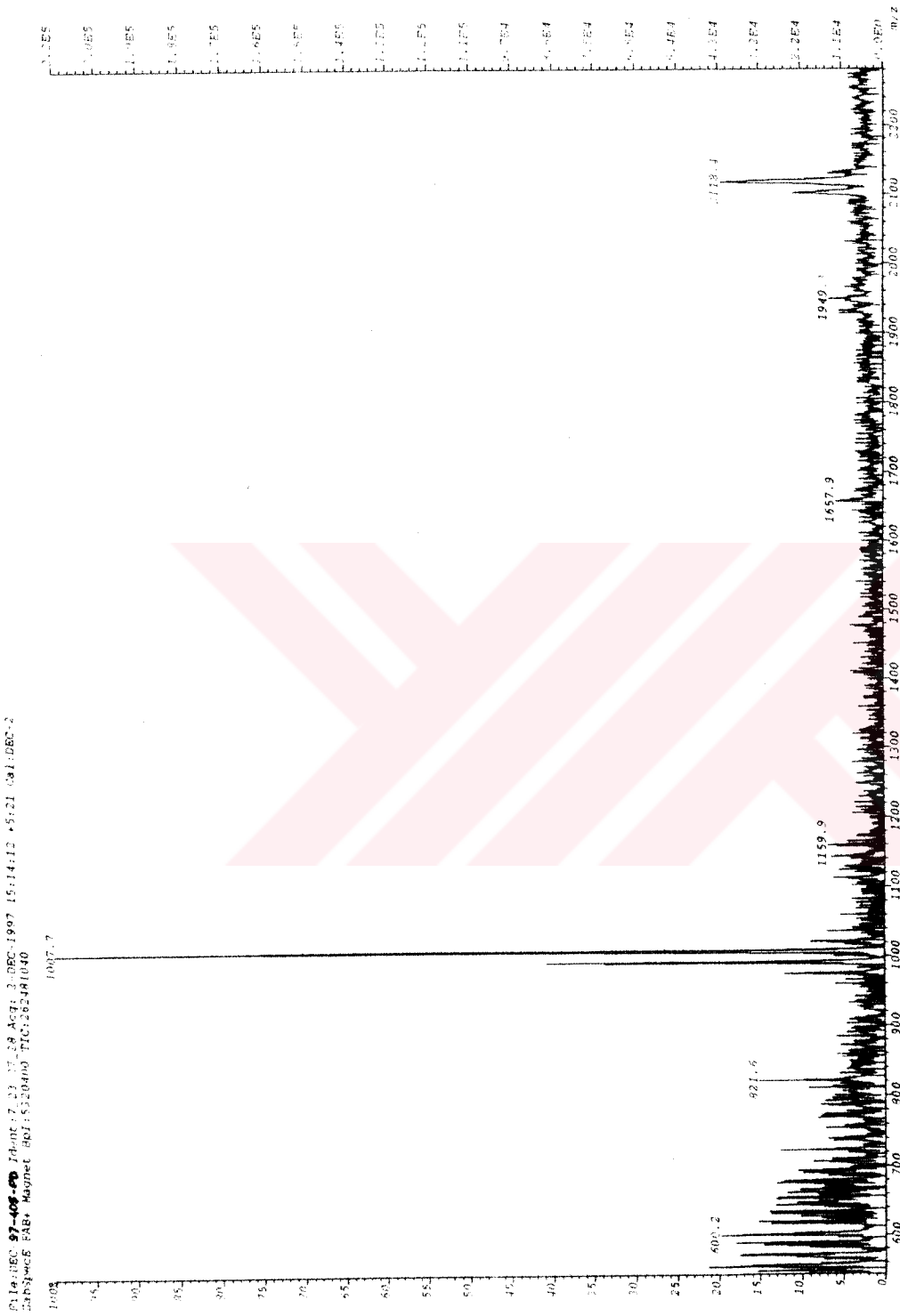


1512.11	1453.53	1354.26	1319.88	1250.11	1193.23	1159.22	737.44	724.71	723.71	581.72	417.92	383.21	251.38	128.63	33.53	11.72
---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Spektrum 18. [Pd(HL2)] Kompleksine ait ¹H NMR Spektrumu



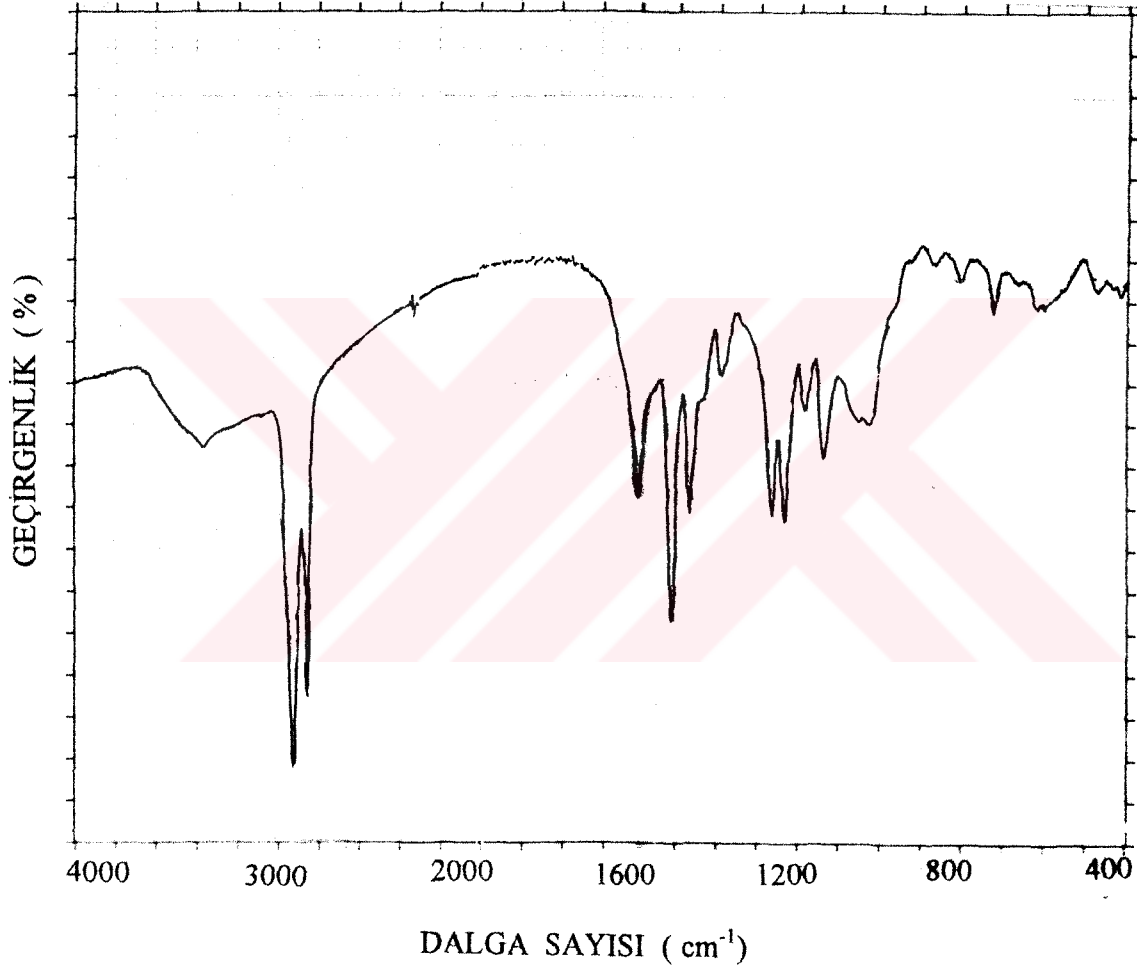
Spektrum 19. [Pd(HL2)] Kompleksine ait ¹³C APT Spektrumu

Spektrum 20. [Pd(HL₂) Kompleksine ait Kütile Spektrumu

4.6. Co(HL)₂ Kompleksi

Metal tuzu olarak CoCl₂.6H₂O ün kullanılmasıyla pH~4.5 da kahverengi renkli Co(HL)₂ kompleksi oluştu.

