

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALOMESOGENLERDE FLOROALKİL  
ZİNCİRLERİNİN MESOMORFİK ÖZELLİKLERE  
ETKİSİ**

Kimyager Dilek GÜZELLER

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı:** Doç. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN (Yıldız Teknik Üniversitesi)

İSTANBUL, 2007

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 GİRİŞ.....	1
2 SIVI KRİSTALLER.....	2
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi.....	2
2.2 Genel Bilgi.....	4
2.3 Sıvı Kristal Fazları.....	4
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları.....	6
2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları.....	9
2.3.3 Kiral Sıvı Kristal Fazları.....	11
3 METALOMESOGENLER.....	15
3.1 Tarihçesi ve Gelişimi.....	15
3.2 Genel Bilgi.....	16
3.3 Paladyum Metali İçeren Kalamitik Metalomesogenler.....	17
3.3.1 Monodentate (Tek Dişli) Ligandlarla Oluşan Paladyum Kompleksleri.....	18
3.3.2 Bidentate (Çift Dişli) Ligandlarla Oluşan Paladyum Kompleksleri.....	20
3.3.2.1 Dinükleer <i>orto</i> -Paladyum Kompleksleri.....	21
3.3.2.2 Mononükleer <i>orto</i> -Paladyum Kompleksleri.....	23
3.3.3 Kiral Paladyum Kompleksleri.....	25
3.4 Paladyum Metali İçeren Diskotik Metalomesogenler.....	28
4 FLOROALKİLENMİŞ METALOMESOGENLER.....	29
4.1 Sıvı Kristal Sistemlerde Flor Atomunun Rolü.....	29
4.2 Sıvı Kristal Bileşiklerinde Flor Atomunun Pozisyonu.....	30
4.3 Floroalkillenmiş Metalomesogenlerde Mesomorfizm.....	32
5 MATERYAL.....	37
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
5.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	39
6 DENEYSEL ÇALIŞMA.....	40
6.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	40
6.1.1 (S)-2- Metilbutilosilat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	40

6.1.2	(S)-1-(2- Metilbutoksi)-4-nitrobenzen Bileşğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri .....	42
6.1.3	(S)-4-(2- Metilbutoksi)anilin Bileşğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri....	45
6.1.4	3,4- ve 4- Alkiloksi Süstitüe Benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri .....	48
6.1.5	İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri .....	67
6.1.6	Klor-köprülü Dinükleer <i>orto</i> -Paladyum(II) Kompleklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri .....	97
6.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi .....	118
7	SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	136
7.1	Sentez ve Karakterizasyon .....	136
7.2	Mesomorfik Özellikler .....	145
	KAYNAKLAR.....	149
	ÖZGEÇMİŞ .....	151

## SİMGE LİSTESİ

$Ch$	Kolesterik faz
$Col_h$	Hekzagonal kolumnar faz
$Col_o$	Oblique kolumnar faz
$Col_r$	Rectangular kolumnar faz
$Col_{tet}$	Tetragonal kolumnar faz
$Col^*$	Kiral kolumnar faz
$D_L$	Diskotik lamelar faz
$Iso$	İsotropik
$K$	Kristal
$LC$	Liquid Crystal
$L_{Col}$	Lamelar kolumnar faz
$L_D$	Lamelar diskotik faz
$M$	Metal
$M^+$	Moleküler iyon piki
$n$	Yönlendirici vektör
$N$	Nematik faz
$N^*$	Kiral nematik faz
$N_{col}$	Kolumnar nematik faz
$N_D$	Diskotik kolumnar faz
$Sm$	Smektik faz
$Sm^*$	Kiral smektik faz

## KISALTIMA LİSTESİ

AFLC	Antiferroelectric Liquid Crystal
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl <sub>3</sub>	Dötero Kloroform
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
EA	Elementel Analiz
EtOH	Etanol
FLC	Ferroelectric Liquid Crystal
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
p-Tos	p-Toluensulfonik Asid
STN	Super Twisted Nematik
TLC	Thin Layer Chromatography
TN	Twisted Nematik
UV	Ultraviyole
VIS	Visible

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	İlk keşfedilen sıvı kristal bileşiği kolesteril benzoat'ın kimyasal formülü .....	2
Şekil 2.2	Misel ve visel yapıların oluşumu.....	5
Şekil 2.3	Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı .....	6
Şekil 2.4	Çubuksu meogen ve nematik fazın şematik diyagramı.....	7
Şekil 2.5	Çubuksu mesogen ve gerçek smektik mesofazların şematik diyagramı .....	8
Şekil 2.6	Sıvı kristal mesofazların normal termodinamik düzenindeki (azalan sıcaklık..... ile) artış yönü.....	8
Şekil 2.7	Disk benzeri moleküllerden oluşmuş nematik fazların şematik diyagramı .....	9
Şekil 2.8	Kolumnar fazlarda kolonların üstten görünümü .....	10
Şekil 2.9	Lamelar fazlardaki (sırasıyla; $D_L$ , $L_D$ , $L_{Col}$ ) düzenlenme .....	10
Şekil 2.10	Kiral nematik fazın şematik diyagramı ve TN göstergelerde mesogenlerin yönlendirmeleri.....	12
Şekil 2.11	Kiral smektik $C^*$ ve $C_A^*$ fazlarının heliksel yapılarının şematik diyagramları .....	13
Şekil 2.12	$SmC^*$ ve $SmC_A^*$ fazlarındaki ferroelektrik davranışların şematik diyagramı....	13
Şekil 2.13	Kiral rectangular kolumnar mesofazın moleküler yönlendirme doğrultuları .....	14
Şekil 3.1	İlk mesogenik Schiff bazı kompleksi .....	15
Şekil 3.2	Metalomesogenlerin sınıflandırılması.....	17
Şekil 3.3	Tek dişli ligandlardan oluşmuş tipik bir kalamitik metalomesogen.....	18
Şekil 3.4	Ligandlara göre çeşitlendirilmiş dinükleer orto-paladyum mesogenler.....	22
Şekil 3.5	Kompleks 13'ün koordinasyon geometrileri.....	23
Şekil 4.1	Flor atomunun yer alabileceği molekül kısımları.....	30
Şekil 4.2	Moleküler yapılarda flor atomunun pozisyonuna ilişkin çubuksu molekül örnekleri.....	31
Şekil 4.3	a) Parafinik zincirlerin tabakalardaki düzeni, b) Parafinik ve perflorlanmış zincirlerin tabakalardaki düzeni .....	33
Şekil 6.1	Bileşik 1'in UV spektrumu.....	41
Şekil 6.2	Bileşik 1'in IR spektrumu .....	41
Şekil 6.3	Bileşik 2'nin UV spektrumu.....	43
Şekil 6.4	Bileşik 2'nin IR spektrumu .....	43
Şekil 6.5	Bileşik 2'nin $^1H$ -NMR spektrumu.....	44
Şekil 6.6	Bileşik 3'ün UV spektrumu.....	46
Şekil 6.7	Bileşik 3'ün IR spektrumu .....	46
Şekil 6.8	Bileşik 3'ün $^1H$ -NMR spektrumu.....	47
Şekil 6.9	Bileşik 4a'nın $^1H$ -NMR spektrumu .....	50
Şekil 6.10	Bileşik 4a'nın $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	51
Şekil 6.11	Bileşik 4b'nin $^1H$ -NMR spektrumu.....	53
Şekil 6.12	Bileşik 4b'nin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	54
Şekil 6.13	Bileşik 4c'nin $^1H$ -NMR spektrumu .....	56
Şekil 6.14	Bileşik 4c'nin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	57
Şekil 6.15	Bileşik 5a'nın $^1H$ -NMR spektrumu.....	59
Şekil 6.16	Bileşik 5a'nın $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	60
Şekil 6.17	Bileşik 5b'nin $^1H$ -NMR spektrumu.....	62
Şekil 6.18	Bileşik 5b'nin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	63
Şekil 6.19	Bileşik 5c'nin $^1H$ -NMR spektrumu.....	65
Şekil 6.20	Bileşik 5c'nin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	66
Şekil 6.21	Bileşik 6a'nın UV spektrumu.....	69
Şekil 6.22	Bileşik 6a'nın $^1H$ -NMR spektrumu.....	70
Şekil 6.23	Bileşik 6a'nın $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	71

Şekil 6.24	Bileşik 6a'nın MS(EI) spektrumu .....	72
Şekil 6.25	Bileşik 6b'nin UV spektrumu.....	74
Şekil 6.26	Bileşik 6b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 6.27	Bileşik 6b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	76
Şekil 6.28	Bileşik 6b'nin MS(EI) spektrumu .....	77
Şekil 6.29	Bileşik 6c'nin UV spektrumu.....	79
Şekil 6.30	Bileşik 6c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 6.31	Bileşik 6c'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	81
Şekil 6.32	Bileşik 6c'nin MS(EI) spektrumu .....	82
Şekil 6.33	Bileşik 7a'nın UV spektrumu.....	84
Şekil 6.34	Bileşik 7a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 6.35	Bileşik 7a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	86
Şekil 6.36	Bileşik 7a'nın MS(EI) spektrumu .....	87
Şekil 6.37	Bileşik 7b'nin UV spektrumu.....	89
Şekil 6.38	Bileşik 7b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 6.39	Bileşik 7b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	91
Şekil 6.40	Bileşik 7b'nin MS(EI) spektrumu .....	92
Şekil 6.41	Bileşik 7c'nin UV spektrumu.....	94
Şekil 6.42	Bileşik 7c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	95
Şekil 6.43	Bileşik 7c'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	96
Şekil 6.44	Kompleks 8a'nın UV spektrumu.....	99
Şekil 6.45	Kompleks 8a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 6.46	Kompleks 8a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	101
Şekil 6.47	Kompleks 8b'nin UV spektrumu .....	103
Şekil 6.48	Kompleks 8b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	104
Şekil 6.49	Kompleks 8c'nin UV spektrumu.....	106
Şekil 6.50	Kompleks 8c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	107
Şekil 6.51	Kompleks 9a'nın UV spektrumu.....	109
Şekil 6.52	Kompleks 9a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	110
Şekil 6.53	Kompleks 9a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	111
Şekil 6.54	Kompleks 9b'nin UV spektrumu .....	113
Şekil 6.55	Kompleks 9b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	114
Şekil 6.56	Kompleks 9c'nin UV spektrumu.....	116
Şekil 6.57	Kompleks 9c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	117
Şekil 6.58	Soğutma sırasında bileşik 6c'nin mesofaz tekstürleri .....	119
Şekil 6.59	Bileşik 6a'nın DSC termogramı .....	120
Şekil 6.60	Bileşik 6a'nın (soğutma) DSC termogramı.....	120
Şekil 6.61	Bileşik 6b'nin DSC termogramı .....	121
Şekil 6.62	Bileşik 6c'nin DSC termogramı .....	121
Şekil 6.63	Soğutma sırasında bileşik 7b'nin kristal tekstürü.....	122
Şekil 6.64	Bileşik 7a'nın DSC termogramı .....	123
Şekil 6.65	Bileşik 7b'nin DSC termogramı.....	124
Şekil 6.66	Bileşik 7c'nin DSC termogramı .....	125
Şekil 6.67	Soğutma sırasında mesogenik paladyum kompleksleri 8b ve 8c'nin mesofaz tekstürleri .....	127
Şekil 6.68	Kompleks 8a'nın DSC termogramı.....	128
Şekil 6.69	Kompleks 8b'nin DSC termogramı.....	129
Şekil 6.70	Kompleks 8c'nin DSC termogramı.....	130
Şekil 6.71	Soğutma sırasında kompleks 9a'nın mesofaz tekstürleri .....	132
Şekil 6.72	Soğutma sırasında kompleks 9b ve kompleks 9c'nin mesofaz tekstürleri .....	133

Şekil 6.73	Kompleks 9a'nın DSC termogramı.....	134
Şekil 6.74	Kompleks 9a'nin (soğutma) DSC termogramı.....	135
Şekil 7.1	Bileşik 6, 7 ve kompleks 8, 9 serilerinin sentez şeması .....	138
Şekil 7.2	Bileşik 6a-c ve bileşik 7a-c serilerinin içerdikleri akiral uç zincir sayısı ve bu zincirlerin taşıdığı flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği .....	146
Şekil 7.3	Bileşik 28a'-c' ve bileşik 7a-c serilerinin uç zincir değişimlerinin erime noktaları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği.....	146
Şekil 7.4	Kompleks 8a-c ve kompleks 9a-c serilerinin içerdikleri akiral uç zincir sayısı ve bu zincirlerin taşıdığı flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği .....	147
Şekil 7.5	Kompleks 28a-c ve kompleks 9a-c serilerinin uç zincir değişimlerinin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği.....	148

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1 Kompleks 28 ve 29 serilerinin geçiş sıcaklıkları.....	34
Çizelge 4.2 Kompleks 30 ve 31 serilerinin geçiş sıcaklıkları.....	35
Çizelge 5.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.....	37
Çizelge 6.1 İmin bileşikleri 6a-c'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	118
Çizelge 6.2 İmin bileşikleri 7a-c'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	122
Çizelge 6.3 Paladyum(II) kompleksleri 8a-c'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri ..	126
Çizelge 6.4 Paladyum(II) kompleksleri 9a-c'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri ..	131
Çizelge 7.1 Kalamitik imin bileşikleri (6, 7) ve klor-köprülü dinükleer paladyum(II) komplekslerinin (8, 9) elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) .....	139
Çizelge 7.2 İmin bileşiklerinin (6, 7), CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	140
Çizelge 7.3 İmin bileşiklerinin (6,7), CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarının δ(HC=N) kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	141
Çizelge 7.4 Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin (8, 9), CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	142
Çizelge 7.5 Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin (8,9), CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarının δ(HC=N) kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	143

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin oluşumundaki her aşamada; engin bilgi ve görüşlerini benden esirgemeyen, ilgi ve desteğini eksik etmeyen, bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği geçen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Belkıs Bilgin Eran'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma ve mesomorfik özelliklerinin belirlenmesiyle ilgili gerekli analizlerin Martin-Luther Üniversitesi/Halle Almanya'da yapılmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Carsten Tschierske ve grubuna teşekkür ederim.

Yine çalışmam boyunca bilgi ve görüşlerinden yararlandığım Araştırma Görevlisi Sayın Çiğdem Yörür'e ve Araştırma Görevlisi Sayın Hale Ocak'a, laboratuvar zamanlarını birlikte paylaştığım tüm arkadaşlarıma ve eğitim yaşamım boyunca bana verdikleri her türlü maddi ve manevi destekten dolayı aileme çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Metal içeren sıvı kristaller (*metalomesogenler*); metal içeren bileşiklerin spesifik özellikleri ile sıvı kristalin düzen ve hareketliliğini kombine ederler. Ayrıca bu moleküler sistemlerdeki metal atomlarının varlığı, ilginç mesomorfik ve fiziksel özellikler sergilemesi beklenen çok çeşitli moleküllerin dizaynına olanak sağlar.

Semi-florlanmış alkil zincirlerinin metal içeren sıvı kristal sistemlere girişi, bu zincirlerin moleküldeki diğer ünitelerden uyumsuzluğu ve mikro-segregasyonu sebebiyle; erime noktası, geçiş sıcaklıkları, mesofaz şekli, mesofaz kararlılığı ve fiziksel özelliklerin önemli değişimlerine neden olur.

Bu araştırmada, florlanmış akiral yan zincirler taşıyan kiral imin ligandları ve bunların klor-köprülü dinükleer paladyum(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, MS) ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçta, (i) akiral yan zincirlerdeki flor atomunun, florlanmamış kiral alkil zincirinin ve komplekslerdeki metal atomu varlığının, (ii) floroalkil zincirlerdeki flor atomu sayısının ve (iii) semi-florlanmış alkil zinciri sayısının sentezlenen çubuksu molekül yapısındaki bileşiklerin mesomorfik özellikleri üzerine etkisi tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Sıvı kristaller, metalomesogenler, semi-florlanmış mesogen, imin, paladyum(II) kompleksi.

## ABSTRACT

Metal-containing liquid crystals (*metallomesogens*) combine the specific properties metal-containing compounds with the order and mobility of the liquid crystalline state. However, the presence of metal atoms in these molecular systems provides the possibility to design a wide variety of molecules, which were expected to exhibit interesting mesomorphic and physical properties.

Introduction of semiperfluorinated alkyl chains into building of metal-containing liquid crystal systems induce important modifications of melting point, transition temperatures, mesophase shape and stability and physical properties due to the incompatibility and micro-segregation of these chains from other units in the molecules.

In this research, chiral imine ligands carrying semiperfluorinated achiral terminal chains and their chloro-bridged dinuclear palladium(II) complexes have been synthesized. The structures of synthesized compounds were characterized by spectroscopic methods (UV,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) and elemental analysis. The mesomorphic properties were investigated using polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry. As a result, the influence of (i) the presence of fluorine atom in the achiral terminal chains, non-fluorinated chiral alkyl chain and metal atom in the complexes, (ii) number of fluorine atoms in the fluoroalkyl chains and (iii) number of semifluorinated alkyl chains on the mesomorphic properties of these synthesized compounds which have calamitic molecular shape were discussed.

**Keywords:** Liquid crystals, metallomesogens, semiperfluorinated mesogen, imine, palladium(II) complex.

## 1. GİRİŞ

Moleküler sistemlere, önemli karakteristik özellikleri ve zengin koordinasyon kimyası ile tek ve çoklu metal merkezlerin girişi, ilginç mesomorfik ve fiziksel özellikler göstermesi beklenen moleküllerin oluşumuna olanak sağlamaktadır. Sıvı kristal sistemlerde de metal atomu, sisteme getirdiği fiziksel ve kimyasal üstünlükler sonucu, sıvı kristal maddelerin elektronik ve optik uygulamalarında ilgi çekicidir. Son zamanlarda saf organik sistemlerde yaygın olarak kullanılan ve önemli etkilere neden olan flor süstitüentinin, florokarbon zincirleri olarak, metal atomu içeren sıvı kristal maddelerin dizaynında yer alması, mesomorfik kararlılığa ve yüksek düzene sahip metalomesogenlerin eldesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmanın amacı, kalamitik molekül geometrisine sahip metal atomu içeren sıvı kristal sistemlerde ve bu sistemi oluşturan mesogenik ünitelerde, florokarbon zincirlerinin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

Çalışma kapsamında ilk olarak florokarbon zinciri içeren imin ligandlarının sentezinde kullanmak amacıyla; (S)-2-metilbutiltosilat'dan (**1**) başlanarak (S)-1-(2-metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) sentezlenmiş ve bu bileşiğin indirgenmesi sonucunda S-4-(2-metilbutoksi)anilin (**3**) elde edilmiştir. Bileşik **3**'ün 3,4-di(desiloksi)benzaldehit ve on karbonlu zincirde farklı sayıda flor atomu içeren 3,4-di(floroalkilalkoksi)benzaldehit'ler ile kondenzasyonu, amaçlanan yeni imin ligandlarını (**7a-c**) vermiştir. İkinci olarak, florokarbon zinciri içeren kiral imin bileşiklerinde, yapıdaki yan zincir sayısındaki değişikliğin mesomorfik özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla, benzer yöntemlerle sentezlenen imin ligandları (**6a-c**) ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Son olarak, florokarbon zinciri içeren kiral metalomesogen eldesi için, imin ligandlarının (**6, 7**) bis(benzonitril)paladyum(II) klorür ile kompleksleştirilmesi sonucu yeni paladyum(II) kompleksleri (**8, 9**) elde edilmiş ve bu kompleks serilerinde florlanma derecesindeki değişimin mesomorfizme etkisi tartışılmıştır.

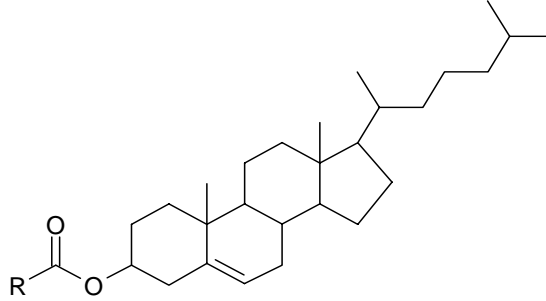
Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek, mesomorfik özellikleri optik ve kalorimetrik yöntemlerle incelenmiştir. Elde edilen bulgular tartışma ve sonuçlar kısmında ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

## 2. SIVI KRİSTALLER

### 2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

Bilim dünyasının sıvı kristallerle ilk tanışma tarihi, günümüzden yaklaşık bir buçuk asır öncesine dayanmaktadır. 1850-1888 yılları arasında; kimya, biyoloji, fizik gibi farklı alanlardaki birçok araştırmacı, bazı maddelerin erime noktaları civarındaki sıcaklıklarda, ilginç davranışlarda bulduklarını fark ederek bu maddelerin sıcaklıkla değişen optiksel özelliklerini incelemişlerdir. W. Heintz adlı bir araştırmacının 1850 yılında, stearin'in 52 °C sıcaklıkta katıdan bulanık bir sıvıya, 58 °C'de opak bir hale, 62,5 °C de ise berrak bir sıvıya dönüşümünü gözlemlemesi ve 1870'li yıllarda ise bazı biyologların, sıvı biyolojik maddelerin bir kısmının, yalnız kristal fazın sergileyebileceği anisotropik optik davranışları gösterdiğini açıklaması, bu yıllardaki gelişmelere örnektir. Fakat bu rastlantısal sonuçlar bir gözlemden ileri gitmemiştir. Bu yüzden sıvı kristallerin keşfedilme tarihi 1888 olarak kabul edilir (Kekler ve Hatz, 1980).

İlk "**sıvı kristalin**" davranışı, 1888 tarihinde Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından termotropik kolesterik yapılu küçük bir molekül üzerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 2.1 İlk keşfedilen sıvı kristal bileşiği kolesteril benzoat'ın kimyasal formülü (Kekler ve Hatz, 1980).

Reinitzer yaptığı çalışmada, kolesteril benzoat'ın (bkz. Şekil 2.1) iki erime noktası olduğunu saptamıştır. Madde 145,5 °C'de bulanık bir sıvı görünümünde iken, sıcaklığın artırılması sonucu 178,5 °C'de berrak sıvıya dönüşmektedir. Böylece, kolesteril benzoat'ın sıcaklığın artırılmasıyla, katı → sıvı kristal → sıvı geçişlerini oluşturarak berrak isotropik faza ulaştığı belirlenmiştir. İki yıl sonra Gatterman tarafından, p-azoksianisol ve p-azoksifenol adlı bileşiklerin de aynı davranışı gösterdiği açıklanmıştır (Kekler ve Hatz, 1980).

Bir süre sonra Alman fizikçi O. Lehmann, bulanık görünümlü ve akışkan ara fazın, kristal yapıdaki bir madde gibi anisotropik olduğunu göstererek bu davranışı "**Flüssige Kristalle**" (*sıvı kristal*) terimi ile tanımlamıştır. Bu bulanık sıvılarda dikkati çeken bazı özellikler vardır. Bunlar diğer sıvılar gibi akıcı olup, buldukları kabın şeklini almalarına karşılık; katı kristaller gibi anisotrop olup, polarize ışıkta çift kırılma özelliğine sahiptirler ve girişim renkleri verebilmektedirler (Kekler ve Hatz, 1980).

Yirminci yüzyılın başlangıcında sıvı kristaller üzerinde birçok deneysel çalışma yapan George Friedel, sıvı kristallerin elektrik alan içindeki yönelimini açıklayan ilk kişi olmuştur ve 1922'de sıvı kristallerin, sıvı kristali oluşturan moleküllerin yönelimsel düzenine göre sınıflandırılmasını önermiştir. Friedel tarafından yapılan sıvı kristal fazları sınıflandırma çalışması, bu alandaki temel araştırmaları hızlandırmıştır (Kekler ve Hatz, 1980).

1940 ve 1950'li yıllarda polimerik sıvı kristaller tanımlanmıştır. Çalışmalar daha çok doğal ve yapay liyotropik yapıdaki biyo-polimerlerle yürütülmüştür. 1956 tarihinde ilk olarak Paul Flory liyotropik sistemleri açıklamıştır. 1960'lı yıllara kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda, teorik bilgiler daha düzenli bir hale getirilmiştir (Kekler ve Hatz, 1980).

1970'lerden itibaren sıvı kristaller yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak, LCD (Liquid Crystal Display) adıyla bilinen ve düşük güçle çalışan dayanıklı düz panel göstergelerde kullanılmaya başlanmıştır. Minimum enerjiyle dışardan gelen uyarıcılara (magnetik, elektrik, kimyasal ya da mekaniksel) karşılık veren, nispeten güçlü polar özelliklere sahip çubuksu moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazları üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Bunun bir sonucu olarak sıvı kristaller, son zamanlardaki elektronik materyallerin özünü oluşturmuş ve günümüzde büyük ilgi gören bir araştırma konusu haline almıştır (Goodby vd., 2001).

Sıvı kristalleri, maddenin diğer hallerinden farklı olan bir madde hali olarak tanımlamak yeterli ve anlaşılır bir tanım değildir. Çünkü sıvı kristaller, madde ile ilgili olan bütün sınıfları kapsarlar. Sıvı kristaller, fizik, kimya, biyoloji ve mühendisliği içine alan geniş bir spektrumda uygulamalara sahip disiplinlerarası bir araştırma alanıdır. Buna ek olarak, gösterge teknolojilerindeki uygulamalarının dışında endüstriyel anlamda sıvı kristaller; moleküler elektronik, süper iletkenlik, tıbbi mühendislik ve algılayıcılar, metaller ve magnetik materyaller, polimer ve yarı iletken sistemlerde de pratik kullanım alanlarına sahiptirler (Goodby vd., 2001).

## 2.2 Genel Bilgi

Sıvı kristal özelliğe sahip maddelerde ısı etkisi ile doğrudan katı halden sıvı, sıvı halden katı hale geçiş olmaz. Kristal hale geçiş olan donma sıcaklığı ile sıvı faza geçiş olan erime sıcaklığı arasında, bir veya birçok geçiş sıcaklığı yani ara haller bulunur ve bu ara haller "**mesofaz**" olarak adlandırılır (Kekler ve Hatz, 1980).

Sıvı kristal özellik gösteren maddenin katı fazdan mesofaza geçiş sıcaklığı "**erime noktası**", mesofazdan isotropik sıvıya dönüştüğü sıcaklık "**berraklaşma (clear) noktası**" olarak adlandırılmaktadır. Bir mesofazı oluşturan molekül ya da molekül kısmı ise, "**mesogen**" terimiyle tanımlanmaktadır (Kekler ve Hatz, 1980).

Bir maddenin, katı ve isotropik fazlar arasında birden fazla mesofaz gösterme özelliğine "**polimorfizm**", bu özelliği gösteren maddelere de "**polimorfiz**" (polimesomorfiz) denir. Bir sıvı kristal maddenin polimorfizm özelliği, ısıtma işlemi ile sıcaklığın fonksiyonu olarak değişik faz şekillerini oluşturmasıdır (Kekler ve Hatz, 1980).

Sıvı kristal fazlarının yapılarını ve özelliklerini aydınlatmak için yapılan ilk çalışmalar, onların optik özelliklerinin ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polarizasyon mikroskobu kullanılmıştır. Polarizasyon mikroskobu ile mesomorfik örneklerin faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilmekte ve bu geçişler esnasındaki değişimler gözlemlenebilmektedir. Mikroskopta gözlenen motifler "**tekstür**" olarak adlandırılır. Tekstürler, mesofazın tanınmasına olanak sağlar. Mesofazların net geçiş sıcaklıklarının, entalpi ve entropi değişimlerinin belirlenmesinde ise, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılır. Mesofaz yapısının aydınlatılmasında uygulanan diğer önemli yöntemler, X-ray denemeleri ve karışabilirlik incelemeleridir (Kekler ve Hatz, 1980).

## 2.3 Sıvı Kristal Fazları

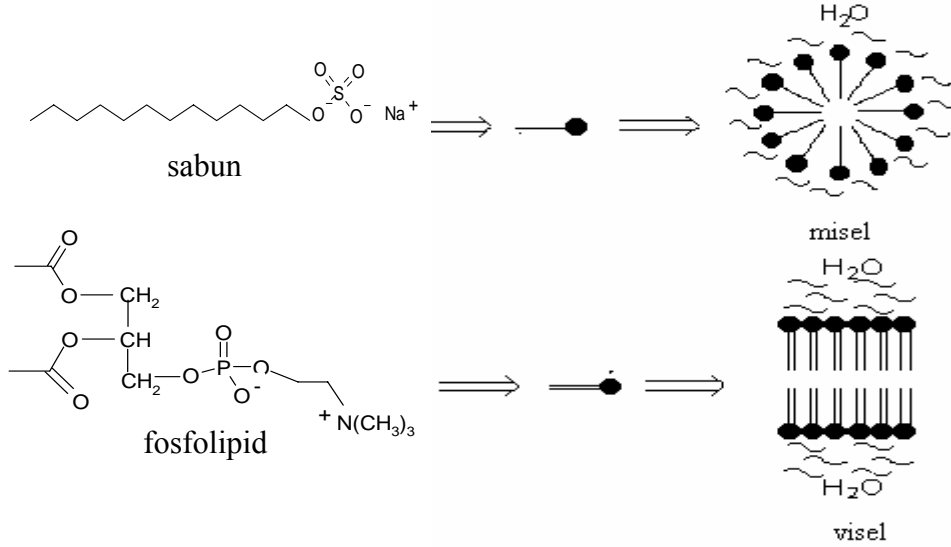
Sıvı kristaller, mesofazı oluşturma şekline göre genel olarak iki sınıfa ayrılırlar:

- Liyotropik Sıvı Kristaller
- Termotropik Sıvı Kristaller

**Liyotropik sıvı kristaller**; amfifilik (hem liyofilik ve hem de liyofobik kısımlardan oluşan) bir maddenin, belirli bir sıcaklık ve konsantrasyonda, uygun bir solvent içinde çözülmesiyle oluşturulan sistemlerdir. Amfifilik maddenin liyofilik (solvente saldıran) ve liyofobik

(solventi iten) kısımlarının çözücü içinde yönelmesi ile miseller oluşur. Konsantrasyon ve sıcaklığa göre bu miseller düzenlenir. Bu yüzden liyotropik sıvı kristallerde, mesofazın kararlılığı açısından, sıcaklık, konsantrasyon ve çözücü etkisi önemlidir. Konsantrasyonun artmasıyla, misellerin düzenlenmesi sonucu *kübik*, *hekzagonal* ve *lamelar* yapıda "**micellar liyotropik mesofazlar**" meydana gelir (Serrano, 1996).

Liyotropik sıvı kristal maddeler için verilebilecek en güzel örnek; sabun ve çeşitli fosfolipitlerdir. Bu tür bileşikler polar bir baş grup ve ona takılı hidrokarbon kuyruk grubundan oluşur. Su gibi polar bir çözücü ile çözüldüğünde, hidrofob kuyruk bir araya toplanır ve hidrofil kısmı çözücüye sunar. Ortaya çıkan yapı; sabun için "**misel**", fosfolipitler için "**visel**" olarak adlandırılır (bkz Şekil 2.2). Bu amfilik moleküller hekzan gibi apolar bir çözücü ile karıştırılırsa benzer bir durum oluşur; fakat burada polar baş kısım, apolar kuyruk kısmı ile bir araya toplanarak çözücü ile temas eder. Bunlar, polar çözücülerde oluşan fazlardan ayırt edilebilmeleri için "**ters faz**" olarak adlandırılırlar (Guittard vd., 1999; Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.2 Misel ve visel yapıların oluşumu [1].

Hücre membranlarındaki fosfolipidlerin yanı sıra, sinir hücrelerini saran myelin kılıftaki sfingolipidler, kas dokusundaki fiber yapılar ve DNA gibi liyotropik sıvı kristal özelliği sergileyen pek çok yaşayan sıvı kristal mevcuttur (Kekler ve Hatz, 1980).

**Termotropik sıvı kristaller**; sıcaklığın etkisiyle mesofaz geçişleri sergileyen saf bileşiklerdir veya bileşik karışımlarıdır. İsootropik sıvıların berraklaşma noktasının altına soğutulmasıyla ya da katı kristallerin erime noktasının yukarısına ıstılmasıyla oluşurlar (Guittard, vd., 1999).

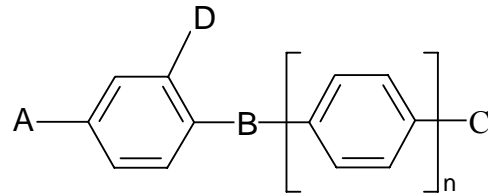
Mesofazların oluşumu ve kararlılığı; molekülerarası bağlara ve sıvı kristal maddelerin anisotropik davranışı sonucu olarak görülen anisotropik dağılım gücüne bağlıdır. Anisotropinin diğer bir sonucu ise, mesofazların birden fazla kırılma indeksi, önemli manyetik ve elektriksel özellikler göstermesini sağlamasıdır. Bu da teknolojik uygulamaların temelini oluşturmaktadır (Donnio vd., 2003).

Termotropik sıvı kristaller, termal olarak kararlı olup olmadıklarına göre ikiye ayrılırlar. Hem katı kristalin sıcaklığının artması ile, hem de isotropik sıvının sıcaklığının düşmesi ile oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara "**enansiyotropik faz**", bu işlemlerden sadece soğutmanın uygulanmasıyla oluşan termodinamik olarak kararsız mesofazlara "**monotropik faz**" denir (Donnio vd., 2003).

Termotropik sıvı kristaller, molekül geometrilerine göre de "**kalamitik**" (çubuksu) ve "**diskotik**" (disk benzeri) sıvı kristaller olarak sınıflandırılırlar. Bunların dışında yarım disk şekli, kova şekli, "polycatenar" formu gibi farklı molekül geometrileri de saptanmıştır. Bu genel sınıflandırmanın alt fazları ise, moleküllerin düzenine göre bazı parametrelerle açıklanmıştır. Bu üç parametre şu şekilde özetlenebilir: **konumsal düzen**; molekül veya molekül gruplarının gösterdiği dönüşüm simetrisinin ortalama derecesini, **yönelimsel düzen**; moleküllerin belirli bir düzleme göre yönelmelerinden doğan açısal eğimin ölçüsünü, **bağ yönelmesine göre düzen** ise; komşu moleküllerin birbirine göre durumlarını irdeleyen parametrelerdir. Aynı zamanda, sıvı kristal maddelerin kendi kendine organize olabilmesi bu parametrelerin sağlanması ile gerçekleşir. Kendiliğinden organize olabirliğin diğer bir koşulu ise, moleküler hareketliliğidir [2].

### 2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

Kalamitik mesogenlerin genel yapısı aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:



Şekil 2.3 Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı (Donnio vd., 2003).

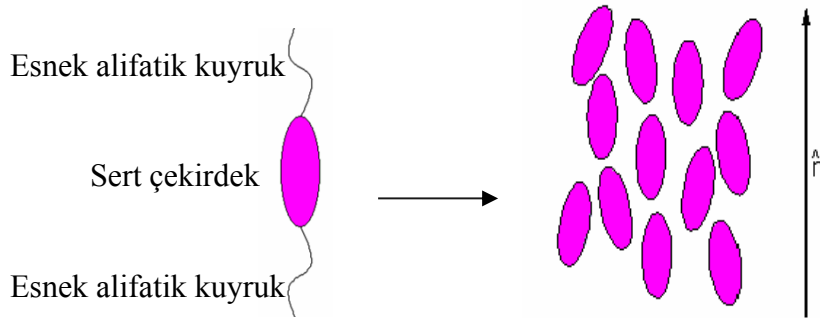
Burada aromatik yapılar, kararlılığı sağlayarak mesogenin sert çekirdek kısmını oluşturur. A ve C, moleküler hareketliliği sağlayan uç gruplardır ve gerektiğinde bunlar kiral bir merkez veya polar bir grup içerebilir. A ve C, aynı olabileceği gibi farklı da olabilir. Genelde, erime

noktasını düşürmek ve molekül anisotropisini arttırmak amacıyla biri alkil grubu, diğeri ise alkoksi grubu olarak belirlenir. B; bağlayıcı grupları ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ , vb.), D ise; flor atomu gibi mesomorfizmi etkileyecek süstitüentleri simgelemektedir (Donnio vd., 2003).

Bu yapı, genel olarak anisotropik molekülleri açıklamasına ve bilinen birçok sıvı kristal yapılara uygunluk göstermesine rağmen, sıvı kristal sentez kimyası gelişiminin yanında yetersiz kalmıştır. Bent-core (banana) sıvı kristallerin molekül yapısının bu genel yapıyla açıklanamaması örnek olarak verilebilir (Donnio vd., 2003).

Kalamitik sıvı kristaller başlıca iki çeşit mesofaz gösterirler; bunlar nematik ve smektik mesofazlardır:

**Nematik faz** ( $N$ ), kalamitik sıvı kristallerin en basit halidir. Moleküllerin düzeni, bir boyutlu yönelimsel düzen ile karakterize edilir. Konumsal düzen göstermediklerinden dolayı, sıvı kristallerin en az düzenli ve en akışkan mesofaz türüdür. Moleküller bir yönlü dizilmişlerdir ve uzun eksen doğrultusunda paraleldirler (bkz. Şekil 2.4).

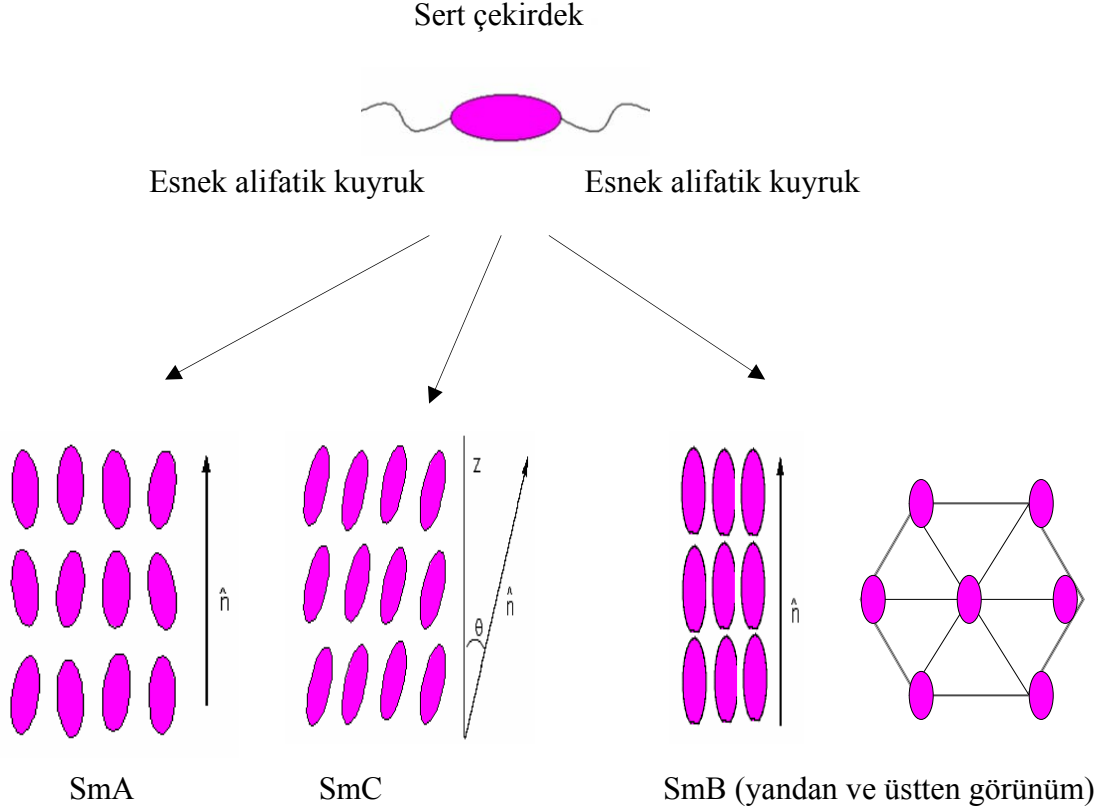


Şekil 2.4 Çubuksu meogen ve nematik fazın şematik diyagramı (Donnio vd., 2003).

**Smektik faz** ( $Sm$ ), nematik fazdan daha düzenli ve daha viskoz bir mesofaz yapısıdır. Moleküller arasındaki yönelimsel düzene ek olarak, tabakalar arasında da moleküllerin kısmi çevrilme düzeni mevcuttur (Kekler ve Hatz, 1980).

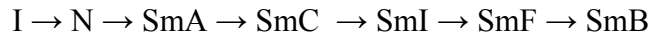
Smektik fazlar, gerçek smektik fazlar ve kristal smektik fazlar olarak iki bölümde irdelenmektedir. Smektik fazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin normal tabakaya göre yönelimlerine bağlı olarak da sınıflandırılmaktadırlar (bkz. Şekil 2.5). Gerçek smektik fazlar arasında en basiti olan *smektik A* ( $SmA$ ) fazında, moleküllerin uzun eksenleri, nematik fazdaki gibi aynı doğrultuda yönelmiştir. Ama bu fazdaki moleküller, buna ek olarak tabakalara

dikey yönelimsel doğrultu ile yerleşmişlerdir. Moleküllerin tabaka düzlemine eğimli yönelmesi ile *smektik C* (*SmC*) fazı, *smektik A* fazından farklılaşmıştır. *Smektik B* (*SmB*) fazında ise, tabakalarda hegzagonal düzen bulunmaktadır ve hegzagonal şebekede yer alan moleküllerin düzenliliğindeki artış önemlidir. *Smektik I* (*SmI*) ve *smektik F* (*SmF*) fazları ise, *SmB* fazının eğimli analoglarıdır. *Smektik I* fazında eğim, hegzagonal şebekenin köşelerine doğru iken; *smektik F* fazında eğim, kenarlara doğrudur. Tanımlanan bu gerçek smektik fazların hepsi akışkandır (Donnio vd., 2003).



Şekil 2.5 Çubuksu mesogen ve gerçek smektik mesofazların şematik diyagramı (Donnio vd., 2003).

Smektik yapı, polimorfizm özelliği gösterir ve mesofazların normal termodinamik düzeni Şekil 2.6’de gösterildiği yönde artar.



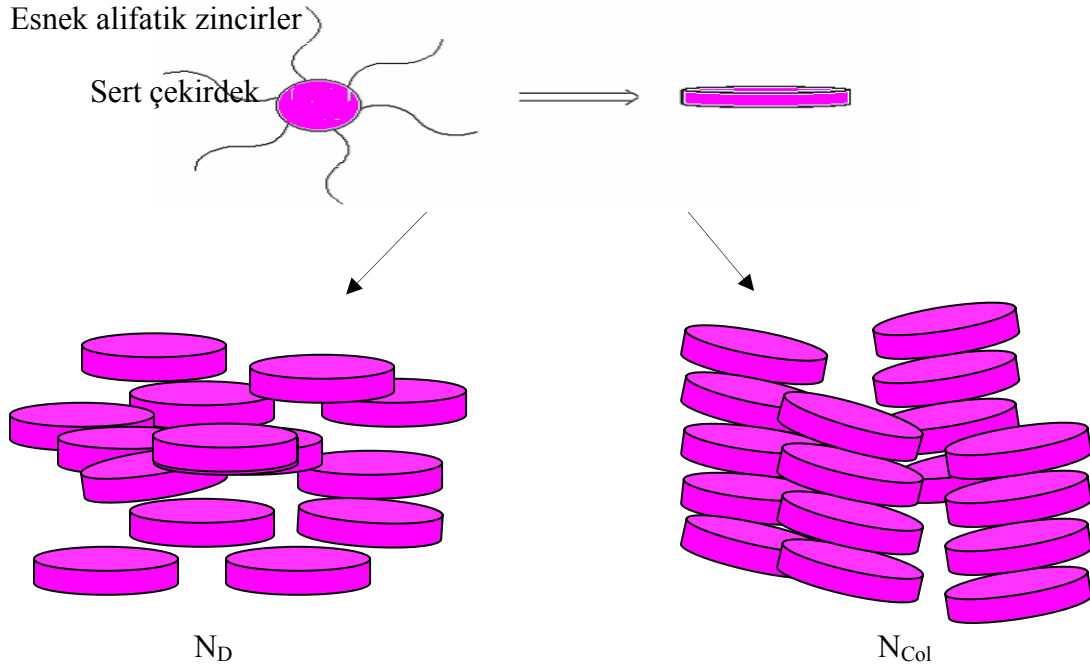
Şekil 2.6 Sıvı kristal mesofazların normal termodinamik düzenindeki (azalan sıcaklık ile) artış yönü (Donnio vd., 2003).

Kristal smektik fazlar, ekstra konumsal düzenleriyle ve aşırı viskozlukları ile gerçek smektik fazlardan ayrılırlar. *Kristal B, G ve J fazları*, sırasıyla SmB, SmF ve SmI fazlarının tabaka içi korelasyonu ile; *kristal E, H ve K fazları* ise, sırasıyla kristal B, G ve J fazlarının moleküler dönme serbestliğinin kaybolması ile oluşmuşlardır. Kristal smektik fazlar, akışkan olmamalarına rağmen, aşırı düzensizlikleri yüzünden katı ve sıvı hal arasında tanımlanmışlardır (Donnio vd., 2003).

### 2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları

*Diskotik sıvı kristaller*, 1970'lerin sonlarında, Chandrasekhar, Sadashiva ve Suresh tarafından kolumnar faz oluşturan bir sıvı kristalin moleküler yapısının keşfi ile ilk kez tanımlanmıştır. Bu ilk bileşik, benzenin bir hekzaalkanoat'ıdır (Donnio vd., 2003).

Diskotik mesogenlerin en önemli özelliği, disk şeklinde olmasıdır ve anisotropi; tek ve kısa bir eksenin pozisyonu ile sağlanır. Genelde diskotik mesogenin dizaynı, disk benzeri seçilmiş bir moleküle en azından altı alkil grubunun eklenmesiyle oluşturulur. Önemli olan, disk benzeri merkezin tamamen düzeysel olmaya gereksinim duymamasıdır. Buna hekzaaza taç eterleri örnek verilebilir. Diskotik mesogenlerin dizaynında; sert çekirdeğin çapı, esnek yan zincirlerin türü ve uzunluğu, mesomorfik özelliklerin oluşması ve kararlılığın sağlanması açısından belirleyicidir (Donnio vd., 2003).

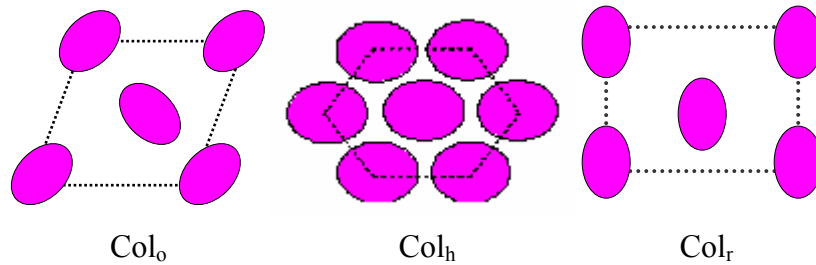


Şekil 2.7 Disk benzeri moleküllerden oluşmuş nematik fazların şematik diyagramı (Serrano, 1996).

Diskotik sıvı kristal sistemlerin yaygın olarak bilinen iki temel tipi, yönlenme ve kombinasyona bağlı olarak; *nematik* ve *kolumnar* mesofazlardır. Disk benzeri moleküller de nematik faz özelliği gösterebilirler. Diskotik nematik faz ( $N_D$ ) olarak adlandırılan bu mesofaz, kalamitik nematik fazla aynı optiksel özellikleri göstermesine ve benzer şekilde yönelimsel düzene sahip olmasına rağmen, konumsal düzen içermez. Bununla birlikte iki faz tamamiyle farklıdır ve birbiri içinde karışmaz. Diskotik fazların en basit formu olan  $N_D$  fazı, kalamitik analogları gibi daha az düzenli ve daha çok akışkandır (Donnio vd., 2003).

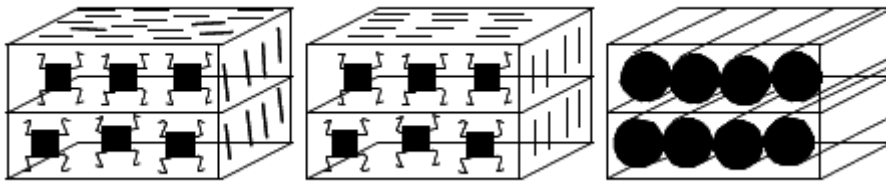
Kolumnar nematik fazda ( $N_{Col}$ ) ise; moleküller kısa kolonlar oluşturacak şekilde yığılırlar ve bu kolonlar nematik bir düzenlenme gösterirler.  $N_{Col}$  fazı,  $N_D$  fazına göre daha düzenli, diğer kolumnar fazlara göre ise daha düzensizdir.  $N_D$  ve  $N_{Col}$  yapıları Şekil 2.7’de verilmiştir (Donnio vd., 2003).

Kolumnar mesofaz, mesogenlerin düzenlenme yapılarına ve istiflenme biçimlerine göre çeşitlenmiştir. Bu çeşitliliğin nedeni; moleküllerin kolonun iki boyutlu örgüsüne farklı simetrilerle (hexagonal- $Col_h$ , rectangular- $Col_r$ , tetragonal- $Col_{tet}$  ve oblique- $Col_o$ ) yerleşmesidir (bkz. Şekil 2.8). Kolumnar mesofazlar, moleküllerin kolon içindeki düzenlenme yapılarına göre de; düzenli ve düzensiz olarak adlandırılırlar (Donnio vd., 2003).



Şekil 2.8 Kolumnar fazlarda kolonların üstten görünümü (Donnio vd., 2003).

Bazı durumlarda ise, diskotik moleküllerin kolumnar yapısı, smektik takalarda düzenlenebilir (bkz. Şekil 2.9). Bu tabakalı mesofazın; *diskotik lamelar* ( $D_L$ ), *lamelar diskotik* ( $L_D$ ) ve *lamelar kolumnar* ( $L_{Col}$ ) türleri karakterize edilmiştir (Donnio vd., 2003).