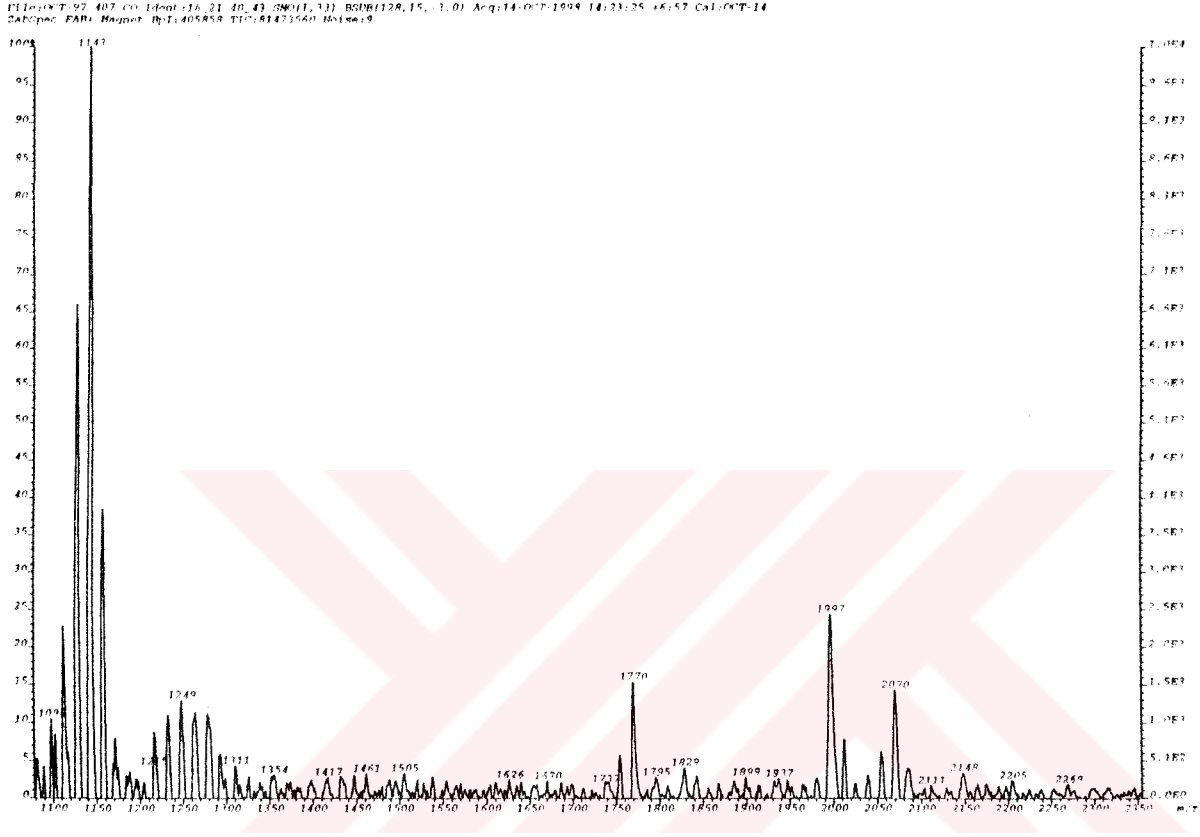
Maddenin IR spektrumunda 3400 cm⁻¹'de NH piki, 3220 cm⁻¹'de OH piki, 2980 cm⁻¹'de CH₂ pikleri, 1600 cm⁻¹'de C=N piki ve 920 cm⁻¹'de N-O piki gözlemlendi (Spektrum 21).



Spektrum 21. Co(HL)₂ Kompleksinin IR Spektrumu

Co(HL)₂ kompleksinde Co(II) paramanyetik olduğu için ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları alınamadı.

Bu kompleksin (Şekil 3.1) FAB yöntemi ile incelenen kütle spektrumunda mol piki 2070 olarak gözlemlendi. Fakat bölünme kalıpları net bir şekilde gözlemlenemedi (Spektrum 22).

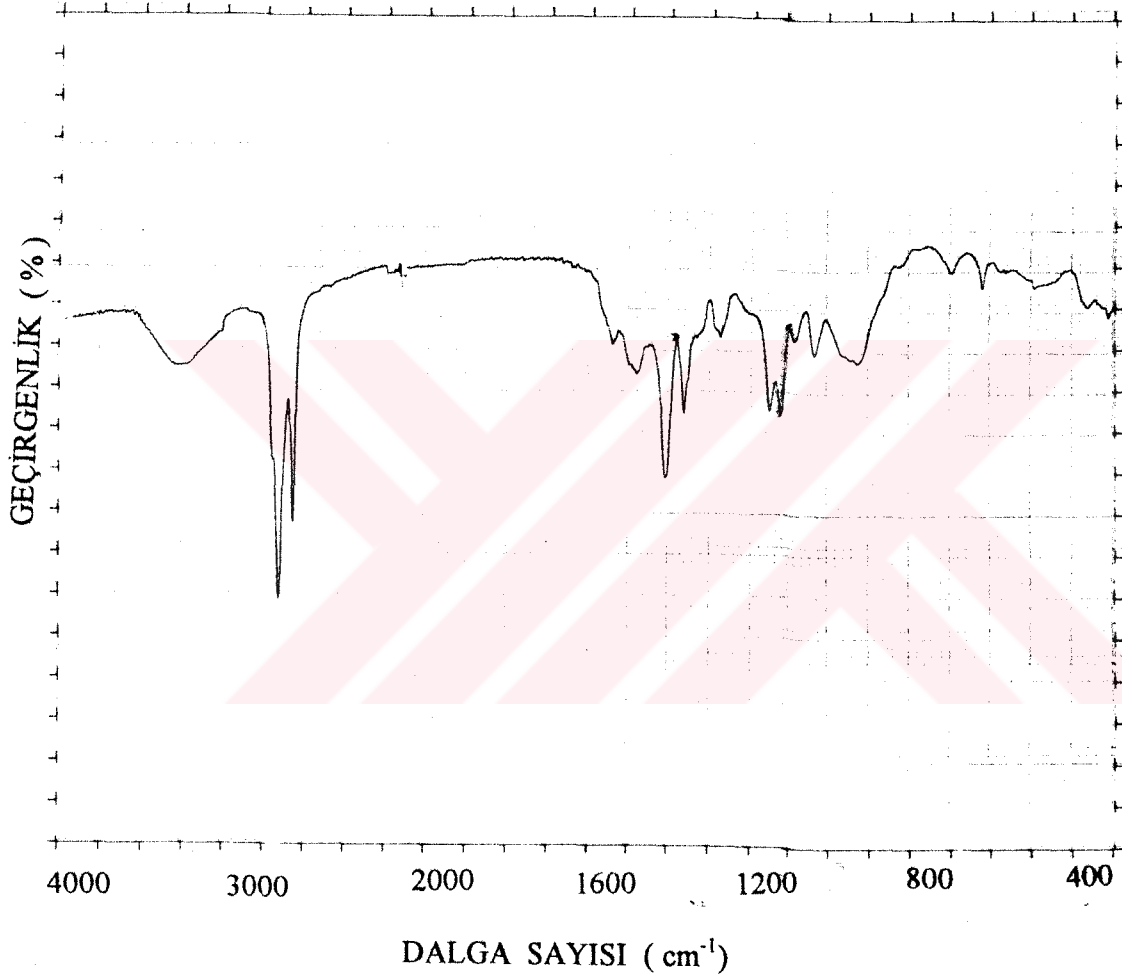


Spektrum 22. Co(HL)₂ Kompleksine ait Kütle Spektrumu

4.7. Cu(HL)₂ Kompleksi

Metal tuzu olarak CuCl₂.2H₂O kullanılmış olup Co(HL)₂ kompleksi ile aynı şartlarda reaksiyon gerçekleşti.

Maddenin IR spektrumu da Co(HL)₂ kompleksinin IR spektrumu ile aynıdır (Spektrum 23).

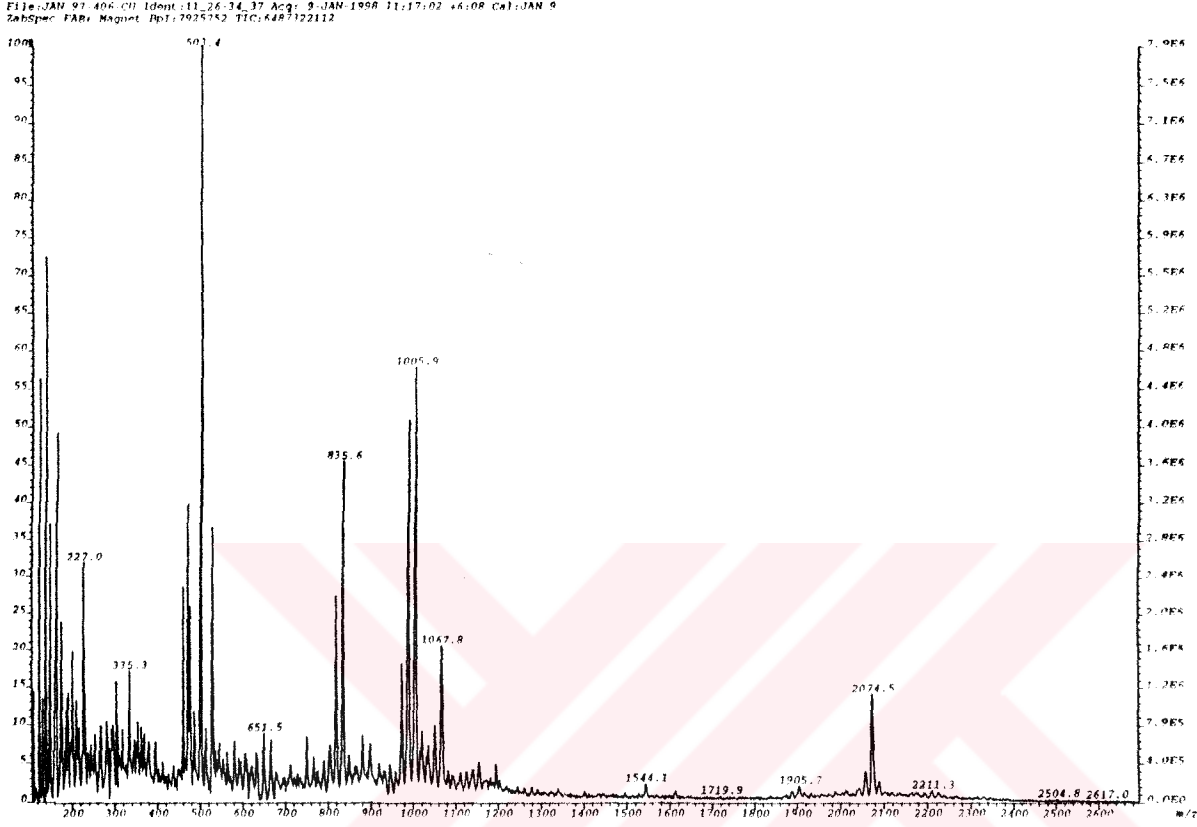


Spektrum 23. Cu(HL)₂ Kompleksine ait IR Spektrumu

Cu(HL)₂ kompleksinde Cu(II) paramanyetik olduğu için ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları alınamadı.

Kompleksin (Şekil 3.1) FAB yöntemiyle çekilen kütle spektrumunda mol piki 2074 olarak gözlemlendi. Ayrıca molekülden önce benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından birisinin kopması ile 1905'de (M-C₁₂H₂₅) bir pik, aynı şekilde

1061'de ($M-C_{72}H_{150}$) bir pik gözlemlendi. Diğer dodesil gruplarının kopuşları net gözlenemedi (Spektrum 24).

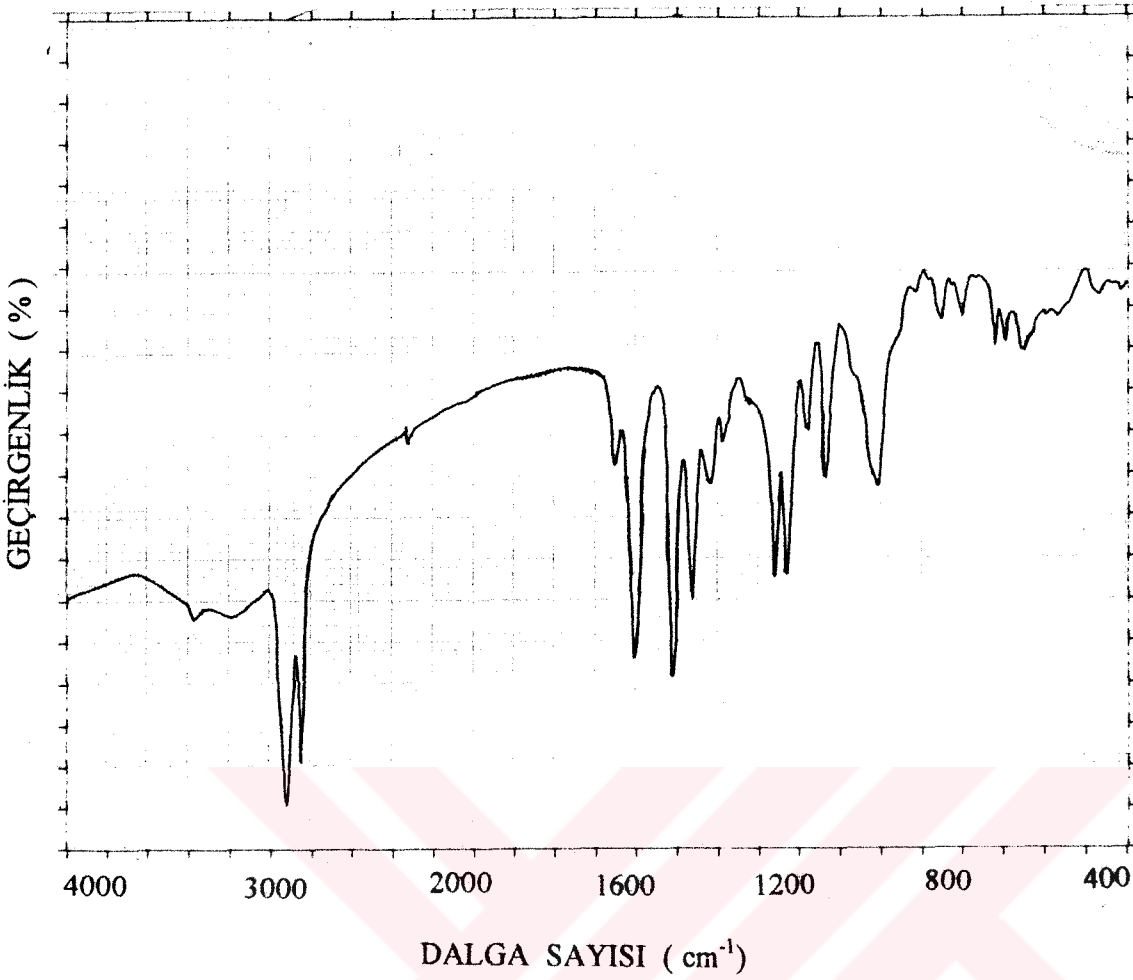


Spektrum 24. $Cu(HL)_2$ Kompleksine ait Kütle Spektrumu

4.8. *Amfi*-[Ni(HL)₂] Kompleksi

Bu kompleksin sentezinde metal tuzu olarak NiCl₂.6H₂O kullanıldı. Ele geçen kompleks açık yeşil renklidir. Ni(II) iyonu ile *anti*-dioksimler için karakteristik olan kırmızı renkli kompleks ele geçmedi. Bu kompleks asidik ortamda (pH<3) meydana geldiği için *amfi*-formundadır. *Amfi*-[Ni(HL)₂] kompleksinin açık sarı rengi, *amfi*-dioksimlerde görüldüğü gibi, N,O-şelati oluştuğuna işaret eder. Mohr'un literatüründe yer alan oksim ve kompleksleri daha önce de anlatılmıştı. Bu literatürde asidik ortamda *anti*, bazik ortamda ise *amfi* formu oluşmuştur. Bu tezdeki çalışmamız ile mukayese edilirse, bizim çalışmamızda *anti* formundaki ligand kullanıldığı için asidik ortamda *amfi*, bazik ortamda ise *anti*-nikel kompleksi oluşmaktadır. Oysa, Mohr çalışmasında *amfi*-oksim kullanmıştır. Böylece, başlangıçta *anti*-oksim kullanılırsa asidik şartlarda *amfi*-formu, *amfi*-oksim kullanılırsa pH<3'de *anti*- formu elde edilmektedir.