Şekil 2.9 Lamelar fazlardaki (sırasıyla;  $D_L$ ,  $L_D$ ,  $L_{Col}$ ) düzenlenme (Donnio vd., 2003).

Misellerin oluşturduğu liyotropik sistemlere ek olarak, diskotik moleküllerin oluşturduğu "**chromic liyotropik mesofazlar**" da belirlenmiştir. Liyotropik sistemler içinde, diskotik nematik, kolumnar nematik ve hekzagonal fazlar, tanımlanan mesofazlardandır. Liyotropik diskotik fazlar, termotropik analogları ile benzer yapıdadır (Serrano, 1996).

### 2.3.3 Kiral Sıvı Kristal Fazları

Kiral mesofazların oluşumu, genellikle kiral mesogenler tarafından gerçekleştirilir. Moleküler mesogenler için bunun anlamı, molekülün asimetrik bir karbon atomu içermesidir. Kiral merkezi oluşturan asimetrik karbon atomu; sıvı kristal molekülün yan zincirinde, sert çekirdek kısmında veya iki sert çekirdek arasında yer alabilir. Sıvı kristal düzenin birlikte hareket etme özelliğinden dolayı; akiral mesofaz içindeki bu küçük kiral yapı, sistemin kiral davranış sergilemesine neden olur [2].

Sıvı kristallerde kiralitenin, sıvı kristallerin kendiliğinden düzenlenme özelliğinin yanında elektriksel ve optiksel özelliklerinde de üstünlükler ve yenilikler getirmesi ve bunun uygulamalarda, örneğin sıvı kristal göstergelerde (LCD), yer bulması nedeniyle kiral sıvı kristal fazları önem kazanmıştır. Hafıza sistemlerinin dizaynı, sensörler ve nano-yapılı maddelerler gibi farklı yapı ve sistemlerde de, kiralitenin varlığı teknolojik açıdan avantajlar getirmiştir (Tejedor vd., 2006).

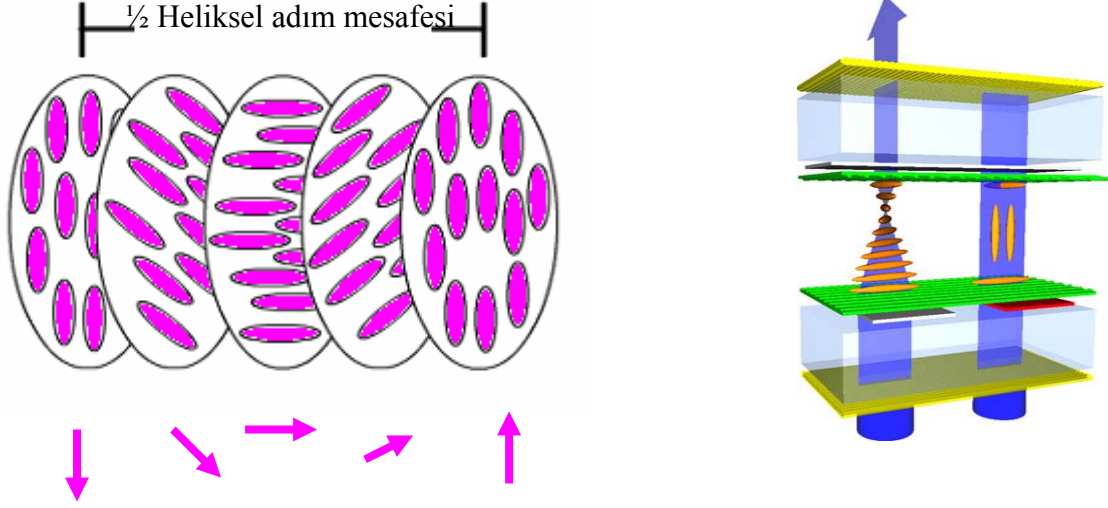
Kalamitik ve diskotik sıvı kristallerde, kiralitenin düzenlenme özelliklerini etkilemesi sonucu oluşan kiral mesofazların bazıları aşağıda irdelenmiştir:

Nematogenik moleküllerde kiralite, direktör düzeni içinde bükülmelere neden olarak "**kiral nematik faz**" ( $N^*$ ) meydana getirir. İlk olarak kolesterol türevlerinde rastlandığı için bu faz, "**kolesterik faz**" ( $Ch$ ) olarak da adlandırılır (Serrano, 1996).

Kiral nematik faz, saf bir enantiyomer veya enantiyomerlerden birinin aşırı miktarda bulunduğu enantiyomer karışımı veya rasemik ya da kiral olmayan bileşikle kiral materyalin %5-10 oranında birleşimi ile ortaya çıkabilir (Donnio vd., 2003).

Kiral olan maddelerde, moleküllerin yan yana düzenlenmesi zorlaştığından, kiral nematik fazdaki moleküller bu şekilde düzenlenemezler. Fakat komşu moleküllerin birbirine göre yönelimi belirlidir ve moleküller bir tabakadan diğer bir tabakaya sabit bir açı ile yerleşir. Bunun sonucu olarak da, kiral nematik faz heliksel yapı gösterir. Heliksel yapı, heliksel adım uzunluğuna eşit dalga boyundaki ışığı, seçici bir şekilde yansıtma yeteneğine sahiptir. Heliks adım uzunluğu (bkz. Şekil 2.10) sıcaklığa bağlı olduğundan yansıtılan ışığın rengi de

sıcaklığa bağlıdır. Bu özelliği nedeniyle; kiral nematik faz gösteren materyaller, termokromik termometrelerde ve ısıya duyarlı sensörlerde kullanım alanı bulurlar. Kiral nematik fazın sahip olduğu sarmal iç yapının, "Super Twisted Nematik" (STN) ve "Twisted Nematik" (TN) (bkz. Şekil 2.10) sıvı kristal göstergelerde çalışma esasını oluşturması, bu fazın elektronik uygulamalardaki önemini artırır [2, 3].



Şekil 2.10 Kiral nematik fazın şematik diyagramı ve TN göstergelerde mesogenlerin yönelimleri [2, 3].

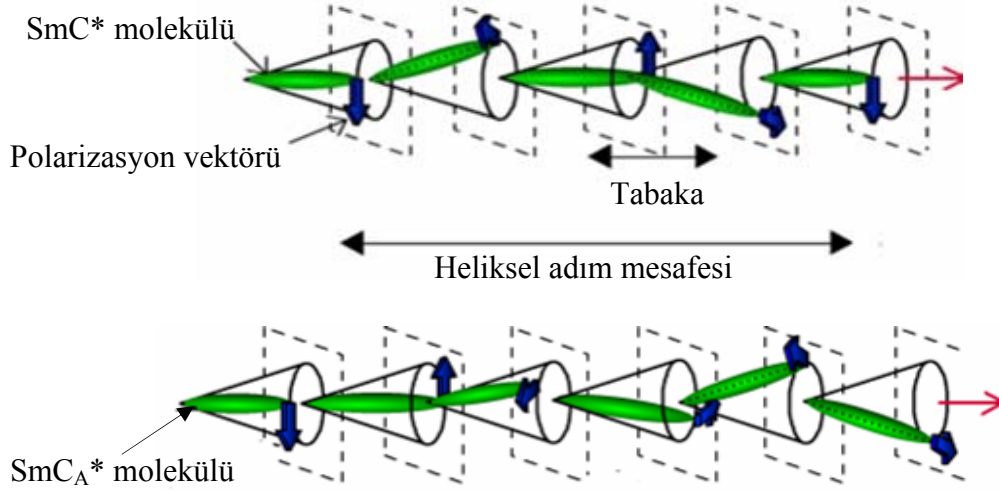
Smektik fazların da kiral modifikasyonları ( $SmC^*$ ,  $SmI^*$  ve  $SmF^*$ ) mevcuttur. Bu kiral mesofazlar, bir kiral yapının eklenmesi veya fazlardan bir veya daha fazlasını gösteren bir rasemik materyal ile oluşturulabilir. Çoğu kiral yapıda olduğu gibi, kiral smektik fazlar da heliksel yapı gösterirler. Ama bu yapının özellikleri, kiral nematik fazın gösterdiği heliksel yapıdan farklıdır (Donnio vd., 2003).

Eğimli kiral smektik fazların en önemlisi olan "**kiral smektik C fazı**" ( $SmC^*$ ), smektik C fazının analogudur ve  $SmI^*$ ,  $SmF^*$  fazlarına göre daha az düzenlidir.  $SmI^*$  ve  $SmF^*$  fazlarındaki düzen ve viskozite sıvı kristal özelliği için istenenden daha fazladır.  $SmC^*$  fazı, tabakalı bir düzene sahiptir ve moleküllerin sıcaklığa bağlı olarak tabakalara göre, belli bir eğim açısıyla dönmesi sarmal yapıyı (bkz. Şekil 2.11) oluşturur (Collings ve Hird, 2001).

Kiral smektik C fazının en önemli özelliği, optikçe aktiflik göstermesine ek olarak, **ferro-** ve **antiferroelektrik** özellikler sergilemesidir (Serrano, 1996).

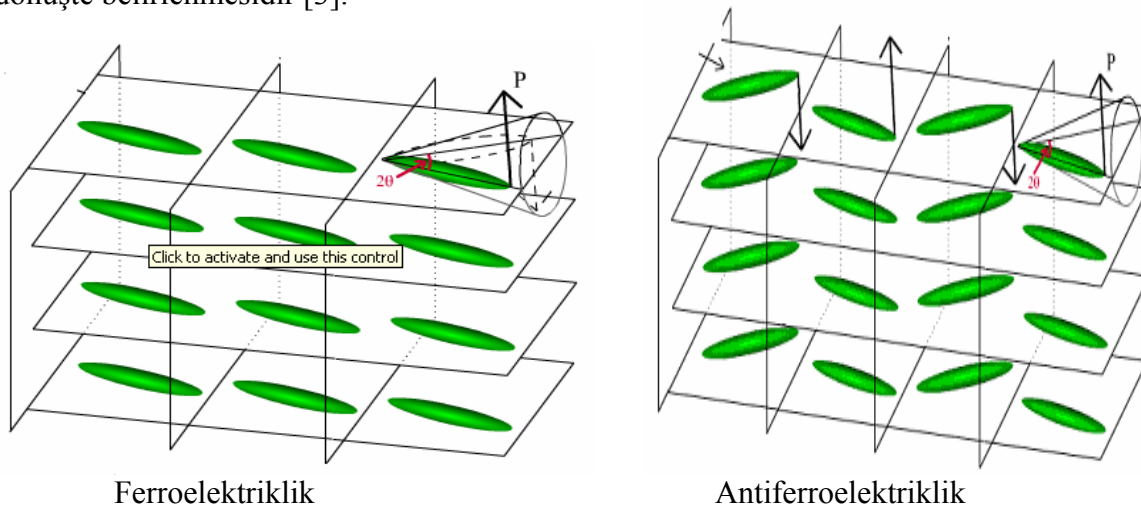
Sıvı kristallerde ferroelektriklik özelliği, ilk olarak, 1975 yılında Meyer tarafından  $SmC^*$  fazında keşfedilmiştir. Meyer,  $SmC^*$  fazında, kendi kendine dipol moment sergileyen iyonik kristallerdeki ferroelektrik etkiye benzer şekilde, kendi kendine polarizasyon meydana

geldiğini ispat etmiştir. Bu kendiliğinden polarizasyonun,  $SmC^*$  fazındaki yönü (bkz. Şekil 2.12), smektik tabakalara paralel, moleküllere dikey durumdadır [2, 4].



Şekil 2.11 Kiral smektik  $C^*$  ve  $C_A^*$  fazlarının heliksel yapılarının şematik diyagramları [2].

1989'da, bazı materyallerde, ferroelektrik sıvı kristal (FLC) fazın altındaki sıcaklıklarda antiferroelektrik sıvı kristal (AFLC) fazı belirlenmiştir. Antiferroelektrik sıvı kristal fazda da, ferroelektrik sıvı kristal fazdaki gibi, kendiliğinden polarizasyon ve kiralite mevcuttur. Antiferroelektrik sıvı kristal fazın, ferroelektrik sıvı kristal fazdan farkı; birbirini izleyen tabakalardaki moleküllerin eğim yönünün zıt doğrultuda olmasıdır (bkz. Şekil 2.12). Diğer bir fark ise; FLC'de heliksel adım mesafesinin  $180^\circ$ 'lik dönüşte belirlenirken, AFLC'de  $360^\circ$ 'lik dönüşte belirlenmesidir [3].

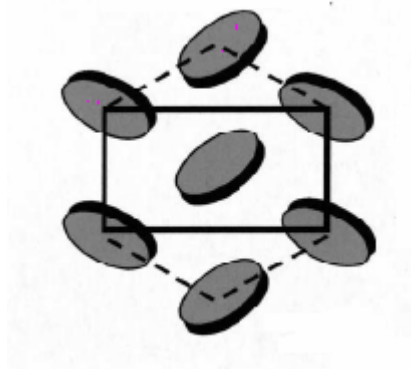


Şekil 2.12  $SmC^*$  ve  $SmC_A^*$  fazlarındaki ferroelektrik davranışların şematik diyagramı [2].

Sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler göstermesinde kiralitenin önemi büyük olduğu halde, kiral olmayan mesogenlerin de bu özellikleri sergilemesi, ferro- ve antiferroelektrik mesofaz belirlenmesinde polar düzenin öne çıktığını kanıtlamaktadır (Baena vd., 1994).

Diskotik sistemler ise; diskotik esas birimin çevresini saran çevresel birimlerin bir ya da daha fazlasının içine bir kiral birimin dahil edilmesiyle kiral yapılabilir. "**Kiral diskotik nematik faz**" ( $N_D^*$ ) olarak adlandırılan bu kiral mesofaz türü de heliksel yapıya sahiptir (Collings ve Hird, 2001).

Eğimli mesofazlardan rectangular kolumnar faz (bkz. Şekil 2.13) ise, yapısında kiral diskotik mesogen bulunması ile heliksel yapı sergileyebilir. Kiralite, kolon ekseni boyunca dikey polar düzenlenmeye izin verir. Bu "**kiral rectangular kolumnar mesofaz**" ( $Col_r^*$ ), aynı zamanda ferroelektrik özellik de göstermektedir (Serrano ve Sierra, 2003).



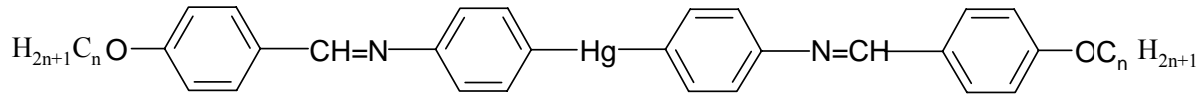
Şekil 2.13 Kiral rectangular kolumnar mesofazın moleküler yönlenme doğrultuları (Serrano ve Sierra, 2003).

### 3. METALOMESOGENLER

#### 3.1 Tarihçesi ve Gelişimi

Metalomesogenler, metal içeren sıvı kristaller olarak, sıvı kristal dünyasında geniş ve önemli bir yer tutmaktadır. Bir buçuk asırlık sıvı kristal tarihinde, metalomesogenlerin varlığı, toprak alkali metal sabunları ile ilgili çalışmalar göz önünde bulundurulmazsa, yeni sayılabilir. Bununla birlikte, bu materyallerin ilk rastlandığı tarihler, mesogenik bileşiklerin ortaya çıkışı kadar eskidir. Ondokuzuncu yüzyılın ortalarında, doğal doymuş yağ asitlerinin tuzları olan sabunların sulu fazda, liyotropik metalomesogen davranışı olan çift kırınım özelliği gösterdiği saptanmıştır. Bundan kırk yıl sonra, Reinitzer'de benzer davranışları, geçiş metalleri içeren sıvı kristallere ilk referans olarak, kolesterik asidin gümüş tuzlarında gördüğünü rapor etmiştir (Serrano, 1996).

1910 yılında, Vorländer, lamelar faz sergileyen alkali metal karboksilatların termotropik özelliklerini tanımlamıştır. Vorländer, 1923 yılında ise, ilk kez kovalent metalomesogenlerle ilgili, bazı diaril civa Schiff bazı türevlerinde (bkz. Şekil 3.1) smektik düzenlenmeler gözlemlemiştir (Diaz vd.,1998).



Şekil 3.1 İlk mesogenik Schiff bazı kompleksi (Serrano, 1996).

1971'de Young, dördüncü grup elementlerini içeren bazı bileşiklerin mesogenik özelliklerini; 1976'da Mathete, smektik düzendeki ferrosin türevlerini tanımlamıştır. 1977'de ise ilk kez, kovalent sıvı kristal koordinasyon kompleksleri, Giroud tarafından açıklanmıştır (Serrano, 1996).

1986'dan sonra, metalomesogenlerdeki üstün özelliklerin tanımlanması ve bu özelliklerin teknolojik alana uyarlanması sonucu, metalomesogen araştırma ve çalışmalarında büyük bir artış meydana gelmiştir. Metalomesogenlere olan ilgi artışının bir diğer nedeni; moleküler sistemlere tek ve çoklu metal merkezlerin girişi ile ilginç mesomorfik ve fiziksel özellikler göstermesi beklenen moleküllerin, geniş çeşitliliğinin oluşum ve dizaynına olanak sağlanmasıdır (Serrano, 1996; Bilgin-Eran vd., 2005).

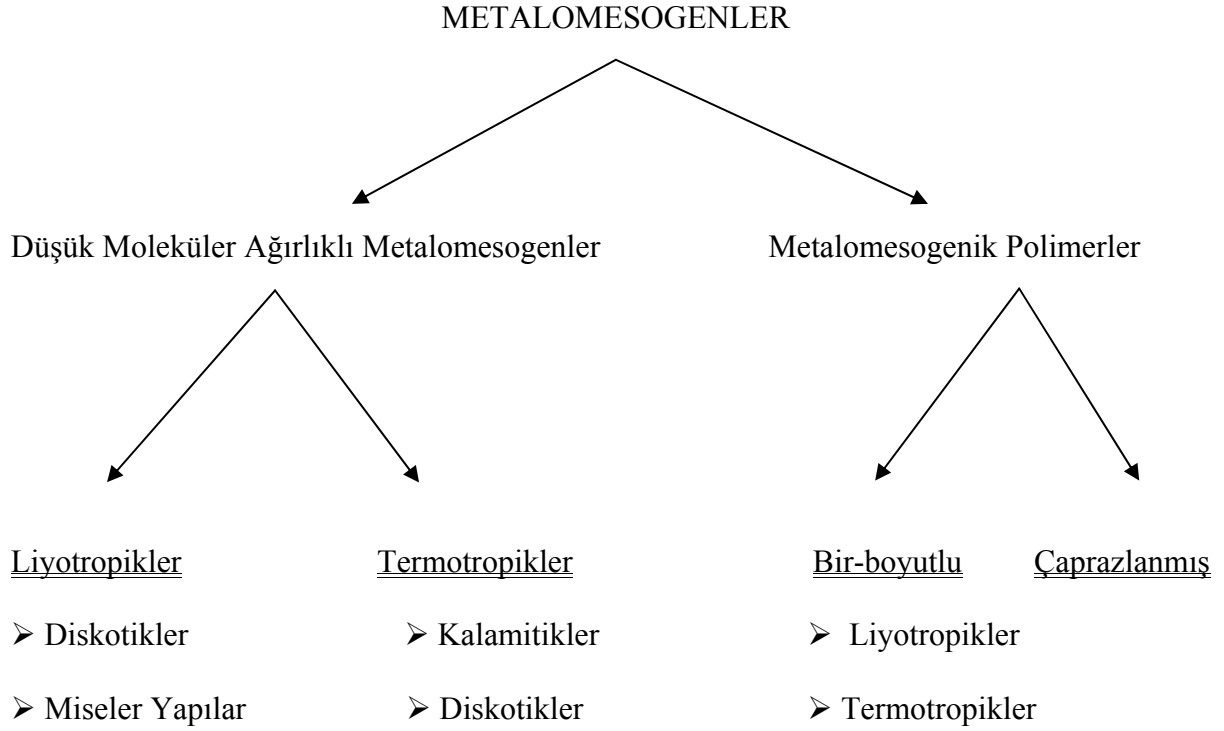
### 3.2 Genel Bilgi

"**Metalomesogener**" olarak adlandırılan, moleküler iskeletinde metal atomu içeren sıvı kristaller, sadece organik mesogenerin gösterdiği özellikleri değil; metal atomundan kaynaklanan önemli özellikleri de içermektedirler. Bu alanda, sıvı kristallerin düzen ve hareketliliği ile, metal içeren bileşiklerin güçlü çift kırınım, paramanyetizm, geniş polarize olabilirlik, elektronca zengin çevre ve renk gibi spesifik özellikleri kombine edilmiştir. Fiziksel özelliklerle moleküler yapının bu şekilde birleştirilmesi, beklenen fiziksel özellikleri gösterebilecek yeni yapıların dizaynının önem kazanmasına yol açmıştır (Hegmann, 2003; Serrano, 1996).

Metalomesogenerin iyonik karakteri dikkate alındığında, *nötral* ve *iyonik* olmak üzere iki tür metalomesogen belirlenir. Nötral komplekslerde metal, çoğu zaman, molekülün mesogenik parçası olarak tanımlanan bir organik ligandla birleşir. Organik sıvı kristallere benzeyen molekül geometrileriyle ligandlar, kompleks sisteminin sıvı kristal düzenini belirleyen ünitelerdir. Bununla birlikte, organik ligandın her zaman sıvı kristal olması şart değildir. Bu kompleksleşmede, ya moleküllerarası kuvvetler artarak aşırı düzenlenme sonucu sıvı kristal yapının dışına çıkılır, ya da uygun düzenlenme ile mesofaz geliştirilir. Metal atomu ise, genelde molekülün ağırlık merkezinde yer alır. Metalomesogenik kompleksler, metal atomunun kovalent bağ ile direkt olarak bir karbon atomuna bağlanmasıyla "*organometalik kompleksler*" veya karbon atomundan farklı bir atoma (S, N, O vb...) bağlanmasıyla "*metal-organik kompleksler*" olarak adlandırılırlar (Serrano, 1996).

İyonik metalomesogenerde ise, promesogenik üniteye ek olarak non-promesogenik kısım da mevcuttur. Promesogenik grup, mesofazdaki moleküler düzeni belirlerken, non-promesogenik grup ise, küçük ve hareketli bir molekül olarak iyonik yükü tayin eder. Bazı durumlarda, non-promesogenik grup da mesofazın belirlenmesinde, örneğin lauril sülfat türevlerindeki gibi, önemli rol oynar. Metal merkez, bu iki ünite de yer alabilir.

Başlıca 60 metalin (Ni, Pd, Cu, Co, Mn, Na, K vb...), çok çeşitli organik ligandlarla (tek dişli, çift dişli, çok dişli) farklı koordinasyon geometrilerinde (lineer, planar, square planar, trigonal, hegzagonal, heliksel vb...) kompleks oluşturduğu düşünüldüğünde, metalomesogenerdeki çeşitliliğin büyüklüğü anlaşılabilir. Metalomesogenerin ligand, metal ve koordinasyon geometrilerindeki bu çeşitliliğe ek olarak, gösterdikleri mesomorfik özellik ve düzenleri de dikkate alındığında metalomesogenerde sınıflandırma zorlaşır. Buna rağmen genel bir sınıflandırma Şekil 3.2'de verilmiştir (Hudson ve Maitlis, 1993; Serrano, 1996).



Şekil 3.2 Metalomesogenlerin sınıflandırılması (Serrano, 1996).

### 3.3 Paladyum Metali İçeren Kalamitik Metalomesogenler

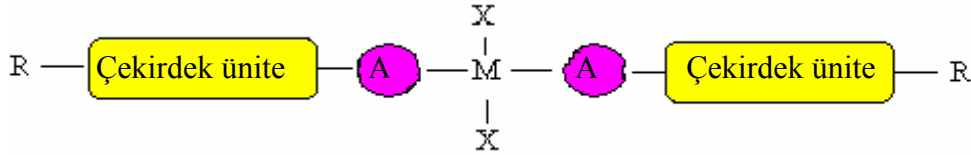
Düşük moleküler ağırlıklı kalamitik metalomesogenler, tipik nematik ve smektik fazları sergileyen çubuksu komplekslerdir. Kalamitik organik sıvı kristallere benzer davranışlar sergilenmesine rağmen, metal atomu içermesi, mesogenik davranışlarda önemli iki etki oluşturur. İlki; metal-metal ve metal-karbon atomu (metal-organik komplekslerde, metal-heteroatom) molekülerarası etkileşimi sonucu; kalamitik metalomesogenlerin geçiş sıcaklıklarının, benzer yapıdaki kalamitik organik sıvı kristallerinkinden ve yapıyı oluşturan mesogenik ligandlarinkinden çok daha yüksek olması ve bozunmaya eğilimin artmasıdır. İkincisi ise; mesogenik olmayan grupların (liganların) da kullanılarak mesomorfizmin sağlanabilmesidir. Mesogenik özellikleri etkileyen diğer unsurlar; metalin çeşidi, liganın pozisyonu, yan zincir uzunlukları, yanıl sübstitüentler ve merkez bağlayıcı ünitelerdir. Bu unsurlar farklılaştırılarak (özellikle yan zincir uzunluk ve yapılarıyla oynanarak, flor gibi yanıl sübstitüentler eklenerek), geçiş sıcaklıkları düşürülebilir ve kararlı mesofazlar oluşturulabilir (Serrano, 1996).

Kalamitik metalomesogenlerin sentezinde, çubuksu yapıların oluşturulabilmesi için genellikle, tek dişli (nitril, isonitril, pirazol, piridin, amin türevleri vb...) ve çift dişli ( $\beta$ -diketonlar, salisilidinamin, enaminoketon türevleri vb...) ligandlar kullanılır. Çok dişli

ligandlar, disk benzeri yapının oluşumuna gideceği için tercih edilmez. Ama liganddaki yan zincir uzunluklarının arttırılması ile çubuksu yapıya ulaşan, dört dişli ligandlarla oluşmuş kalamitik metalomesogenler de rapor edilmiştir. Genelde, kompleks içinde ligandlar metale göre trans pozisyonadırlar. Metal seçimi ile ilgili olarak, şimdiye kadar sentezlenmiş kalamitik maddelerin çoğunda,  $d^8-d^{10}$  konfigürasyonlu metaller kullanılmıştır. Bunun nedeni; bu tip bir metal merkez içeren bileşiklerin, kalamitik mesogenlerin temel yapısal özelliklerine kolayca ulaşabilmesidir. Kolay kompleksleşebilen paladyum metalinin oluşturduğu metalomesogenler de, kalamitik metalomesogenler içinde büyük bir yer tutmaktadır (Serrano, 1996).

### 3.3.1 Monodentate (Tek Dişli) Ligandlarla Oluşan Paladyum Kompleksleri

Tek dişli ligandlardan oluşmuş tipik bir kalamitik metalomesogen, metale trans pozisyonda bağlanmış, para- pozisyonunda alkil ve alkoksi süstitüentleri taşıyan ligandlardan oluşur (bkz. Şekil 3.3). Liganddaki çekirdek ünite ise, genellikle sertliği sağlayan aromatik grupları içerir. Tek dişli ligandlarla oluşturulmuş komplekslerde koordinasyon geometrisi, lineer veya square-planar olmak üzere iki şekildedir (Serrano, 1996).



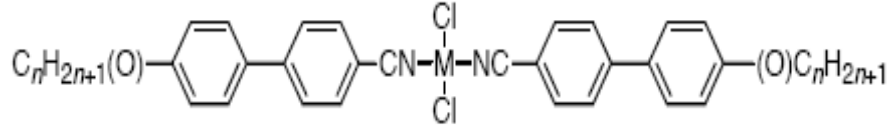
M = Pd

A = -CN, -NC vb...

X = Cl, Br, I vb...

Şekil 3.3 Tek dişli ligandlardan oluşmuş tipik bir kalamitik metalomesogen (Serrano, 1996).

Nitril, isonitril ve pirazol tek dişli ligandları, promesogen grup olarak, paladyum(II) ile mesomorfik özellik gösteren, trans-square-planar geometride kompleksler verirler. Pd(II) atomu, iki aynı ligand arasında bağlayıcı grup olarak davranır. Bu kompleksler, smektik ve nematik fazlar gösterirler. Yapılan çalışmalar, yan zincir uzunluklarının ve yapısının, geçiş sıcaklıklarına ve mesomorfik kararlılık üzerine etkili olduğunu göstermiştir (Serrano, 1996)

**10a**

Alkil yan zincirli; M = Pd; n = 8; *K* 120 (*N* 89) *Iso* (Omenat vd., 1999).

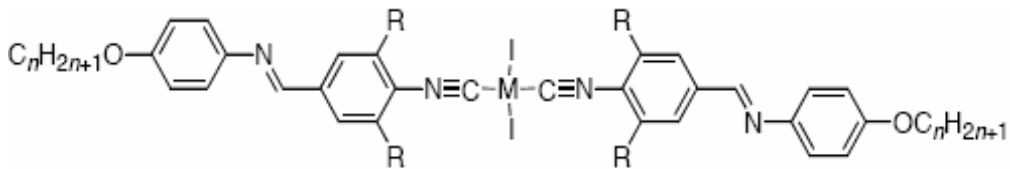
**10b**

Alkoksi yan zincirli; M = Pd; n = 9; *K* 119 *SmC* 122 *SmA* 146 *Iso* (Omenat vd., 1999).

Metal-organik kompleksler sınıfına giren, lineer geometrideki bis(nitril)paladyum(II) kompleksinin, birbirinden farklı yan zincirler içeren **10a** ve **10b** yapıları, mesomorfik açıdan incelendiğinde; alkoksi grubu içeren kompleks **10b**'nin, alkil yan zincirli kompleks **10a**'nın gösterdiği monotropik nematik fazdan, daha düzenli mesofazlar olan smektik A ve smektik C fazlarını enansiyotropik olarak sergilediği gözlenmiştir. Bunda, yapıya giren elektronegatif oksijen atomunun ve zincir uzunluğunun artmasının payı vardır. Yan zincirlerdeki farklılaşma erime sıcaklığını da etkilemiştir. Diğer yandan, mesogenik özellik gösteren isonitril ligandına göre, oluşturduğu kompleksin erime noktası yaklaşık iki kat artmıştır (Omenat vd., 1999).

Organometalik kompleksler oluşturan isonitril ligandının da, **10b** benzeri türevlerinin mesomorfik özellikleri incelenmiştir. Nematik ve smektik C mesofazları gösteren serilerin, benzer nitril türevlerine göre, geçiş sıcaklıklarının yükseldiği saptanmıştır (Serrano, 1996).

Mesomorfik olmayan, süstitüeli isonitril ligandının lineer geometrideki komplekslerinde, farklı süstitüentlerin mesomorfizmi etkilediği görülmüştür. Kompleks **11**'de (M = Pd), R = -CH<sub>3</sub> ise, kısa zincir uzunluğunda, nematik faz; zincir uzunluğu arttırıldığında, smektik C fazı gözlenmiştir. Erime sıcaklıkları 150-160 °C, berraklaşma noktaları ise 270-300 °C arasındadır (Wang vd., 1998).

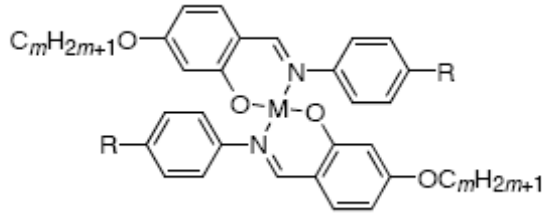
**11** (Wang vd., 1998).

Kompleks **11**'de (M = Pd), süstitüentlerin metil grubu yerine hacimli isopropil grubunun (R = CHMe<sub>2</sub>) geçmesi sonucu, aşırı düzenlilik ile mesomorfizm ortadan kalkmıştır (Wang vd., 1998).

Di-3,5-alkoksifenilpirazol ligandlarıyla oluşturulmuş Pd(II) kompleksleri de rapor edilmiştir. Araştırmalar yine, çekirdek üniteye bağlı zincir uzunluklarının mesomorfizme etkisi yönündedir. Bu tip çubuksu yapıdaki komplekslerde, zincir uzunluğunun aşırı arttırılması ile mesomorfizmin yok olacağı saptanmıştır (Donnio vd., 2003).

### 3.3.2 Bidentate (Çift Dişli) Ligandlarla Oluşan Paladyum Kompleksleri

Metal-organik paladyum(II) kompleksleri, tek dişli ligandlarla oluşuma ek olarak, salisilaldimin, salisilidinenamin, enaminoketon, ditiyolin ve ditiyokarbamat çift dişli ligandlarıyla da oluşturulmuş ve bu metal-organik komplekslerin mesomorfizmi incelenmiştir. Yapılar tetrahedral, square-planar ve square-piramidal koordinasyon geometrileri göstermiştir. Square-planar ve square-piramidal geometriler sıvı kristal özelliklerin oluşumuna yol gösterirken; tetrahedral geometri mesofaz oluşumunu engellemiştir. Genelde dört yanallı zincirli, "brick-like" şekilli olan bu komplekslerde smektik fazlar hakimdir. Buna örnek olarak **12** numaralı dialkoksilisalisilaldimin kompleksi verilmiştir. Moleküler uzun eksenler arasındaki polarite arttırıldığında, nematik fazlar da görülür. Daha düzenli fazların oluşumu ise, genelde yan zincir uzunluklarının arttırılması ile sağlanır. Yan zincir sayısındaki artış ise, diskotik mesofazların ortaya çıkmasına neden olur (Serrano, 1996).



**12**

M = Pd, m = 7, R = OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; K 164.5 SmC 198 SmA 209 Iso (Donnio vd., 2003).

Çift dişli ligandlarla oluşmuş, paladyum metali içeren organometalik metalomesogenlerin en önemli sınıfını "**orto-paladyum kompleksleri**" oluşturur. Dinükleer ve mononükleer orto-paladyum kompleksleri, metalomesogenlerde geniş bir çalışma alanı yaratmıştır (Diez vd., 2005).

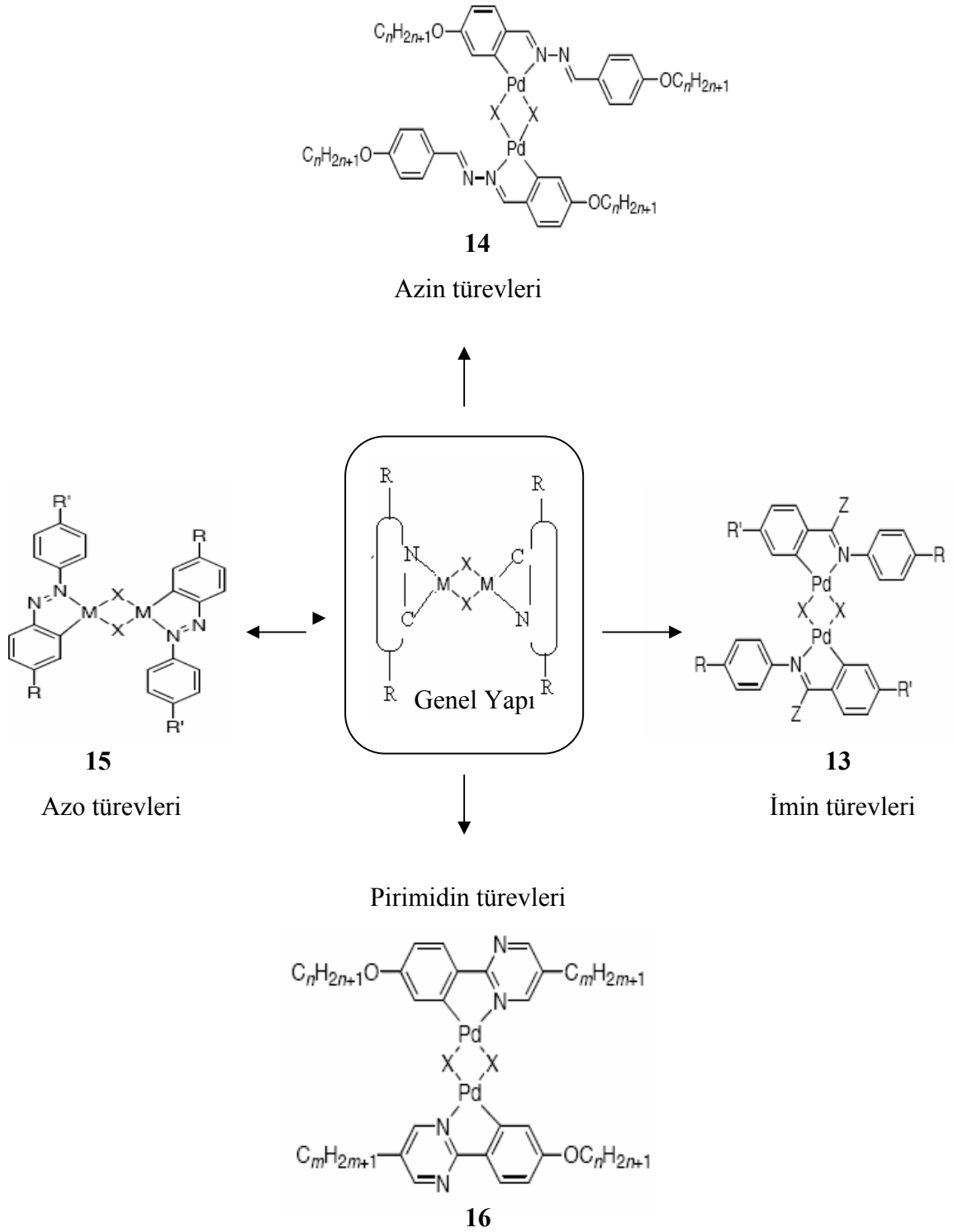
### 3.3.2.1 Dinükleer *orto*-Paladyum Kompleksleri

Paladyum metaline, merkezi köprülerle bağlanmış iki ligandan oluşan, dinükleer *orto*-paladyum kompleksleri, "H" şeklindedir. Bu şeklin dikey ve yatay formlarını, sırasıyla, mesogenik çekirdek ünite (ligand) ile metalik köprüler oluşturur. Kompleksleşmede kullanılan çift dişli ligandlar, azot sübstitüentli aromatik bileşikler (azobenzenler, azoksibenzenler ve iminler) ve azot içeren heteroaromatik bileşikler (fenilpirimidinler) kapsar (bkz. Şekil 3.4). Şekil 3.4'de görülen C, N-donor ligandlarıyla oluşan dinükleer *orto*-paladyum kompleksleri, termal olarak kararlıdır. Ligandların sonundaki uzun alkil zincirleri, kompleksdeki çubuksu yapının (sonuç itibariyle, nematik ve smektik fazların) oluşumuna olanak sağlar. Bu komplekslerde yan zincir sayılarının artması, yapının diskotik mesofazlar göstermesine neden olur (Serrano, 1996; Hegmann vd., 2003).

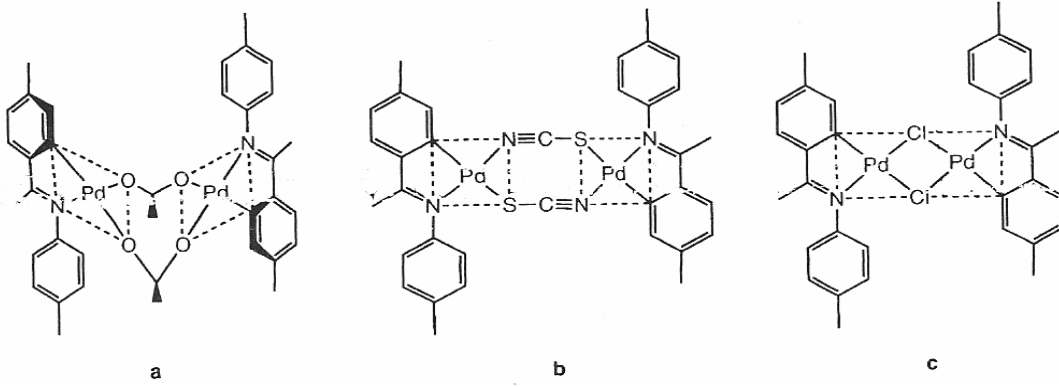
Metalik köprüler, mesomorfik özellikleri etkileyen koordinasyon geometrisinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Halojen ve tiyosiyanat köprüleri, mesomorfizmin oluşumuna izin veren planar dimerik moleküler yapının, alkilkarboksilat köprüleri ise, "non-planar ridge-tent" (veya "open-book") geometrisinin meydana gelmesine neden olur (Espinet vd., 2005).

Ligandın ve metalik köprünün türü, anti ve syn izomer karışımı halinde bulunan *orto*-paladyum kompleksinin izomer oranını da belirler (Donnio ve Guillon, 2003).

Yapılan çalışmalar, genel olarak sentezlenen kompleks serilerindeki, ligand ve metalik köprü türünün, yan zincir uzunluğu ve yanal sübstitüentlerin varlığının mesomorfizme etkisi üzerinedir. Bu faktörler, **13** numaralı imin kompleksinde şu şekilde irdelenmiştir: öncelikle metalik köprülerin (X = OAc, Cl, Br, SCN) kompleks **13**'ün (R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) mesomorfizmine etkisi olduğu gözlenmiştir. Halojen köprülü kompleks **13**, aseto- ve tiyosiyanat-köprülü türevlerine göre daha geniş mesofaz aralığına ve daha düşük erime noktasına sahiptir. Aseto-köprülü sistemlerin "non-planar ridge-tent" (bkz. Şekil 3.5-a) yapısı, polimorfizmi engelleyerek, sadece monotropik SmA fazının oluşumuna izin vermiştir. Halojen köprülü sistemler, koplanar ve eğik geometrisiyle (bkz. Şekil 3.5-c), SmA ve SmC fazlarının; tiyosiyanat-köprülü sistemler ise, iki square-planar yapının birleşimi koplanar geometrisiyle (bkz. Şekil 3.5-b), sadece SmA fazının ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır. Yanal metil gruplarının (Z = Me), mesomorfizme etkisi olmamıştır (Barbera vd., 1987).



Şekil 3.4 Ligandlara göre çeşitlendirilmiş dinükleer orto-paladyum mesogenler (Donnio vd., 2003).



Şekil 3.5 Kompleks **13**'ün koordinasyon geometrileri a) "open-book" geometrisi, b-c) "square-planar" geometri (Serano, 1996).

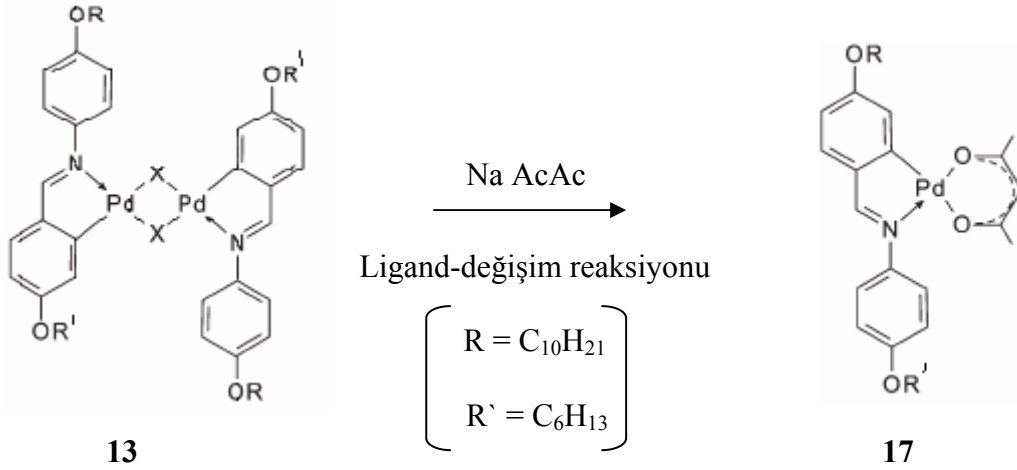
Kompleks **13** türevlerinin ( $X = \text{Cl}$ ;  $R/R' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}/\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ ,  $n = 1, 2, 6, 10$  ve  $m = 2, 6, 10$ ) yan zincir uzunluklarının, mesomorfizme etkisi karşılaştırıldığında; zincir uzunluğunun artması ile erime noktasının düştüğü ve düzenlenmenin arttığı (nematik fazların yerine daha düzenli smektik fazların ortaya çıktığı) görülmüştür (Baena vd., 1996).

Yine kompleks **13**'ün benziliden ligandında ( $X = \text{Cl}$ ;  $R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ ;  $R' = \text{H}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{Me}, \text{OMe}$ ), aldehit halkasının para- pozisyonunda ve anilin halkasında polar grupların yer alması sertliği bozarak mesomorfizmi engellemiştir. Sadece  $R = \text{H}$  iken,  $140^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde (genellikle, bu seride bozunmanın başladığı sıcaklıkta) SmA gözlenmiştir (Ros vd., 1991).

Benzer çalışmalar, azo-, azoksi- ve pirimidin türevleriyle de yapılmıştır. Sonuçlar, genel olarak benzerlik gösterse de, ligandların farklılaşması metalik köprü ve yan zincir uzunluğu etkilerinde değişiklikler meydana getirmiştir (Serrano, 1996).

### 3.3.2.2 Mononükleer *orto*-Paladyum Kompleksleri

Nötral ve kationik mononükleer *orto*-paladyum metalomesogenleri, multinükleer metal-organik ve binükleer organometalik komplekslerden, çeşitli çift dişli ligandlarla, ligand-değişim reaksiyonları sonucu, kolayca oluşturulabilirler. Sonuçta, "H" şekilli kompleksin ligandıyla farklı bir koordinasyon grubu ( $\beta$ -diketonlar, Schiff bazları, bipiridin ve diğer N,O-şelatları) birleştirilmiştir. Örnek olarak, dinükleer olan kompleks **13**'den oluşturulan, mononükleer imin/asetilasetonat (AcAc) kompleksi **17** verilmiştir (Hegmann vd., 2003).



$K_1$  74.1  $K_2$  146.1 (*SmC* 140) *SmA* 268.2 *Iso*

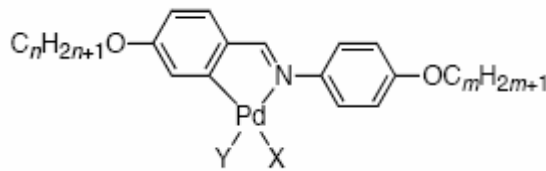
(Baena vd, 1991)

$K$  84 *SmA* 118.5  $N$  124.8 *Iso*

(Baena vd, 1991)

Mononükleer orto-paladyum mesogenleri, genel olarak sentezlendiği dinükleer metalomesogenlerden, daha düşük erime noktasına ve daha az düzenlenmeye sahiptir. Mononükleer kompleks **17**'nin, dinükleer kompleks **13**'e göre, geçiş sıcaklıkları düşmüş, daha az düzenli form olan nematik faz ortaya çıkmıştır. Bunun sebebi, simetrik olan dinükleer yapıdaki "H" şeklinin, mononükleer yapıda simetrik olmayan "K" şekline dönüşmesine dayandırılır. Yani, daha iyi düzenlenmeyi sağlayan simetriklik azalmıştır (Hegmann vd., 2003; Baena vd, 1991).

Siklopaladyum kompleksi **17** benzeri mononükleer yapıların yanında, mesomorfizm gösteren N-donor ligandlarıyla oluşturulmuş, kalamitik yapıda, lineer geometrili, mononükleer imin kompleksleri de (örneğin, kompleks **18**) mevcuttur (Serrano, 1996).



**18**

$X = \text{Cl}$ ;  $Y = \text{piridin, kinolin, anilin}$  (Serrano, 1996).

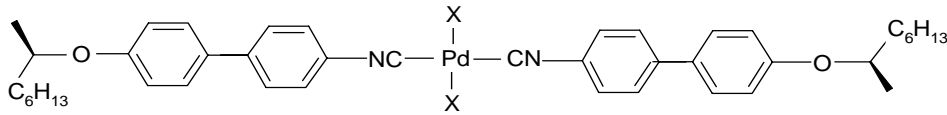
Dört ve daha az alkil zinciri taşıyan mononükleer orto-paladyum kompleksleri, nematik ve smektik fazlar gösterirler. Mesomorfik özelliklerin oluşum ve kararlılığı;

- a) kalamitik çekirdek ünitenin yapısı, taşıdığı zincirlerin uzunluğu ve sayısı,
- b) diğer ünitenin yapısı, taşıdığı zincirlerin uzunluğu ve sayısı,
- c) yapıdaki kiral merkezlerin varlığı

ile ilgilidir (Hegmann vd., 2003).

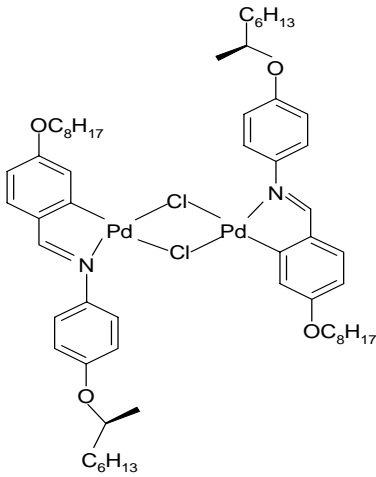
### 3.3.3 Kiral Paladyum Kompleksleri

Ferroelektrik ve antiferroelektrik mesofazların ortaya çıkmasında polar düzenlenmeyi etkilediğinden dolayı, kiralitenin önemi büyüktür. Tek dişli ve çift dişli metalomesogenlerde kiralite, genellikle yan zincirlerde bulunan kiral bir merkez veya merkezlerle sağlanır (Baena vd., 1994).

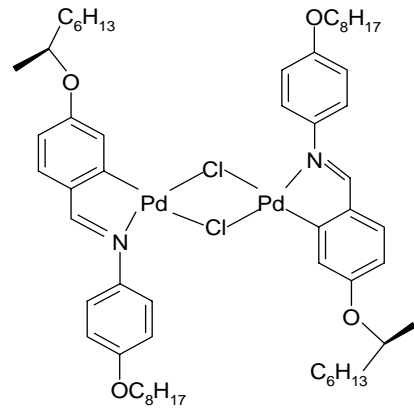


19

Tek dişli ligandlardan oluşmuş kompleks **19**, yan zincirlerindeki kiral merkez sebebiyle, kiral olmayan benzer serilerde görülmeyen kiral  $SmC^*$  ve  $N^*$  (kolesterik) fazları göstermektedir. Buna ek olarak, geçiş sıcaklıklarının da kiral olmayan benzerlerine göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Donnio vd., 2003).



20



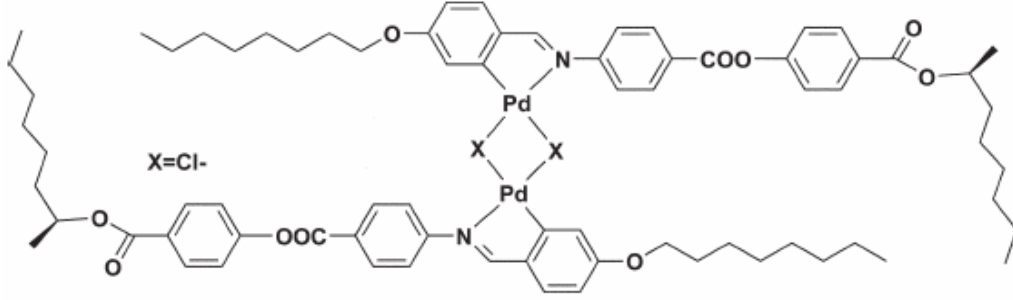
21

$K$  132.3  $SmC^*$  175.5  $SmA$  230.1  $Iso$   
(Serrano, 1996).

$K_1$  115.2  $K_2$  127.9  $SmC^*$  155.8  $SmA$  219.9  $Iso$   
(Serrano, 1996).

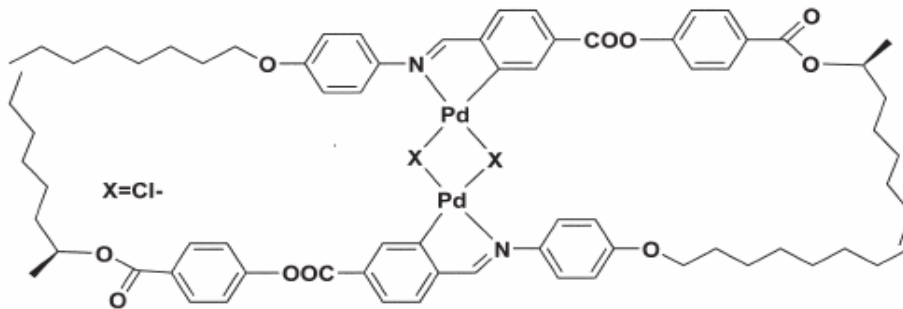
Çift dişli ligandlardan oluşmuş dinükleer kompleksler **20** ve **21**, kiral olmayan benzer analoglarından farklı olarak ferroelektrik  $SmC^*$  fazlarını göstermektedirler. Kompleks **20** ve **21** karşılaştırıldığında, dinükleer yapıdaki iki kiral merkezin birbirine göre farklı konumlarda yer almasının geçiş sıcaklıklarını ve mesofaz aralığını etkilediği görülmüştür. Bu serinin dört alkil zinciri içeren analogunda ise;  $SmA$  fazı,  $SmC^*$  fazını engelleyerek, sadece monotropik  $SmC^*$  fazının oluşumuna izin vermiştir (Serrano, 1996).

Metalomesogenlerde ferroelektrik davranış üzerinde şu üç etki söz konusudur: (i) akiral yan zincirin uzunluğu, (ii) kiral zincirin pozisyonu, (iii) kiral merkezin yan zincirin kaçınıcı karbonunda varolduğu. Ferroelektrik özelliklerin ortaya çıkışında, bu etkilerin yanı sıra, yapının geometrik şeklinin de büyük önemi vardır. Özellikle dinükleer metalomesogenlerde, square-planar yapıda, çubuksu ligandların eğimli olarak paralel veya antiparalel düzenlenmesi, geniş antiferroelektrik ve ferroelektrik mesofazların oluşumuna olanak sağlar (Baeno vd., 1994; Pinol vd., 2004).



22a

$K$  188 [37.3] ( $SmC^*$  185)  $SmA$  240 bozunma (Lopez vd., 2004).



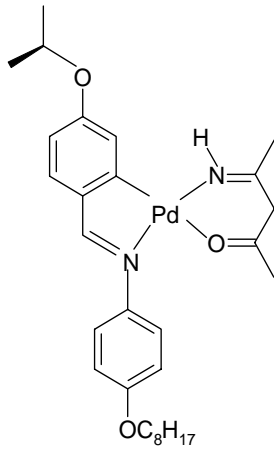
22b

$K$  162 [23.3]  $SmC^*_A$  198  $SmA$  250 bozunma (Lopez vd., 2004).

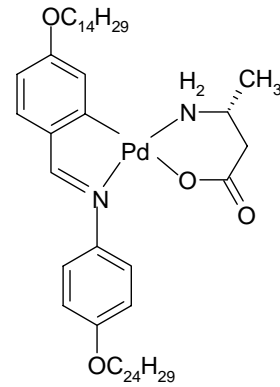
Square-planar koordinasyon geometrisindeki, kiral imin ligandlı kompleksler **22a** ve **22b**'nin ferro- ve antiferroelektrik davranışları incelendiğinde; kompleks **22a**'nın ferroelektrik  $SmC^*$  fazını, kompleks **22b**'nin ise antiferroelektrik  $SmC^*_A$  fazını sergilediği görülmüştür. Bunda, kiralitenin yanında, eğimli koordinasyon geometrisinin ve birbirini izleyen tabakalardaki eğim yönünün etkisi büyüktür (Lopez vd., 2004).

Dinükleer orto-paladyum metalomesogenlerinde kiral merkez, yanal zincirlerden farklı olarak, metalik köprüler üzerinde de bulunabilir. Bu metalomesogenlerin; azo, imin ve azin türevlerinde, kiral asetat ve kiral karboksilat köprüleri kullanılmış ve çoğunda ferroelektrik  $SmC^*$  fazının ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Mononükleer orto-paladyum metalomesogenlerinde ise, kiral merkez, promesogenik grubun çeşitli konumlarında (bkz. kompleks **23**) ve şelat ligandlarının (bkz. kompleks **24**) oluşturduğu kısımda yer alabilir (Serrano, 1996).

**23**

$K$  46.1  $N^*$  85.4 *Iso* (Buey vd., 1999).

**24**

$K$  81.5  $SmC^*$  174.0 *Iso* (Serrano, 1996).

Kompleks **23**'de promesogenik grubun yan zincirinde bulunan kiral merkez, kiral nematik fazın ve dar bir sıcaklık aralığında mavi fazın ortaya çıkmasına neden olmuştur. N, O şelat ligandlarındaki kiral yapı ise, kompleks **24**'de düşük sıcaklıklarda ferroelektrik  $SmC^*$  fazının görülmesini sağlamıştır (Buey vd., 1999; Serrano, 1996).

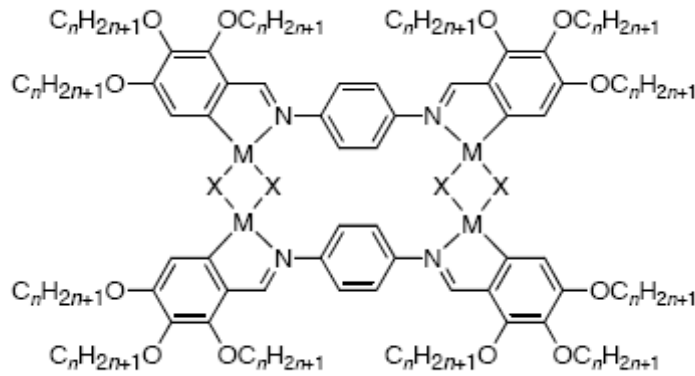
Mononükleer yapılarda ferroelektrik davranışlar, genel olarak, dinükleer yapılardan daha düşük sıcaklıklarda gözlenmesine rağmen, ferro- ve antiferroelektrik özellikler sergileyen dinükleer yapılarla ilgili çalışmalar geometri çoğunluktadır (Lopez vd., 2004).

Kalamitik metalomesogenlerin ferroelektrik davranışlarına ek olarak diskotik, pervane benzeri ve polycatenar metalomesogenlerde de, kompleks geometrisinin kiralite ile birlikte heliksel yapıyı sağlaması kiral diskotik ve kiral kolumnar fazlarda ferro- ve antiferroelektrik özelliklerin gözlenmesine neden olur (Serrano ve Sierra, 2003).

### 3.4 Paladyum Metali İçeren Diskotik Metalomesogenler

Çift dişli ligandların mononükleer ve dinükleer komplekslerindeki yan zincir sayısı (uygun uzunlukta) arttırıldığında, molekül şekli çubuksu yapıdan disk benzeri yapıya dönüşür. Mesomorfizmi sağlayacak uygun geometri sağlandığında, bu disk benzeri yapı diskotik mesofazları (nematik diskotik ve çoğunlukla kolumnar fazları) sergiler. Zincir sayısındaki bu artış, genellikle erime noktasında yükselişe, berraklaşma noktasında ise düşüşe neden olur (Serrano, 1996).

Metal atomunun, şelat ligandlarının N, S, O atomlarıyla birleşmesi sonucu oluşan, dört ve daha fazla yan zincir içeren  $\beta$ -diketonat, ditiyolin, 1,2-dioksim, benzalimin kompleksleri gibi disk benzeri yapıların yanında, makrosiklik metal bileşikleri de özellikle ilgi çekicidir. Çok dişli ftalosiyanın, porfirin, tetraazaanulen, azotaç vb... makrosiklik yapıların, metal atomu merkezde olacak şekilde koordine olması; kimyasal, termal ve fotokimyasal kararlılık meydana getirir. Cu ve Ni içeren makrosiklik yapılarla yapılan çalışmalar çoğunlukta. Pd içeren metalomesogenlere, şelat ligandlarıyla ve Schiff bazı türevleriyle oluşturulan kompleks çalışmalarında rastlanır (örnek kompleks **25**). Bununla birlikte, son zamanlarda, çubuksu yapıda olup, diskotik fazlar sergileyen polycatenar yapıdaki Pd içeren metalomesogenlerle de sıkça çalışılmıştır (Donnio vd., 2003).



**25**

M = Pd, X = Cl, n = 8; K 76 Col<sub>r</sub> 320 bozunma

M = Pd, X = Cl, n = 10; K 55 Col<sub>o</sub> 220 M 316 Iso (Donnio vd., 2003).

## 4. FLOROALKİLENMİŞ METALOMESOGENLER

### 4.1 Sıvı Kristal Sistemlerde Flor Atomunun Rolü

Hidrojen atomlarının flor atomlarıyla yer değişimi, maddelerin dizaynında önemli yenilikler getirmiştir. Sahip olduğu yüksek elektronegativite, düşük polarize edilebilirlik ve küçük boyut özellikleriyle flor atomu; florlanmış bileşiklerdeki fiziksel ve kimyasal davranışlarda, önemli ve büyük değişmelere neden olur. Flor-karbon bağı çok kuvvetli olmasına rağmen, florokarbonların molekülüçesi tesiri zayıftır. Bu durum; termal inertlik, polar ve alifatik moleküller ile uyumsuzluk ve yüksek dielektrik sabitleri gibi özelliklerin, florokarbonlarda buluşmasını sağlar. Sonuçta, teknolojik uygulamada kullanılan malzemeler için gerekli olan optiksel ve kimyasal kararlılık, geniş mesomorfik sıcaklık aralığı, düşük erime noktası, düşük viskozite ve düşük iletkenlik gibi özellikleri sağlaması sebebiyle, florlanmış bileşikler; yüzey kaplama, elektronik, optik alanlarında ve kendiliğinden organize olabilen sistemler içinde üstünlükler meydana getirir (Bilgin-Eran vd., 2005).

Sıvı kristal maddelerde flor atomunun kullanımı, hidrokarbon serilerinde gözlemlenen kararsızlık ya da olumsuzluklardan kaçınmak için ilginç alternatifler oluşturması nedeniyle dikkat çekicidir. Özellikle, florlanmış alkil zincirleri içeren bileşikler; mesofazların kendiliğinden segragasyonuna etkilerinden dolayı, sıvı kristal maddelerin oluşumunda önem kazanmıştır. Supramoleküler yapılarda, perflorlanmış alkil zincirleri ile hidrokarbon zincirleri arasındaki bağlanma enerjisi farkı, florlanmış ve florlanmamış hidrokarbonların uyumsuzluğuna, sonuç olarak da, liyotropik sıvı kristallerdeki lipofilik etkiye benzer, **florofobik etki** oluşumuna yol açar. Perflorlanmış alkil zincirlerinin birleşimi ise, klasik kalamitik ve diskotik sıvı kristallerde **mikrosegragasyon** oluşumuna neden olur ve çoğu durumda, smektik ve kolumnar mesofazların kararlılığına olanak sağlar. Yani, perflorlanmış zincirlerin, polar, alifatik ve sert ünitelerden segragasyonu, geniş mesomorfik aralığın oluşumu ile, mesofaz kararlılığı meydana getirmiştir (Guittard vd., 1999; Szydłowska vd., 2005).

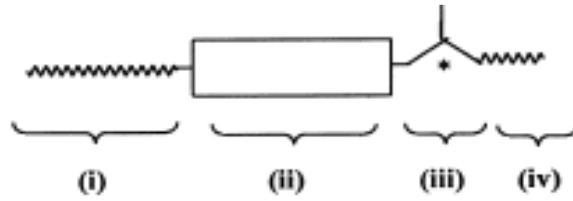
Perfloroalkil zincirleri, hidrokarbon analoglarından hacimce daha geniş ve serttir. Yanal zincirler tarafından oluşturulan hacimsel değişmeler, geçiş sıcaklıklarında daha büyük değişime neden olacağından, perfloroalkil zincirlerin veya bu zincirlerdeki flor atomu sayısının arttırılmasıyla mesofaz türü de değiştirilebilir (Guillevic ve Bruce, 2000).

Florlanmış sıvı kristal maddelerin düzenlenme özellikleri, hidrokarbon zincirli benzer maddelerden, florlanmış bölümlerin yüzeylerle farklı etkileşim parametrelerinden dolayı değişmiştir. Bu özellikler, pekçok maddenin pratik uygulamalarında üstünlük sağlar (Bilgin-Eran vd., 2005).

Sıvı kristal sistemlerde flor atomu, sıvı kristal yapının çok farklı yerlerinde lokalize olabilir. Flor sübstitüentlerin pozisyonunun kontrolü ile; düşük iletkenlik ve viskozite, uygun dielektrik anisotropi sağlanarak, display ve non-display uygulamaları için önemli bir teknolojik alan sunan smektik ve nematik maddelerin oluşumu sağlanabilir. Diğer yandan ferroelektrik smektogenler de flor sübstitüentlerinin kullanımı veya perflorlanmış kısımların yapıya girişiyle elde edilebilir. Özellikle, perfloroalkil zincirleri ferroelektrik davranışların belirlenmesinde önemlidir (Guittard vd., 1999).

Flor atomunun sıvı kristal sistemlere girişi; klasik olmayan polycatenar bileşikler (Lose vd., 1991), bent-core mesogenler (Bedel vd., 2002), bolaamfifilik mesogenler (Tschierske, 2001) ve imin bazlı metalomesogenler (Guillevic ve Bruce, 2000) gibi yapıların da mesomorfik özelliklerini etkileyerek, kararlı mesofazların oluşumuna neden olur.

#### 4.2 Sıvı Kristal Bileşiklerinde Flor Atomunun Pozisyonu

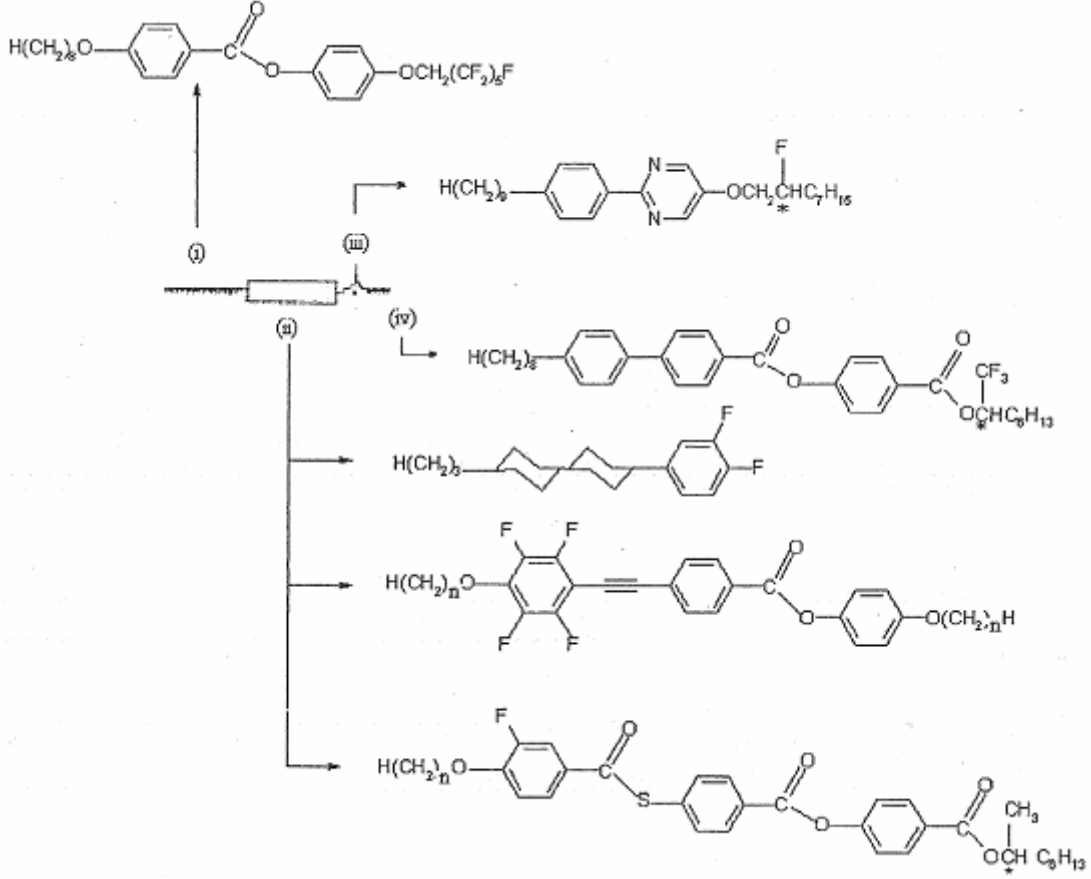


Şekil 4.1 Flor atomunun yer alabileceği molekül kısımları (Guittard vd., 1999).

Flor atomu, farklı moleküler yapıların, farklı etkiler oluşturmak üzere, farklı pozisyonlarında (bkz. Şekil 4.1) yer alabilir. Bu pozisyonlar şu şekilde genelleştirilebilir:

- i. Ana alifatik çekirdek üzerinde,
- ii. Sert çekirdek üzerinde,
  - Halkalar arasında,
  - Aromatik halkalarda,
- iii. Kiral merkezde,
- iv. Kiral merkeze yakın ya da bir polar baş grupta (Guittard vd., 1999).

Flor atomları bunlardan başka, farklı kısımlarda aynı anda bulunabilir. Örneğin (ii)+(iii) gibi. Şekil 4.2’de flor atomunun değişik pozisyonlarda yer aldığı, çubuksu yapıdaki moleküllere örnek verilmiştir.



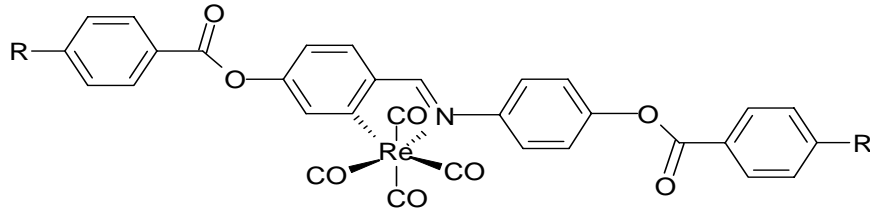
Şekil 4.2 Moleküler yapılar da flor atomunun pozisyonuna ilişkin çubuksu molekül örnekleri (Guittard vd., 1999).

Disk benzeri ve farklı moleküler yapılar da, flor atomu benzer pozisyonlarda bulunabilir. Fakat, sağladığı farklı ve üstün özellikler açısından yanal zincirlerdeki perflorlanma daha fazla dikkat çekmektedir.

### 4.3 Floroalkillenmiş Metalomesogenlerde Mesomorfizm

Metalomesogenlerde florlanmış zincirlerin mesomorfizme etkisi ile ilgili çalışmalar, floroalkil zinciri içeren saf organik sıvı kristallerle yapılan çalışmalara nazaran çok nadirdir (Guillevic ve Bruce, 2000; Szydłowska vd., 2005; Guillevic vd., 2001). Florlanmış zincirler, genellikle bozunmaya yatkın metalomesogenlerde termal kararlılık meydana getirirler. Buna ek olarak, floroalkillenmiş saf organik sıvı kristallerdeki flor etkisine benzer şekilde, metalomesogenlerde de daha düzenli ve daha kararlı mesofazların oluşumunu sağlarlar. Bu yüzden, floroalkillenmiş metalomesogenlerin çubuksu yapılarında smektik fazların, diskotik yapılarında kolumnar fazların oluşumuna bir yönelim vardır. Perflorlanmış zincirlerin, diğer alifatik, aromatik ve polar moleküllerle uyumsuzluğu ve mikro-segragasyonu, bu mesofazların dışında yeni mesofaz yapılarının meydana gelmesine de neden olur. Bu genel değerlendirmeleri açıklayıcı örnekler aşağıda verilmiştir (Bilgin-Eran vd., 2006a).

Perfloroalkil zincirleri içeren çubuksu bileşiklerde floroalkil üniteleri, güçlü mikro-faz ayrımı nedeniyle, SmC ve SmA mesofazlarının oluşumunda belirleyicidir. Kompleks **26a**'nın floroalkil zinciri içeren türevi kompleks **26b**'de, nematik fazdan daha düzenli olan smektik A mesofazının oluşumu görülmüştür. Fakat, florofilik ayrışma sonucu, tabakalı oluşumun hemen ardından bozunma meydana gelmiştir (Guillevic ve Bruce, 2000).



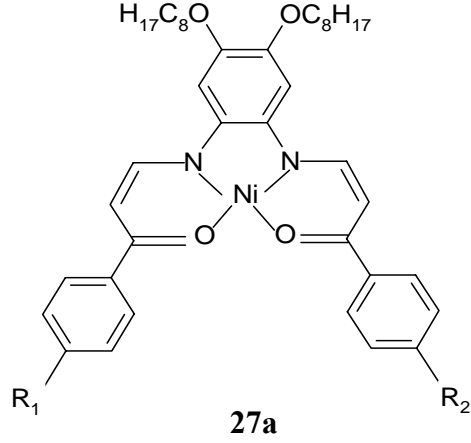
**26a**

R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> : K 129 N 167 *Iso* (Guillevic ve Bruce, 2000).

**26b**

R = C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> : K 212 *SmA (bozunma)* (Guillevic ve Bruce, 2000).

Bazı durumlarda, alifatik zincirin florlanması, sterik etkiler nedeniyle moleküler mikro-segragasyonun oluşturulamaması sonucu, mesomorfizmi yok edebilir. Smektik C mesofazı gösteren kompleks **27a**'nın alkil zincirlerinden birinin florlandırılması ile oluşturulan kompleks **27b**'de mesomorfizm ortadan kalkmıştır. Bu sonuç, perfloroalkil zincirleri arasındaki itme kuvvetinin tabakalı yapıyı yok etmesi nedeniyledir (Szydłowska vd., 2005).

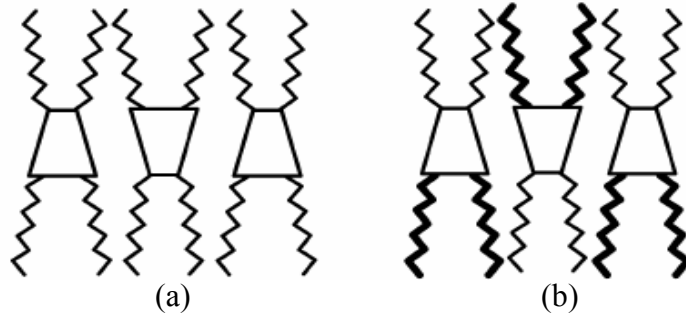


$R_1 = C_8H_{17}$ ;  $R_2 = OC_8H_{17}$  :  $K$  86.9 (12.8)  $SmC$  111.8 (8.4) *Iso* (Szydłowska vd., 2005).

**27b**

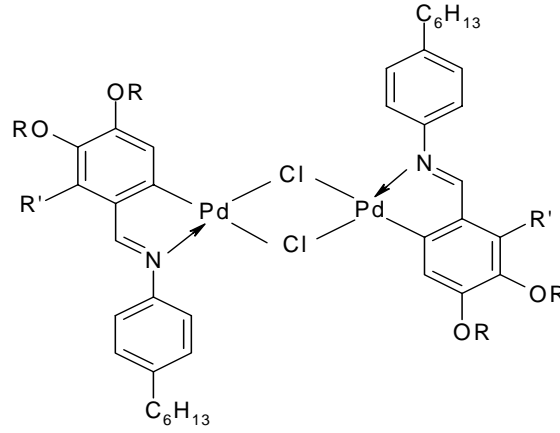
$R_1 = C_8F_{17}$ ;  $R_2 = OC_8H_{17}$  :  $K$  147.3 (0.6) *Iso* (Szydłowska vd., 2005).

Şekil 4.3 a’da kompleks **27a**’daki parafinik zincirlerin smektik tabakalı yapıyı oluşturma şekli verilmiştir. Fakat kompleks **27b**’deki perflorlanmış zincirler, sterik etkiler nedeniyle florofobik etkiyi oluşturmamış ve Şekil 4.3 b’de gösterilen yapı meydana gelmemiştir.



Şekil 4.3 a) Parafinik zincirlerin tabakalardaki düzeni, b) Parafinik ve perflorlanmış zincirlerin tabakalardaki düzeni (Kalın çizgiler perflorlanmış zincirleri, ince çizgiler parafinik zincirleri göstermektedir.) (Szydłowska vd., 2005).

Metalomesogenlerin mesomorfizmde, yan zincirlerde bulunacak flor atomlarının etkisinin yanı sıra, bu perflorlanmış zincirlerin ve içerdiği flor atomlarının sayısı da yapı ve sıvı kristal özellik ilişkileri açısından önemlidir. Dinükleer orto-paladyum benzalimin kompleksleri **28** ve **29** serilerinde, bu etkilerin mesofaz kararlılığı ve tipi üzerinde belirleyici olduğu görülmüştür (Bilgin-Eran vd., 2005).

**28, 29**

Çizelge 4.1 Kompleks **28** ve **29** serilerinin geçiş sıcaklıkları (Bilgin-Eran vd., 2005).

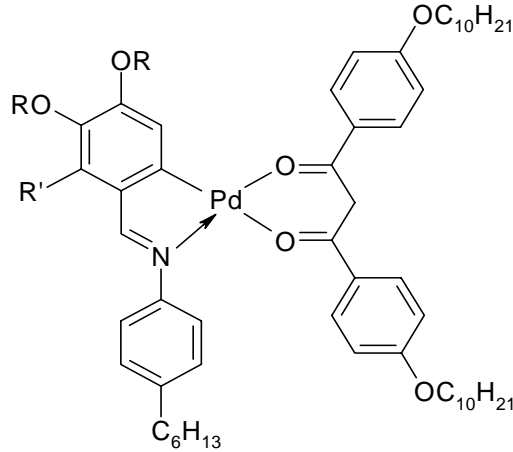
Komp.	R	R'	$T$ °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>28a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	<i>K</i> 127.8 (57.7) { <i>SmC</i> 122.3 (0.5)} <i>SmA</i> 146.8 (5.3) <i>Iso</i>
<b>28b</b>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	H	<i>K</i> 129.1 (42.6) { <i>SmC</i> 106.8 (0.6)} <i>SmA</i> 168.2 (2.0) <i>Iso</i>
<b>28c</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	<i>K</i> 130.5 (39.3) <i>SmA</i> 174.8 (1.6) <i>Iso</i>
<b>29b</b>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	<i>K</i> 100.7 (87.3) <i>Col<sub>h</sub></i> 164.5 (3.7) <i>Iso</i>
<b>29c</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<i>K</i> 115.3 (62.6) <i>Col<sub>h</sub></i> 226.7 (5.6) <i>Iso</i>

Altı zincir içeren, "sheet-like" yapıdaki kompleks **28** serilerinde, yan zincirlerdeki flor atomu sayısının (florlanma derecesinin) artması ile mesofaz aralığı genişlemiş (dolayısıyla mesofaz kararlılığı artmış) ve berraklaşma noktası yükselmiştir. Fakat, florlanma derecesindeki bu artış, erime noktasında çok küçük bir etkiye sahip olmuş ve eğik smektik C mesofazının kararlılığı azalmıştır. Kompleks **28** serilerindeki "sheet-like" yapı, semi-florlanmış zincirlerin uygun şekilde mesafeleri doldurarak, kolumnar fazı oluşturmasına izin vermemiştir (Bilgin-Eran vd., 2005).

Kompleks **28b-c** serilerinin, imin ligandına bağlı semi-florlanmış zincir sayısının artırılması ile oluşturulan, sekiz zincir içeren, disk benzeri yapıdaki kompleks **29** serilerinde; bu zincirlerin organometalik sert çekirdekten segragasyonu ile daha düzenli ve kararlı Col<sub>h</sub>

mesofazı oluşmuştur. Serideki florlanma derecesindeki artış etkisi, kompleks **28** serilerindeki etkiye benzerdir (Bilgin-Eran vd., 2005).

Florlanma derecesindeki artışın buna benzer etkileri, mononükleer orto-paladyum metalomesogenlerinde de görülmüştür. Yarım-disk benzeri benzaliminlerle, "bent-shaped" 1,3 diketonların birleştirilmesiyle oluşturulmuş kompleks **30** ve **31** serileri buna örnek olarak verilmiştir (Bilgin-Eran vd., 2006).



**30, 31**

Çizelge 4.2 Kompleks **30** ve **31** serilerinin geçiş sıcaklıkları (Bilgin-Eran vd., 2006).

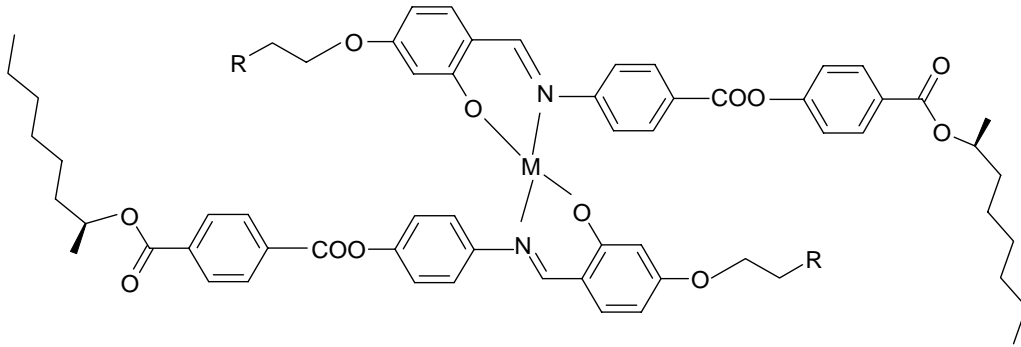
Komp.	R	R'	$T$ °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>30a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	<i>K</i> 112.9 (44.3) { <i>N</i> 94.5} <i>Iso</i>
<b>30b</b>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	H	<i>K</i> 104.2 (29.0) { <i>SmC</i> 88.3 (0.6)} <i>SmA</i> 113.6 (0.05) <i>N</i> 119.8 (1.3) <i>Iso</i>
<b>30c</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	<i>K</i> 117.6 (40.6) { <i>SmC</i> 102.6 (1.0)} <i>SmA</i> 139.4 (0.7) <i>N</i> 141.4 (1.0) <i>Iso</i>
<b>31b</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	OC <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<i>K</i> 85.2 (42.6) <i>Col<sub>h</sub></i> 200.9 (2.3) <i>Iso</i>

Kompleks **30** serilerinde, alkil zincirlerinin semi-floroalkil zincirleriyle yer değiştirmesi; berraklaşma noktasının yükselmesine ve semi-floroalkil zincirinin diğer ünitelerle uyumsuzluğu sonucu yeni mesofazlar oluşumuna neden olmuştur. Ayrıca, oluşan yeni mesofazlar (*SmA* ve *SmC*) daha düzenli ve kararlı yapılarıdır. Zincirlerdeki flor sayısının

arttırılması ise, mesofaz kararlılığını pozitif yönde etkilemiştir. Bunun yanında, sıvı kristal fazdaki supramoleküler yapının oluşumunda büyük önemi olan zincir sayısının arttırılması ile düzenlenme; kompleks **31b**'de görüldüğü üzere, smektik tabakalı yapılardan kolumnar yapıya dönüşmüştür. Yüksek düzen ve karalılıkta kolumnar faz sergilenmesi, eklenen zincirin florlanmış olması ile ilgilidir (Bilgin-Eran vd., 2006).

Paladyum atomu içeren metalomesogenlerde flor atomuna, yan zincirlerin dışında sert çekirdek ünitedeki aromatik halkalarda, dinükleer orto-paladyum komplekslerinin metalik köprülerinde ve mononükleer orto-paladyum komplekslerinin  $\beta$ -diketon benzeri ünitelerinde rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda, genellikle, florofobik etki ile yarış içinde olan sterik etkinin hakim olduğu ve mesomorfizmi bozduğu görülür. Bununla birlikte, esnek zincirlerin düzenlenmesinde, florofobik etkinin üstünlüğü ve mesomorfizme katkısı, perflorlanmış zincir içeren komplekslerle ilgili çalışmaları, diğer çalışmalara nazaran, daha ilgi çekici hale getirmiştir (Donnio vd., 2003).

Yan zincirdeki florokarbon kısımları, ferroelektrik sıvı kristal davranışın kararlılığını sağlamakta da önemli rol oynar. Kompleks **32a**'da akiral zincirin florokarbon üniteyle yer değiştirmesi ile oluşturulan kompleks **32b**'de, florokarbon kısımların mikro-segragasyonu sonucu, ferroelektrik  $SmC^*$  mesofazının kararlılığı arttırılmış ve yüksek düzen gösteren bir smektik mesofazı tanımlanmıştır (Pinol vd., 2004).



**32a**

M = VO; R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> : K 177 (12.6)  $SmC^*$  190  $SmA$  249 *Iso* (Pinol vd., 2004).

**32b**

M = VO; R = C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> : K 136 (19.9)  $Sm^?$  173 (18.0)  $SmC^*$  236 (9.7)  $SmA$  – *Iso* (Pinol vd., 2004).

## 5. MATERYAL

### 5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleer sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneyleer sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

<b>Kullanılan Madde</b>	<b>Firma Adı</b>	<b>Katalog Numarası</b>
Aseton	Teknik	
Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür	Lancaster	0980
1-Bromodekan	Merck	801676
Dietileter	Teknik	
3,4-Dihidroksibenzaldehit	Merck	820475
Diklorometan	Merck	106049
Dimetilformamid	Merck	103034
Etanol (%96)	Merck	100971
Etil Alkol	Teknik	
Etil asetat	Teknik	
Fe tozu	Riedel	065427
n- Hekzan	Teknik	
Hidroklorik asid	Teknik	
Hidroklorik asid (%37)	Merck	100314

Çizelge 5.1'in devamı

<b>Kullanılan Madde</b>	<b>Firma Adı</b>	<b>Katalog Numarası</b>
Kieselguhr	Merck	108117
Kloroform	Teknik	
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	
S(-)-2-Metil-1-butanol	Fluka	806031
4-Nitrofenol	Merck	820896
Piridin	Merck	822301
Potasyum karbonat	Merck	104928
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum bikarbonat	Teknik	
Sodyum klorür	Teknik	
Toluen	Merck	108323
p-Toluensulfonik asid	Merck	822308
p-Toluensulfonil klorür	Merck	808326

## 5.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV ve FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda; NMR (Nükleer Magnetik Rezonans), MS (Kütle) ve EA (Elementel Analiz) spektrumları Martin-Luther Üniversitesi Halle-Wittenberg, Almanya'da; polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda; DSC (Diferansiyel Termal Analiz) ölçümleri ise Martin-Luther Üniversitesi'nde alınmıştır.

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV spektrumları kloroform çözeltisinde Agilent 8453 marka UV/VIS spektrometresinde ölçülmüştür.

FTIR spektrumları kloroform çözeltisi ve sodyum klorür tabletleri kullanılarak Perkin Elmer marka FTIR spektrometresinde alınmıştır.

NMR ( $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR) spektrumları kloroform-D ( $\text{CDCl}_3$ 'da) tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak AC-200 L veya Bruker 360 MHz, Bruker 90 MHz spektrometresi veya Varian VXR-400, AM-270 spektrometresi ile ölçülmüştür.

MS spektrumları AMD 402 (electron impact, 70 eV) spektrometrelerinde alınmıştır.

EA ölçümleri CHNS-932 Leco Co Elementel Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

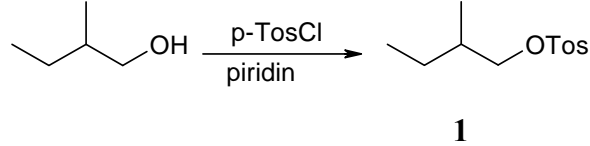
Sıvı kristal incelemeleri için Leitz Laborlux 12 Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrolü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla; DSC termogramları için Perkin-Elmer DSC cihazları kullanılmıştır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 6.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 6.1.1 (S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi

**(S)-2-Metilbutiltosilat (1)** (Otterholm vd., 1987) ( $C_{12}H_{18}O_3S$ ; 242.3 g/mol):



**Reaktifler:** 80 mmol S(-)-2-Metil-1-butanol  
 96 mmol p-Toluensulfonil klorür  
 100 mL Piridin

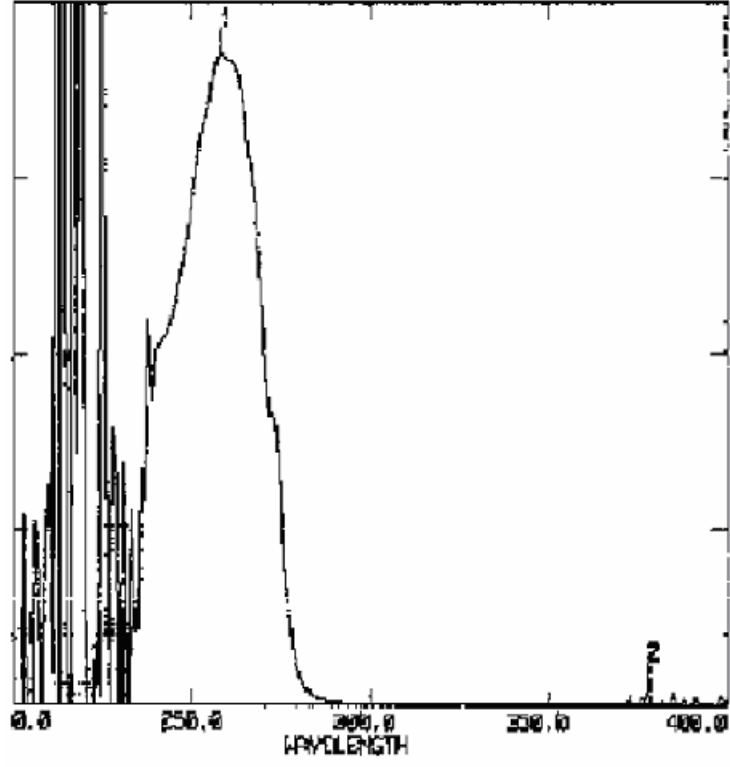
(S)-2-Metilbutiltosilat (**1**) bileşiğinin sentezi için S(-)-2-Metil-1-butanol'ün (80 mmol) piridin (100 mL) içindeki çözeltisi buz banyosuna alındıktan sonra üzerine 0 °C'de kısım kısım p-toluensulfonil klorür (96 mmol) eklenir ve 24 saat karıştırılır. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 7'ye ayarlanır. Karışım üç kez dietel eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum korür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-2-Metilbutiltosilat (**1**) bileşiğinin yapısı UV ve FT-IR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.1-6.2).

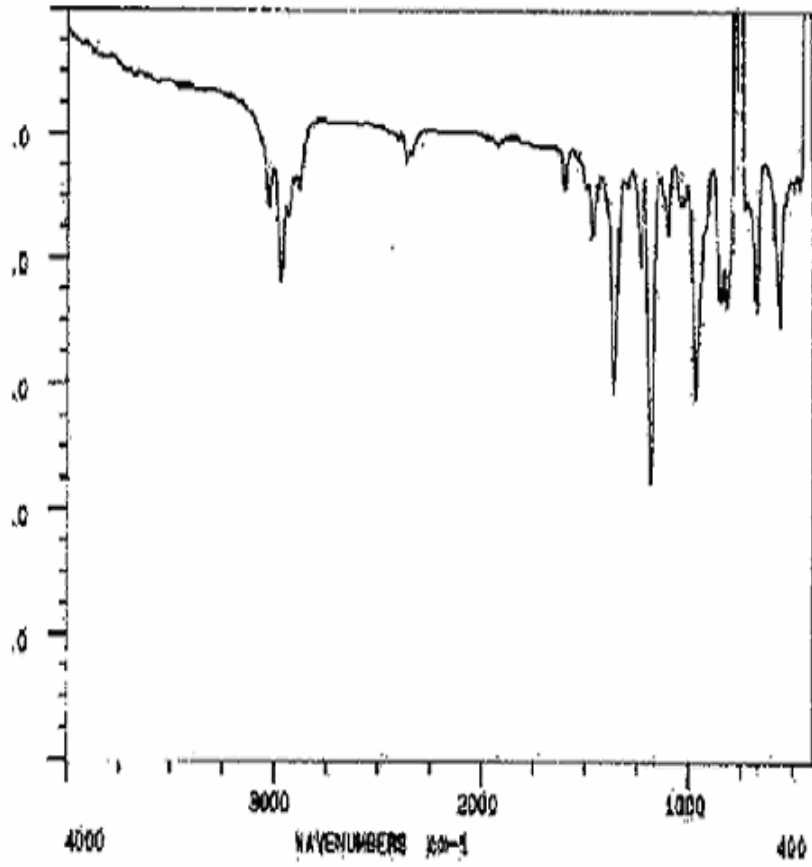
**Verim:** 17.84 g (% 92) açık sarı sıvı.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 258.0$ .

**IR:**  $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 3029$  (aromatik C-H gerilmesi), 2928, 2902 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, -CH, C-H gerilmesi), 1150-1400 (SO<sub>2</sub> gerilmesi).



Şekil 6.1 Bileşik 1'in UV spektrumu

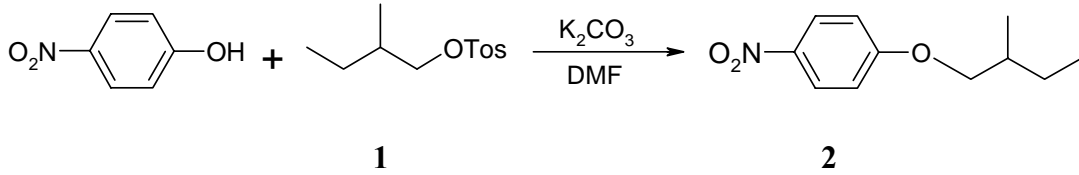


Şekil 6.2 Bileşik 1'in IR spektrumu

### 6.1.2 (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen Bileşığının Sentezi

(S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) (Bilgin-Eran vd., 2001) ( $C_{11}H_{15}NO_3$ ;

209.3 g/mol):



**Reaktifler:** 10 mmol p-Nitrofenol  
 11 mmol (S)-2-Metilbutiltosilat  
 37 mL DMF  
 11 mmol  $K_2CO_3$

(S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) bileşığının sentezi için (S)-2-Metilbutiltosilat (**1**) (11 mmol), p-nitrofenol (10 mmol) ve  $K_2CO_3$  (11 mmol), DMF’de (37.5 mL) çözülür ve 150 °C’de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Karışım silikajel üzerinden kloroform yardımıyla süzülür ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) bileşığının yapısı UV, FT-IR ve  $^1H$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.3-6.5).

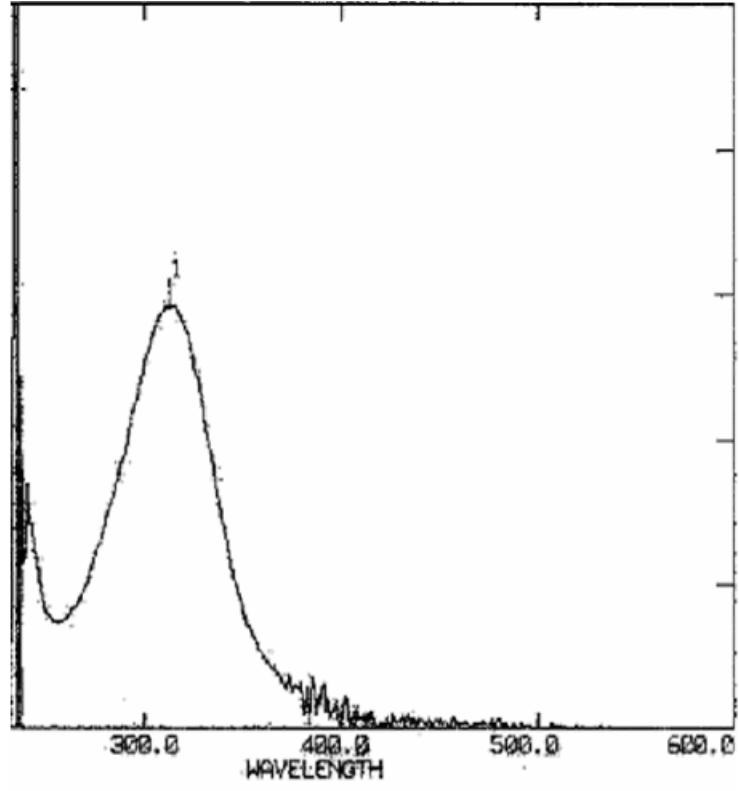
**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

**Verim:** 1.02 g (% 49) sarı sıvı.

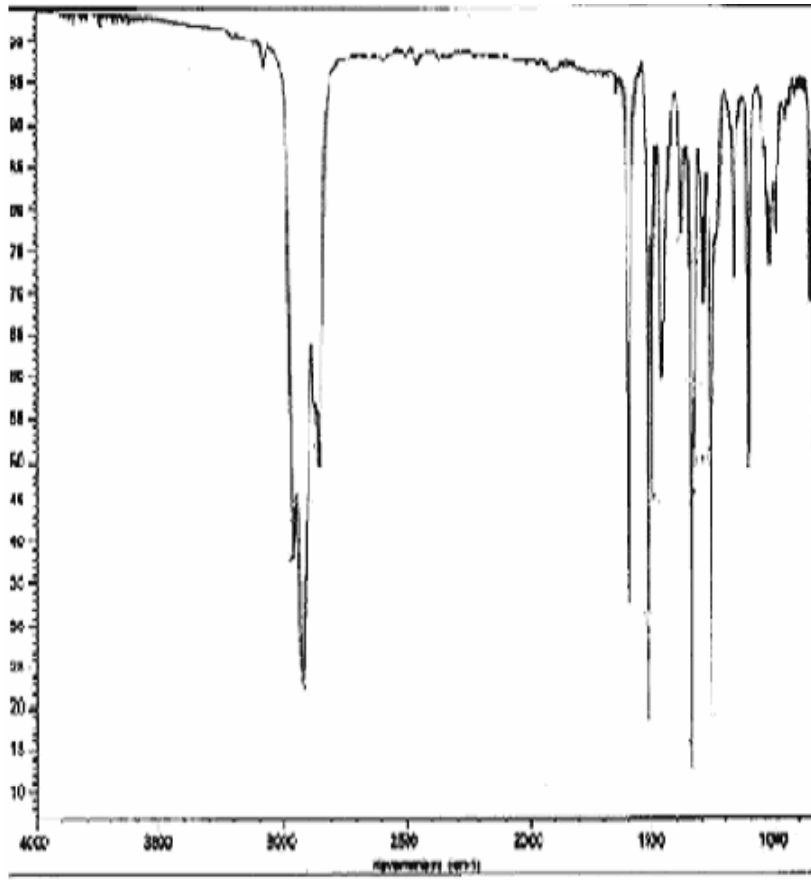
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 313.0$ .

**IR:**  $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1520, 1331$  ( $-\text{NO}_2$  gerilmesi), 2960, 2926, 2874 ( $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2, -\text{CH}, \text{C-H}$  gerilmesi), 1609 (aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi), 1465 ( $-\text{CH}_3$  eğilmesi), 1259 (alkil aril eter  $\text{C-O-C}$  gerilmesi).