Maddenin IR spektrumunda: 3400 cm⁻¹'de sekonder amine ait N-H gerilmesi *anti*-komplekslerde net olarak gözlenemezken *amfi*-komplekste net bir şekilde gözlemlendi. 3200 cm⁻¹'de *amfi* yapısına ait OH piki, 2920-2840 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmeleri ve 1640 cm⁻¹ ile 1600 cm⁻¹'de *amfi*-nikel(II) kompleksindeki HN=C=N-OH ve HN=C=N-O gruplarına ait C=N'ler iki ayrı pik halinde gözlemlendi. 1460 cm⁻¹'de alifatik C-H düzlem içi eğilmeleri, 1240-1260 cm⁻¹'de aromatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, 1120 cm⁻¹'de alifatik C-O-C'ların asimetrik gerilmeleri, 860-840 cm⁻¹'de N-O piki gözlemlendi (Spektrum 25).



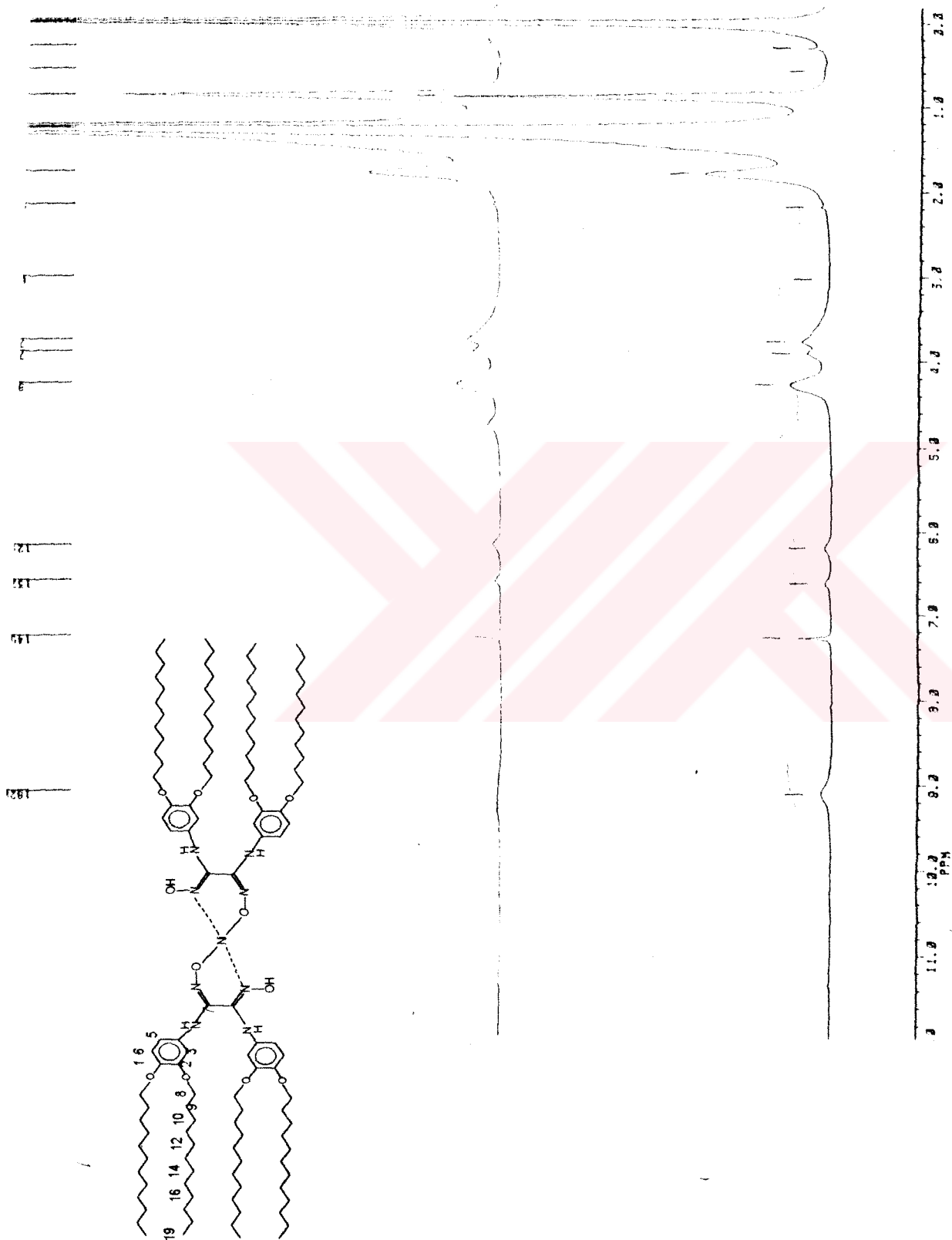
Spektrum 25. *Amfi*-[Ni(HL)₂] Kompleksinin IR Spektrumu

Bu bileşiğin (Şekil 3.2) CDCl_3 'de alınan ^1H NMR spektrumunda, 9.2 ppm'de *amfi*-yapısının karakteristik OH grubuna ait proton geniş bir band olarak gözlemlendi ve bu pik D_2O ilavesiyle kayboldu. *Amfi*-nikel(II) kompleksinin ^1H NMR'ında başlangıç maddeleri ve H_2L ligandına göre aromatik bölgede farklılıklar vardır. Aromatik bölgeye ait 3, 5 ve 6 numaralı C atomu üzerindeki protonlar *amfi*-nikel(II) kompleksinin paramanyetik olmasından dolayı 6.6-6.2 ppm'de geniş ve integral değerleri çok küçük çıktı. Nikel(II) ile *vic*-dioksimler *anti* yapıda kare-düzlem yapı oluştururken, *amfi*-yapıda tetrahedral yapıya dönerler. Molekülün geometrisine bağlı olarak d-elektronları farklı yarımalar göstermekte ve çiftleşmemiş elektron sayısı da buna göre değişmektedir. d^8 konfigürasyonundaki Ni(II) iyonunun kare düzlemsel alanda dx^2-y^2 dışında bütün d orbitallerinin herbirinde çiftleşmiş iki elektron yer alırken, tetrahedral alanda çiftleşmemiş iki elektronu bulunmaktadır.

Amfi-nikel(II) tetrahedral bir kompleks oluşturduğu için paramanyetikdir. Bundan dolayı genel olarak, pikler geniş çıkmış olup 8 ve 8' numaralı C atomları üzerindeki protonlar 4.4-3.8 ppm'de geniş yaygın pikler olarak gözlemlendi. 9 ve 9' numaralı C atomları üzerindeki protonlarda 1.8 ppm'de yarılmış gözlenmemiştir. Alifatik zincir üzerinde bulunan diğer atomları üzerindeki protonlar 1.4 ppm'de multipler olarak çıktı. Fakat bu alifatik CH₂'lere komşu olan 0.8 ppm'de çıkan 19 ve 19' numaralı C atomları üzerindeki protonlar triplet olması beklenirken singlet olarak gözlemlendi. Tüm bu veriler sonucunda, nikel(II) kompleksinin *amfi*-yapıda olduğuna karar verildi (Spektrum 26).