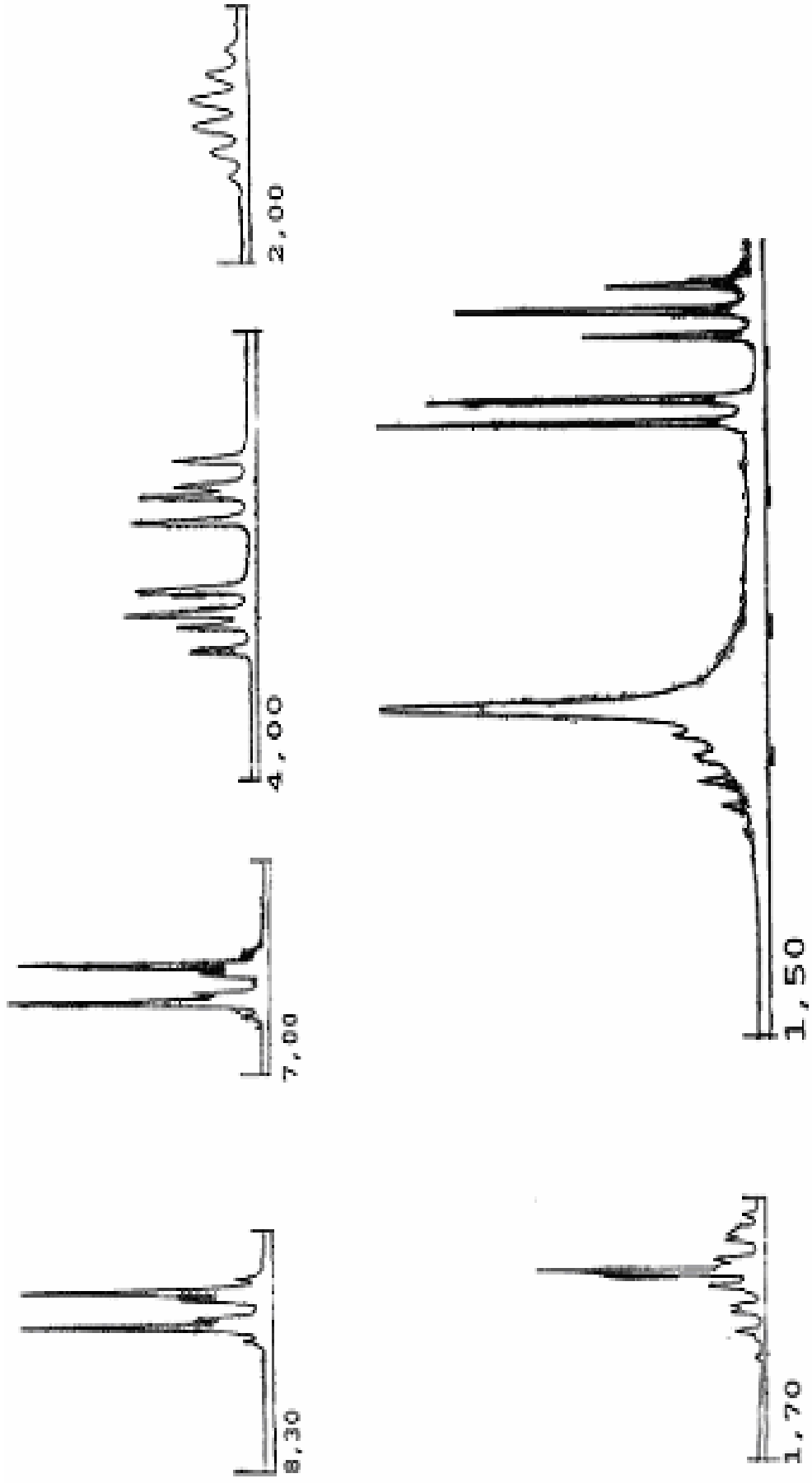
**$^1H$ -NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 8.19, 6.94$  (2d,  $J \approx 9$  Hz; aromatik H), 3.91, 3.83 (2dd,  $J \approx 6.5$  Hz ve  $J \approx 9$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 1.87-1.76, 1.63-1.50, 1.29-1.18 (3m; CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (d,  $J \approx 6.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (t,  $J \approx 6.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ ).



Şekil 6.3 Bileşik 2'nin UV spektrumu



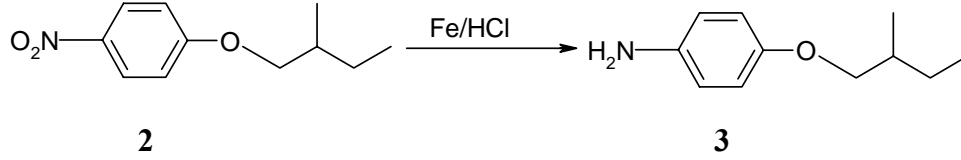
Şekil 6.4 Bileşik 2'nin IR spektrumu



Şekil 6.5 Bileşik 2'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 6.1.3 (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşğinin Sentezi

(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**) (Eran-Bilgin vd., 2001) ( $C_{11}H_{17}NO$ ; 179.3 g/mol):



**Reaktifler:** 10 mmol (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**)

55 mmol Fe Tozu

0.3 mL HCl (%20)

25 mL H<sub>2</sub>O

11.5 mmol NaHCO<sub>3</sub>

(S)-4-(2-Metilbutoksi) anilin (**3**) bileşğinin sentezi için (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**)'in (10 mmol) EtOH içindeki çözeltisi üzerine, %20 HCl (0.3 mL), H<sub>2</sub>O (5 mL) ve kısım kısım Fe tozu (55 mmol) eklenir ve 110 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edildikten sonra. NaHCO<sub>3</sub> ilave edilerek 1 saat daha kaynatılmaya devam edilir. Karışım silikajel üzerinden sıcak EtOH yardımıyla süzülür ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-4-(2-Metilbutoksil)anilin (**3**) bileşğinin yapısı UV, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.6-6.8).

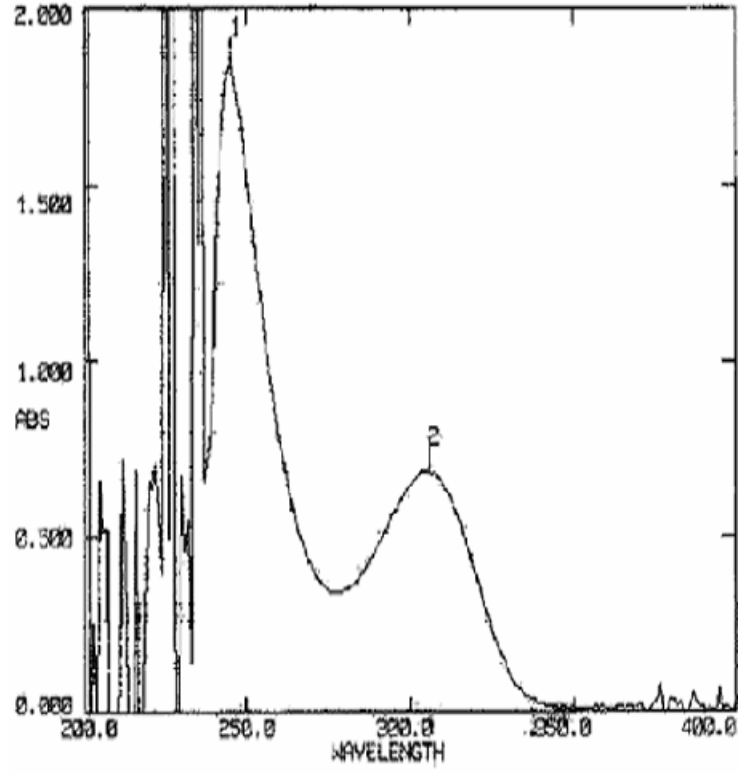
**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (10:1)).

**Verim:** 1.65 g (% 92) sarı yağmsı madde.

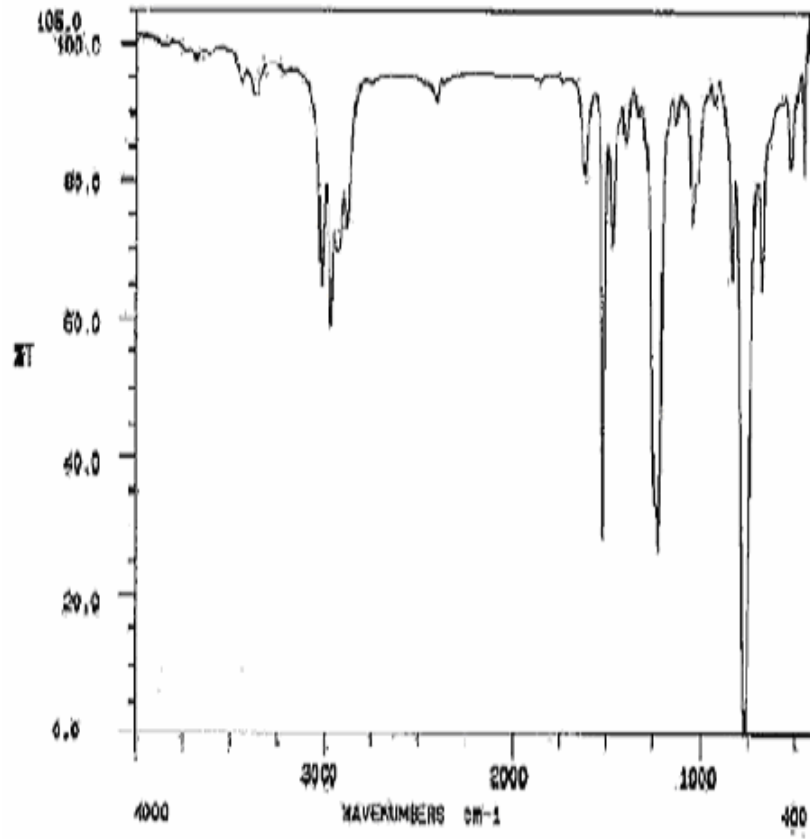
**UV-VIS:** λ(nm) = 245.0, 306.0.

**IR:** γ(cm<sup>-1</sup>) = 3439, 3361 (-NH<sub>2</sub> gerilmesi), 3029 (aromatik C-H), 2978, 2927, 2876 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, -CH, C-H gerilmesi), 1626 (-NH<sub>2</sub> eğilmesi), 1523 (aromatik C=C gerilmesi), 1472 (-CH<sub>3</sub> eğilmesi), 1242 (alkil aril eter C-O-C gerilmesi).

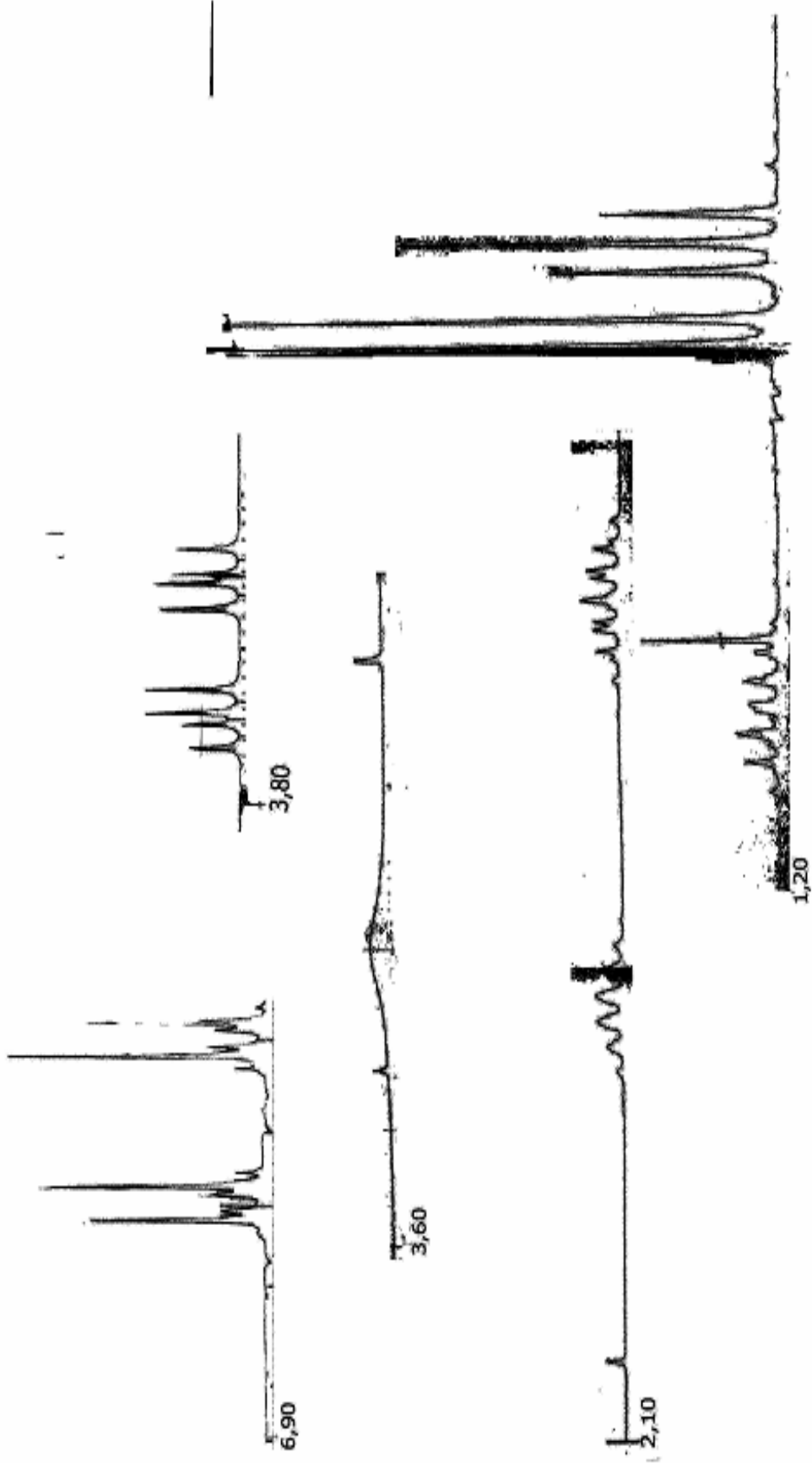
**<sup>1</sup>H-NMR:** δ(ppm) = 6.75, 6.64 (2d, *J* ≈ 9 Hz; aromatik H), 3.75, 3.65 (2dd, *J* ≈ 6.5 Hz ve *J* ≈ 9 Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.41 (s, geniş; NH<sub>2</sub>), 1.87-1.76, 1.63-1.50, 1.29-1.18 (3m; CH, CH<sub>2</sub>), 1.04 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.84 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; CH<sub>3</sub>).



Şekil 6.6 Bileşik 3'ün UV spektrumu

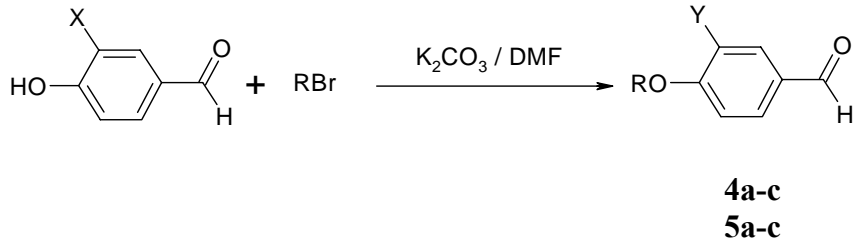


Şekil 6.7 Bileşik 3'ün IR spektrumu



Şekil 6.8 Bileşik 3'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 6.1.4 3,4- ve 4-Alkiloksi Sübstitüe Benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



**4:** X = H, Y = H; **5:** X = OH, Y = OR

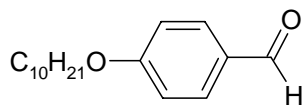
**a:** R = -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

**b:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

**c:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>

**4a-c** bileşiklerinin sentezi için 4-hidroksibenzaldehit, **5a-c** bileşiklerinin sentezi için 3,4-dihidroksibenzaldehit üzerine, uygun miktarlarda ilgili alkil bromür ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenerek, 160°C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:E/A5:1) ile kontrol edildikten sonra, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulup katı haldeki ürün kloroform yardımıyla silikajel üzerinden süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

Sentezlenen **4** ve **5** bileşiklerinin yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.9-6.20).

**4-Desiloksibenzaldehit (4a)** (Bubel vd., 1979) ( $C_{17}H_{26}O_2$ ; 262.4 g/mol):**4a**

**Reaktifler:** 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

11 mmol 1-Bromodekan

20 mL DMF

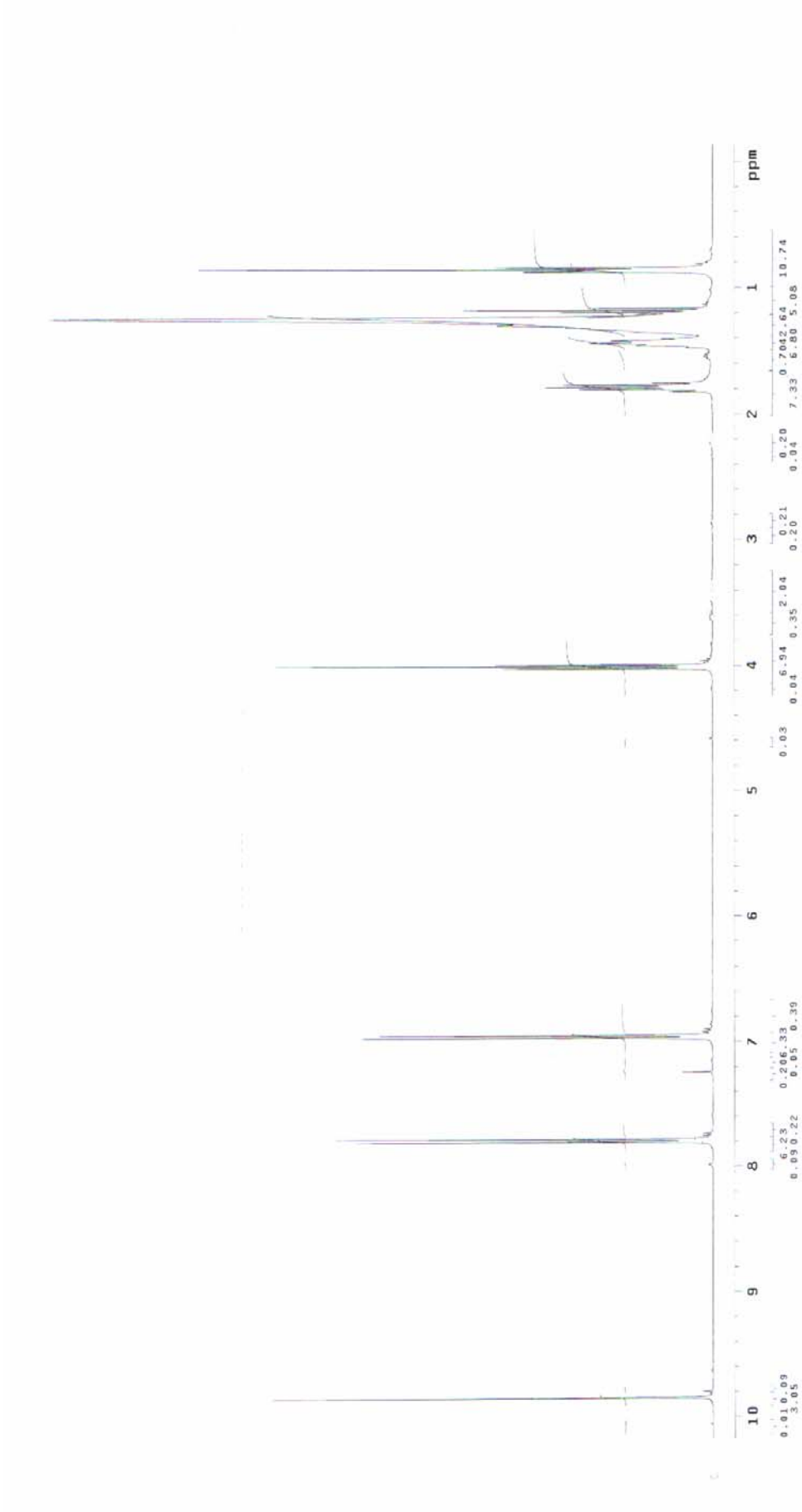
10 mmol  $K_2CO_3$

**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (10:1)).

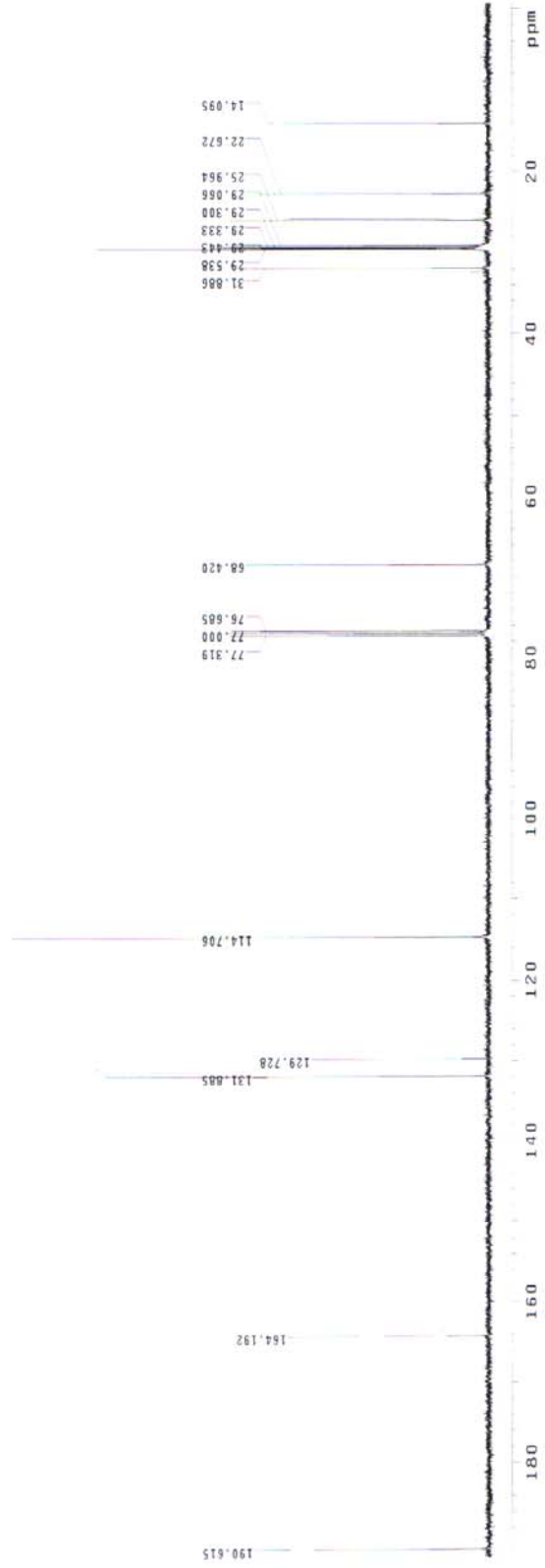
**Verim:** 2.34 g (% 89) sarı sıvı.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 9.85 (s;  $\underline{C}HO$ ), 7.79, 6.96 (2d,  $J \approx 8.7$  Hz; 4 aromatik H), 4.01 (t,  $J \approx 6.5$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.82-1.75, 1.46-1.16 (2m; 8  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $J \approx 6.5$  Hz;  $CH_3$ ).

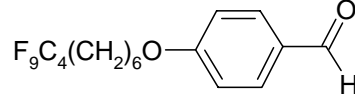
**$^{13}C$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 190.62 (d;  $\underline{C}HO$ ), 164.19, 129.73 (2s; 2 aromatik C), 131.89, 114.71 (2d; 4 aromatik CH), 68.42 (t;  $OCH_2$ ), 31.89, 29.54, 29.44, 29.33, 29.30, 29.07, 25.96, 22.67 (8t; 8  $CH_2$ ), 14.09 (q;  $CH_3$ ).



Şekil 6.9 Bileşik **4a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

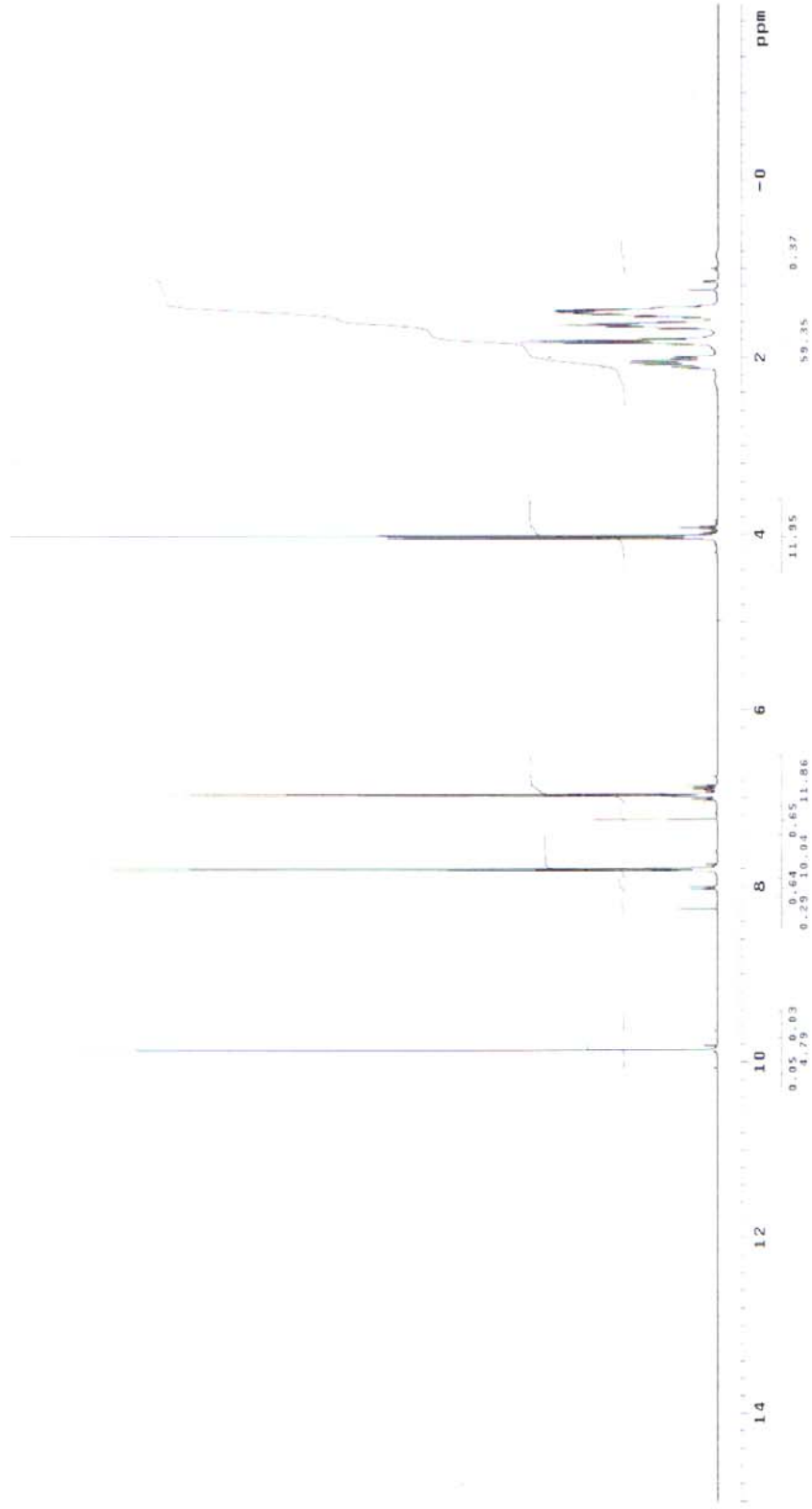


Şekil 6.10 Bileşik **4a**'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

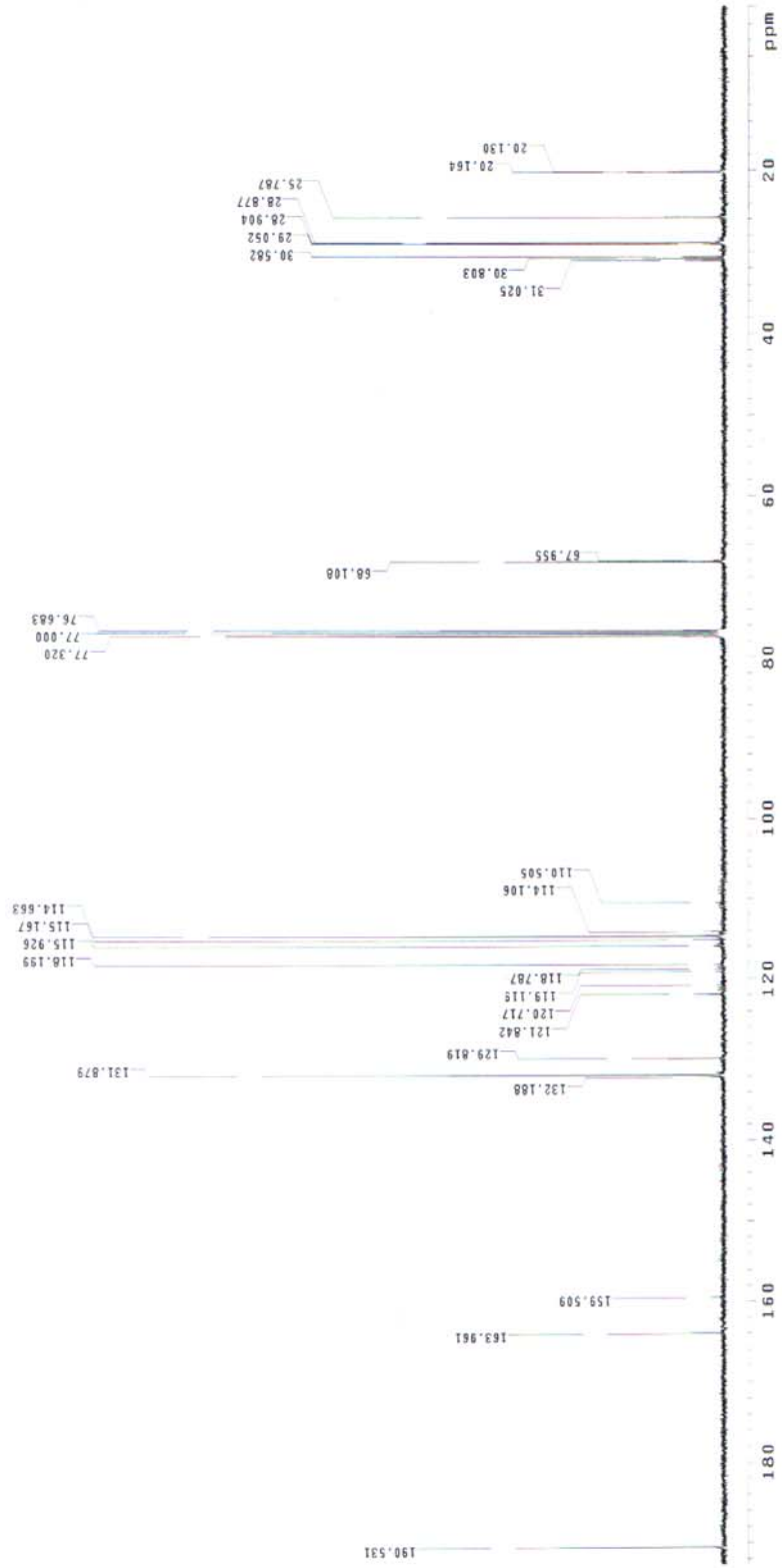
**4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (4b)**(Ocak, 2005) (C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>; 424.3 g/mol):**4b****Reaktifler:** 10 mmol 4-Hidroksibenzenaldehyt11 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodekan  
(Johanson vd., 1996).

20 mL DMF

10 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1))**Verim:** 4.17 g (% 98) sarı sıvı.**<sup>1</sup>H-NMR:** δ(ppm) = 9.86 (s; CHO), 7.81, 6.97 (2d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; OCH<sub>2</sub>), 2.11-2.04, 1.86-1.43 (2m; 5 CH<sub>2</sub>).**<sup>13</sup>C-NMR:** δ(ppm) = 190.53 (d; CHO), 163.96, 129.82 (2s; 2 aromatik C), 131.88, 114.66 (2d; 4 aromatik CH), 68.11 (t; OCH<sub>2</sub>), 31.03, 30.80, 30.58, 20.13 (4s; 3 CF<sub>2</sub> ve CF<sub>3</sub>), 29.05, 28.90, 28.88, 25.79, 20.16 (5t; 5 CH<sub>2</sub>).

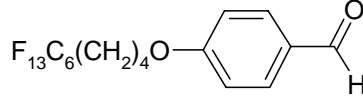


Şekil 6.1.1 Bileşik **4b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 6.12 Bileşik 4b'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (4c)** (Ocak, 2005)  
**(C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>F<sub>13</sub>O<sub>2</sub>; 496.3 g/mol):**



**4c**

**Reaktifler:** 10 mmol 4-Hidroksibenzenaldehyt

11 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodekan  
 (Johanson vd., 1996).

20 mL DMF

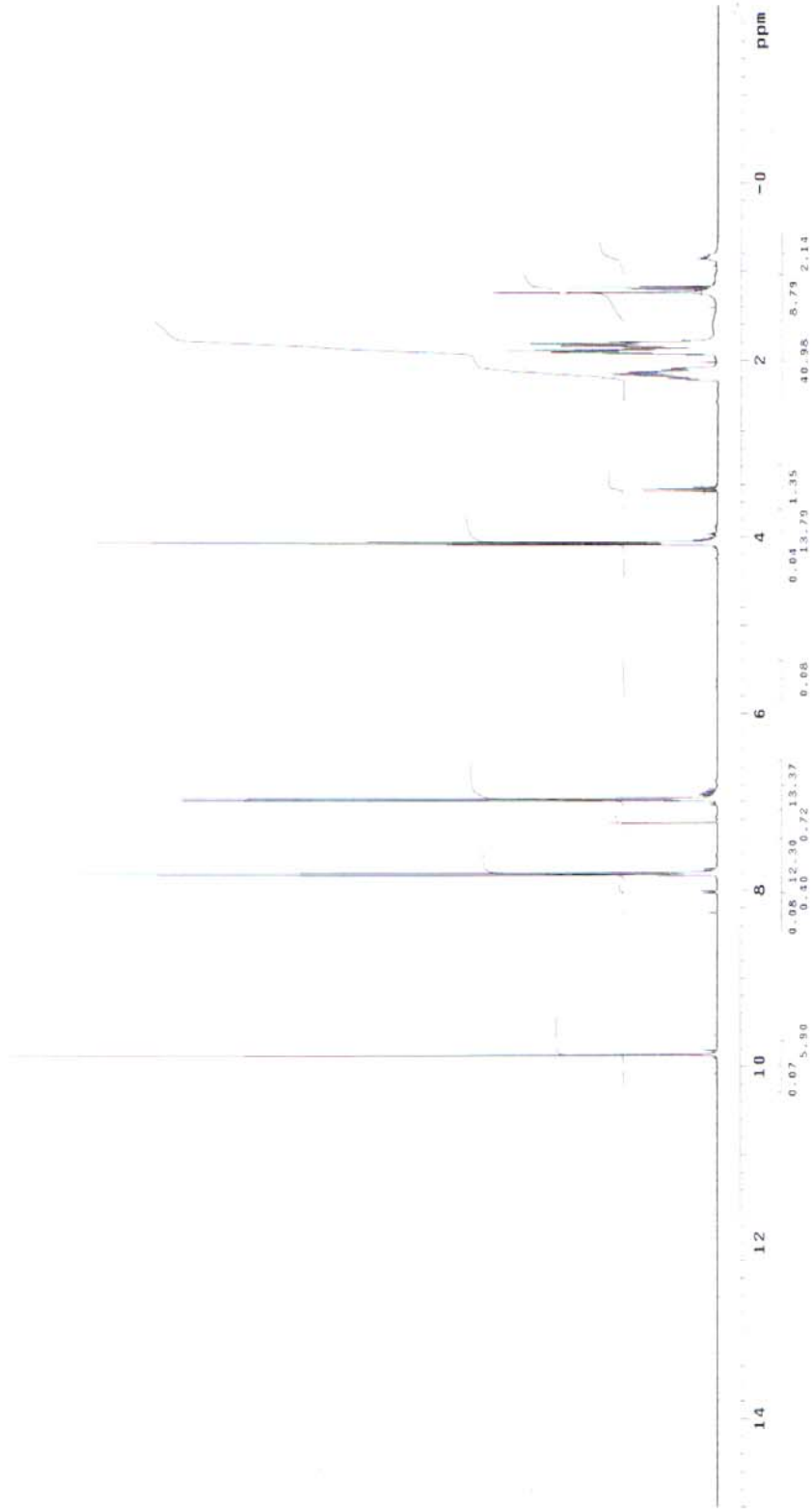
10 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

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

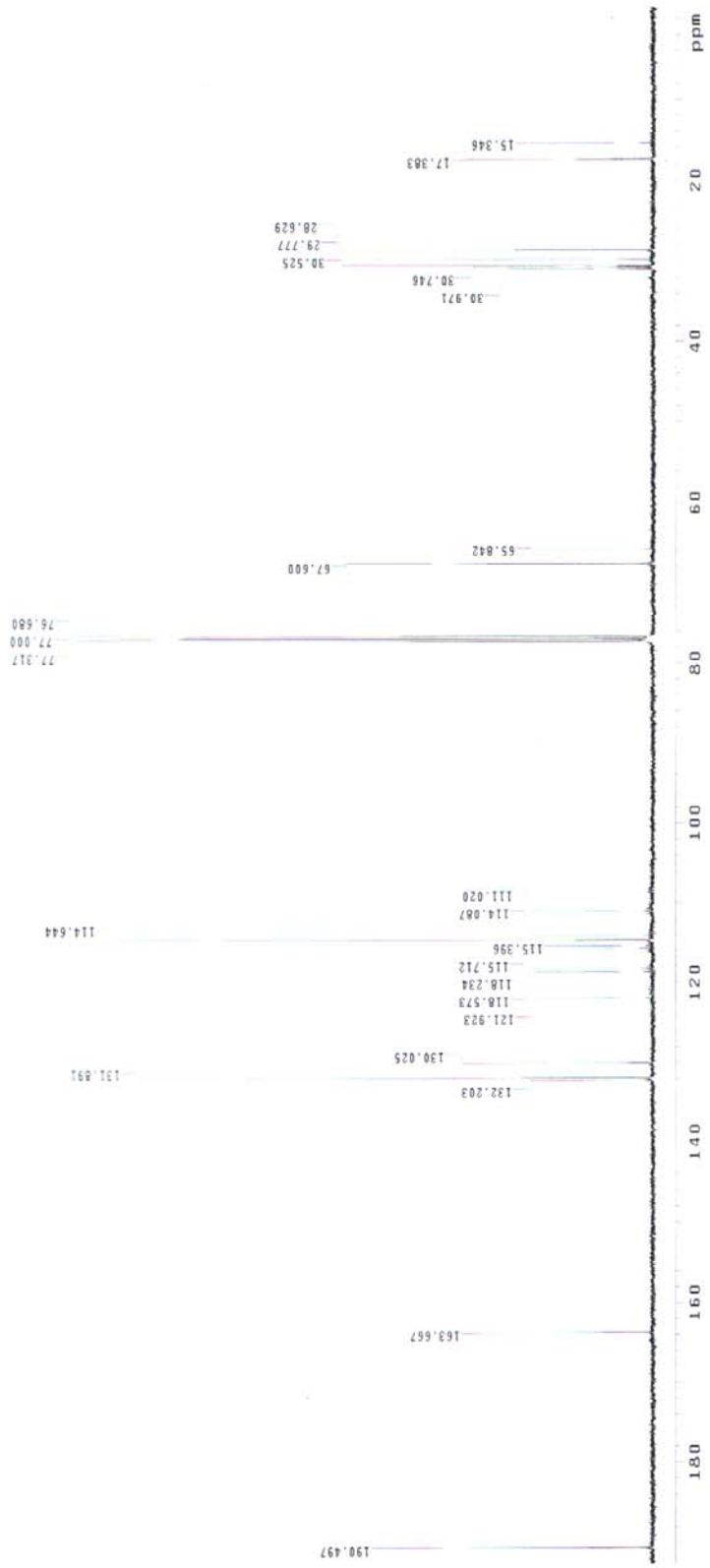
**Verim:** 4.72 g (% 95) beyaz kristaller.

**<sup>1</sup>H-NMR:** δ(ppm) = 9.87 (s; CHO), 7.82, 6.97 (2d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 4.07 (t, *J* ≈ 5.9 Hz; OCH<sub>2</sub>), 2.20-2.09, 1.93-1.79 (2m; 3 CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** δ(ppm) = 190.50 (d; CHO), 163.66, 130.03 (2s; 2 aromatik C), 131.89, 114.64 (2d; 4 aromatik CH), 67.60 (t; OCH<sub>2</sub>), 30.97, 30.75, 30.53, 17.38 (4s; 5 CF<sub>2</sub> ve CF<sub>3</sub>), 29.77, 28.63 (2t; 3 CH<sub>2</sub>).

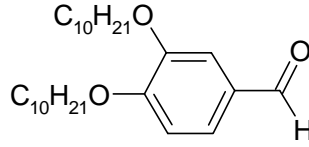


Şekil 6.13 Bileşik 4c'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 6.14 Bileşik **4c**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**3,4-Di(desiloksi)benzaldehit (5a)** (Elliott vd., 2001; Pez vd., 2003) ( $C_{27}H_{46}O_3$ ; 418.6 g/mol):



**5a**

**Reaktifler:** 7.5 mmol 3,4-Dihidroksibenzaldehit

18 mmol 1-Bromodekan

45 mL DMF

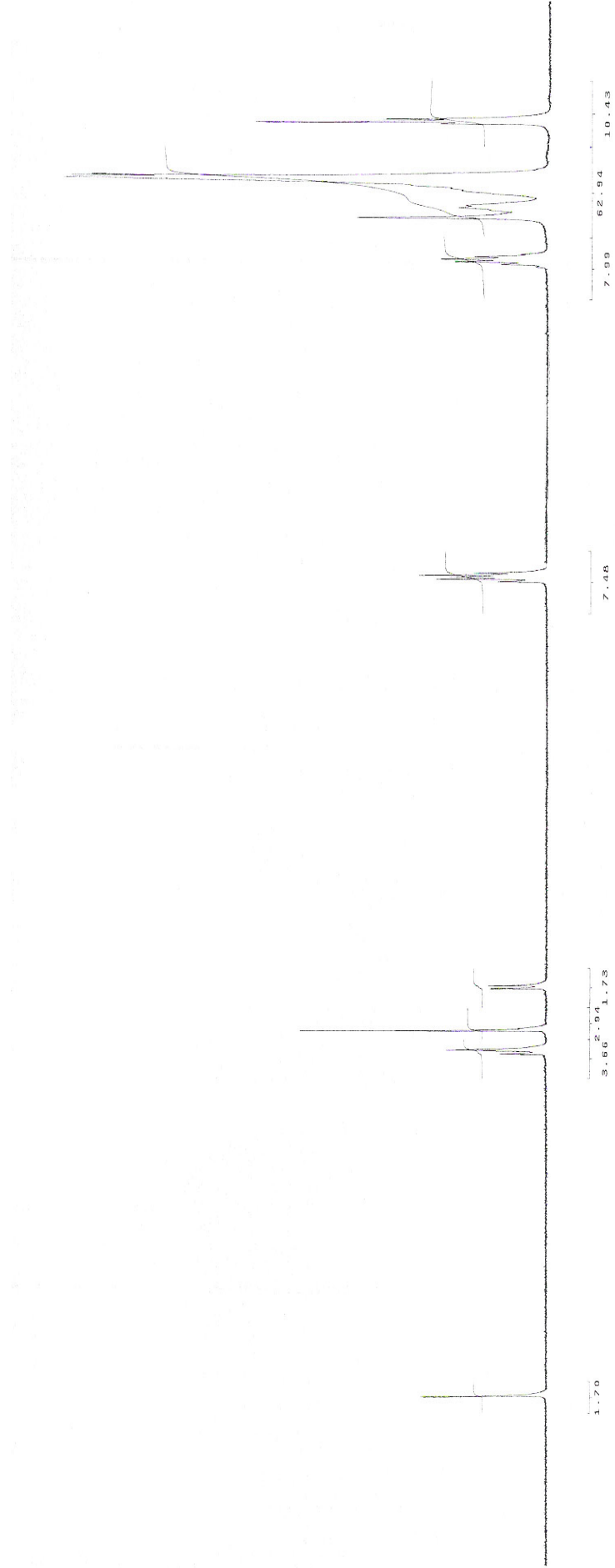
15 mmol  $K_2CO_3$

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 2.67 g (% 85) beyaz kristaller.

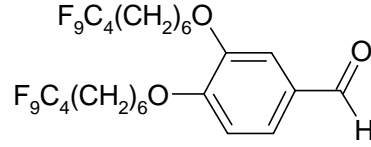
$^1H$ -NMR:  $\delta$ (ppm) = 9.81 (s;  $\underline{C}HO$ ), 7.40 (dd,  $J \approx 8.1$  Hz ve  $J \approx 1.9$  Hz; aromatik H), 7.37 (d,  $J \approx 1.9$  Hz; aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.1$  Hz; aromatik H), 4.06, 4.03 (2t, her biri  $J \approx 5.5$  Hz; 2  $OCH_2$ ), 1.84-1.78 (m; 2  $CH_2$ ), 1.53-1.24 (2m; 14  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $J \approx 5.9$  Hz; 2  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR:  $\delta$ (ppm) = 190.78 (d;  $\underline{C}HO$ ), 154.40, 149.29, 129.92 (3s; 3 aromatik C), 126.45, 111.92, 111.25 (3d; 3 aromatik CH), 69.30, 69.25 (2t; 2  $OCH_2$ ), 32.04, 29.83, 29.70, 29.47, 29.25, 29.16, 26.14, 26.10, 22.82 (9t; 16  $CH_2$ ), 14.24 (q; 2  $CH_3$ ).



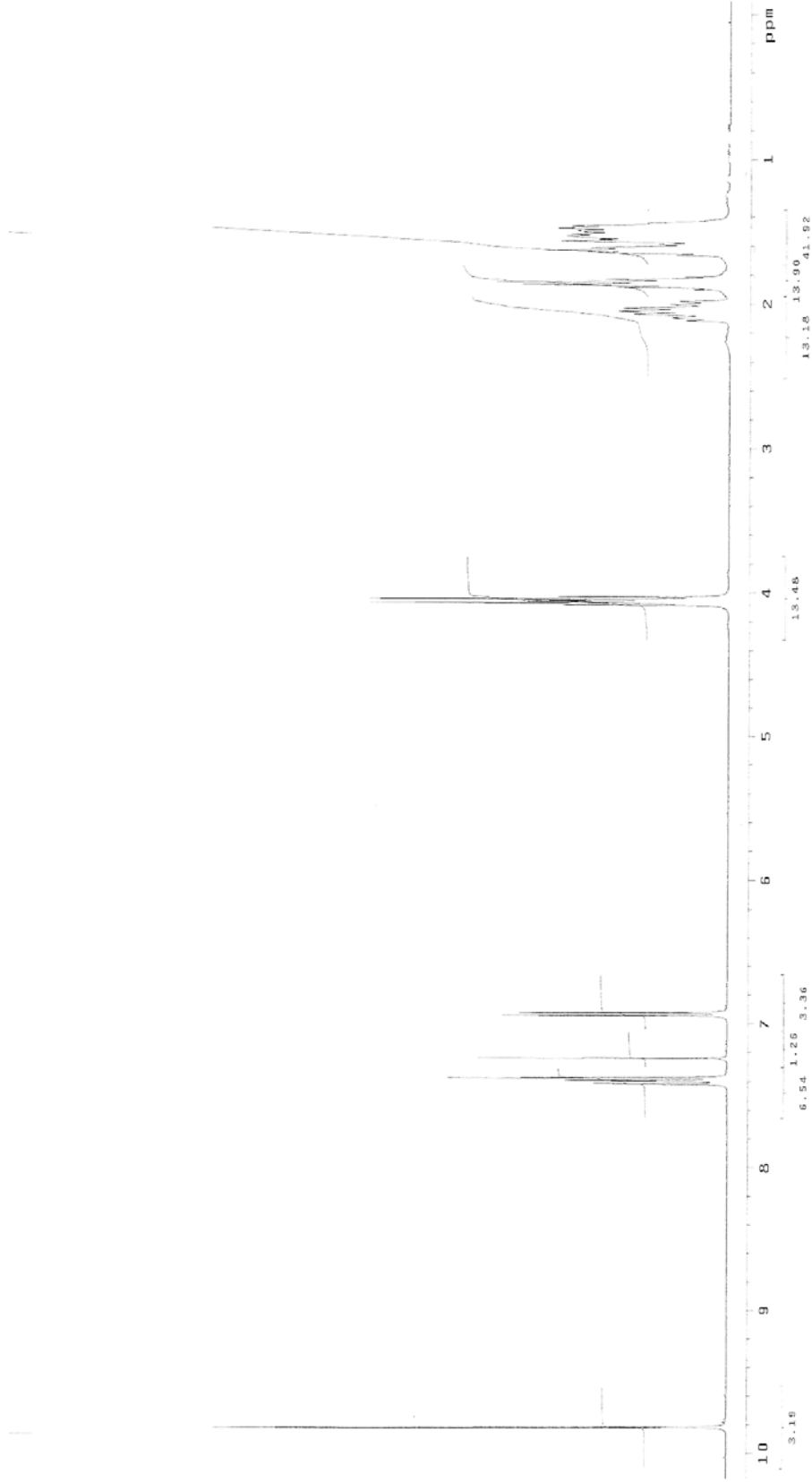
Şekil 6.15 Bileşik **5a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



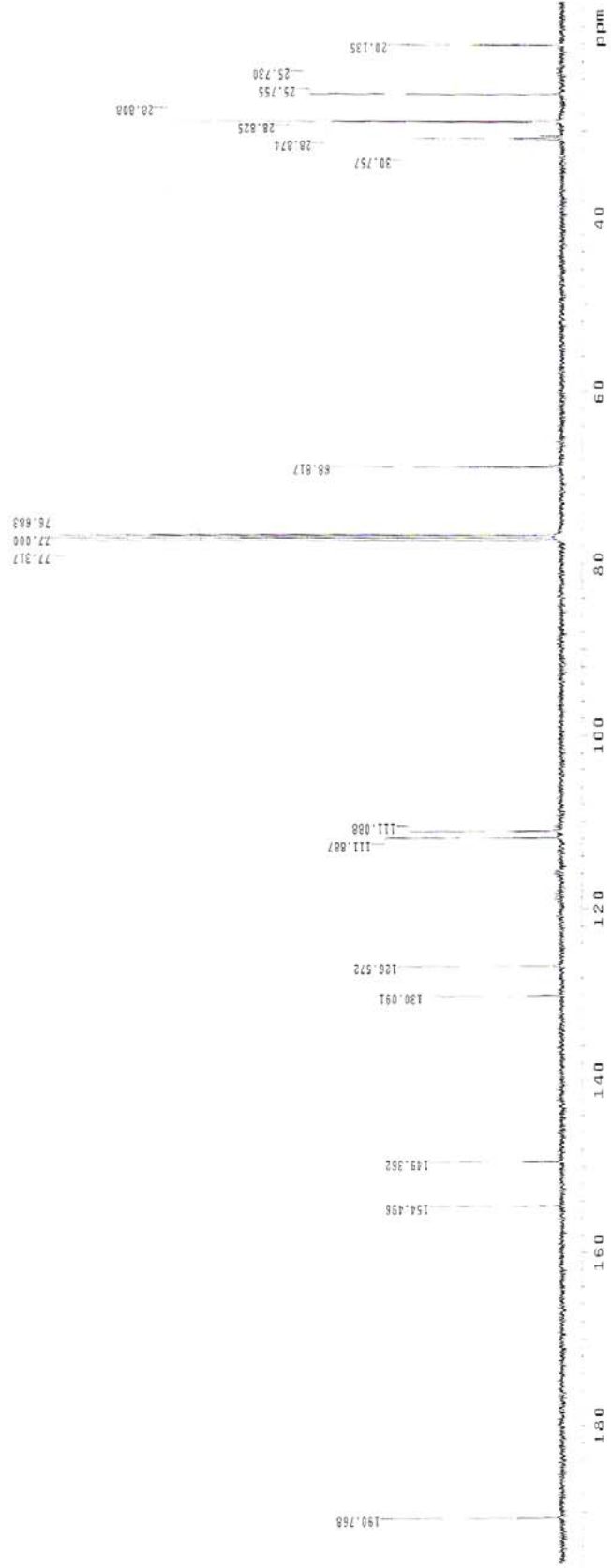
**3,4-Di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (5b)**(Bilgin-Eran vd., 2005a) ( $C_{27}H_{28}F_{18}O_3$ ; 742.5 g/mol):**5b****Reaktifler:** 7.5 mmol 3,4-Dihidroksibenzaldehit18 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodekan  
(Johanson vd., 1996).

45 mL DMF

15 mmol  $K_2CO_3$ **Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Petroleteri:Etilasetat (10:1))**Verim:** 4.90 g (% 88) açık sarı yağimsı sıvı. **$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 9.81 (s;  $\underline{C}H\underline{O}$ ), 7.40 (dd,  $J \approx 8.3$  ve  $J \approx 1.8$  Hz; aromatik H), 7.37 (d,  $J \approx 1.8$  Hz; aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; aromatik H), 4.07, 4.04 (2t, her biri  $J \approx 5.2$  Hz; 2  $OCH_2$ ), 2.12-2.00 (m; 2  $CH_2$ ), 1.98-1.81 (m; 2  $CH_2$ ), 1.66-1.42 (m; 6  $CH_2$ ). **$^{13}C$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 190.77 (d;  $\underline{C}HO$ ), 154.49, 149.36, 130.09 (3s; 3 aromatik C), 126.57, 111.89, 111.09 (3d; 3 aromatik CH), 68.83, 68.82 (2t; 2  $OCH_2$ ), 30.98, 30.76, 30.53, 20.14 (4s; 6  $CF_2$  ve 2  $CF_3$ ), 28.87, 28.83, 28.81, 25.76, 25.73 (5t; 10  $CH_2$ ).

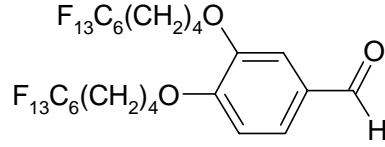


Şekil 6.17 Bileşik **5b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 6.18 Bileşik **5b**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

**3,4-Di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (5c)** (Bilgin-Eran vd., 2005a) ( $C_{27}H_{20}F_{26}O_3$ ; 886.5 g/mol):



**5c**

**Reaktifler:** 7.5 mmol 3,4-Dihidroksibenzaldehit

18 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodekan  
(Johanson vd., 1996).

45 mL DMF

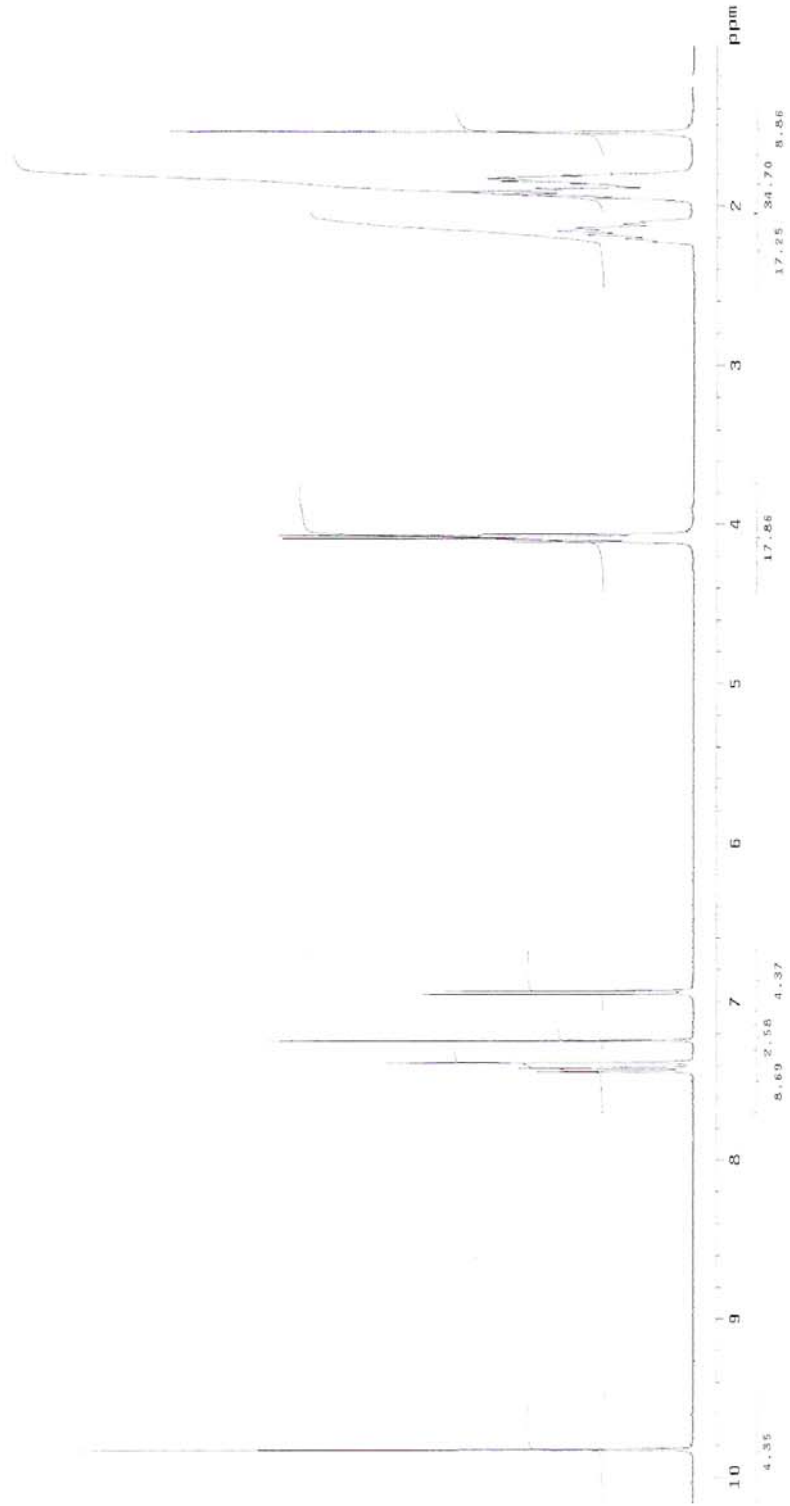
15 mmol  $K_2CO_3$

**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Petroleteri:Etilasetat (10:1))

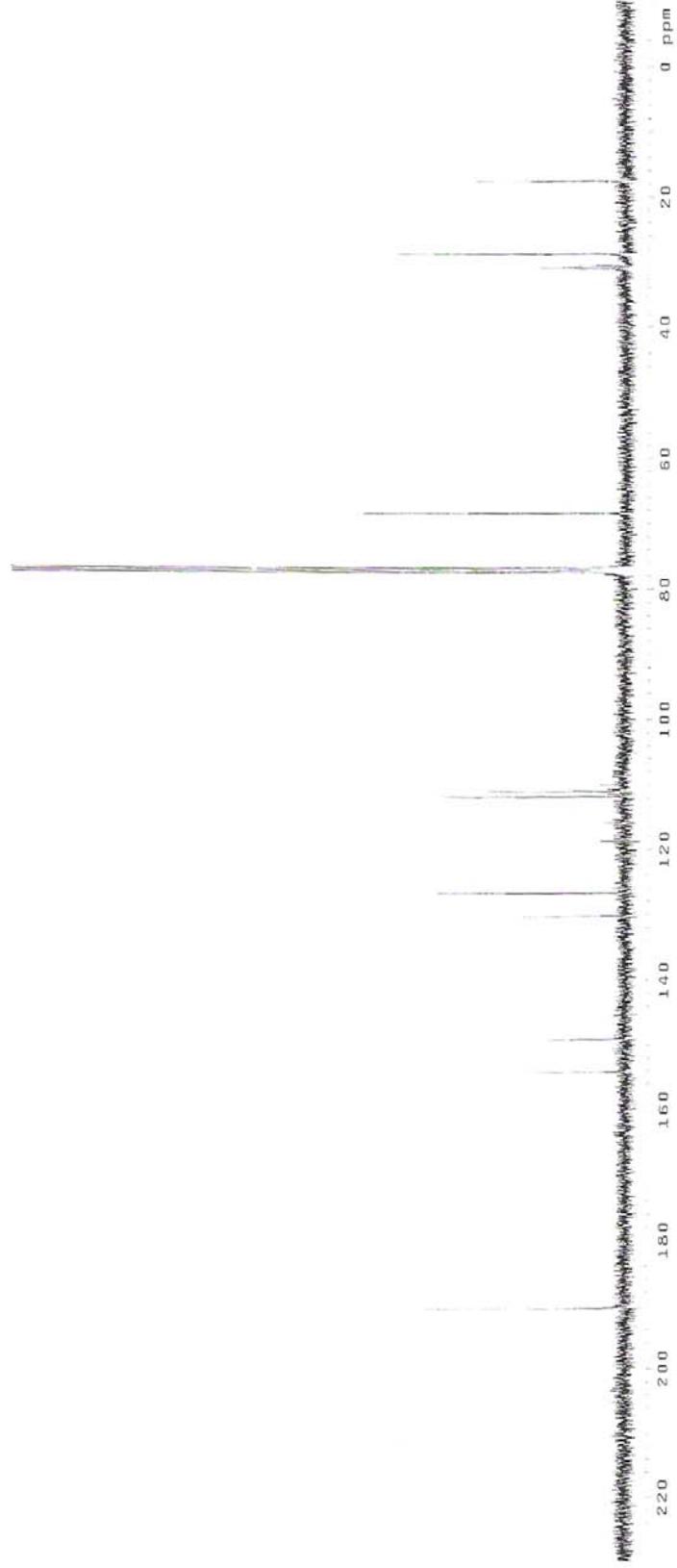
**Verim:** 5.45 g (% 82) beyaz kristaller.

$^1H$ -NMR:  $\delta$ (ppm) = 9.82 (s;  $\underline{C}HO$ ), 7.42 (dd,  $J \approx 8.3$  ve  $J \approx 1.8$  Hz; aromatik H), 7.38 (d,  $J \approx 1.8$  Hz; aromatik H), 6.94 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; aromatik H), 4.09, 4.07 (2t, her biri  $J \approx 4.3$  Hz; 2  $OCH_2$ ), 2.23-2.10 (m; 2  $CH_2$ ), 1.97-1.82 (m; 3  $CH_2$ ), 1.55-1.21 (m;  $CH_2$ ).

$^{13}C$ -NMR:  $\delta$ (ppm) = 190.53 (d;  $\underline{C}HO$ ), 154.09, 149.09, 130.19 (3s; 3 aromatik C), 126.63, 111.80, 110.92 (3d; 3 aromatik CH), 68.40, 68.38 (2t; 2  $OCH_2$ ), 30.99, 30.79, 30.57, 17.48, 17.44 (5s; 10  $CF_2$  ve 2  $CF_3$ ), 28.67, 28.63 (2t; 6  $CH_2$ ).



Şekil 6.19 Bileşik **5c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

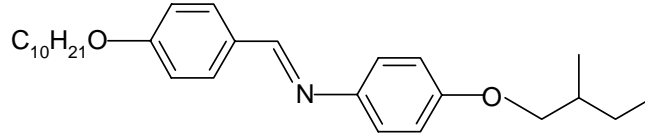


Şekil 6.20 Bileşik **5c**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



(S)-N-[4-(2-metilbutoksi)fenil]-4-desiloksibenzalimin (**6a**) (Barbera vd., 1989)

(C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>2</sub>; 423.6 g/mol):



**6a**

**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-Desiloksibenzaldehit (**4a**)  
 3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)  
 40 mg p-Toluensulfonik asid  
 45 mL Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

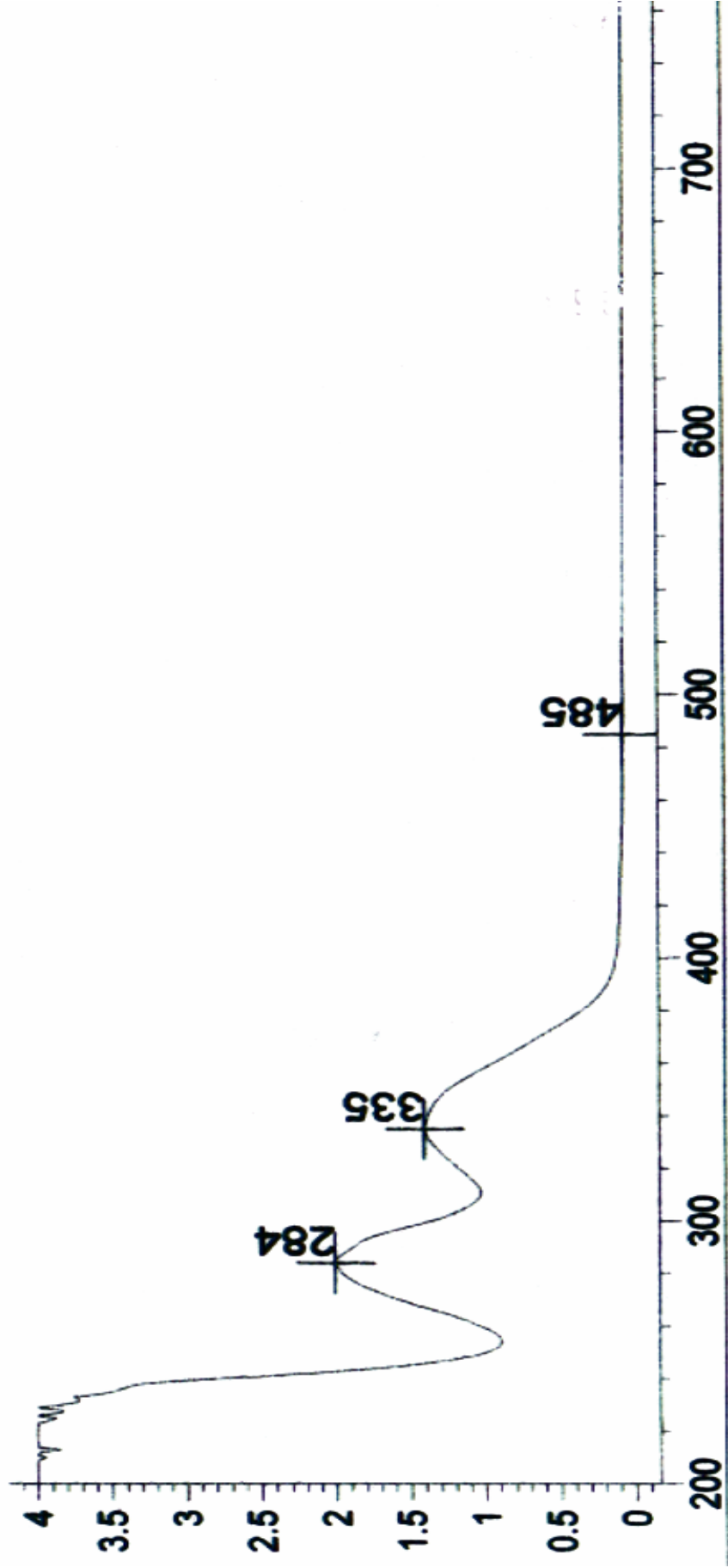
**Verim:** 0.47g (% 44) beyaz kristaller.

**UV-VIS:** λ(nm) = 284.0, 335.0.

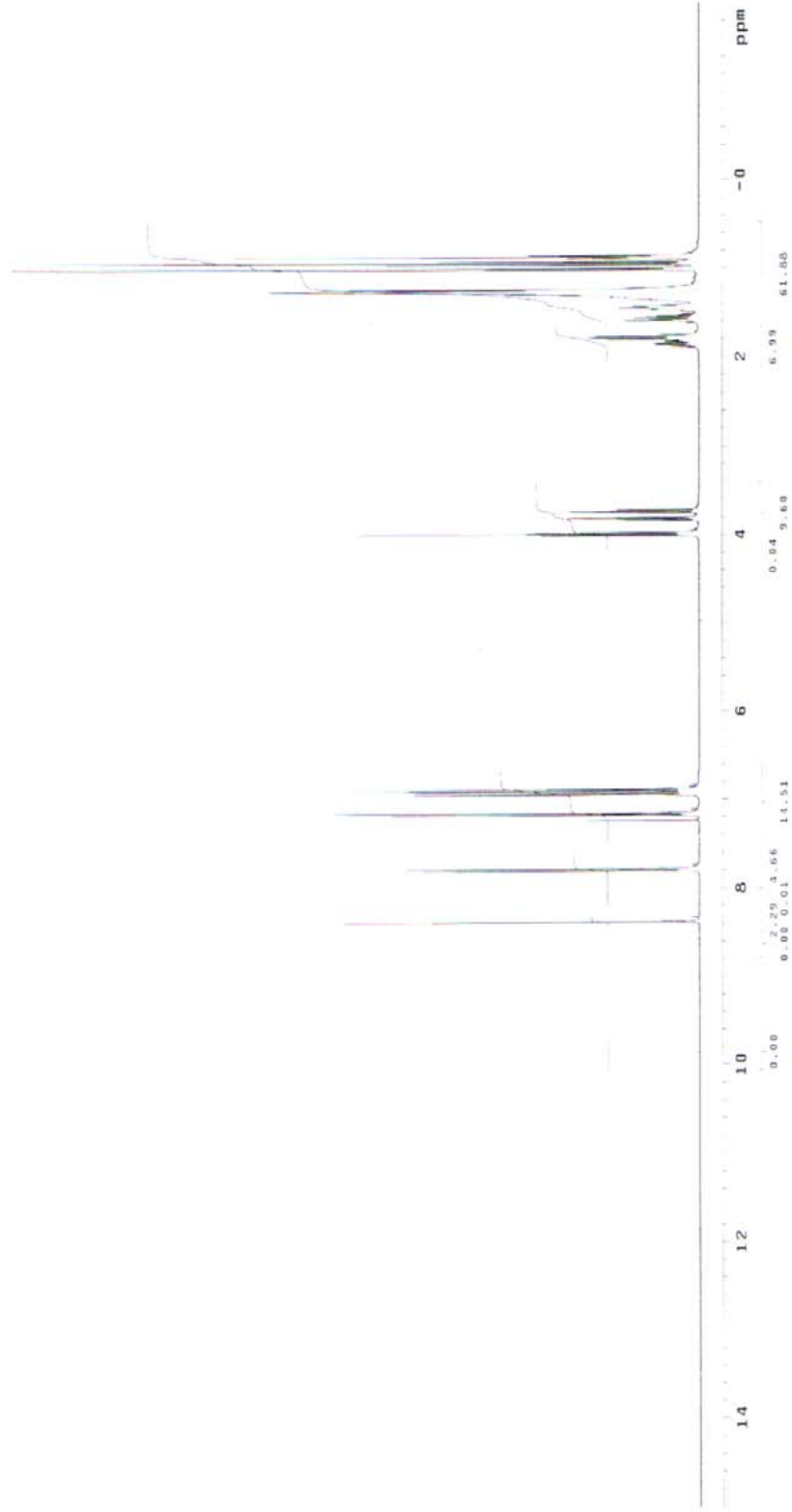
**<sup>1</sup>H-NMR:** δ(ppm) = 8.37 (s; HC=N), 7.79, 7.17, 6.94, 6.90 (4d, *J* ≈ 8.9 Hz; 8 aromatik H), 4.0 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri *J* ≈ 6.0 Hz ve *J* ≈ 8.9 Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.82 (m; CH), 1.81-1.76 (m; CH<sub>2</sub>), 1.60-1.23 (m; 8 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.95, 0.88 (2t, sırasıyla *J* ≈ 7.5 Hz ve *J* ≈ 6.8 Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** δ(ppm) = 157.60 (d; HC=N), 161.45, 145.02, 129.26 (3s; 4 aromatik C), 130.08, 121.91, 114.94, 114.60 (4d; 8 aromatik CH), 73.23, 68.22 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.86 (d; kiral CH), 31.97, 29.64, 29.63, 29.46, 29.39, 29.29, 26.27, 26.11, 22.77 (9t; 9 CH<sub>2</sub>), 16.65, 14.20, 11.42 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

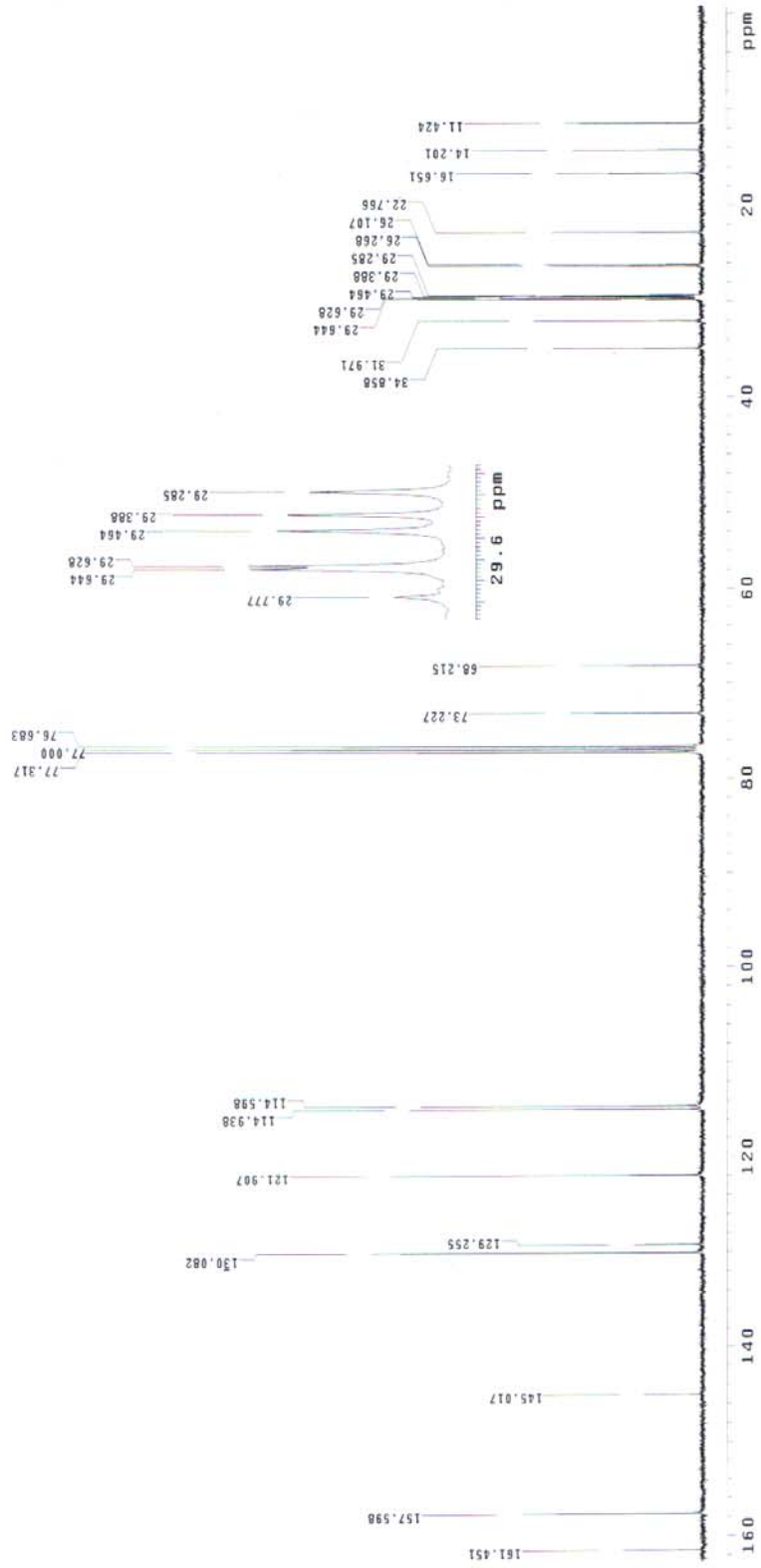
**MS (EI):** m/z (%) = 423 (100) [M<sup>+</sup>], 353 (41) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 213 (39) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].



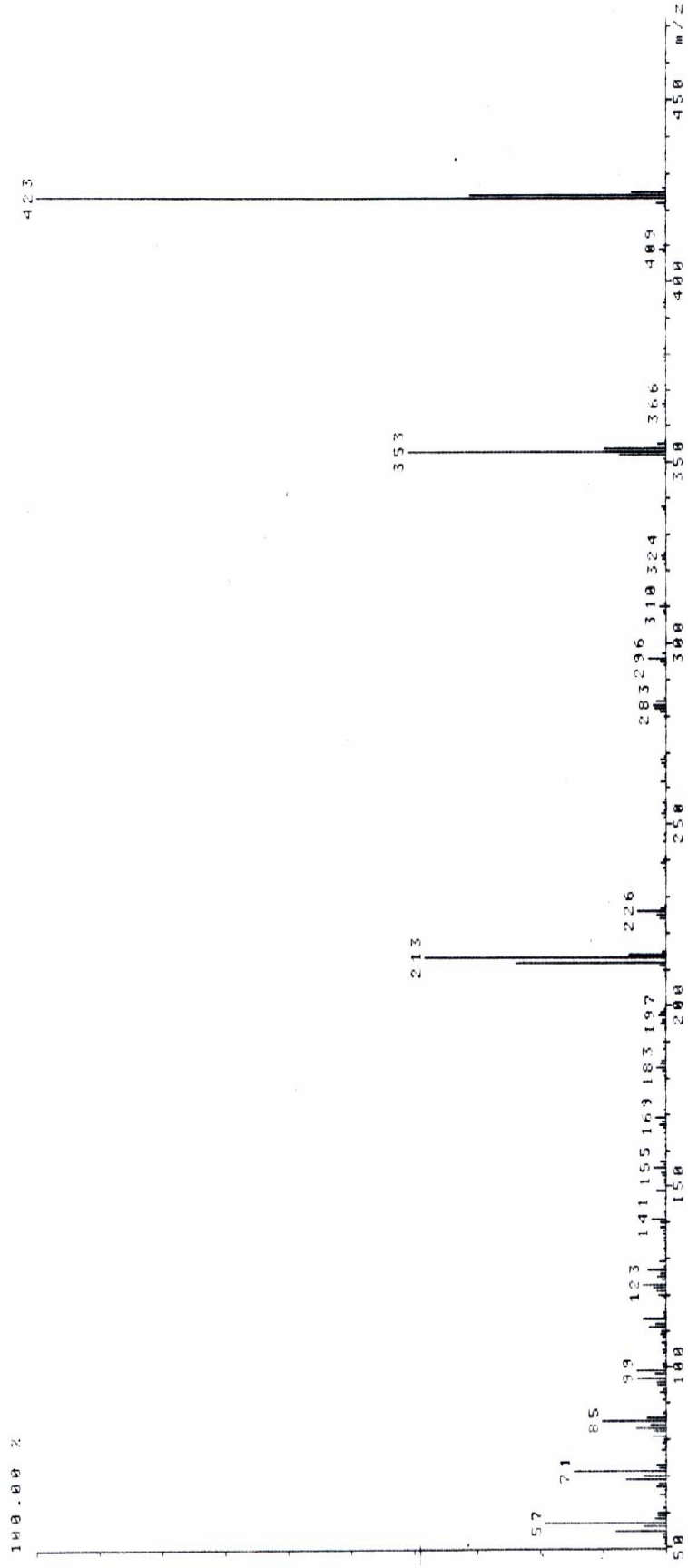
Şekil 6.21 Bileşik 6a'nın UV spektrumu



Şekil 6.22 Bileşik **6a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

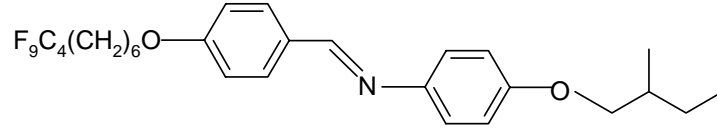


Şekil 6.23 Bileşik **6a**'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 6.24 Bileşik 6a'nın MS(ED) spektrumu

(S)-N-[4-(2-metilbutoksi)fenil]-4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzalimin (**6b**) (Ocak, 2005) (C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>F<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>; 585.6 g/mol):



**6b**

**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (**4b**)  
 3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)  
 40 mg p-Toluensulfonik asid  
 45 mL Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

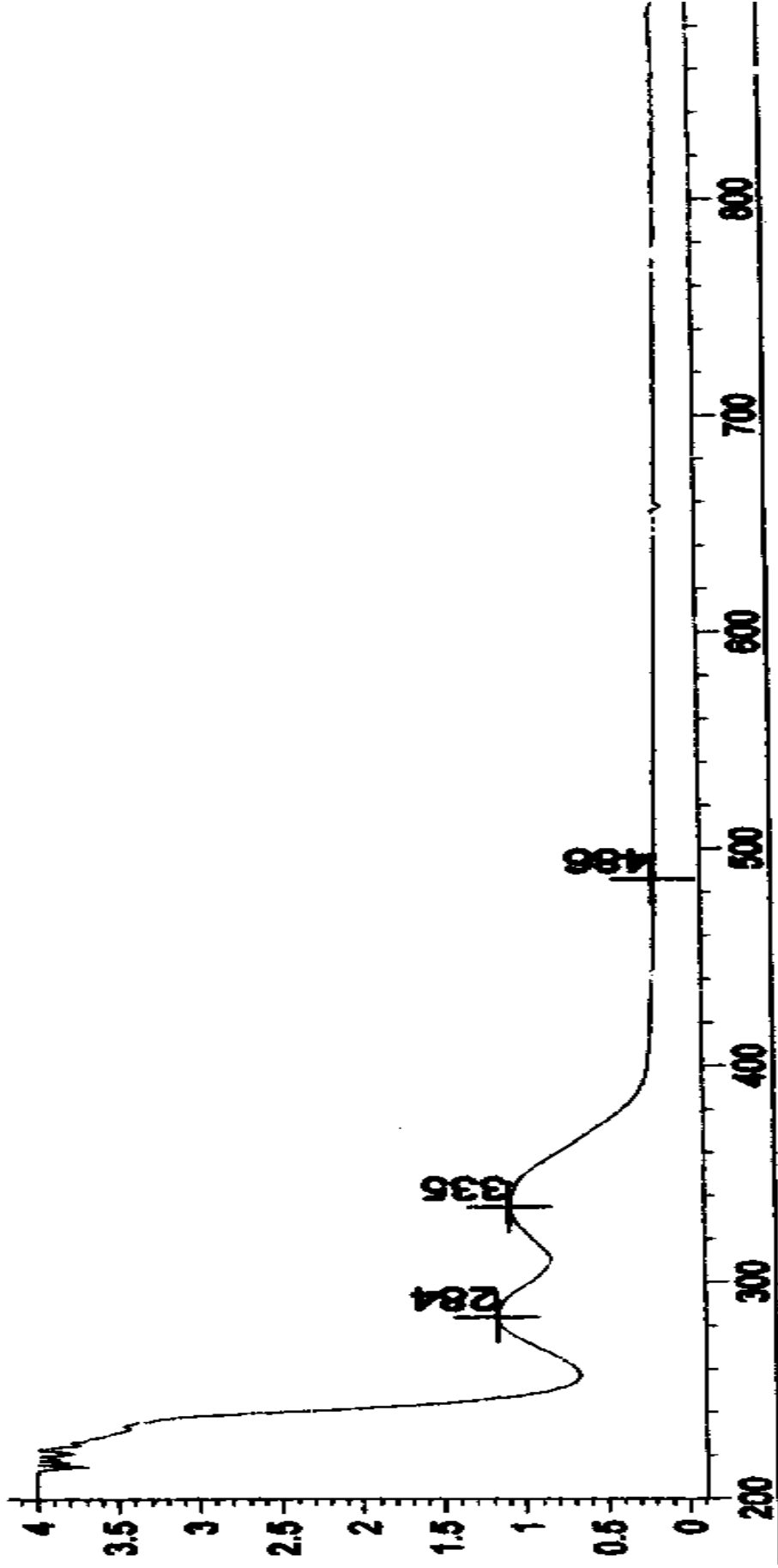
**Verim:** 0.82g (% 56) beyaz kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 284.0, 335.0$ .

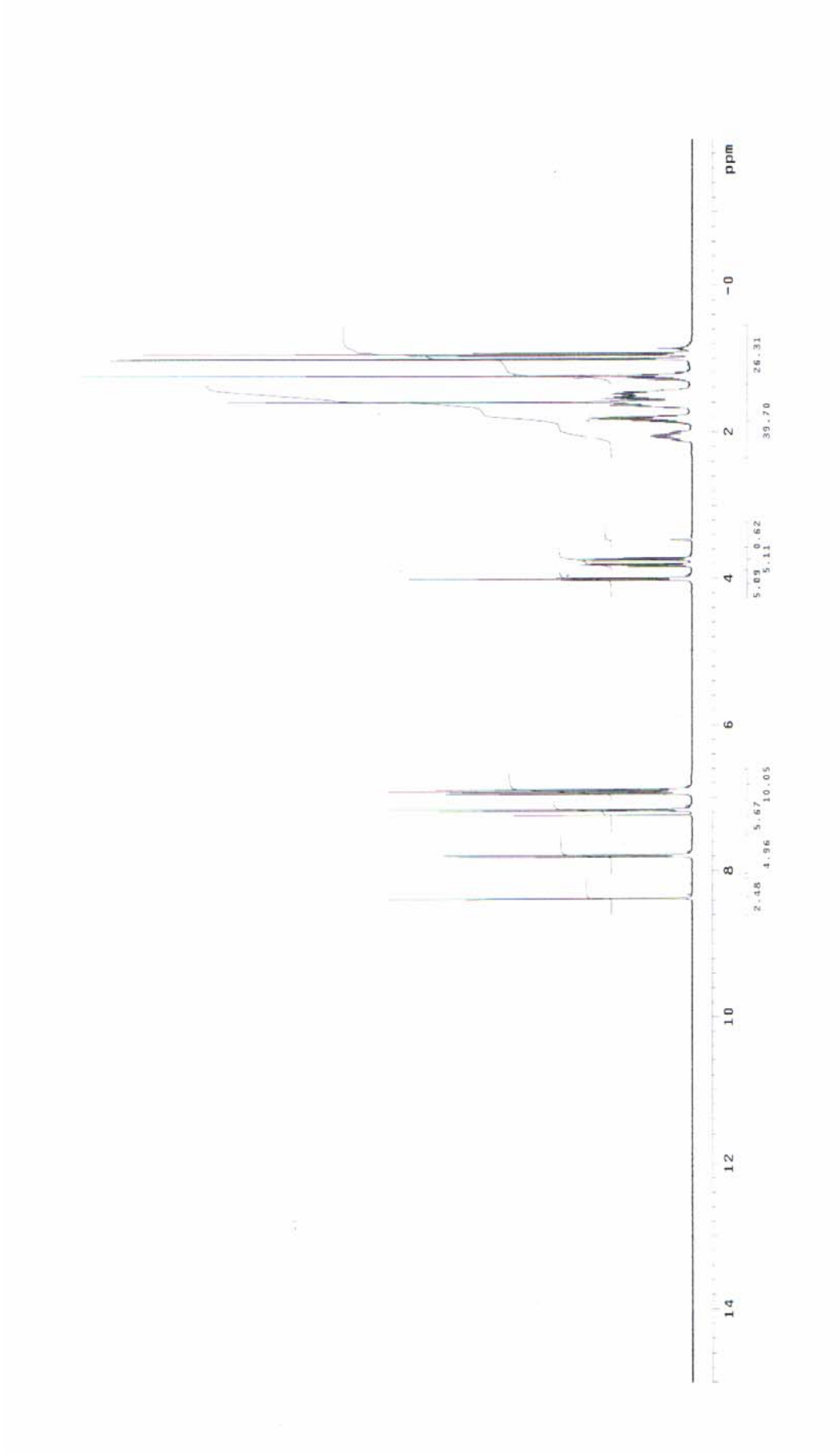
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 8.38$  (s;  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 7.79, 7.17, 6.94, 6.89 (4d,  $J \approx 8.9$  Hz; 8 aromatik H), 4.0 (t,  $J \approx 6.4$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.82, 3.73 (2dd, her biri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.13-2.00 (m; CH), 1.88-1.80 (m; CH<sub>2</sub>), 1.78-1.22 (m; 5 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.9$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.94 (t,  $J \approx 7.5$  Hz, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 157.58$  (d;  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 161.30, 157.64, 144.95, 129.38 (4s; 4 aromatik C), 130.12, 121.92, 114.96, 114.58 (4d; 8 aromatik CH), 73.24, 67.87 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.86 (d; kiral CH), 31.05, 30.83, 30.61, 20.18 (4s; 3 CF<sub>2</sub> ve 1 CF<sub>3</sub>), 29.77, 29.03, 28.93, 26.27, 25.84 (5t; 6 CH<sub>2</sub>), 16.65, 11.42 (2q; 2 CH<sub>3</sub>).

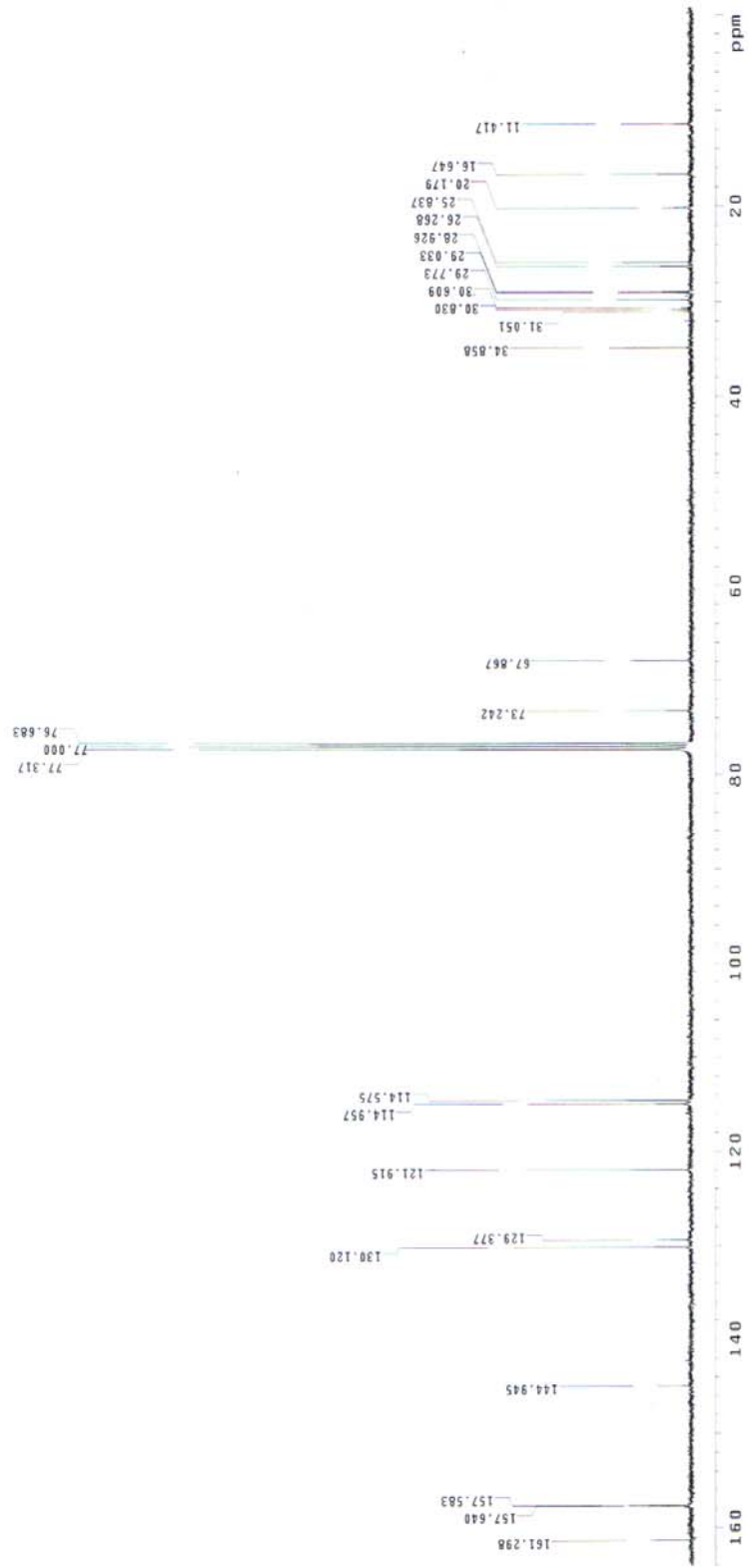
**MS (EI):** m/z (%) = 585 (100) [M<sup>+</sup>], 515 (90) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 213 (43) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>].



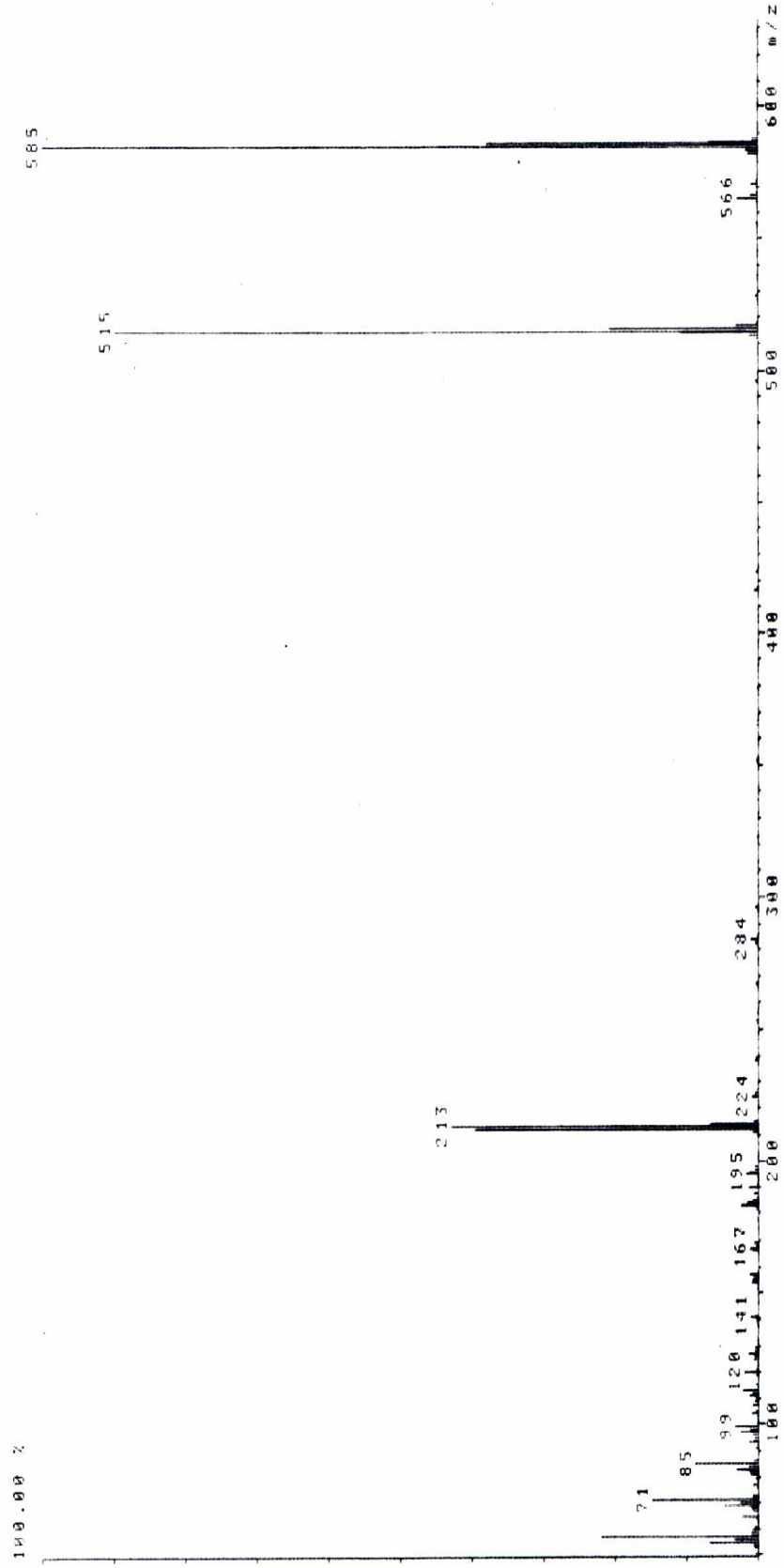
Şekil 6.25 Bileşik 6b'nin UV spektrumu



Şekil 6.26 Bileşik **6b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

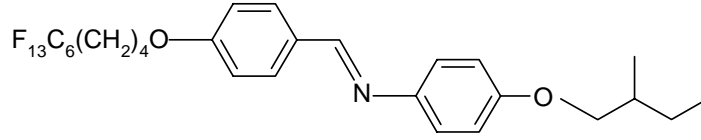


Şekil 6.27 Bileşik **6b**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 6.28 Bileşik 6b'nin MS(ED) spektrumu

**(S)-N-[4-(2-metilbutoksi)fenil]-4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzalimin (6c)** (Ocak, 2005) ( $C_{28}H_{28}F_{13}NO_2$ ; 657.5 g/mol):



**6c**

**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (**4c**)  
 3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)  
 40 mg p-Toluensulfonik asid  
 45 mL Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

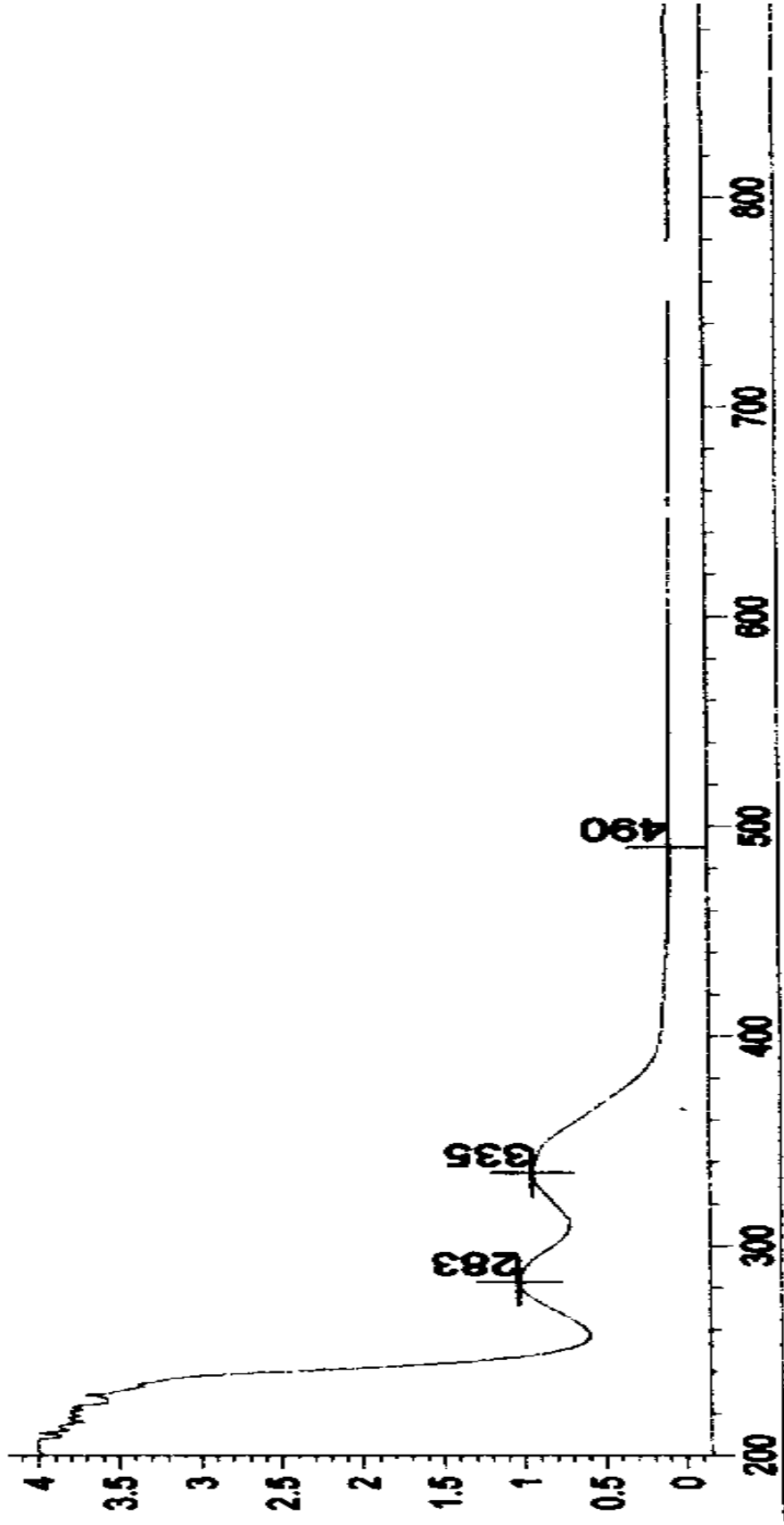
**Verim:** 0.61g (% 37) beyaz kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 283.0, 335.0$ .