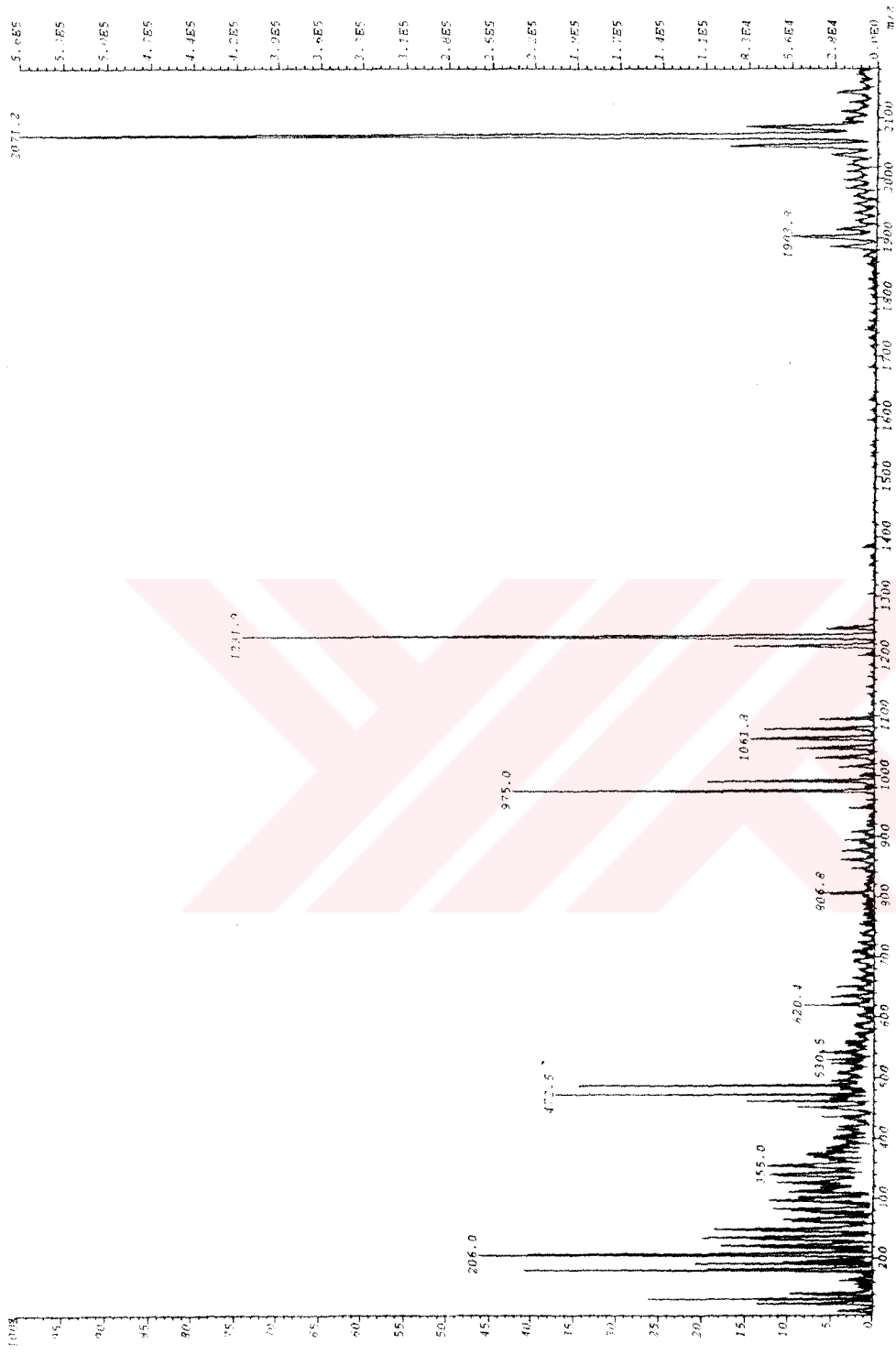
Ayrıca *amfi*-nikel(II) kompleksi paramanyetik olduğundan dolayı ¹³C NMR'da iyi bir spektrum elde edilemedi.

Bu bileşiğin (Şekil 3.2) FAB yöntemi ile incelenen kütle spektrumunda mol piki 2071 olarak gözlemlendi. Ayrıca molekülden önce benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından birisinin kopması ile 1903'de (M-C₁₂H₂₅) bir pik, yine benzen halkasına bağlı dodesil gruplarından beş tanesinin kopması ile 1231'de (M-C₆₀H₁₂₅) bir pik, aynı şekilde 1061'de (M-C₇₂H₁₅₀) ve 975'de (M-C₈₄H₁₇₅)' çıkan pikler molekülden dodesil gruplarının kopuşunu gösterdi (Spektrum 27).



Spektrum 26. $\Delta_{\text{Ni}}[\text{Ni}(\text{HL})_2]$ Kompleksine ait ^1H NMR Spektrumu

FILE: MAR-97-404-NI_Ebentz_5_19-10_06_Acquis19.MAR-1998 11:04:38 +6:45 CaL:MAR-18
CANDAC FAB+ Magnet RE: 555165 TIC: 18746716



Spektrum 27. Amfi-[Ni(HL)₂] Kompleksine ait Kütüle Spektrumu

Ligand ve komplekslerin U.V. spektrumları kloroformda incelenmiş olup, herbirinin değerleri deneysel kısımda verildi. Komplekslerin U.V. spektrumlarında ilginç bir sonuç gözlenemedi. Özellikle, hezanda çözünmedikleri için Ohta'nın incelemiş olduğu solvatokromisim ile ilgili bir mukayese yapılamadı. Fakat *anti*-nikel(II) kompleksi ile CCl₄, THF ve kloroform'da çözücü etkisini incelemek amacıyla U.V. çalışması yapıldı, fakat solvatokromizm gözlenemedi.

4.9. Komplekslerin Mezomorfik Davranışları

Anti-nikel(II), *amfi*-nikel(II) ve palladyum(II) komplekslerinin sıvı kristal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), polarize mikroskop ve X-ışını difraktometresi ile incelendi.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

Toz olarak ele geçmiş olan *anti*-nikel(II) kompleksinin 5°C/dakika hızla ilk ısıtmasında 77.7°C'de ($\Delta H=50.80$ J/g) ve 117.2°C'de ($\Delta H=1.62$ J/g) iki endotermik pik gözlemlendi. Bunlardan 77.7°C'deki pik erime noktasını gösterirken, 117.2°C'deki pik İzotrop olduğu berraklaşma noktasını gösterir. 1. soğutmada 115.2°C'de maddenin sıvı (izotrop) halden sıvı kristal hale geçişi ($\Delta H=1.62$ J/g) gözlemlendi. Ancak -25°C'ye kadar inildiği halde sıvı kristal halden kristal hale geçiş olmamıştır. İkinci ısıtmada ise (5°C/dakika) sadece bir endotermik pik gözlemlendi. Bu endotermik pik ise 117.2°C'deki berraklaşma noktasıdır.

Toz olarak ele geçmiş olan *amfi*-nikel(II) kompleksi 5°C/dakika hızla ısıtıldığı zaman sadece 65.7°C'de ($\Delta H=71.3$ J/g) erime noktasının endotermik piki gözlemlendi. 120°C'nin üzerinde ise bozunma meydana geldiği için berraklaşma noktası gözlenemedi.

Toz olarak ele geçmiş olan palladyum(II) kompleksi 5°C/dakika hızla ısıtıldığı zaman 80°C'de ($\Delta H=7.02$ J/g) ve 131.2°C'de ($\Delta H=3.21$ J/g) iki endotermik pik gözlemlendi. Bunlardan 80°C'deki pik erime noktasını gösterirken, 131.2°C'deki pik izotrop olduğu berraklaşma noktasını gösterir. 1. soğutmada 129.5°C'de maddenin sıvı (izotrop) halden sıvı kristal hale geçişi ($\Delta H=3.21$ J/g) gözlemlendi. Ancak oda sıcaklığında bile maddede sıvı kristal halden kristal hale geçiş olmamıştır. İkinci ısıtmada ise (5°C/dakika) sadece bir endotermik pik gözlemlenmiş olup bu pik 131.2°C'deki berraklaşma noktasıdır.

84085

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİMLER'İN RENKLİ SIVI KRİSTAL
ÖZELLİĞİ GÖSTEREN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Gülay GÜMÜŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Vefa AHSEN

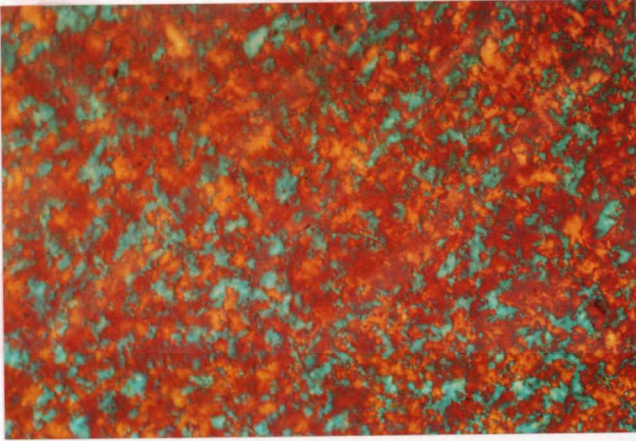
TEZ YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

GEBZE

1999

Polarize Mikroskop Ölçümleri

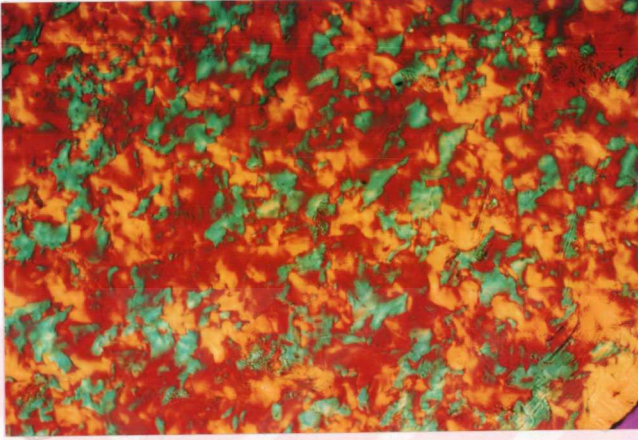
Anti-nikel(II) kompleksini oda sıcaklığında 10°C/dakika hızla ısıtmaya başladığımızda 77.7°C'de karakteristik bir sıvı kristal faz oluştu. Isıtmaya devam edildiğinde kompleks 117.2°C'de izotropik sıvı oluşturacak şekilde berraklaşır. Bu izotropik sıvı 120°C'den itibaren soğutulmaya başlandığında 115°C'de fan (yelpaze) tipi tekstür görüldü. Bu yapının literatürlerde belirtildiği gibi [Mohr, 1996; Ohta, 1991] diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar mezofaz yapısına (D_{hd}) uygun olduğu görüldü. Bu madde soğutmaya devam edildiğinde kristallenmeden aynı görüntüsünü muhafaza etmektedir. Bu davranış aynı zamanda DSC ile de gözlemlendi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. *Anti*-[Ni(HL)₂] Kompleksinin Fan Tekstür Görüntüsü

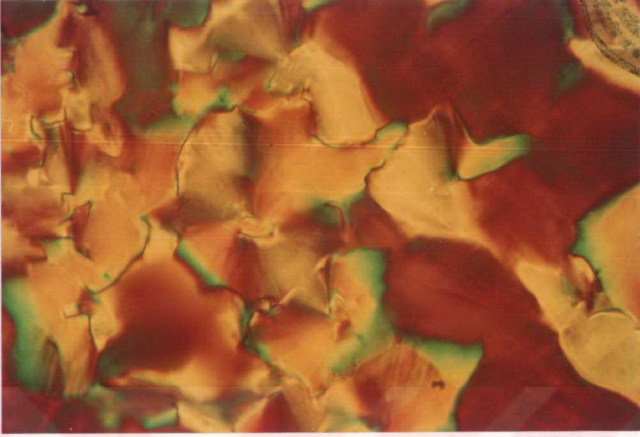
Amfi-nikel(II) kompleksinin berraklaşma noktasını DSC'de gözleyemeyizken, polarize mikroskopta berraklaşma noktasını tespit edip sıvı kristal tekstürünü görüntüledik. *Amfi*-nikel(II) kompleksini oda sıcaklığında 10°C/dakika hızla ısıtmaya başladığımızda 65.7°C'de karakteristik bir sıvı kristal faz oluştu. Isıtmaya devam edildiğinde kompleks 145°C'de izotropik sıvı oluşturacak şekilde berraklaşır. Bu izotropik sıvı 160°C'den itibaren soğutulmaya başlandığında 140°C'de fan (yelpaze) tipi tekstür görüldü. Bu yapının literatürlerde belirtilenlere benzer [Mohr, 1996; Ohta 1991] diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar mezofaz yapısına (D_{hd}) uygun olduğu görüldü. Bu madde soğutmaya devam edildiğinde

kristallenmeden aynı görüntüsünü muhafaza etmektedir. Bu davranış aynı zamanda DSC ile de gözlendi (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. *Amfi*-[Ni(HL)₂] Kompleksinin Fan Tekstür Görüntüsü

Palladyum(II) kompleksini oda sıcaklığında 10°C/dakika hızla ısıtmaya başladığımızda 80°C'de karakteristik bir sıvı kristal faz oluştu. Isıtmaya devam edildiğinde kompleks 131.2°C'de izotropik sıvı kristal oluşturacak şekilde berraklaşır. Bu izotropik sıvı 150°C'den itibaren soğutmaya başladığında 129.5°C'de fan (yelpaze) tekstür görüldü. Bu yapının literatürlerde belirtildiği gibi [Mohr, 1996; Ohta, 1991] diskotik hekzagonal düzensiz kolonlar mezofaz yapısına (D_{hd}) uygun olduğu görüldü. Bu tekstür soğutmaya devam edildiğinde kristallenmeden aynı görüntüsünü muhafaza etmektedir. Bu davranış aynı zamanda DSC ile de gözlendi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Pd(HL)₂ Kompleksinin Fan Tekstür Görüntüsü

X- Işınları ile Ölçümler

Anti-[Ni(HL)₂] kompleksinin X-ışınım verileri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1.

Anti-[Ni(HL)₂] Kompleksinin Oda Sıcaklığında X- Işınları Verileri

Pik no	Aralık(°A)		Kafes sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan	
1	33.09	33.09	a=38.20°A
2	18.78	19.10	
3	15.69	16.55	
4	4.44	-	

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 38.20 Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band $2\theta \cong 20^\circ\text{C}$ ($d=4.4\text{Å}$)'da görülür. Bu yüzden bu sonuçlardan bu yapının diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar (D_{hd}) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

$\text{Pd}(\text{HL})_2$ kompleksinin X-ışınım verileri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2.
 $\text{Pd}(\text{HL})_2$ Kompleksinin Oda Sıcaklığında X- Işınları verileri

Pik no	Aralık ($^\circ\text{A}$)		Kafes sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan	
1	32.41	32.41	a=37.42 $^\circ\text{A}$
2	18.82	18.71	
3	16.32	16.21	
4	12.36	12.25	
5	10.80	10.80	
6	8.13	9.35	
7	7.46	8.98	
8	4.52	-	

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 37.42 Å'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band $2\theta \cong 20^\circ\text{C}$ ($d=4.52\text{Å}$)'de görülür. Bu yüzden bu sonuçlardan bu yapının diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar (D_{hd}) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

$\text{Amfi}[\text{Ni}(\text{HL})_2]$ kompleksinin X-ışınım verileri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3.
 $\text{Amfi}[\text{Ni}(\text{HL})_2]$ Kompleksinin Oda Sıcaklığında X-Işınları Verileri

Pik no	Aralık ($^\circ\text{A}$)		Kafes sabiti
	Gözlenen	Hesaplanan	
1	31.57	31.57	a=38.20Å
2	18.48	18.23	
3	15.30	15.79	
4	4.44	-	

Bu sonuçlar hegzagonal bir düzenlemeye sahip disk şeklindeki moleküllerin iki boyutlu hegzagonal kafes sistemini doğrular. Kafes (lattice) parametresi 38.20 \AA 'dur. Alkil zincirlerini ifade eden difüze band $2\theta \cong 20^\circ\text{C}$ ($d=4.44\text{ \AA}$)'de görülür. Bu yüzden bu sonuçlardan bu yapının diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar (D_{hd}) mezofaz yapısında olduğu anlaşılmıştır.



KAYNAKLAR

ACTON,E.M., Lerom,M.W., and Stone,H., C.A. (Vol.90, 70801u, 1979)
U.S.S.R., 632, 689, (1978).

AHSEN,V., and Bekaroğlu,Ö., **Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem.**, 15, 61-73, (1985).

AHSEN,V., Gökçeli,F., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Soc.,Dalton Trans.**, 1827-1831, (1987).

AHSEN,V., Gürek,A.,Gül,A., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Soc.,Dalton Trans.**, 5-8, (1990).

AHSEN,V., Musluoğlu,E., Gürek,A., Gül.A., Bekaroğlu,Ö., and Zehnder,M., **Helv.Chim.Acta.**, 73, 174-179, (1990).

ALEXANDAU,E.N., and Nicolaidis,D.N., **J.Chem.Soc.**, 17, 2319, (1969).