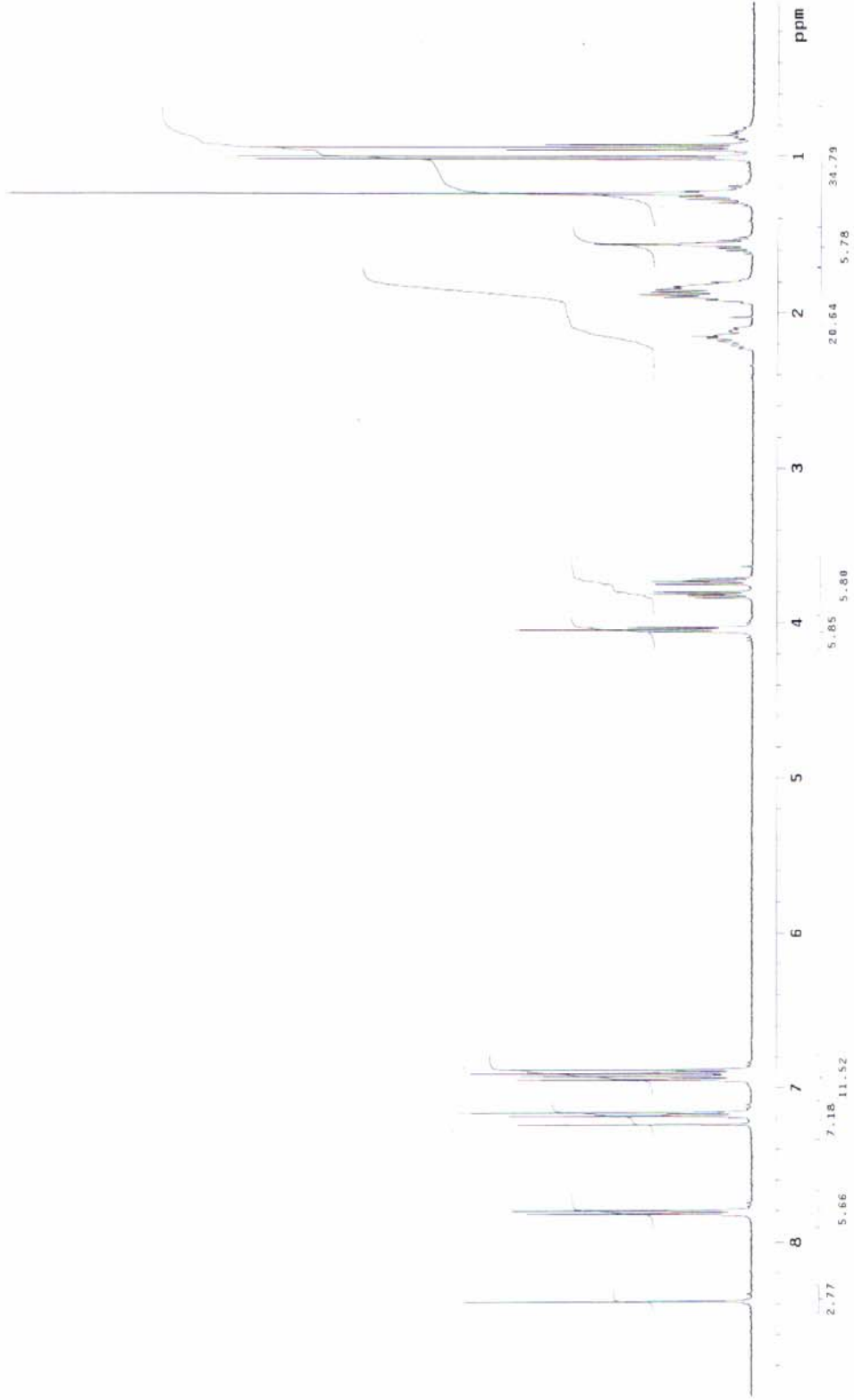
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 8.39$  (s;  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 7.81, 7.18, 6.94, 6.90 (4d,  $J \approx 8.9$  Hz; 8 aromatik H), 4.05 (t,  $J \approx 5.8$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 3.82, 3.73 (2dd, her biri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 9.1$  Hz;  $\text{OCH}_2$  (kiral alkil zinciri)), 2.23-2.03 (m; CH), 1.92-1.80 (m;  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.19 (m; 3  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (d,  $J \approx 6.64$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t,  $J \approx 7.4$  Hz;  $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 157.41$  (d;  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 161.01, 157.66, 144.90, 129.61 (4s; 4 aromatik C), 130.13, 121.98, 114.90 114.59 (4d; 8 aromatik CH), 73.22, 67.35 (2t; 2  $\text{OCH}_2$ ), 34.86 (d; kiral CH), 31.01, 30.79, 30.56, 17.41 (4s; 5  $\text{CF}_2$  ve 1 $\text{CF}_3$ ), 29.79, 28.75, 26.27 (3t; 4  $\text{CH}_2$ ), 16.65, 11.43 (2q; 2  $\text{CH}_3$ ).

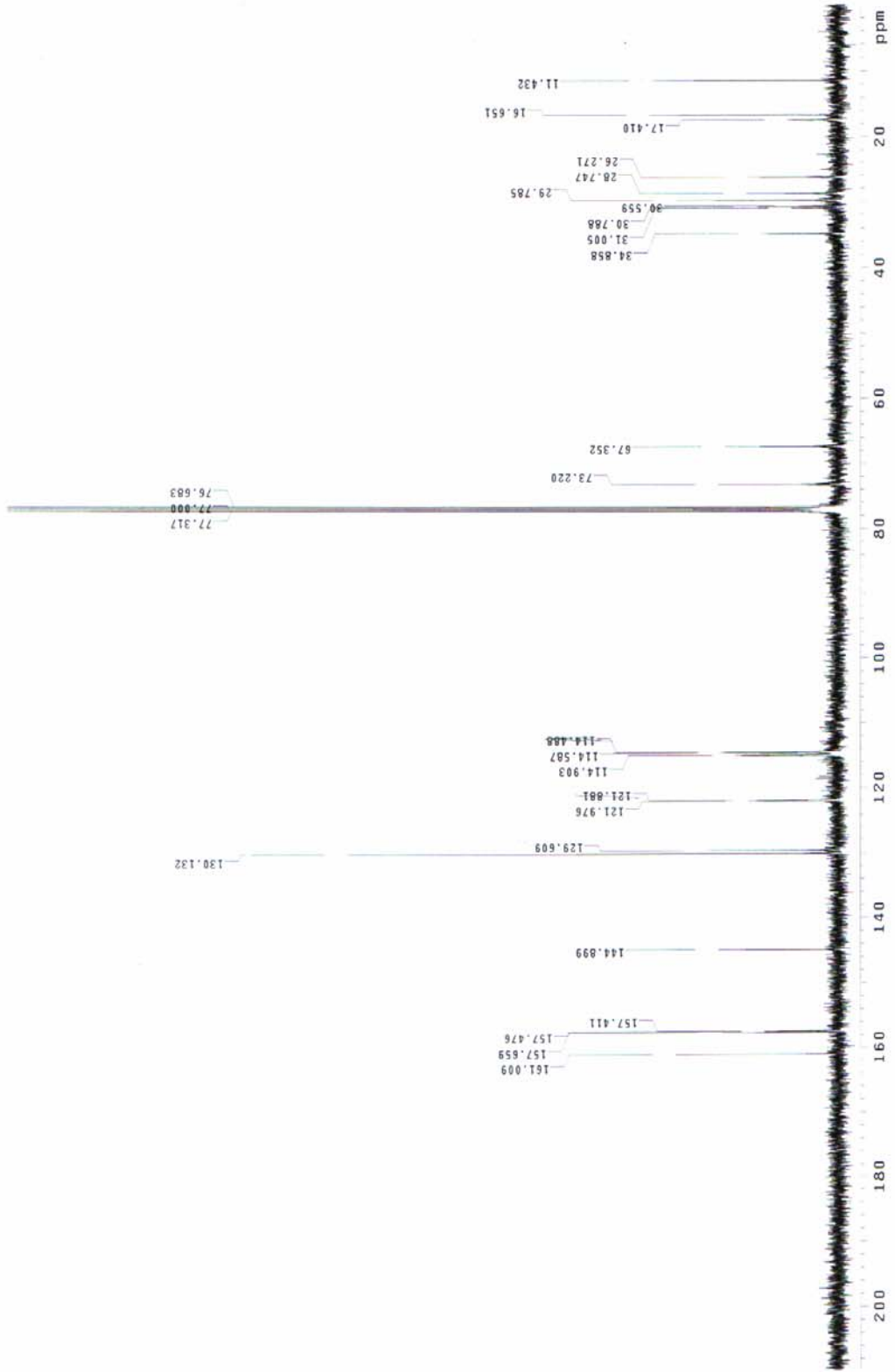
**MS (EI):**  $m/z$  (%) = 657 (100) [ $\text{M}^+$ ], 587 (96) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ], 212 (27) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_{13}$ ].



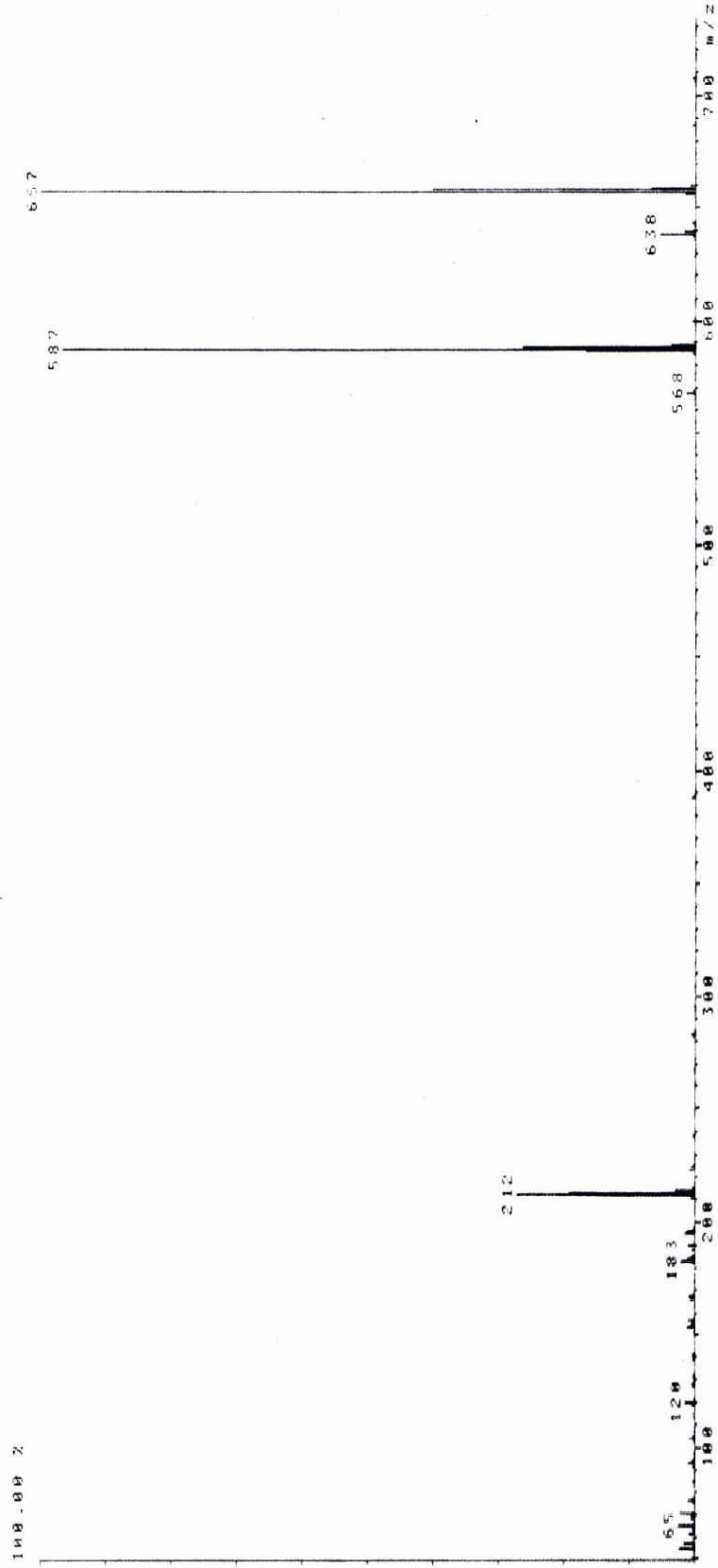
Şekil 6.29 Bileşik 6c'nin UV spektrumu



Şekil 6.30 Bileşik **6c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

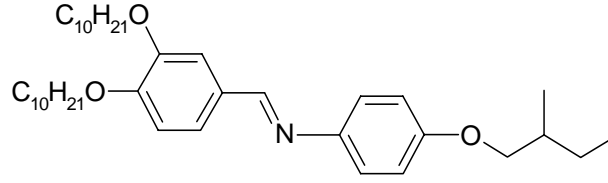


Şekil 6.31 Bileşik **6c**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 6.32 Bileşik 6c'nin MS(EI) spektrumu

**(S)-N-[4-(2-metilbutoksi)fenil]-3,4-di(desiloksi)benzalimin (7a) (C<sub>38</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>3</sub>;  
579,9 g/mol):**



**7a**

**Reaktifler:** 2.5 mmol 3,4-Di(desiloksi)benzaldehit (**5a**)

3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

40 mg p-Toluensulfonik asid

45 mL Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.75 g (% 52) açık sarı kristaller.

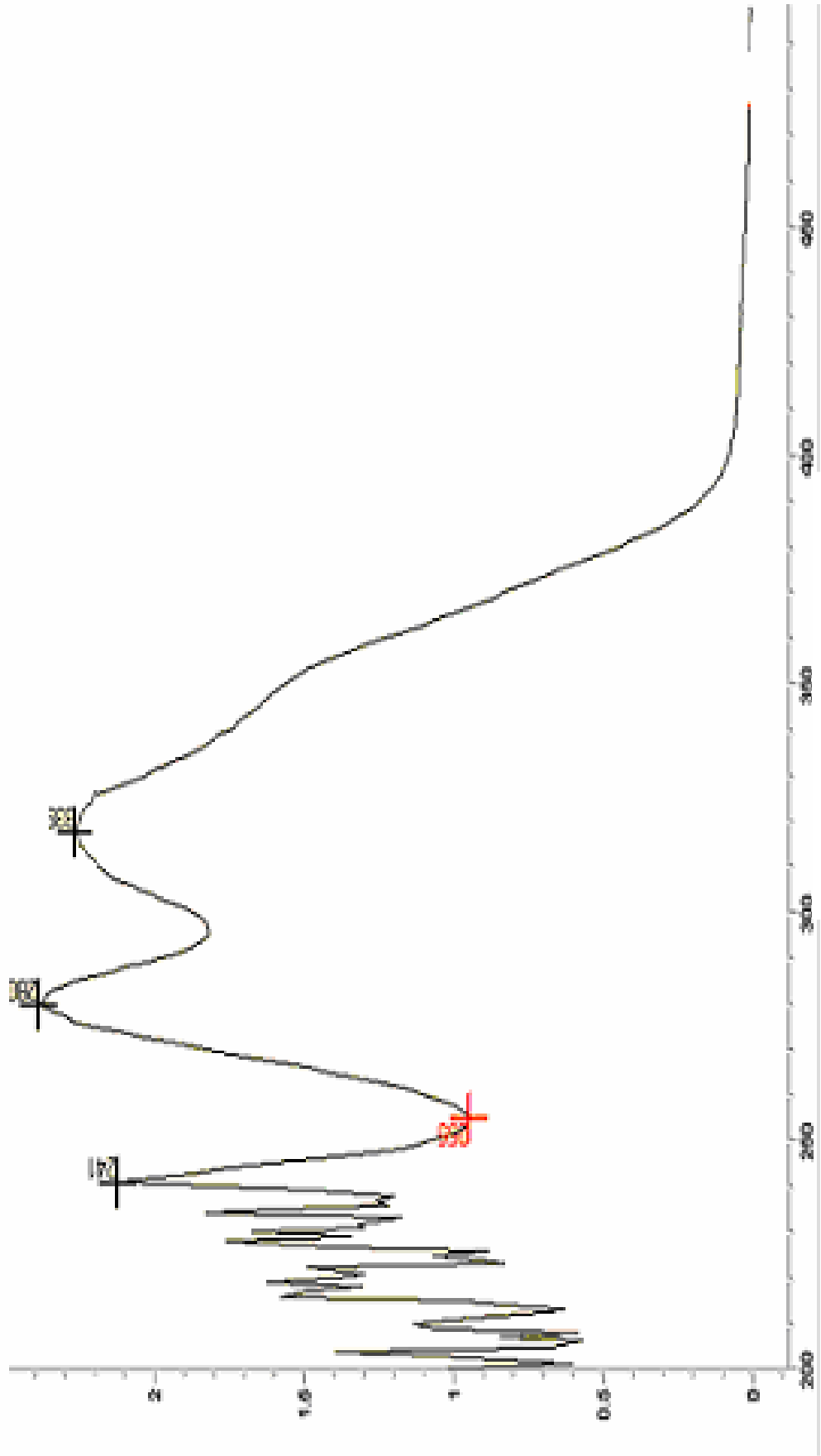
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 280.0, 339.0$ .

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 8.33$  (s;  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 7.56 (s, geniş; aromatik H), 7.26 (s, geniş; aromatik H), 7.17 (d,  $J \approx 8.1$  Hz; 2 aromatik H), 6.90-6.88 (m; 3 aromatik H), 4.08, 4.04 (2t, her biri  $J \approx 6.6$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 1.86-1.81 (m; CH ve 2 CH<sub>2</sub>), 1.55-1.43 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.36-1.21 (m; 13 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.95, 0.88 (2t, sırasıyla  $J \approx 7.5$  Hz ve  $J \approx 6.8$  Hz; 3 CH<sub>3</sub>).

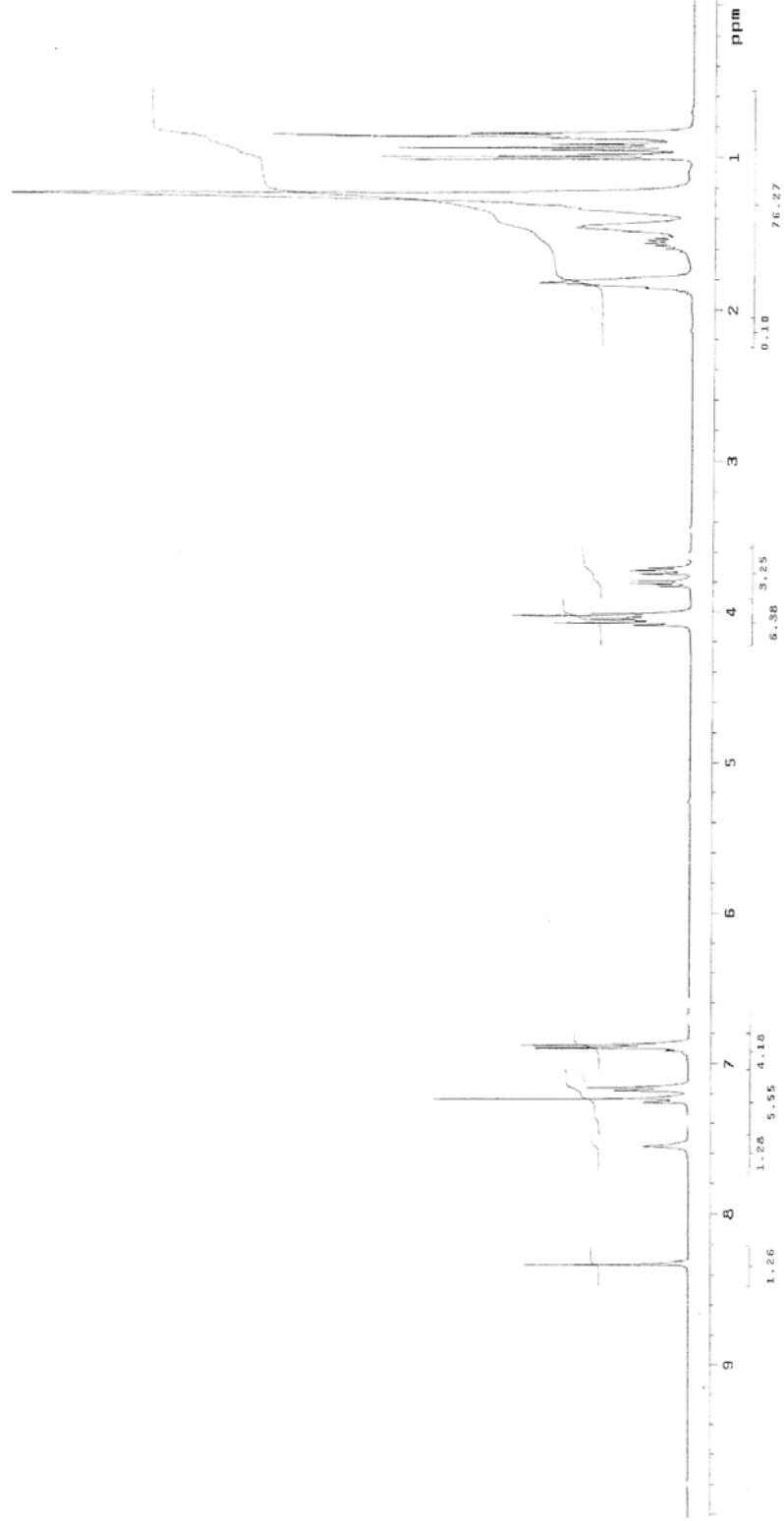
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 158.15$  (d;  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 157.74, 151.91, 149.48, 139.64, 129.65 (5s; 5 aromatik C), 122.01, 116.40, 115.75, 114.99, 112.51 (5d; 7 aromatik CH), 73.19, 69.19, 69.13 (3t; 3 OCH<sub>2</sub>), 34.77 (d; kiral CH), 31.91, 29.63, 29.61, 29.58, 29.56, 29.42, 29.40, 29.35, 29.34, 29.24, 29.15, 26.16, 26.04, 25.99, 22.68 (15t; 17 CH<sub>2</sub>), 16.54, 14.10, 11.32 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):**  $m/z$  (%) = 579 (100) [M<sup>+</sup>], 508 (6) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 368 (8) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 229 (24) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

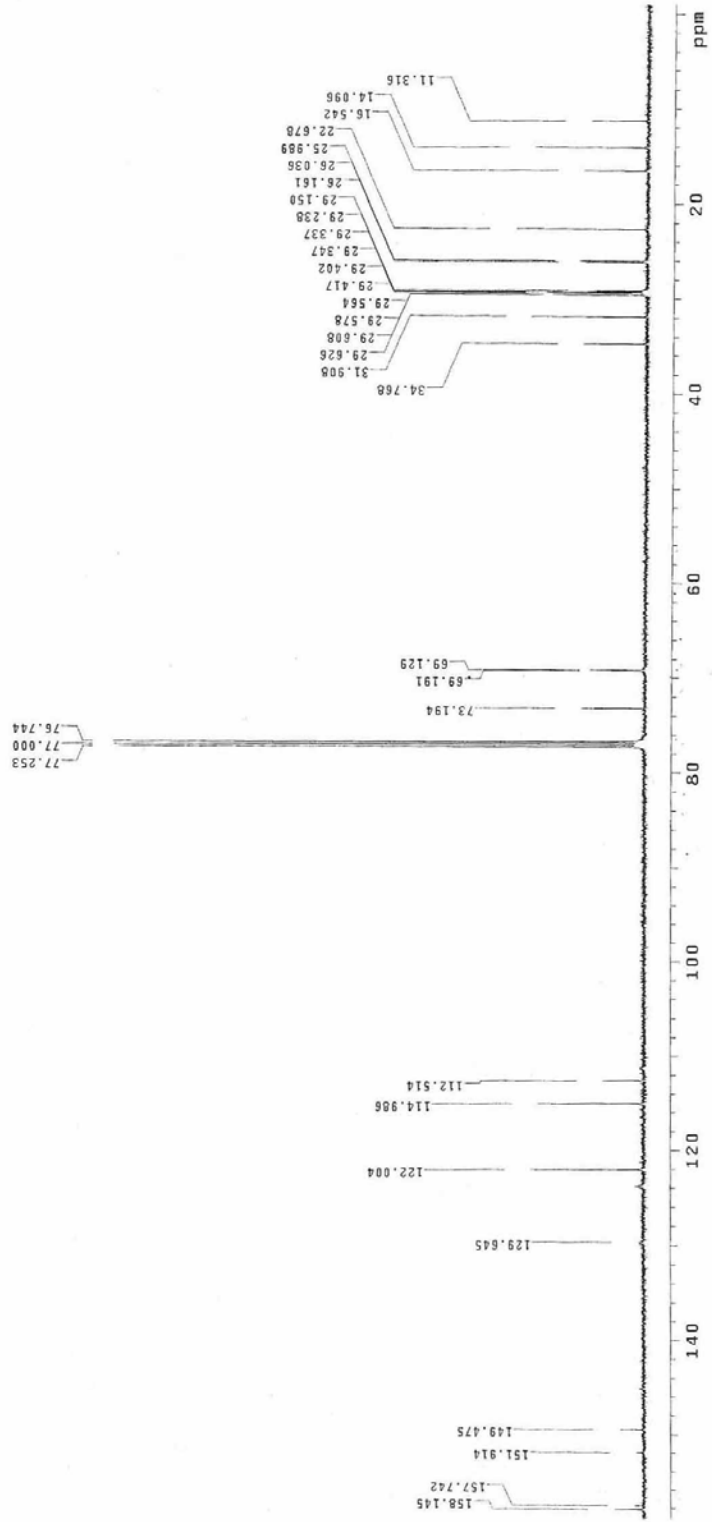
**EA:** hesaplanan: C % 78.70, H %10.60, N % 2.42; bulunan: C % 78.41, H %10.59, N % 2.20.



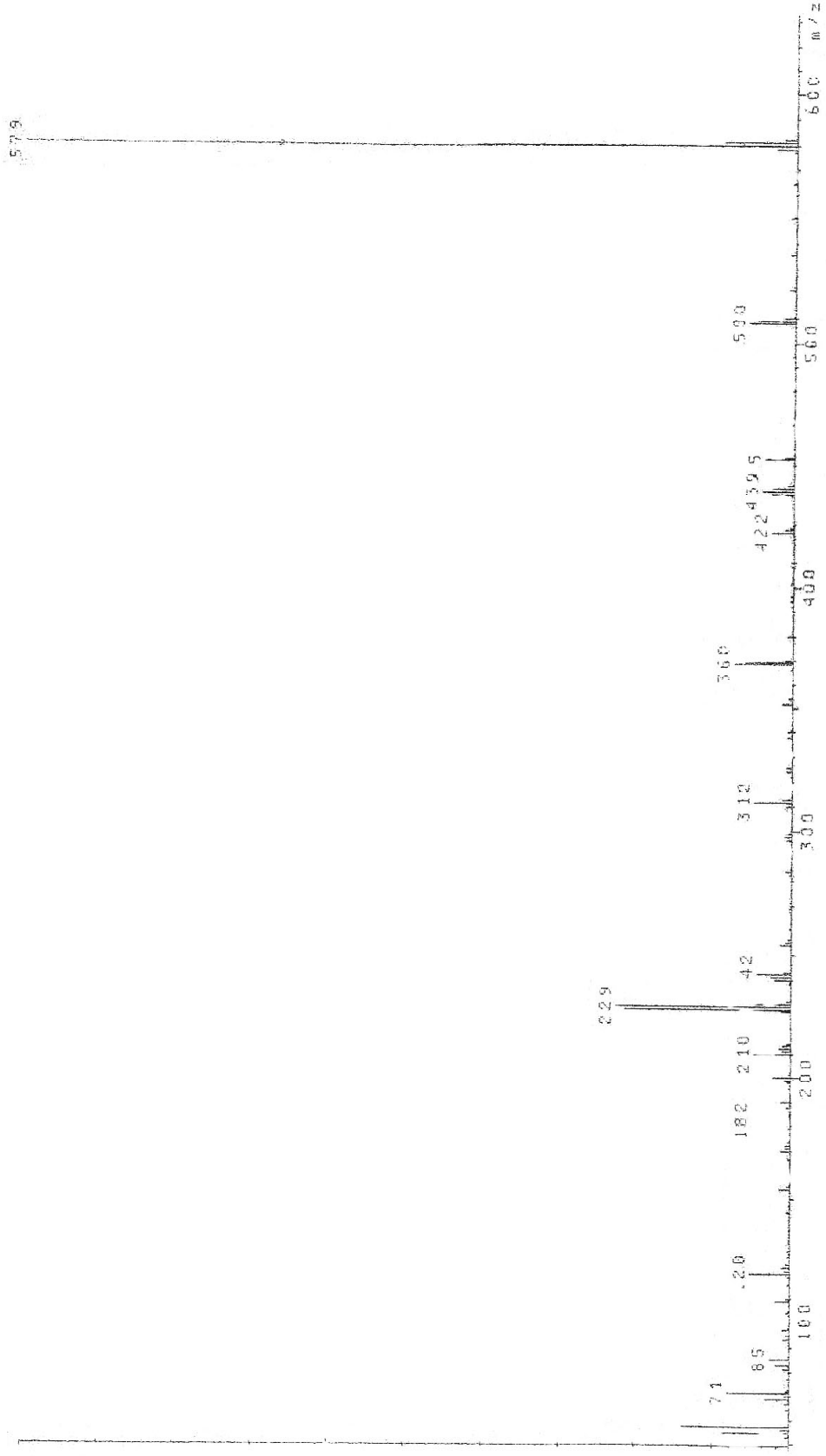
Şekil 6.33 Bileşik 7a'nın UV spektrumu



Şekil 6.34 Bileşik **7a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

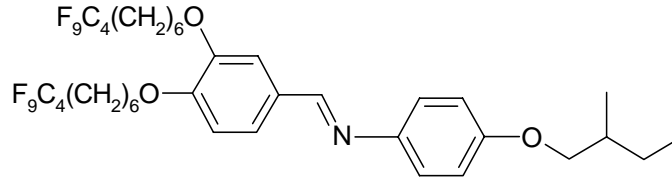


Şekil 6.35 Bileşik 7a'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 6.36 Bileşik 7a'nın MS (EI) spektrumu

(S)-N-[4-(2-metilbutoksi)fenil]-3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzalimin (**7b**) (C<sub>38</sub>H<sub>43</sub>F<sub>18</sub>NO<sub>3</sub>; 903,7 g/mol):



**7b**

**Reaktifler:** 2.5 mmol 3,4-Di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (**5b**)

3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

40 mg p-Toluensulfonik asid

45 mL Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 1.04 g (% 46) açık sarı kristaller.

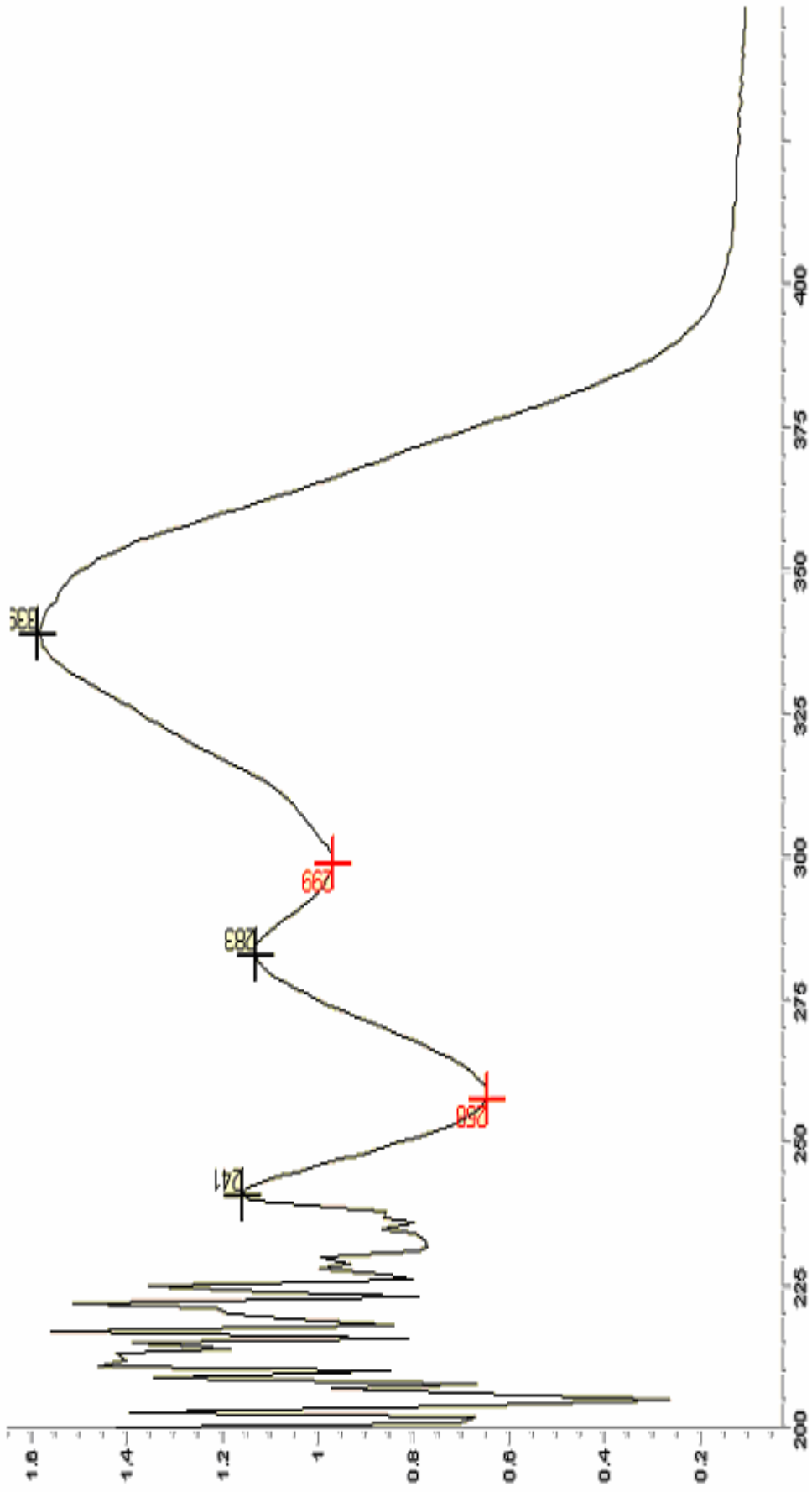
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 283.0, 339.0$ .

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 8.34$  (s;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 7.55 (s, geniş; aromatik H), 7.26 (s, geniş; aromatik H), 7.17 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 6.90 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 6.89 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 1 aromatik H), 4.09, 4.05 (2t, her biri  $J \approx 6.4$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.12-2.01 (m; CH), 1.87-1.82 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.66-1.43 (3m; 9 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.95 (t,  $J \approx 7.5$  Hz; CH<sub>3</sub>).

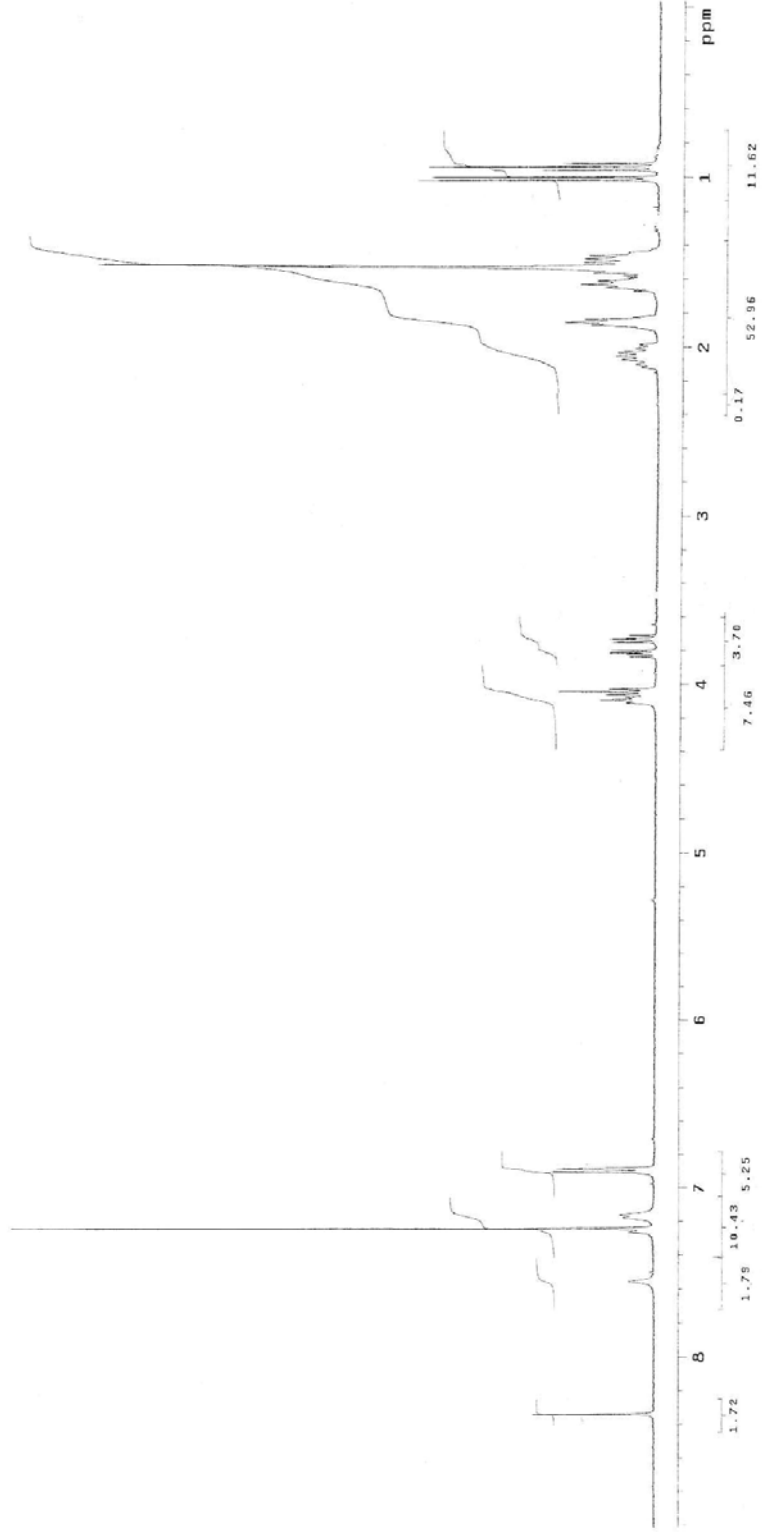
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 157.84$  (d;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 157.88, 152.60, 149.34, 139.63, 130.57 (5s; 5 aromatik C), 121.98, 116.25, 115.74, 115.06, 112.60, (5d; 7 aromatik CH), 73.32, 68.89 (2t; 3 OCH<sub>2</sub>), 34.93 (d; kiral CH), 31.11, 30.89, 30.66, 20.27 (4s; 6 CF<sub>2</sub> ve 2 CF<sub>3</sub>), 29.13, 29.07, 28.98, 28.92, 26.33, 25.91, 25.88 (7t; 11 CH<sub>2</sub>), 16.54, 11.31 (2q; 2 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 903 (100) [M<sup>+</sup>], 833 (27) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 531 (29) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>], 229 (34) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>].

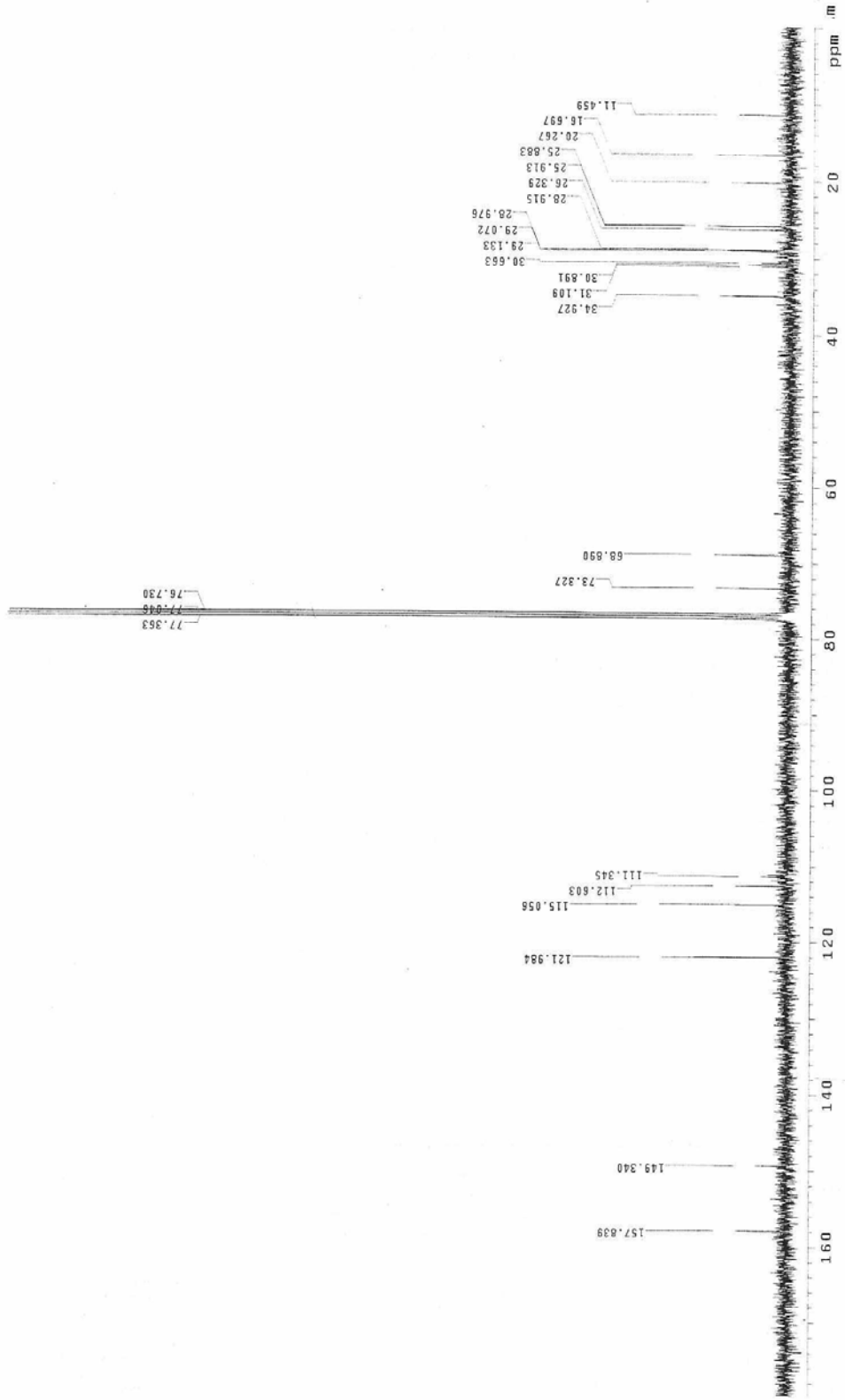
**EA:** hesaplanan: C % 50.49, H % 4.79, N % 1.55; bulunan: C % 50.53, H % 5.04, N % 1.32.



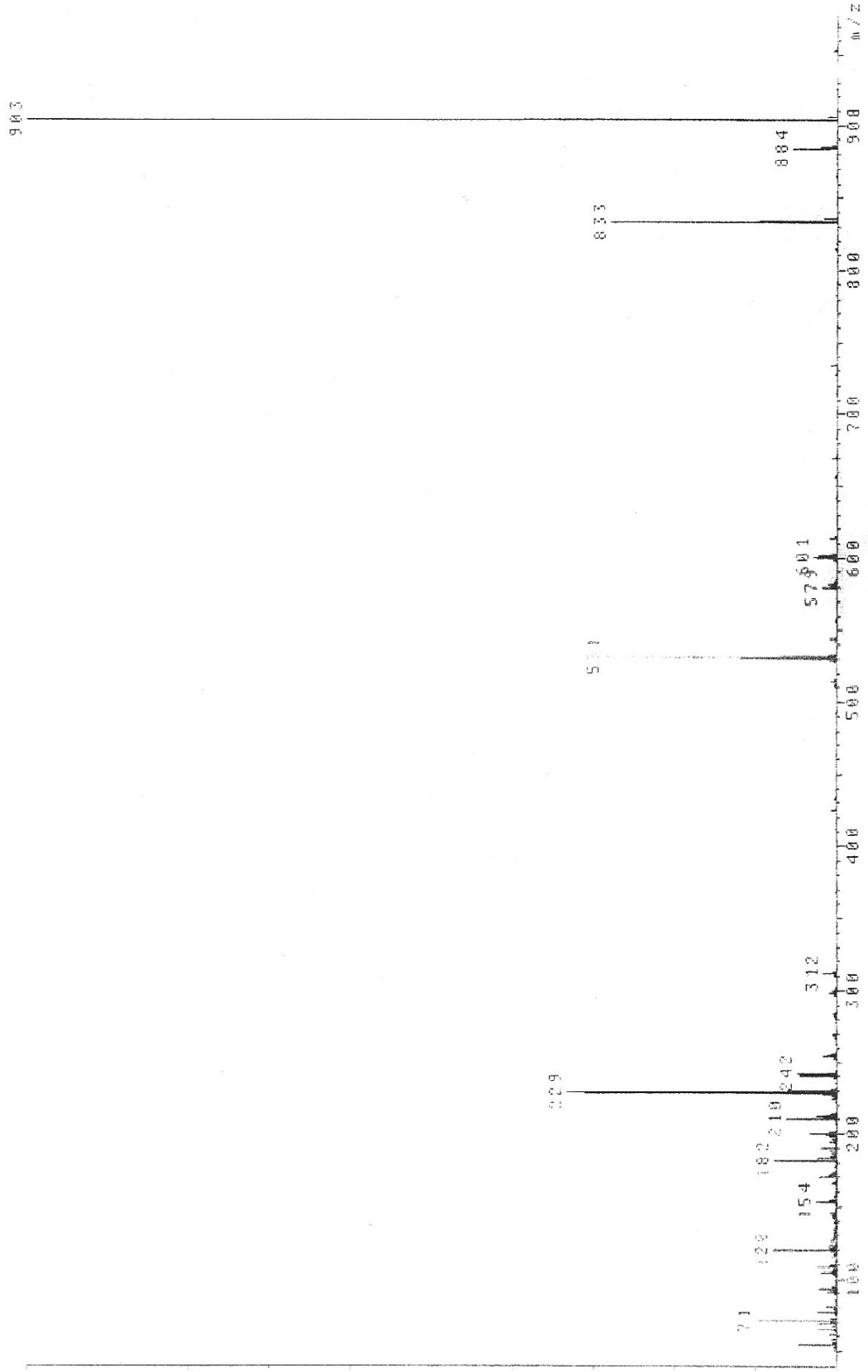
Şekil 6.37 Bileşik 7b'nin UV spektrumu



Şekil 6.38 Bileşik 7b'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

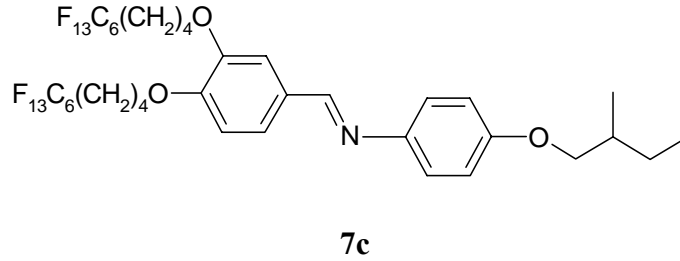


Şekil 6.39 Bileşik 7b'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 6.40 Bileşik 7b'nin MS (EI) spektrumu

**(S)-N-[4-(2-metilbutoksi)fenil]-3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzalimin (7c) (C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>F<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>; 1047.7 g/mol):**



**Reaktifler:** 2.5 mmol 3,4-Di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (**5c**)  
 3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)  
 40 mg p-Toluensulfonik asid  
 45 mL Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

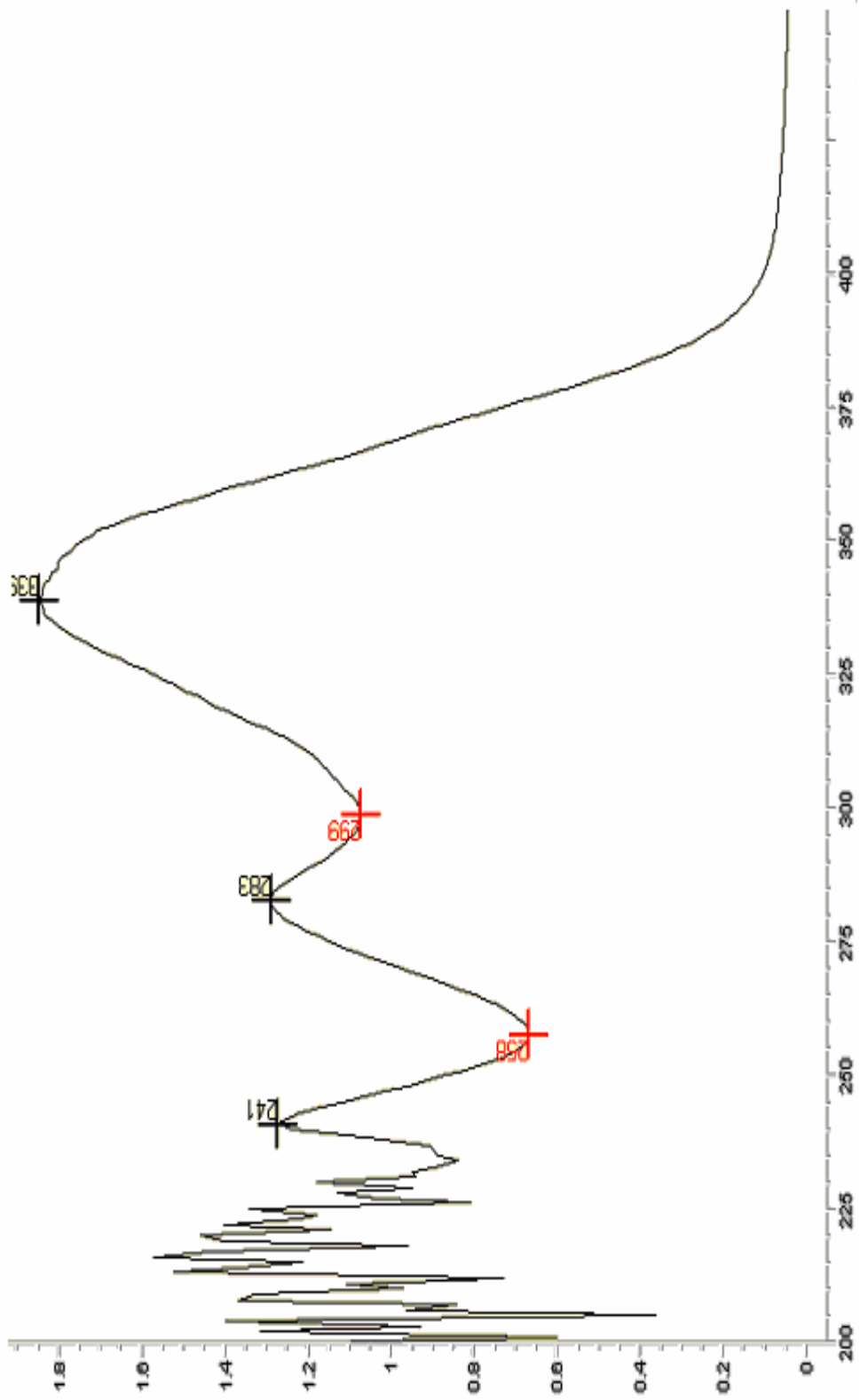
**Verim:** 1.05 g (% 40) açık sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 283.0, 339.0$ .