ALIKINA,N.A., Korolkova,L.V., and Nakostik,V.L., C.A. (Vol:110, 119604e, 1988) U.S.S.R., 1, 440, 954, (1988).

ALTUNTAŞ,Z., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Research.**, (S) 24-25, (1994).

AVRAM,M., and Mateescu,G.H., **Infrared Spectroscopy.**, John Wiley Sons Inc., New York, (1972).

BAMBENEK,M.A., and Pelaum,R.T., **Inorganic Chemistry** 2, 21 (1963).

BANKS,C.V., and Barnum,D.W., **J.Am.Chem.Soc.**, 80, 476, (1958).

BANKS,C.V., and Carlson,A.B., **Anal.Chim.Acta.**, 7, 291-301, (1952).

BARANY,A., Braude,E.A. and Pianka,M., **J.Chem.Soc.**, 1898-1902, (1949).

BELLUCCI,S., and Gerber,H.R., **C.A.** (Vol.102, 74203q, 1985)
Eur.Pat.Appl.EP., 122, 231, (1984).

BERREMAN,DW., **J.Opt.Soc.Am.**, 63, 1374, (1974).

BISCHOFF,A.C., and Nastvogel,O., **Ber. Otsch.Chem.Ges.**, 23, (1980).

BORELLO,E., and Colombo,M., **Gazz.Chim.Ital.**, 87, 615-629, (1957).

BOYER,J.H., Toggweiler,U., and Stoner,G.A., **J.Am.Chem.Soc.**,79, 1748-1751,
(1957).

BRINTZINGER,H., and Titzmann,R., **Chem.Ber.**, 85, 344-345, (1952).

BROOKS,J.D., and Taylor,G.H., **Carbon.**, 3, 185, (1965).

BROOKS,S.G., Evans,G.F.H., Green,J.S., and Wyman,L.J., **J.Chem.Soc.**, 4614-
28, (1958).

BROWN,G., and Wolken,J., **Liquid Crystals and Biological Structures.**,
1-4, 1-55, (1979).

BROWN,G.H., **Chemistry.**, 40, 60, (1967).

BROWN,J.F., **J.Am.Chem.Soc.**, 77, 6348, (1955).

BUDZIKIEWICZ,H., Djerassi,C., Williams,D., **Mass Spectrometry of
Organic Cpds.**, 1975.

BULL,M.J., and Searle,R.J.G., **C.A.** (Vol.92, 215071j, 1980) **Ger.Offen.**, 2, 926,
408, (1980).

BULL,M.J., Davies,J.H., Searle,R.J.G., and Henry,M., **Pestic.Sci.**, 11 (2), 249-
56, (1980).

CHAKRAVORTY,A., **Coord.Chem.Rev.**, 13, 1-46, (1974).

CHANDRASEKHAR,S., Sodashiva,B.K., and Suresh,K.A., **Pramana.**, 9, 471,
(1977).

CHI-TUNG,H., C.A. (Vol:106, 66751j, 1987) **Eur.Pat.**, 198, 687, (1986).

DE SİLVA,W., C.A. (Vol:98, 160421q, 1983) **U.S. Patent.**, 4, 365, 981 (1982).

DEMUS,D., Demus,H., and Zschke,H., **Flüssige Kristalle in Tabellen.**,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974; vol 2,
(1984).

DORN,F., C.A. (Vol:97, 163017c, 1982) **Eur.Pat.**, 49, 854, (1981).

EDERY,H., and Schatzberg,Parath,G., **Science.**, 128, 1137-1138, (1958).

ELOY,F., and Lenaers,R., **Chem.Rev.**, 62, 155-183, (1962).

EPSTEIN,J., and Bodor,N.S., C.A. (Vol: 95, 62009e, 1981) **U.S. Patent.**, 4,
263, 305 (1981).

ERDİK,E., **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler.**, Gazi Büro
Kitabevi, Ankara, 386, (1993).

ERTAŞ,M., Ahsen,V., Gül., A. and Bekaroğlu,Ö., **J.Organomet.Chem.**, 333,
383-385, (1987).

ERTAŞ,M., Ahsen,V., Gül.A., and Bekaroğlu,Ö., **J.Organomet.Chem.**, 335,
105-108, (1987).

ERTAŞ,M., Gürek,A.,Gül.A., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Research.**, (S) 109
and (M) 1157-1167, (1988).

ERTAŞ,M., Koray,A.R., Ahsen,V., and Bekaroğlu,Ö., **J.Organomet.Chem.**,
317, 301-306, (1986).

ERTAŞ,M., Koray,A.R., Ahsen,V., and Bekaroğlu,Ö., **J.Organomet.Chem.**,
319, 197-199, (1987).

ESPINET,P., Esteruelas,M.A., and Oro,L.A., **Coordination Chemistry
Reviews.**, 117, 215-274, (1992).

FRIBERG,S., and Larsson,K., **Liquid Crystals and Emulsions.**, 7, 2,
(1976).

FUJI PHOTO FILM CO.LTD., C.A. (Vol:65, 1661c, 1966) **Belg.**, 662, 962,
(1965).

GATTERMANN,L., and Ritschke,A., **Ber.Deutsch.Chem.Ges.**, 23, 1738,
(1890).

GRAY,G.W., **Thermotropic Liquid Crystals.**, John Wiley & Sons , New
York, 22, (1987).

GRUNDMANN,C., **Forsch.Chem.Forsch.**, 62, 711, (1966).

GRUNDMANN,C., Mini,V., Dean,J.M., Frommeld,H.D., **Annalen Chem.**, 687,
191-214, (1965).

GUETTE,J.P., Armand,J., and Lacombe,L., **C.R.Acad.**, 264, 1509, (1967).

GUSTAV,W., C.A. (Vol:66, 28891c, 1967) **U.S. Patent.**, 3, 282, 672, (1966).

GUTMAN,A.D., C.A. (Vol: 76, 25422w, 1972) **Ger.Offen.**, 2, 116, 369, (1971).

GÜL,A., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Soc.Dalton Trans.**, 2537-2541, (1983).

GÜL,A., and Bekaroğlu,Ö., **Synth.React., Inorg.Met-Org.Chem.**, 12, 889,
(1982).

GÜL,A., Okur,A.I., Cihan,A., Tan,N., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Research.**,
(S) 90-91 and (M) 0881-0890, (1986).

GÜROL,I., Ahsen,V., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Soc., Dalton Trans.**, 2283-
2286, (1992).

HAKEN,P., Appleton,R.F., and Armitage,B.P., C.A. (Vol:93, 94994x, 1980)
Eur.Pat., 6, 254, (1980).

HAMURYUDAN,E., and Bekaroğlu,Ö., **Chem.Ber.**, 127, 2483-2488, (1994).

HERCULES INC., C.A. (Vol:96, 40744j, 1982) **Neth.Pat.**, 80, 01, 748, (1981).

HOUBEN,J., and Kauffmann,H., **Ber.Chem.Ges.**, 46, 2831-2835, (1913).

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., C.A. (Vol: 67, 65082f, 1967)
Neth.Pat., 6, 614, 765, (1966).

INNS,R.H., and Leadbeater,L., **J.Pharm.Pharmacol.**, 35(7), 427-33, (1983).

İREZ,G., and Bekaroğlu,Ö., **Synth.React. Inorg.Met-Org.Chem.**, 13, 781,
(1983).

JOHASSON,G., **Acta.Chem.Scand.**, 14, 771, (1960).

KARRER,F., C.A. (Vol:106, 101739k, 1987) **Eur.Pat.**, 200, 686, (1986).

KLEINSPEHN,G.G., Jung.J.A., and Studniarz,S.A., **J.Org.Chem.**, 32, 460,
(1967).

KOÇAK,A., and Bekaroğlu,Ö., **Synth.React. Inorg.Met-Org.Chem.**, 14,
753-761, (1984).

KOÇAK,M., and Bekaroğlu,Ö., **Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem**, 15, 479-
491, (1985).

KUNTSCHIK,L.F., and Edwards,R.S., C.A. (Vol:72, 80662s, 1971) **Ger.Offen.**,
1, 930, 711, (1970).

KURIHARA,T., Takeda,H., and Ishizawa,F., C.A. (vol:95, 186153s).
Annu.Rep.Tohoku Coll.Pharm., 27, 145-152, (1980).

LEHMANN,O., **Flüssige Kristalle, Sowie Plöstizitat von Kristallen
Im Allegemeinin, Moleculare Umlagerungen and Aggreg
Zumstandsönderugen**, Englemann., Leipzig, Germany, (1904).

LEHMANN,O., **Zs.Phys.Chem.**, 5, 427, (1890).

- LORENZ,W., and Hamman,I., C.A. (Vol:76, 33961m, 1972) **Ger. Offen.**, 2, 011, 182, (1970).
- MARKLEY,L.D., C.A. (Vol:115, 114366x, 1991) **U.S. Patent.**, 5, 013, 352, (1991).
- MASSOLINI,G., Kitsos,M., Gandini,C., and Coccialanza,G., C.A., (Vol:111, 110906t, 1989) **Pestic.Sci.**, 26(2), 209-214, (1989).
- MATHIAS,G., **Double Liaison.**, 113, 47-51, (1965).
- MOHR,B., Enkelmann,V., and Wegner,G., **Mol Cryst.Liq.Cryst.**, 281, 215-228, (1996).
- MOHR,K., Moedicke,A., Weissflog,W., and Zschke,H., **Z.Chem.**, 30(8), 295, (1990).
- MOORE BUSINESS FORMS, INC., C.A. (Vol:89, 207316r) **Fr.Demande.**, 2, 353, 525, (1978).
- MUSLUOĞLU,E., Ahsen,V., Gül.A. and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Research.**, (S) 303 and (M) 2830-2839, (1991).
- MUSLUOĞLU,E., Gürek,A., Ahsen,V., Tan,N., and Bekaroğlu,Ö., **J.Chem.Research.**, (S) 146-147 and (M) 988-997, (1990).
- NAKAMURA,A., Konishi,A., and Otsuka,S., **J.Chem.Soc.,Dalton.Trans.**, 488-495, (1979).
- NESMEYANOV,A.N., and Nescmeyanov,N.A., **Fundamentals of Organic Chemistry.**, Mir Published (1976)., Revised from The Russian Edition, (1974).
- NISHIOKA,T., Maehara,A., Mizutani,M., Itaya,N., Nakayama,I., and Hirano, C.A. (Vol:92, 198103b, 1980) **Jpn.Kokai Tokkyo Koho.**, 19, 138, 532, (1979).
- OCHSNER,P.A., C.A., (Vol:100, 5857c, 1984) **Eur.Pat.**, 85, 352, (1983).

- OHTA,K., Hasebe,H., Moriya,M., Fujimoto,T., and Yamamoto,I.,
J.Mater.Chem., 1(5), 831-834, (1991).
- OHTA,K., Moriya,M., Ikejima,M., and Hasebe H., **Bull.Chem.Soc.Jpn.**, 66,
3553-3558, (1993).
- OHTA,K., Muroki,H., Takagi,A., Hatada,K.I., Ema.H.I., Yamamoto,I., and
Matsuzaki,K., **Mol.Cryst.Liq.Cryst.**, 140, 131-152, (1986).
- OHTA,T., Watanabe,T., Fujimoto,T., and Yamamoto,I.,
J.Chem.Soc.Chem.Commun., 1611, (1989).
- PATAI,S., **The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bound.**, 386
(1970).
- PEDERSEN,B.S., and Larsen,E., **Acta Chem.Scand.**, 27, 3291-3301, (1973).
- PHAM,H.C., Chanvattey,S., Azum,M.C., and Duch,K.P., **Therapie.**, 25(3), 539-
552, (1970).
- PLIVA,T. C.A. (Vol:74, 142295b, 1971) **Brit.Pat.**, 1, 221.088, (1971)
- PONZIO,G., and Boldrocco,F., **Gazz.Chim.Ital.**, 60, 415-429, (1930).
- POSHIOKA,Y., C.A. (Vol:107, 178314w, 1987) **Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP**,
62, 22, 871, (1986).
- REINÏTZER,F., **Monatsh.Chem.**, 9, 421, (1888). An English translation was
published in **Liq.Cryst.**, 5, 7, (1989).
- RENTZEA,C., Sauter,H., Spiegler,W., and Jung,J., C.A. (Vol:102, 113508q,
1985) **Ger.Offen.**, 3, 321, 183, (1984).
- RICHENS,D.T., and Sykes,A.G., **Commente Inorg.Chem.**, 1, 141, (1981).
- SAKASHITA,H., Nishitani,A., Sumiya,Y., Terauchi,H., Ohta,K., Yamamoto,I.,
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 163, 211-219, (1988).

- SEARLE,R.J.G., Haddock,E., and Hopwood,W.J., **C.A.** (Vol.74, 42185x, 1971)
British Patent., 1, 207, 788,
- SERİN,S., and Bekaroğlu,Ö., **Z.Anorg. Allgem.Chem.**, 496, 197-204, (1983).
- SCHVARTSMAN,F.P. and Krongauz,V.A., **Nature.**, 309, 608, (1984).
- SCHVARTSMAN,F.P., and Krongauz,V.A., **J.Phys.Chem.**, 88, 6448, (1984).
- SIKDER,A.K., Pandey,K.S., Jalswal,D.K., and Dube,Shashi,, **J.Pharm. Pharmacol.**, 44(12), 1038-40, (1992).
- SMITH,P.A.S., **The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds.**, 11, 29-68 (1966).
- SMITH,P.A.S., **The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds.**, 165, (1966).
- STEGEMEYER,H., **Liquid Crystals.**, Steinkopff Darmstadt, Springer New York, (1994).
- STEINKOPT,W., and Jurgens,B., **J.Parkt.Chem.**, 83 (1911).
- STEINMETZ,H.J., and Schwochou,K., **C.A.** (Vol:119, 130418d, 1993)
Ger.Offen., 4, 128, 181, (1992).
- STETTER,J., Buechel,K.H., Reinecke,P., Brandes,W., and Frohberger,P.E., **C.A.** (Vol:100, 6525e, 1984) **Ger.Offen.**, 3, 208, 194, (1983).
- TERECH,T., Chachaty,T., Gaillard,J., and Giround-Godqu,M., **J.Phys.**, 48, 663, (1987).
- TIBOR,Z., **C.A.**, (Vol:55, 13749f, 1962) **Biochem.Pharmacol.**, 7, 195-220, (1961).
- TOYODA,T., Nohara,I., Miyasaka,M., and Dezuki,H., **C.A.** (Vol:118, 175541j, 1993) **Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP.**, 05, 09, 493, (1993).
- UNGARD,R., El Haj,B., and Smid,J., **J.Am.Chem.Soc.**, 98, 5198, (1976).

- UNGNADÉ,H.E., Fritz,G., Kissinger,L.W., **Tetrahedron.**, 19, 235-248, (1963).
- UNGNADÉ,H.E., Kissinger,L.W., Narath,A. and Barham,D.C., **J.Org.Chem.**, 28, 134-136, (1958).
- UNILEVER,N.V., C.A. (Vol:35, 15966c, 1961), **Ger.Offen.**, 1, 059, 631, (1959).
- UNTERHALT,B., and Ghori,M., **Z.Lebensm.-Unters.Forsch.**, 170 (1), 34-35, (1980).
- WOOLLINS,J.D., **Inorganic Experiments.**, WILEY-VCH, 143, (1994).
- YAMADA,Y., Saito,J., Gotoh,T., Katsumata,O., and Sakawa,S., C.A. (Vol:101, 21074w, 1984) **Eur.Pat.**, 112, 524, (1984).
- YOSHIOKA,Y., C.A. (Vol:107, 178314w, 1987) **Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP.**, 62, 22, 871, (1987)
- ZBIGNIEW,J., and Andrzej,G., **Polimery.**, 8(7-8), 287-90, (1963).
- ZÖNGÜR,A.E., and Bekaroğlu,Ö., **Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem.**, 14, 81-83, (1984).

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Trabzon'da doğdu. 1982 yılında Bakırköy Lisesi'nden mezun oldu. 1989 yılında Haziran döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1990 Ocak ayından itibaren TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya Bölümü'nde Araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir. 1996 Güz Döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. Evli ve bir kız çocuk annesidir.