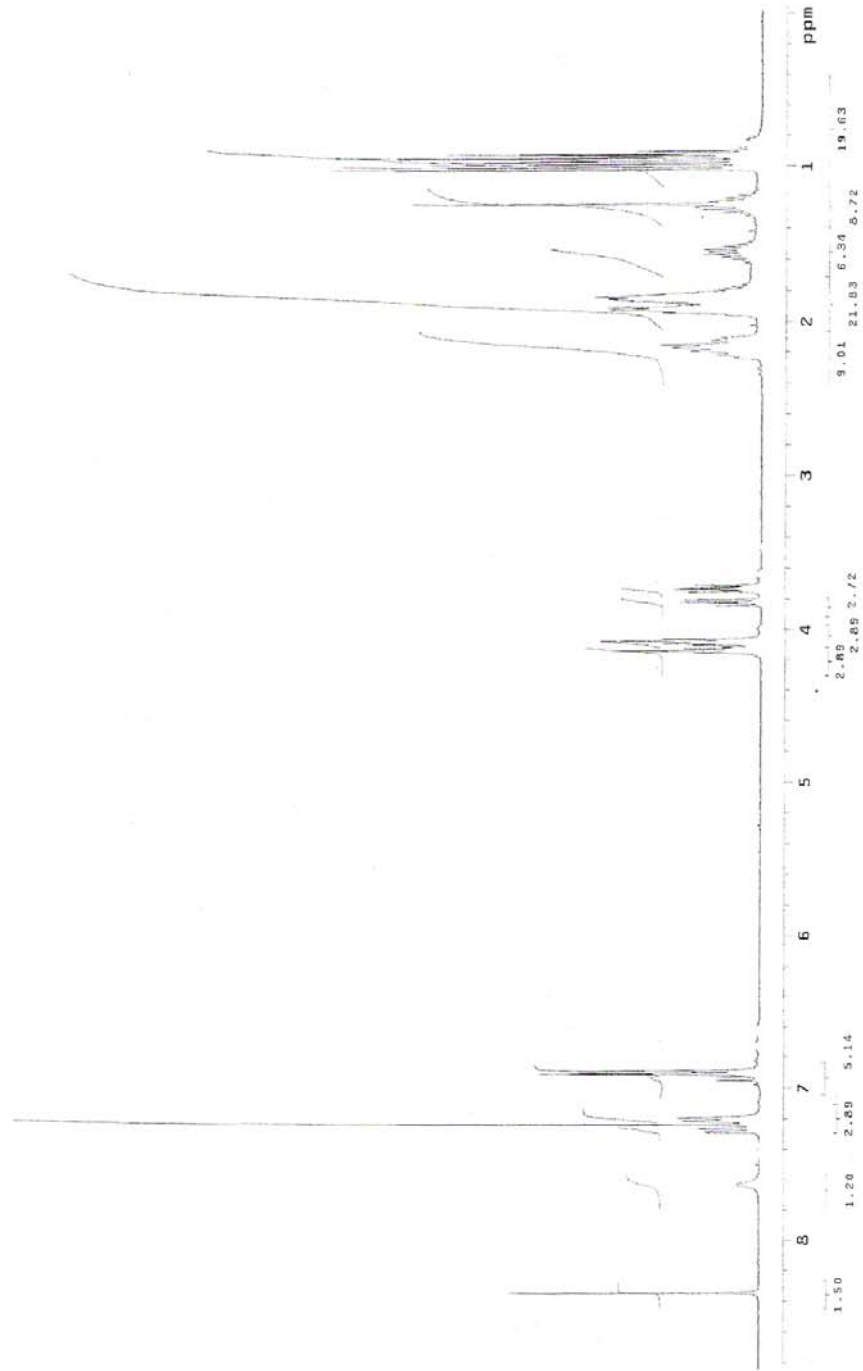
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 8.35$  (s;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 7.63 (s, geniş; aromatik H), 7.27 (dd,  $J \approx 8.3$  Hz ve  $J \approx 1.7$  Hz; aromatik H), 7.20 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 6.90 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 6.89 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 1 aromatik H), 4.14, 4.08 (2t, her biri  $J \approx 5.8$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.83, 3.73 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.24-2.10 (m; CH), 1.96-1.76 (2m; 4 CH<sub>2</sub>), 1.66-1.50 (m; CH<sub>2</sub>), 1.34-1.18 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.94 (t,  $J \approx 7.5$  Hz; CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 157.59$  (d;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 157.90, 152.57, 149.14, 139.60, 130.60 (5s; 5 aromatik C), 121.97, 116.39, 115.71, 115.05, 112.50 (5d; 7 aromatik CH), 73.81, 73.29, 68.47 (3t; 3 OCH<sub>2</sub>), 34.92 (d; kiral CH), 31.04, 30.80, 30.60, 17.49 (4s; 10 CF<sub>2</sub> ve 2 CF<sub>3</sub>), 29.78, 28.79, 28.76, 28.67, 28.63, 26.28, 25.88 (7t; 7 CH<sub>2</sub>), 16.64, 11.41 (2q; 2 CH<sub>3</sub>).

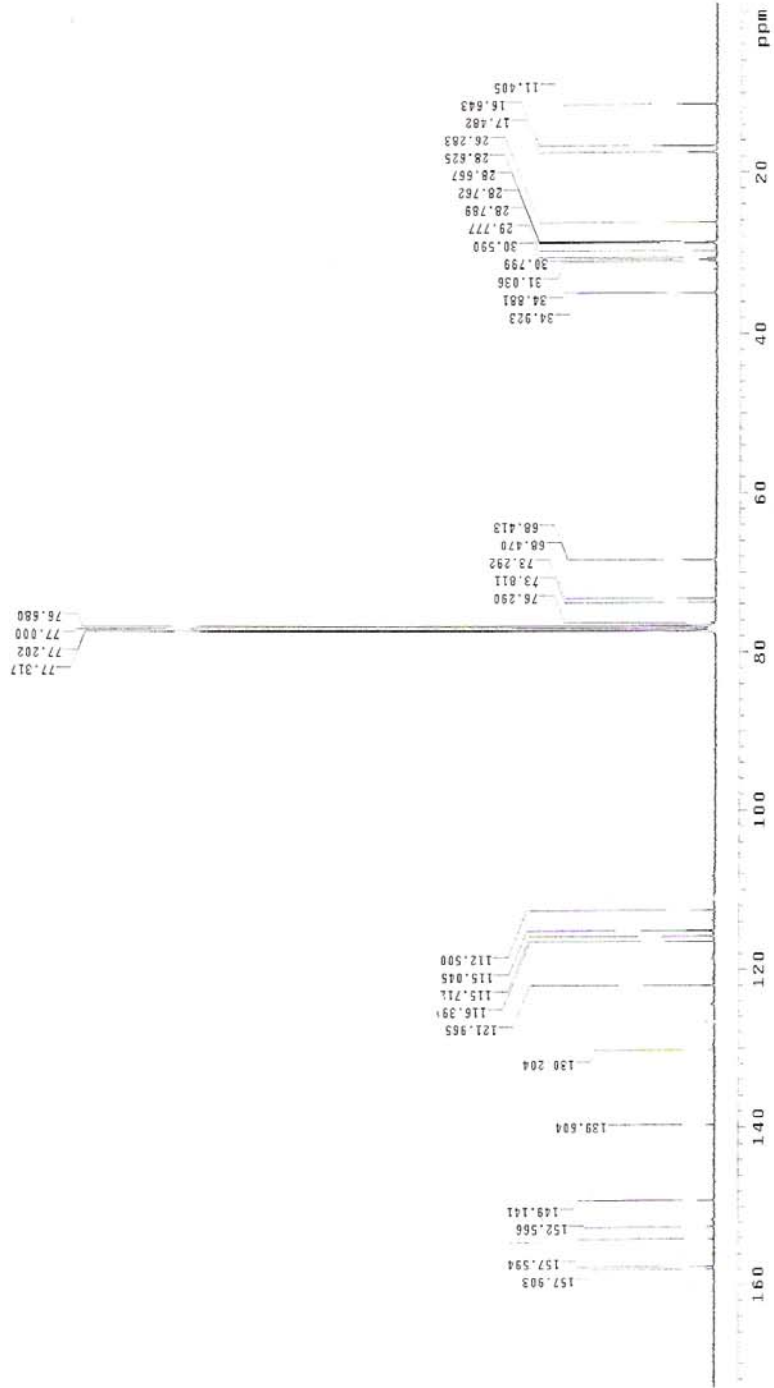
**EA:** hesaplanan: C % 43.56, H % 3.36, N % 1.33; bulunan: C % 43.67, H % 3.60, N % 1.08.



Şekil 6.41 Bileşik 7c'nin UV spektrumu

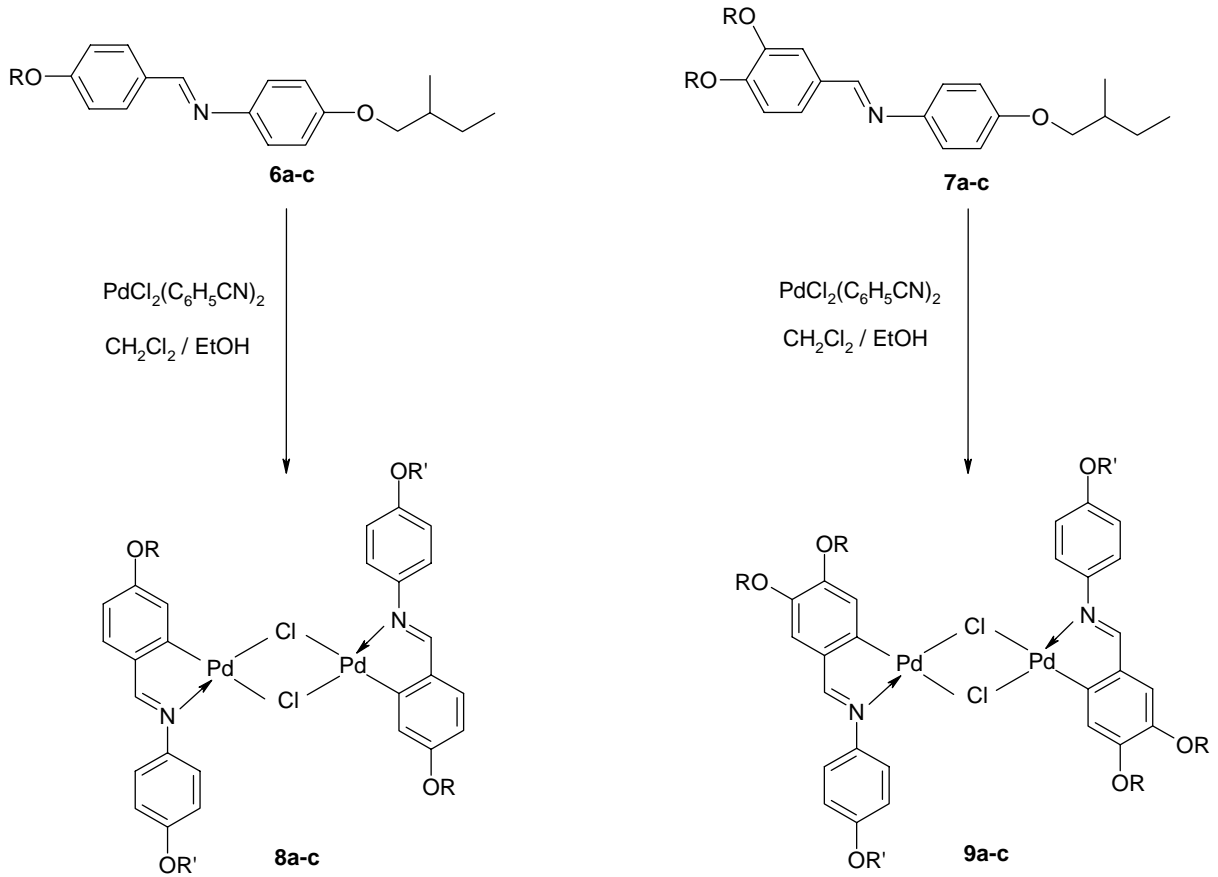


Şekil 6.42 Bileşik 7c'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 6.43 Bileşik 7c'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 6.1.6 Klor-köprülü Dinükleer *orto*-Paladyum(II) Komplekslerinin Sentezi



**a:** R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ; **b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$ ; **c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

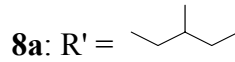
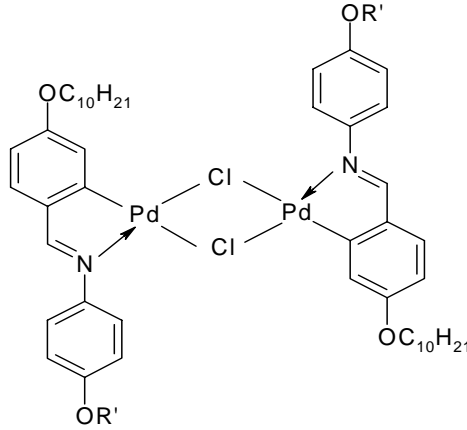
**8, 9:** R' =

Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür bileşiğinin susuz etanol içerisindeki çözeltisine, susuz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'da çözülmüş imin ligandları eklenerek oda sıcaklığında, Ar atmosferinde 4 gün karıştırılır. Süspansiyon haldeki karışımdan ürün süzülerek alınır ve soğuk etanol ile yıkanır. Son olarak, katı haldeki ürün, kloroform ile Kieselguhr'dan süzülerek temizlenir ve uygun çözücülerle kristallendirilir.

Kloro-köprülü dinükleer *orto*-paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**) yapıları UV-VIS,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (Şekil 6.44-Şekil 6.57).

Kloro-köprülü dinükleer *orto*-paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**) erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 6.3-6.4'de verilmiştir.

**Di- $\mu$ -klorobis[4-desiloksi-2-{{[(S)-4-(2-metilbutoksi)fenil]imino}metil}fenil-C,N]di paladyum(II) (8a) (C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>; 1128.9 g/mol):**



**Reaktifler:** 0.8 mmol (S)-4-n-desiloksibenziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (**6a**)

0.8 mmol Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür

20 mL Etanol (susuz)

10 mL Diklorometan (susuz)

**Saflaştırma:** Kloroform ile Kieselguhr'dan süzme ve kristalizasyon (metanol/diklorometan).

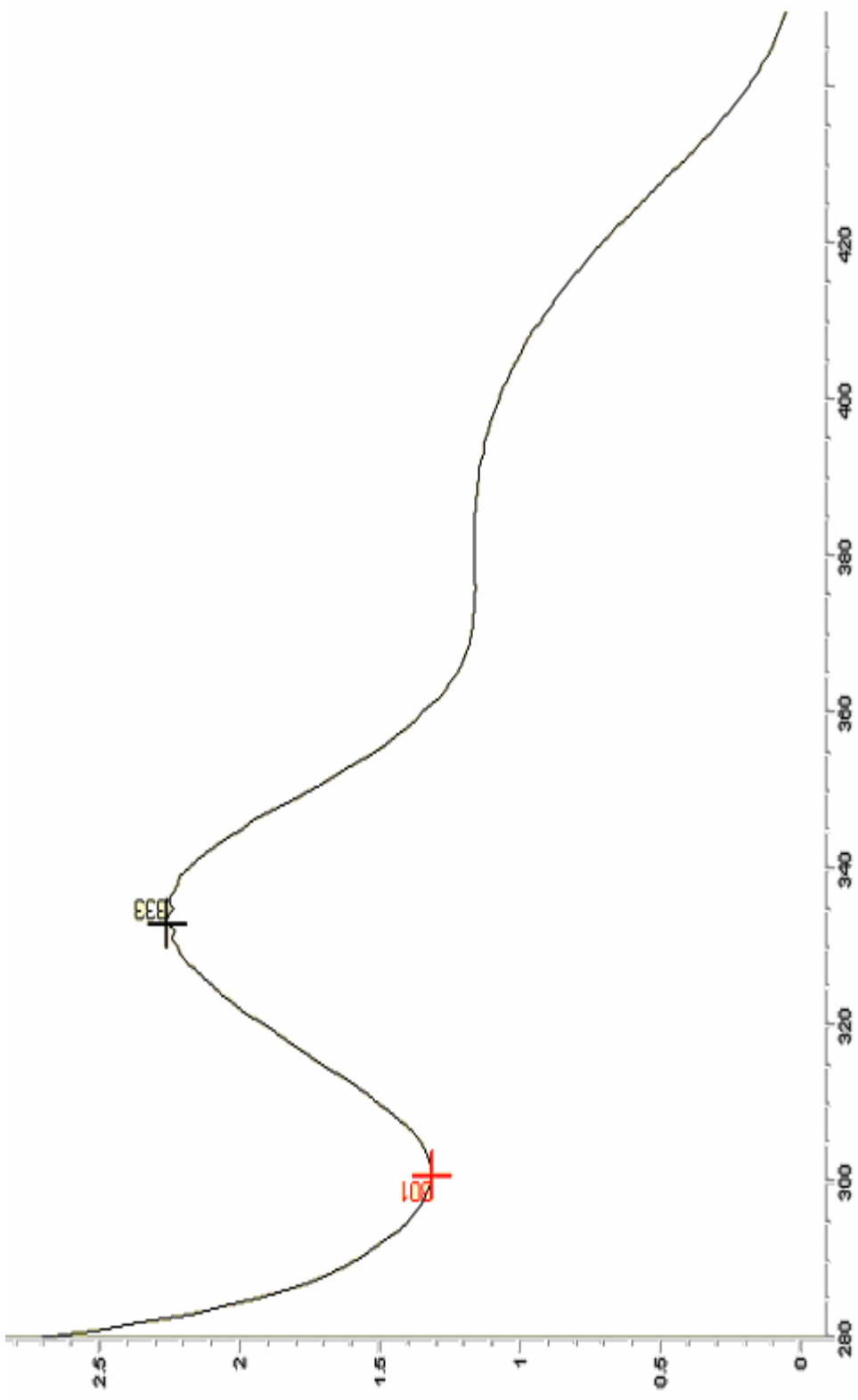
**Verim:** 0.17 g (% 38) açık yeşil-sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 333.0, 384.0$ .

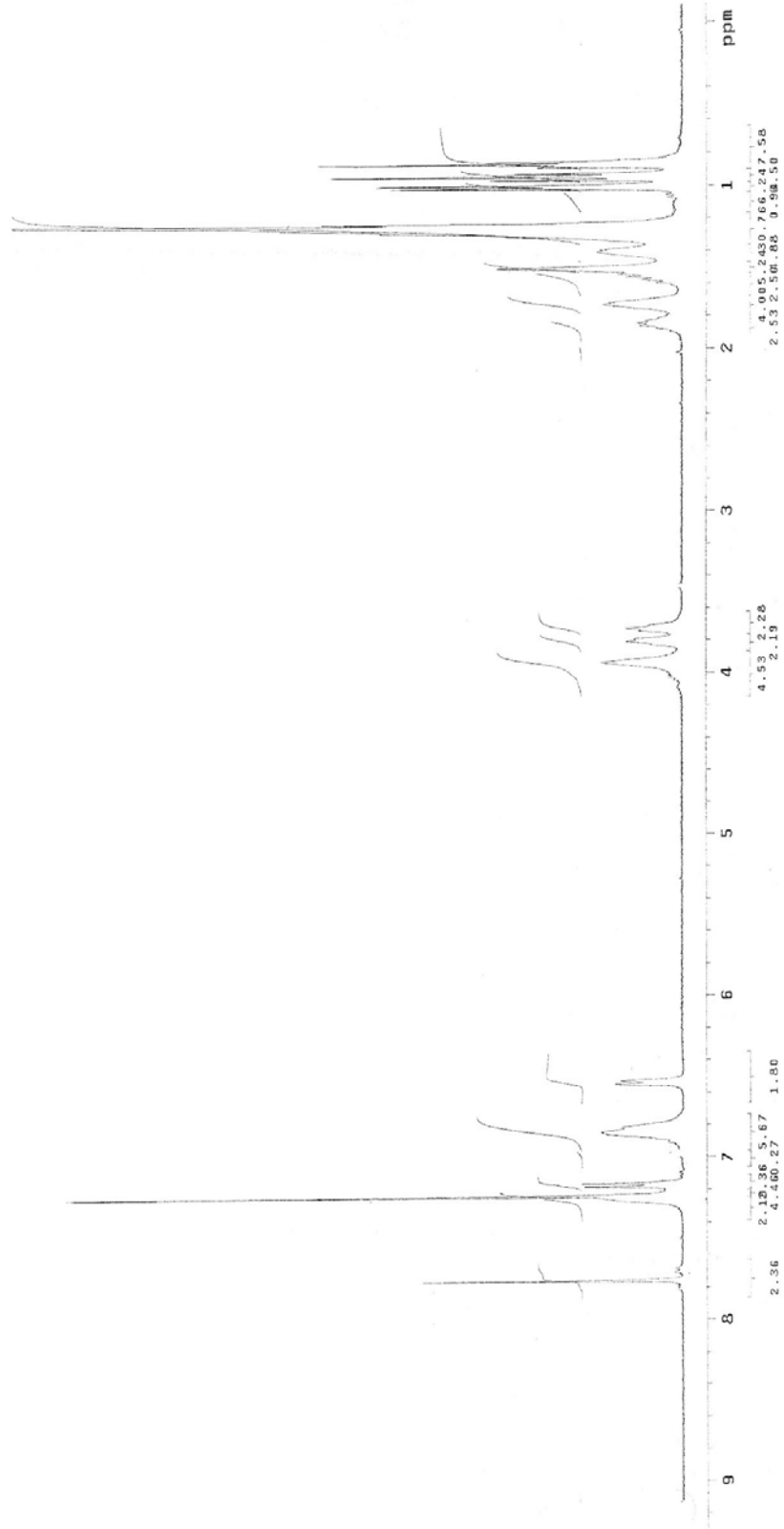
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 7.76$  (s; 2  $\text{HC}=\text{N}$ ), 7.24 (s, geniş; 2 aromatik H), 7.17 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 4 arom. H), 6.90-6.76 (m; 6 aromatik H), 6.55-6.53 (m; 2 aromatik H), 3.94 (s, geniş; 2  $\text{OCH}_2$ ), 3.81, 3.73 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; 2  $\text{OCH}_2$  (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.81 (m; 2 CH), 1.80-1.71 (m; 2  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.52 (m; 2  $\text{CH}_2$ ), 1.29-1.19 (m; 2  $\text{CH}_2$ ), 1.17-1.05 (m; 12  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ), 0.95, 0.88 (2t, sırasıyla  $J \approx 7.5$  Hz ve  $J \approx 6.8$  Hz; 4  $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 172.29$  (d; 2  $\text{HC}=\text{N}$ ), 159.83, 158.63, 156.18, 141.99, 138.78 (5s; 10 arom. C), 129.38, 124.35, 119.31, 114.27, 111.23 (5d; sırasıyla 2, 4, 2, 4 ve 2 arom.CH), 73.10, 68.12 (2t; 4  $\text{OCH}_2$ ), 34.92 (d; 2 kiral CH), 32.04, 29.83, 29.73, 29.69, 29.55, 29.46, 29.29, 26.32, 26.13, 22.83 (10t; 18  $\text{CH}_2$ ), 16.69, 14.25, 11.48 (3q; 6  $\text{CH}_3$ ).

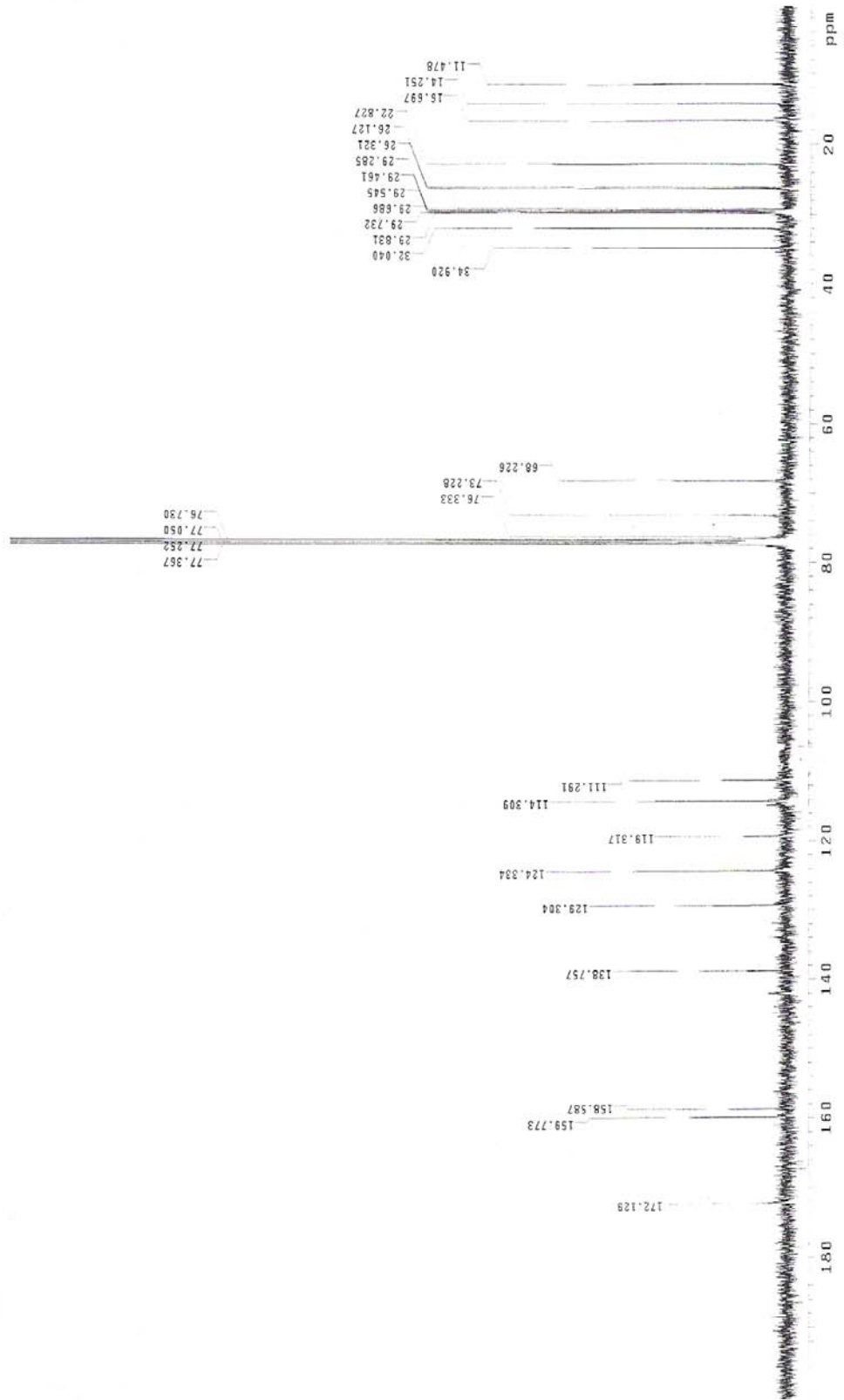
**EA:** hesaplanan: C % 59.58, H % 7.14, N % 2.48; bulunan: C % 59.85, H % 7.32, N % 2.27.



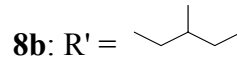
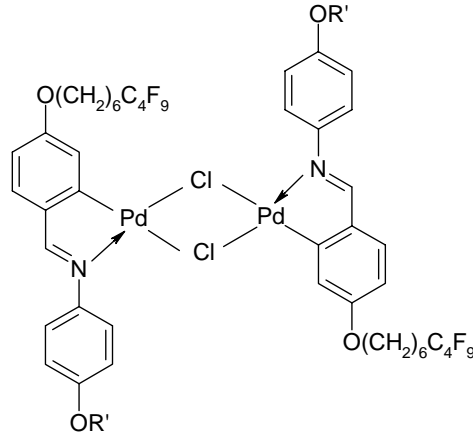
Şekil 6.44 Kompleks **8a**'nın UV spektrumu



Şekil 6.45 Kompleks **8a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 6.46 Kompleks **8a**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Di- $\mu$ -klorobis[4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)-2-  
 {{{(S)-4-(2-metilbutoksi)fenil}imino}metil}fenil-C,N]dipaladyum(II) (8b)**  
 (C<sub>56</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>; 1452.8 g/mol):



**Reaktifler:** 0.8 mmol (S)-4-n-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-  
 oksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (**6b**)  
 0.8 mmol Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür  
 20 mL Etanol (susuz)  
 10 mL Diklorometan (susuz)

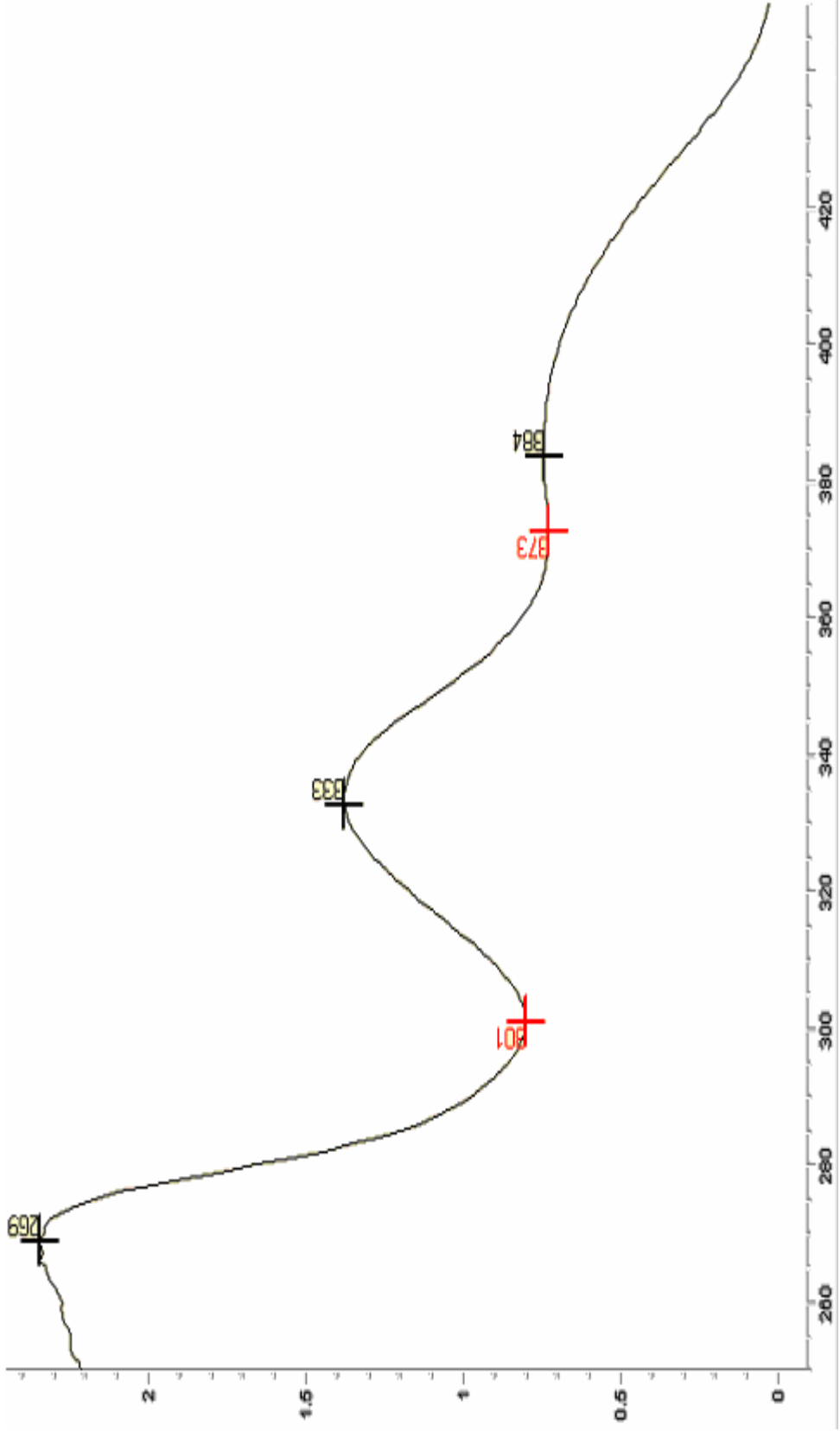
**Saflaştırma:** Kloroform ile Kieselguhr'dan süzme ve kristalizasyon (metanol/diklorometan).

**Verim:** 0.20 g (% 35) açık yeşil-sarı kristaller.

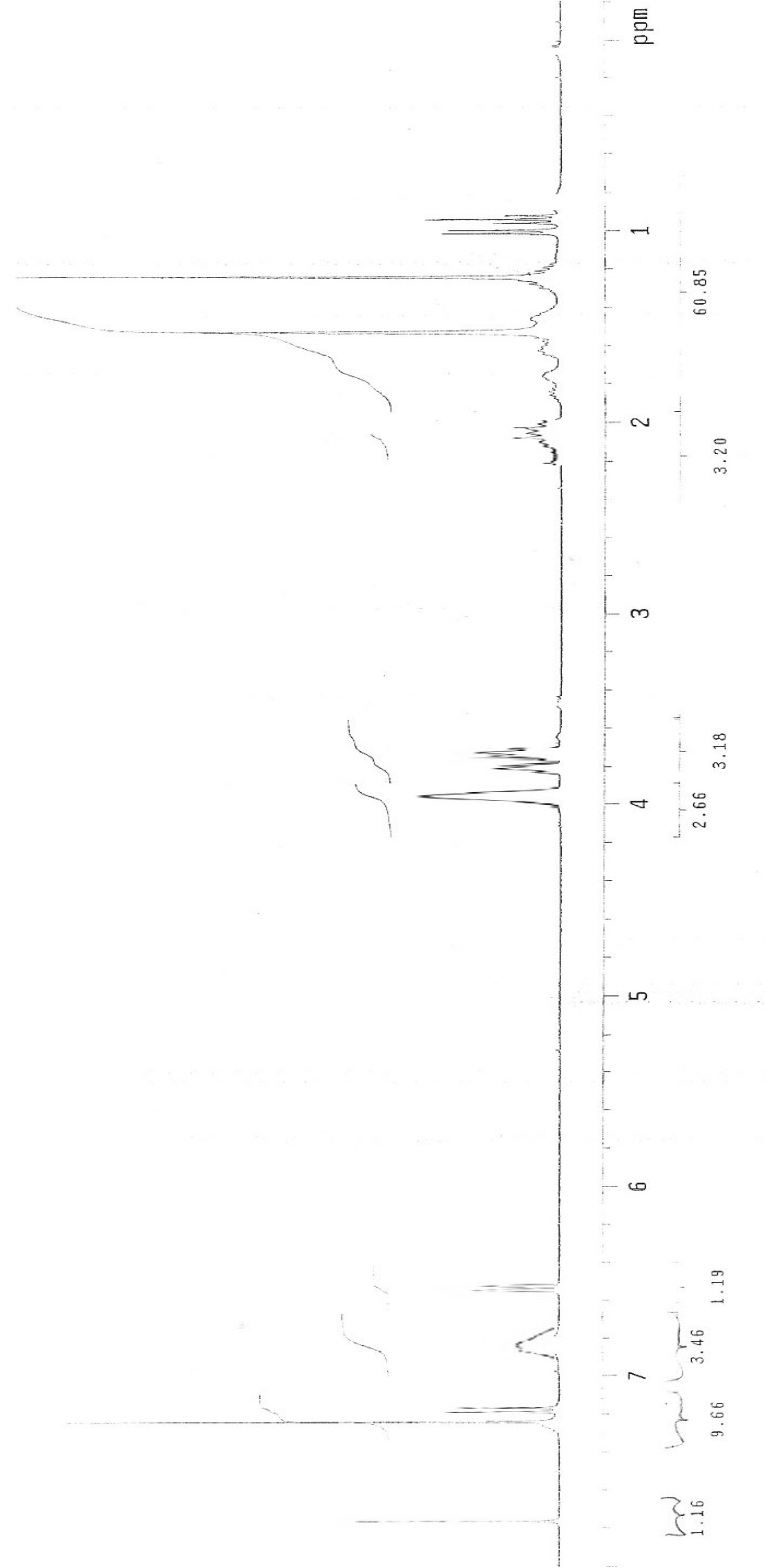
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 333.0, 384.0$ .

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 7.76$  (s; 2 HC=N), 7.24 (s, geniş; 2 aromatik H), 7.18 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 4 aromatik H), 6.90-6.77 (m; 6 aromatik H), 6.55-6.53 (m; 2 aromatik H), 3.95 (s, geniş; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.81, 3.73 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.12-1.99 (m; 2 CH), 1.86-1.80 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.76-1.25 (m; 6 CH<sub>2</sub>), 1.24-1.20 (m; 4 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.8$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 0.95 (t,  $J \approx 7.4$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 172.32$  (d; 2 HC=N), 159.86, 158.57, 156.16, 141.97, 138.75 (5s; 10 arom. C), 129.30, 124.34, 119.31, 114.34, 111.29 (5d; sırasıyla 2, 4, 2, 4 ve 2 arom.CH), 73.33, 68.23 (2t; 4 OCH<sub>2</sub>), 34.82 (d; 2 kiral CH), 31.06, 30.87, 30.08, , 20.14, (4s; 6 CF<sub>2</sub> ve 2 CF<sub>3</sub>), 29.74, 29.39, 28.93, 26.30, 25.73 (5t; 12 CH<sub>2</sub>), 16.54, 11.30 (2q; 4 CH<sub>3</sub>).

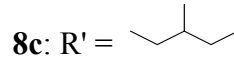
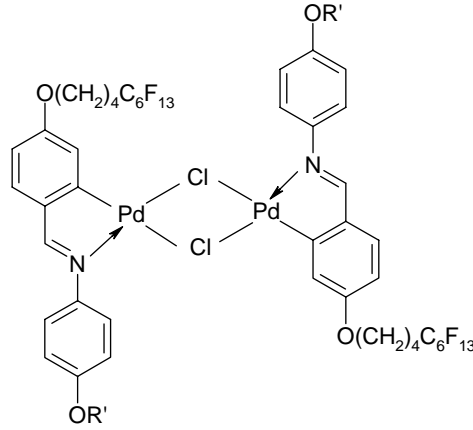


Şekil 6.47 Kompleks **8b**'nin UV spektrumu



Şekil 6.48 Kompleks **8b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**Di- $\mu$ -klorobis[4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)-2-{{{(S)-4-(2-metilbutoksi)fenil}imino}metil}fenil-C,N]dipaladyum(II) (8c) (C<sub>56</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>; 1596.7 g/mol):**



**Reaktifler:** 0.8 mmol (S)-4-n-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (**6c**)  
 0.8 mmol Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür  
 20 mL Etanol (susuz)  
 10 mL Diklorometan (susuz)

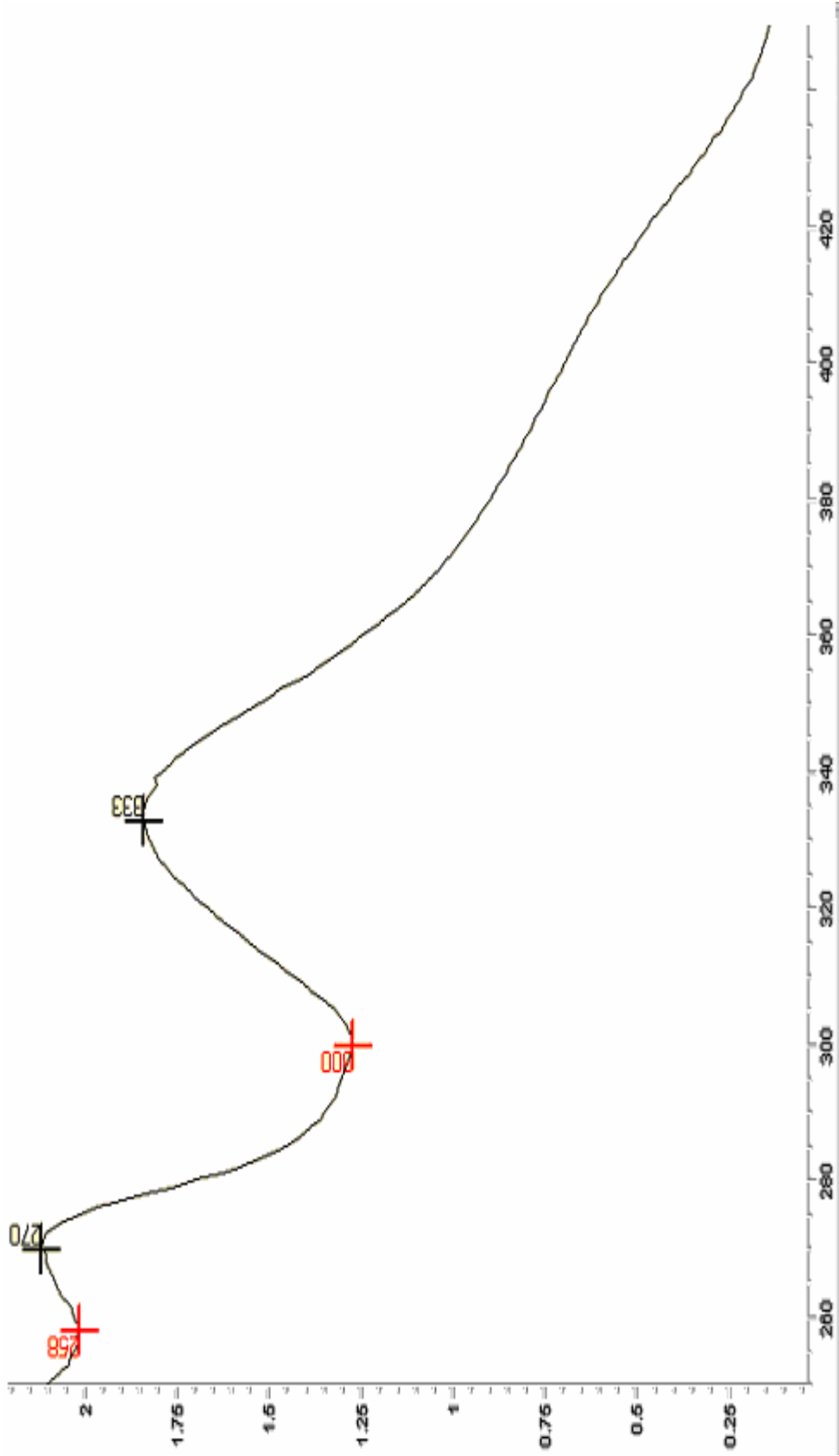
**Saflaştırma:** Kloroform ile Kieselguhr'dan süzme ve kristalizasyon (metanol/diklorometan).

**Verim:** 0.17 g (% 27) açık yeşil-sarı kristaller.

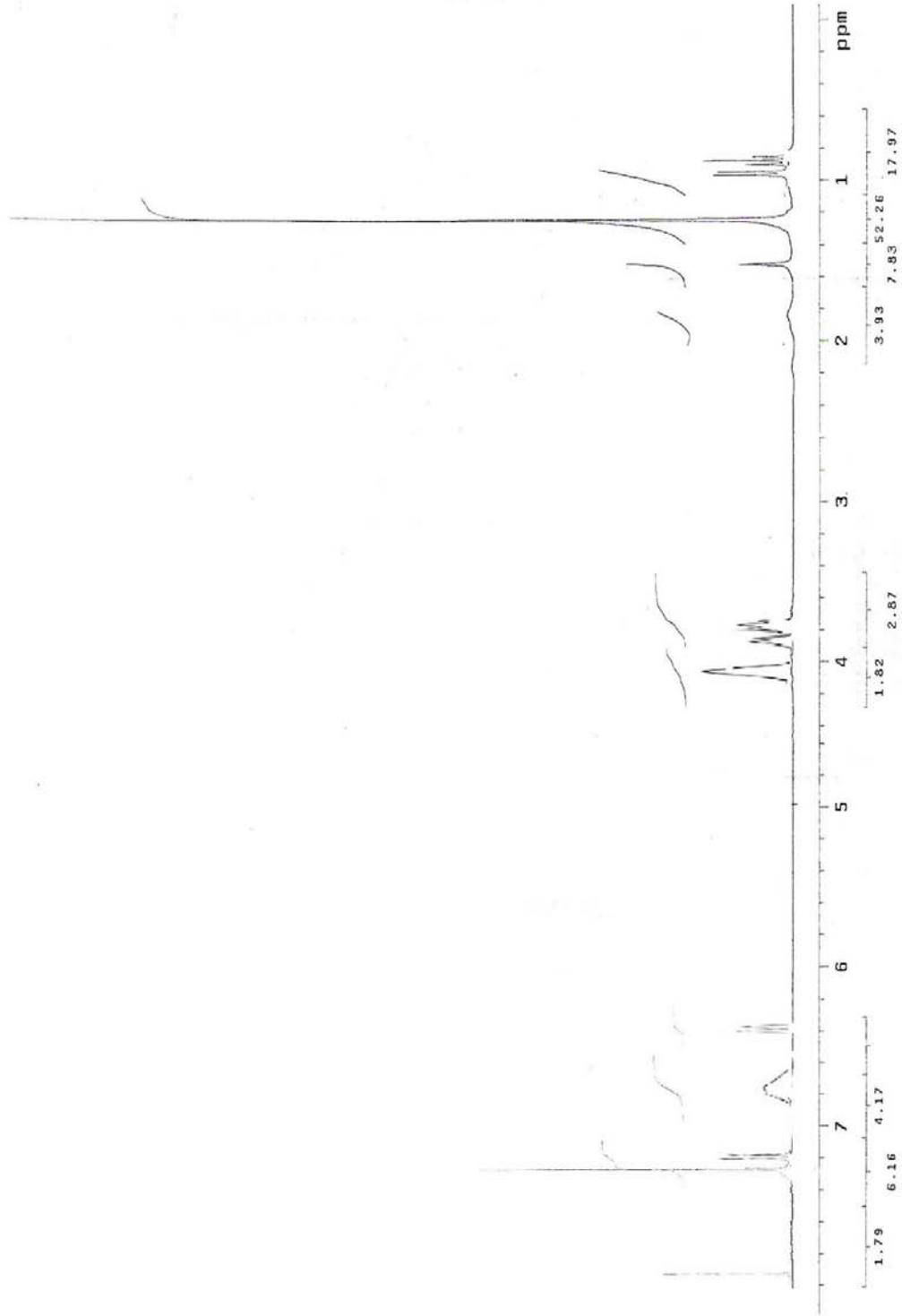
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 333.0$ .

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 7.77$  (s; 2  $\underline{\text{HC}}=\text{N}$ ), 7.24 (s, geniş; 2 aromatik H), 7.18 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 4 aromatik H), 6.90-6.77 (m; 6 aromatik H), 6.55-6.53 (m; 2 aromatik H), 3.99 (s, geniş; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.81, 3.73 (2dd, herbiri  $J \approx 6.2$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.23-2.03 (m; 2 CH), 1.92-1.80 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.60-1.19 (2m; 6 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.7$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.94 (t,  $J \approx 7.4$  Hz; CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm})$  172.32 (d; 2  $\underline{\text{HC}}=\text{N}$ ), 159.88, 158.60, 156.20, 141.94, 138.81 (5s; 10 arom. C), 129.32, 124.31, 119.29, 114.26, 111.24 (5d; sırasıyla 2, 4, 2, 4 ve 2 arom.CH), 73.14, 67.23 (2t; 4 OCH<sub>2</sub>), 34.88 (d; 2 kiral CH), 31.12, 30.65, 30.43, 17.52 (4s; 10 CF<sub>2</sub> ve 2 CF<sub>3</sub>), 29.80, 28.81, 26.29 (3t; 8 CH<sub>2</sub>), 16.63, 11.50 (2q; 2 CH<sub>3</sub>).

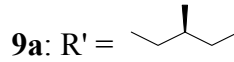
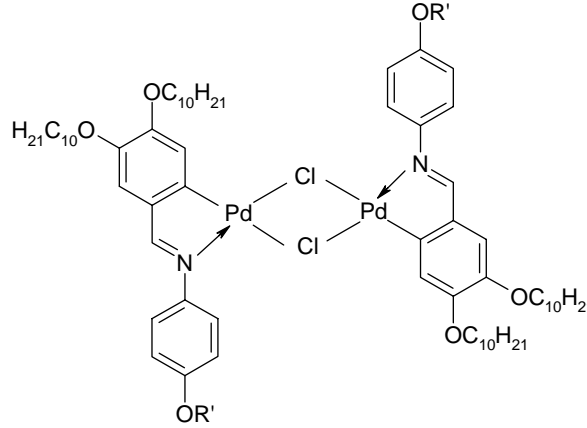


Şekil 6.49 Kompleks 8c'nin UV spektrumu



Şekil 6.50 Kompleks **8c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**Di- $\mu$ -klorobis[3,4-di(desiloksi)-2-{{{(S)-4-(2-metilbutoksi)fenil}imino}metil}fenil-C,N]di paladyum(II) (9a) (C<sub>76</sub>H<sub>120</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>; 1441.4 g/mol)**



**Reaktifler:** 0.8 mmol (S)-3,4-n-di(desiloksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (**7a**)

0.8 mmol Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür

20 mL Etanol (susuz)

10 mL Diklorometan (susuz)

**Saflaştırma:** Kloroform ile Kieselguhr'dan süzme ve kristalizasyon (metanol/diklorometan).

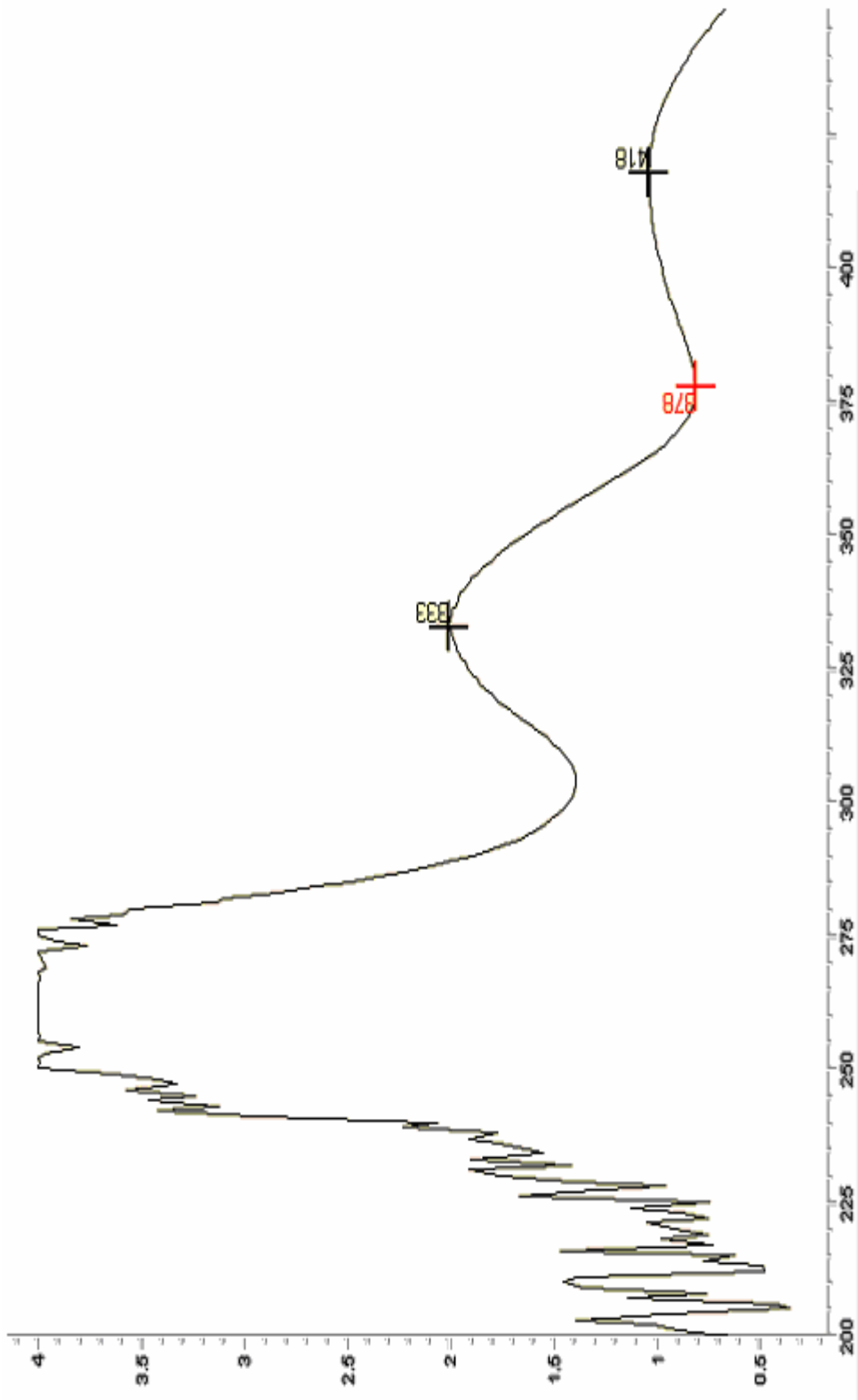
**Verim:** 0.18 g (% 32) sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$ (nm) = 333.0, 418.0.

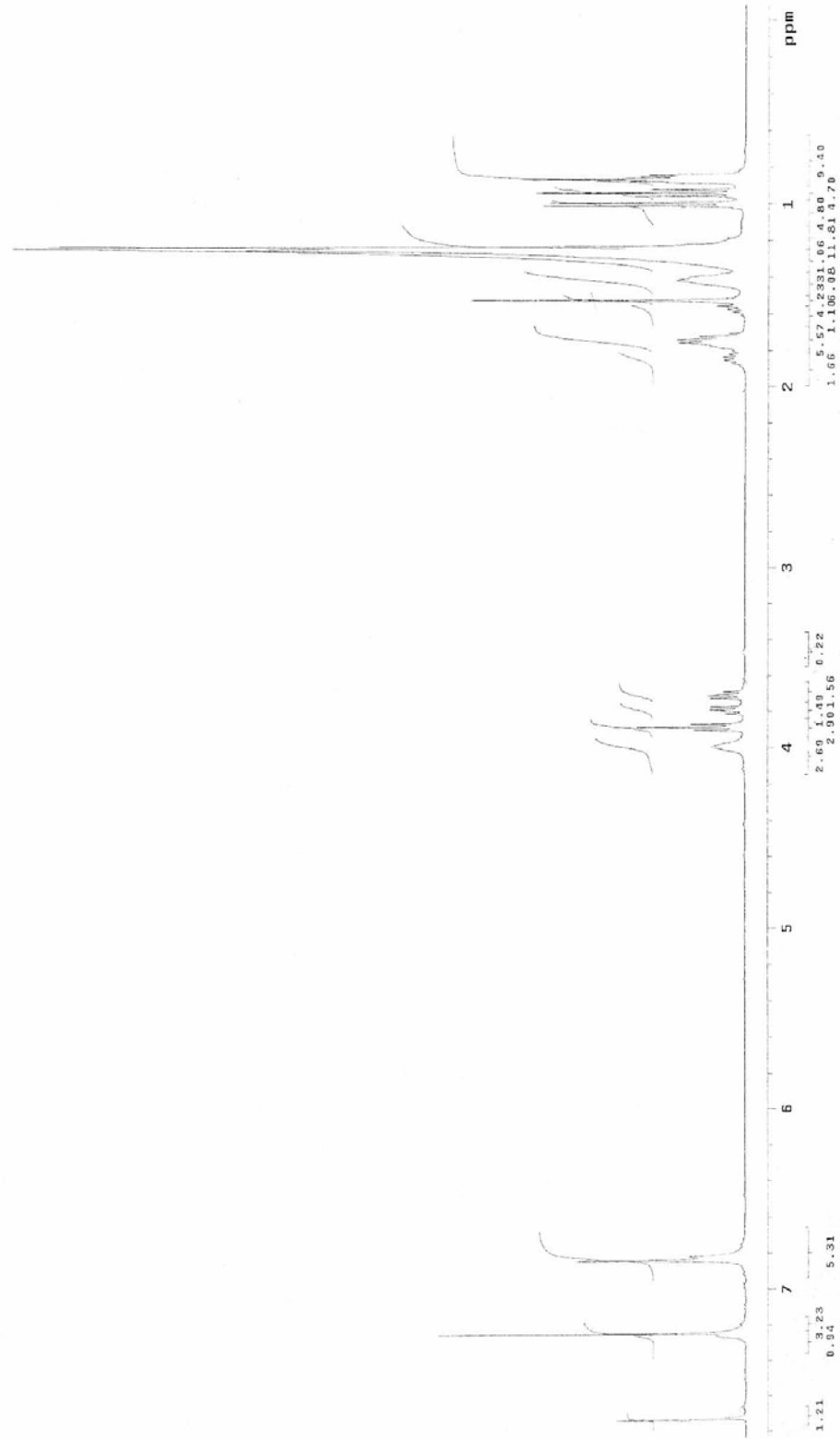
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$ (ppm) = 7.72 (s; 2  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 7.25 (s, geniş; 4 aromatik H), 6.84-6.77 (m; 8 aromatik H), 3.99 (s, geniş; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.89 (t,  $J \approx 6.6$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.79, 3.70 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.80 (m; 2 CH), 1.78-1.72 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.60-1.52 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.50-1.29 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.28-1.19 (m; 28 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 0.95 (t,  $J \approx 7.5$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 0.88, 0.86 (2t,  $J \approx 6.8$  Hz; 4 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$ (ppm) = 172.33 (d; 2  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 158.62, 150.66, 148.87, 146.38, 142.08, 137.43 (6s; 12 arom. C), 124.32, 117.47, 114.22, 114.12 (4d; sırasıyla 4, 2, 4 ve 2 aromatik CH), 73.17, 70.23, 68.86 (3t; 6 OCH<sub>2</sub>), 34.81 (d; 2 kiral CH), 31.97, 31.94, 29.73, 29.66, 29.61, 29.47, 29.40, 29.37, 29.13, 26.20, 26.05, 22.73, 22.71 (13t; 34 CH<sub>2</sub>), 16.57, 14.13, 14.12, 11.35 (4q; 8 CH<sub>3</sub>).

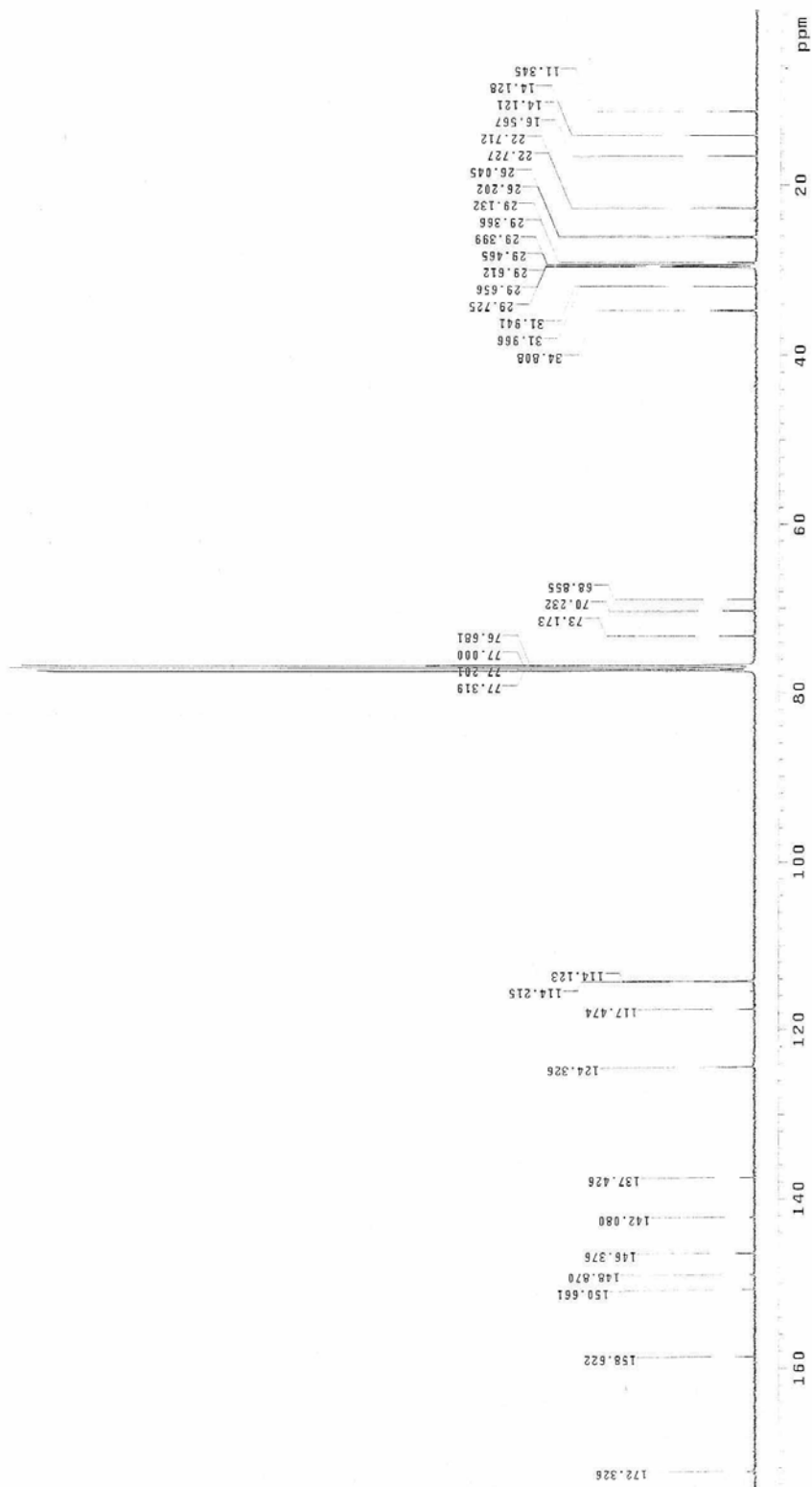
**EA:** hesaplanan: C % 63.32, H % 8.39, N % 1.94; bulunan: C % 64.03, H % 8.66, N % 1.68.



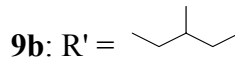
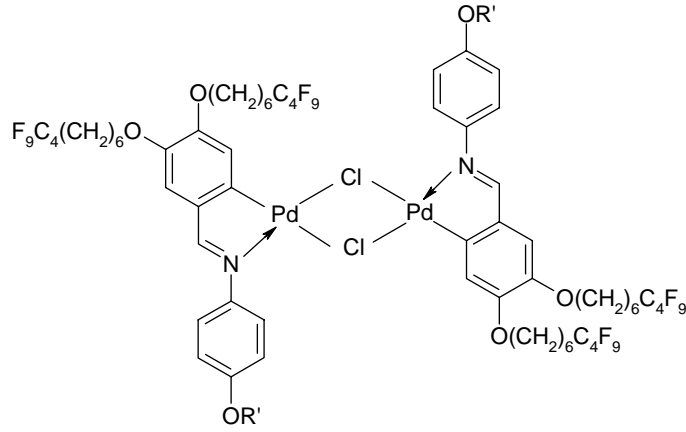
Şekil 6.51 Kompleks **9a**'nın UV spektrumu



Şekil 6.52 Kompleks **9a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 6.53 Kompleks 9a'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

**Di- $\mu$ -klorobis[3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)-2-  
 {[[(S)-4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil}fenil-C,N]dipaladyum(II) (9b)**  
 (C<sub>76</sub>H<sub>84</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>; 2089.1 g/mol):



**Reaktifler:** 0.8 mmol (S)-3,4-n-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (**7b**)  
 0.8 mmol Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür  
 20 mL Etanol (susuz)  
 10 mL Diklorometan (susuz)

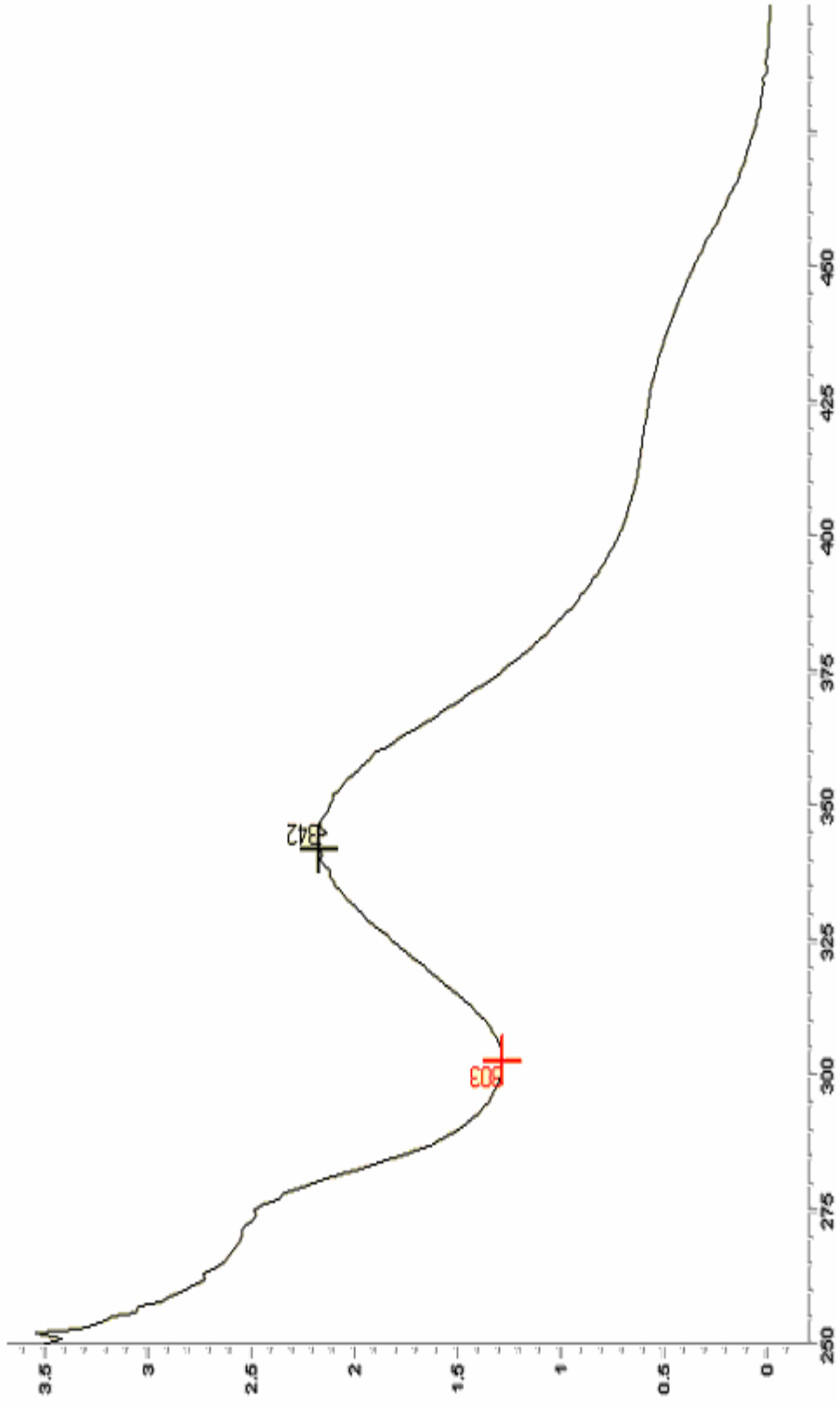
**Saflaştırma:** Kloroform ile Kieselguhr'dan süzme ve kristalizasyon (metanol/diklorometan).

**Verim:** 0.23 g (% 28) Koyu sarı kristaller.

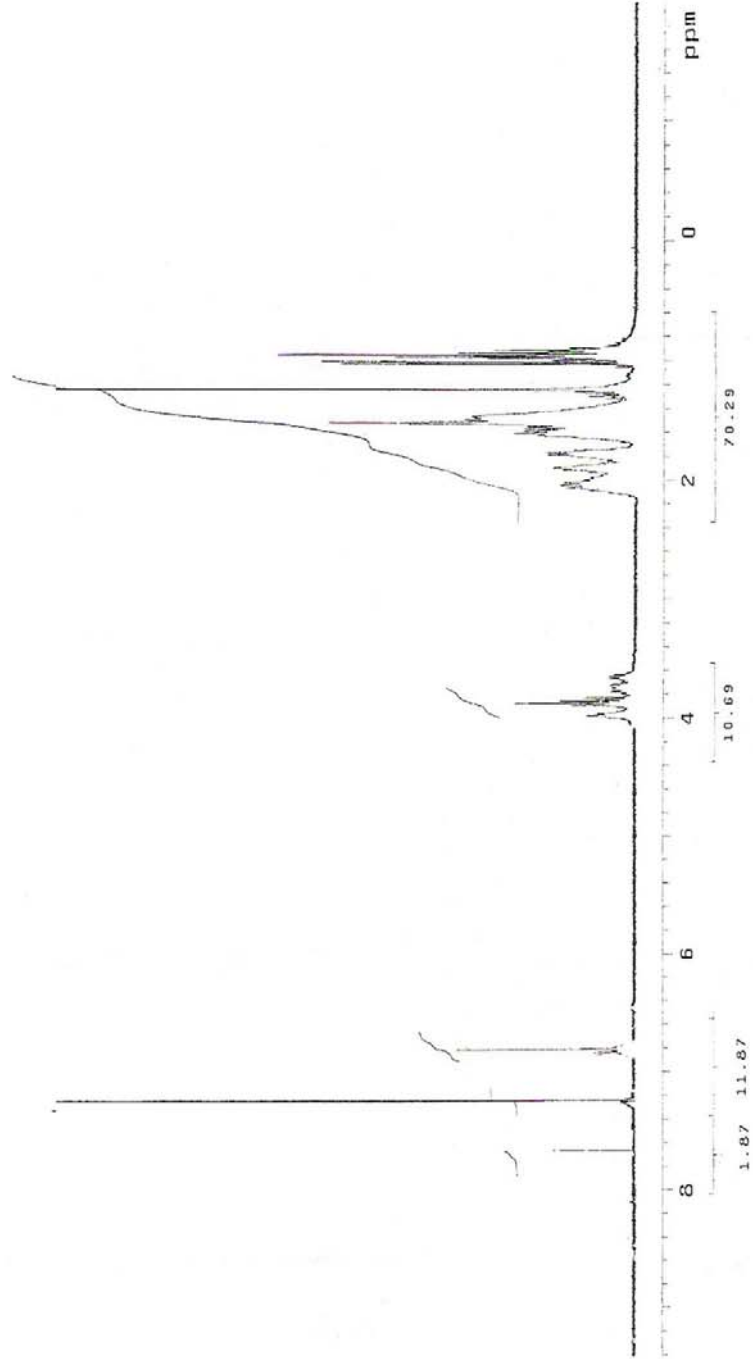
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 342.0$ .

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 7.73$  (s; 2  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 7.25 (s, geniş; 4 aromatik H), 6.84-6.77 (m; 8 aromatik H), 4.02 (s, geniş; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.88 (t,  $J \approx 6.4$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.79, 3.70 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 9.3$  Hz; 2 OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.08-2.01 (m; 2 CH), 1.99-1.85 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.83-1.74 (m; 2 CH<sub>2</sub>), 1.68-1.31 (m; 4 CH<sub>2</sub>), 1.29-1.06 (m; 14 CH<sub>2</sub>), 1.01 (d,  $J \approx 6.9$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 0.95 (t,  $J \approx 6.6$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 172.38$  (d; 2  $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N}$ ), 158.78, 150.43, 148.81, 146.45, 142.12, 137.39 (6s; 12 arom. C), 125.02, 117.28, 115.08, 114.54 (4d; sırasıyla 4, 2, 4 ve 2 aromatik CH), 73.36, 70.62, 69.85 (3t; 6 OCH<sub>2</sub>), 34.81 (d; 2 kiral CH), 31.26, 30.86, 30.58, 20.21 (4s; 12 CF<sub>2</sub> ve 4 CF<sub>3</sub>), 29.19, 29.13, 28.81, 28.99, 26.45, 26.01, 25.74 (7t; 22 CH<sub>2</sub>), 16.61, 11.35 (2q; 4 CH<sub>3</sub>).

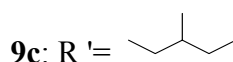
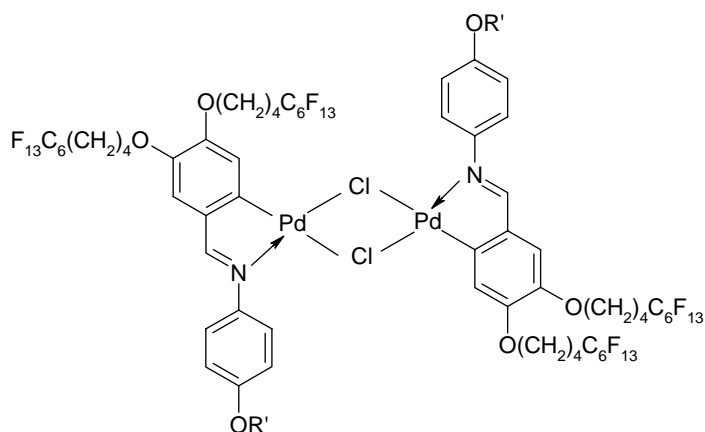


Şekil 6.54 Kompleks **9b**'nin UV spektrumu



Şekil 6.55 Kompleks **9b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**Di- $\mu$ -klorobis[3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)-2-{{{(S)-4-(2-metilbutoksi)fenil}imino}metil}fenil-C,N]dipaladyum(II) (9c) ) (C<sub>76</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>; 2377.0 g/mol):**



**Reaktifler:** 0.8 mmol (S)-3,4-n-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi) benziliden -4'-(2-metilbutoksi)anilin (**7c**)  
0.8 mmol Bis(benzonitril)paladyum(II) klorür  
20 mL Etanol (susuz)  
10 mL Diklorometan (susuz)

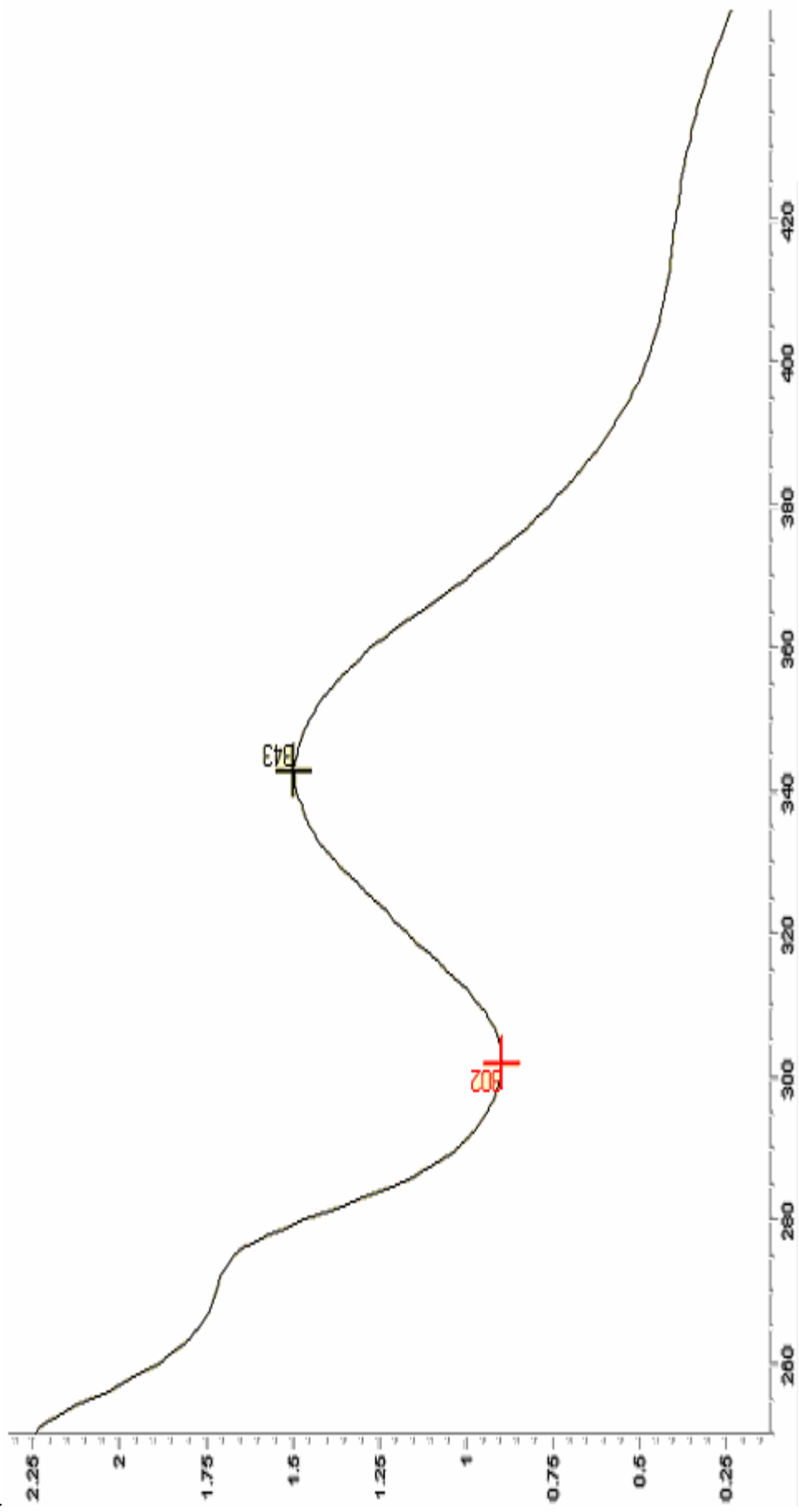
**Saflaştırma:** Kloroform ile Kieselguhr'dan süzme ve kristalizasyon (metanol/diklorometan).

**Verim:** 0.28 g (%30) Koyu sarı kristaller.

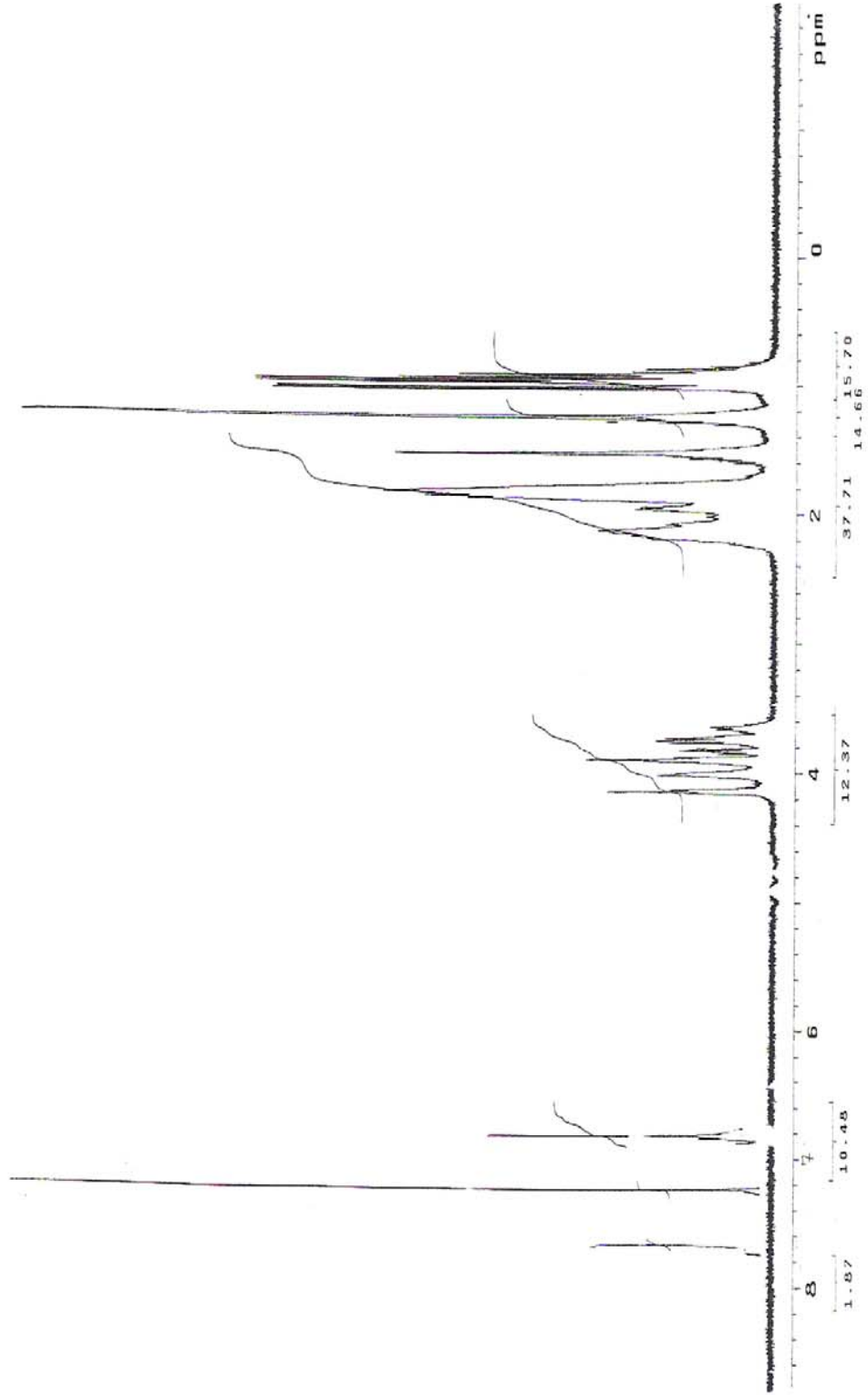
**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 343.0$ .

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 7.73$  (s; 2  $\text{HC}=\text{N}$ ), 7.25 (s, geniş; 4 aromatik H), 6.84-6.77 (m; 8 aromatik H), 3.99 (s, geniş; 2  $\text{OCH}_2$ ), 3.89 (t,  $J \approx 5.5$  Hz; 2  $\text{OCH}_2$ ), 3.79, 3.70 (2dd, herbiri  $J \approx 6.0$  Hz ve  $J \approx 8.9$  Hz; 2  $\text{OCH}_2$  (kiral alkil zinciri)), 2.20-2.08 (m; 2 CH), 1.98-1.82 (m; 8  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.52 (m; 2  $\text{CH}_2$ ), 1.31-1.18 (m; 4  $\text{CH}_2$ ), 1.01 (d,  $J \approx 6.9$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (t,  $J \approx 7.5$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta(\text{ppm}) = 172.42$  (d; 2  $\text{HC}=\text{N}$ ), 158.81, 150.74, 148.90, 146.53, 142.00, 137.61 (6s; 12 arom. C), 124.99, 117.62, 115.24, 114.38 (4d; sırasıyla 4, 2, 4 ve 2 arom.CH), 73.49, 70.36, 68.56 (3t; 6  $\text{OCH}_2$ ), 34.75 (d; 2 kiral CH), 31.15, 30.69, 30.43, 17.38 (4s; 20  $\text{CF}_2$  ve 4  $\text{CF}_3$ ), 29.62, 28.90, 28.72, 28.65, 28.52, 26.21, 25.74 (7t; 14  $\text{CH}_2$ ), 16.61, 11.38 (2q; 4  $\text{CH}_3$ ).



Şekil 6.56 Kompleks 9c'nin UV spektrumu

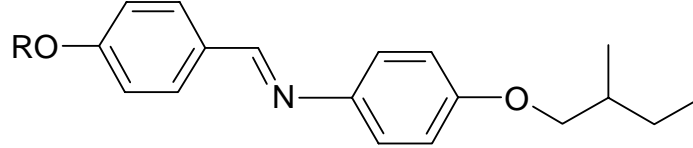


Şekil 6.57 Kompleks 9c'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

## 6.2 Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

İmin bileşikleri **6a-c**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 İmin bileşikleri **6a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



**6a-c**

Bileşik	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>6a<sup>b</sup></b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 90.4 (46.4) {SmC* 76.0 SmA* 77.6 (4.9)} Iso
<b>6b<sup>c</sup></b>	-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	K 100.5 (34.4) {SmC* 99.1 (0.3)} SmA* 127.0 (4.5) Iso
<b>6c<sup>c</sup></b>	-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	K 93.7 (28.3) {SmX* 69.7 (1.3)} SmC* 117.7 (0.2) SmA* 141.9 (4.2) Iso

<sup>a</sup>Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, {} monotropik faz geçişi.

<sup>b</sup>Kaynak (Babara vd., 1989) : K 83.8 (10.6) {SmC\* 79.5 SmA 81.2 (1.2)} Iso.

<sup>c</sup>Kaynak (Ocak vd, 2007).

Isotropik fazın kademeli olarak soğutulması sırasında bileşik **6c**'nin SmA\* (134 °C), SmC\* (109 °C) ve SmX\* (66 °C) mesofazlarına ait tekstürler Şekil 6.58'de görülmektedir.

Bileşik **6a-c**'nin 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları sırasıyla Şekil 6.59-Şekil 6.62'de verilmiştir.



(a)

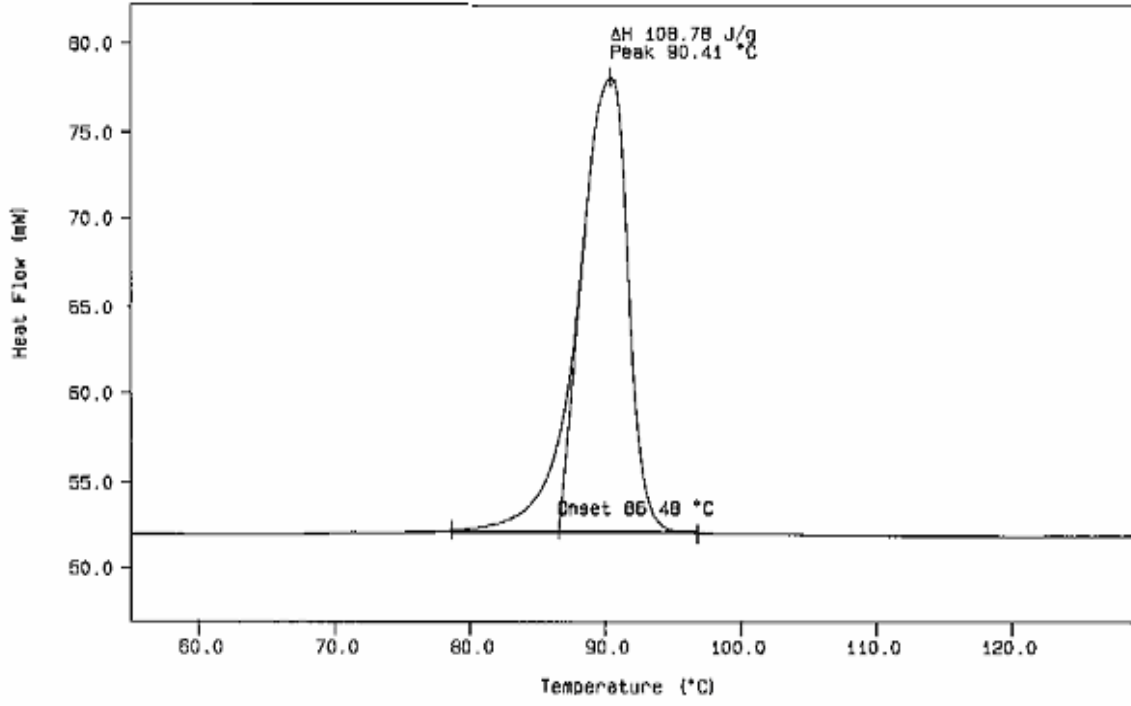


(b)

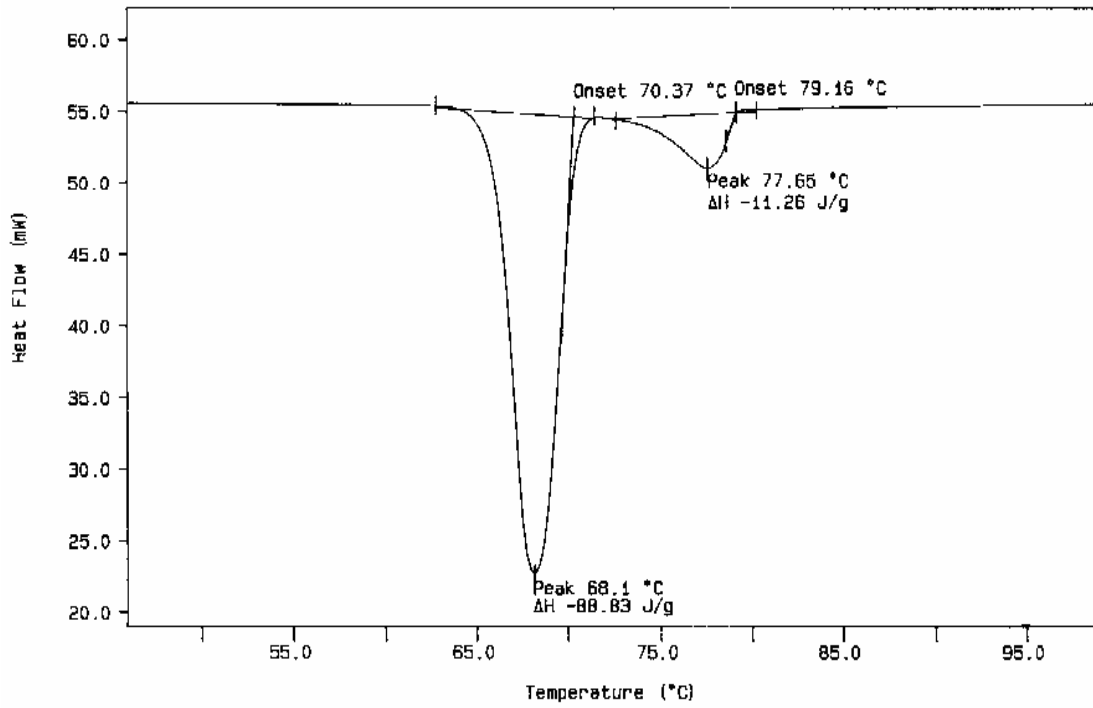


(c)

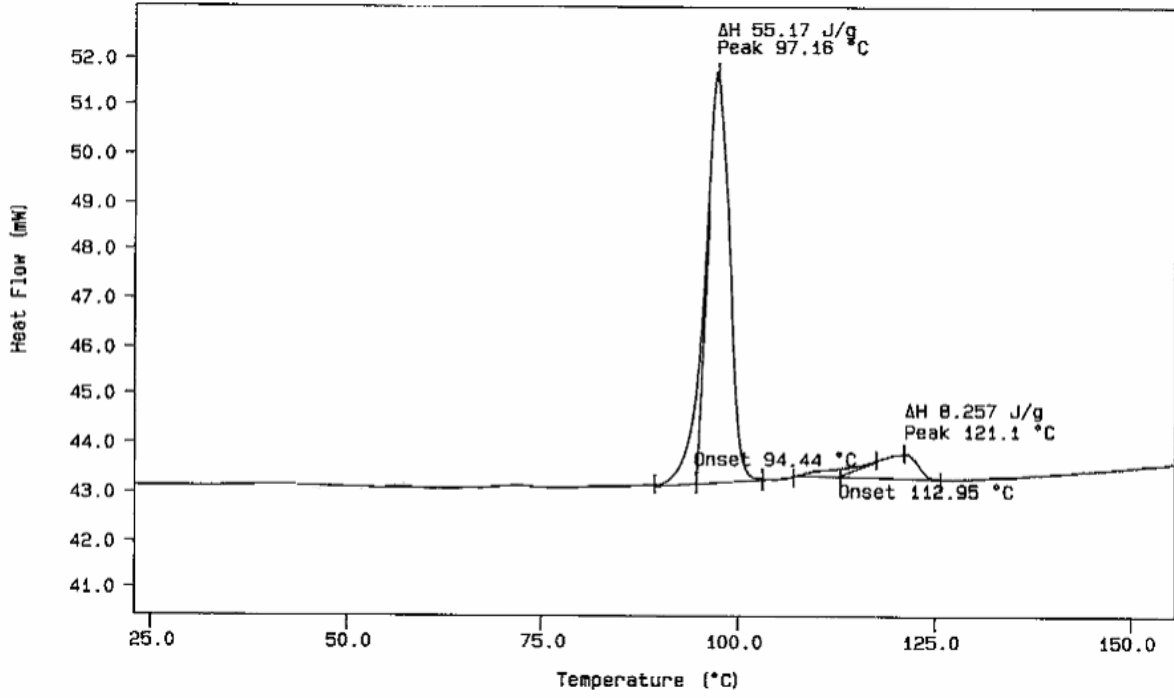
Şekil 6.58 Soğutma sırasında bileşik **6c**'nin; (a) 134 °C ( $SmA^*$ ), (b) 109 °C ( $SmC^*$ ), (c) 66 °C ( $SmX^*$ ) mesofaz tekstürleri.



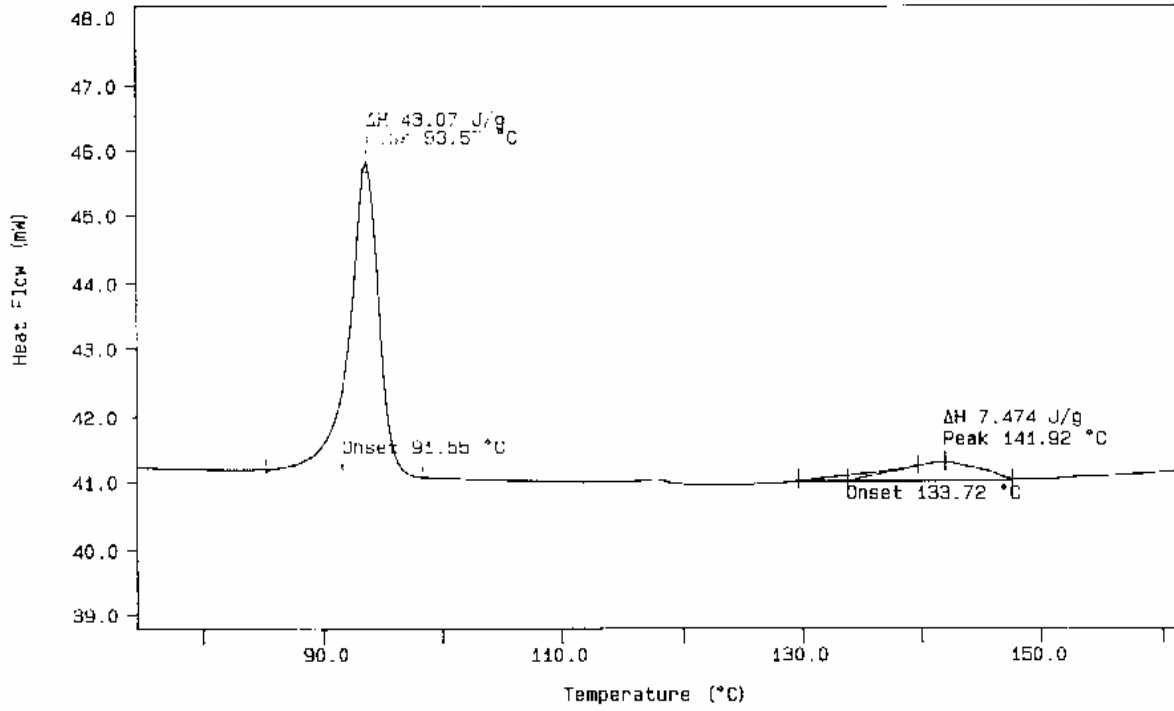
Şekil 6.59 Bileşik 6a'nın DSC termogramı.



Şekil 6.60 Bileşik 6a'nın (soğutma) DSC termogramı.



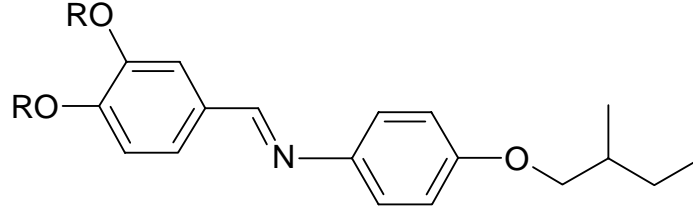
Şekil 6.61 Bileşik **6b**'nin DSC termogramı.



Şekil 6.62 Bileşik **6c**'nin DSC termogramı.

İmin bileşikleri **7a-c**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 İmin bileşikleri **7a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal ve Iso: isotropik faz.



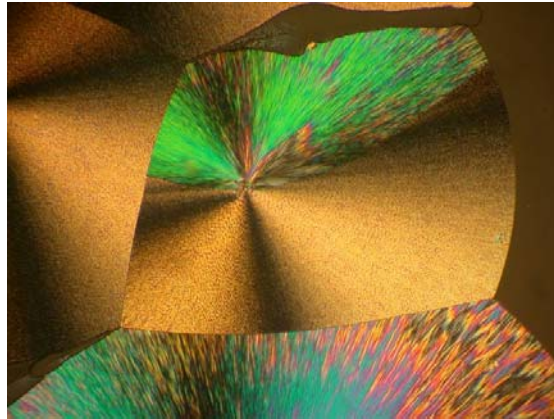
**7a-c**

Bileşik	R	<i>T</i> °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>7a</b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 67.1 (87.6) Iso
<b>7b</b>	-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	K 66.1 (45.3) Iso
<b>7c</b>	-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	K 81.6 (34.5) Iso

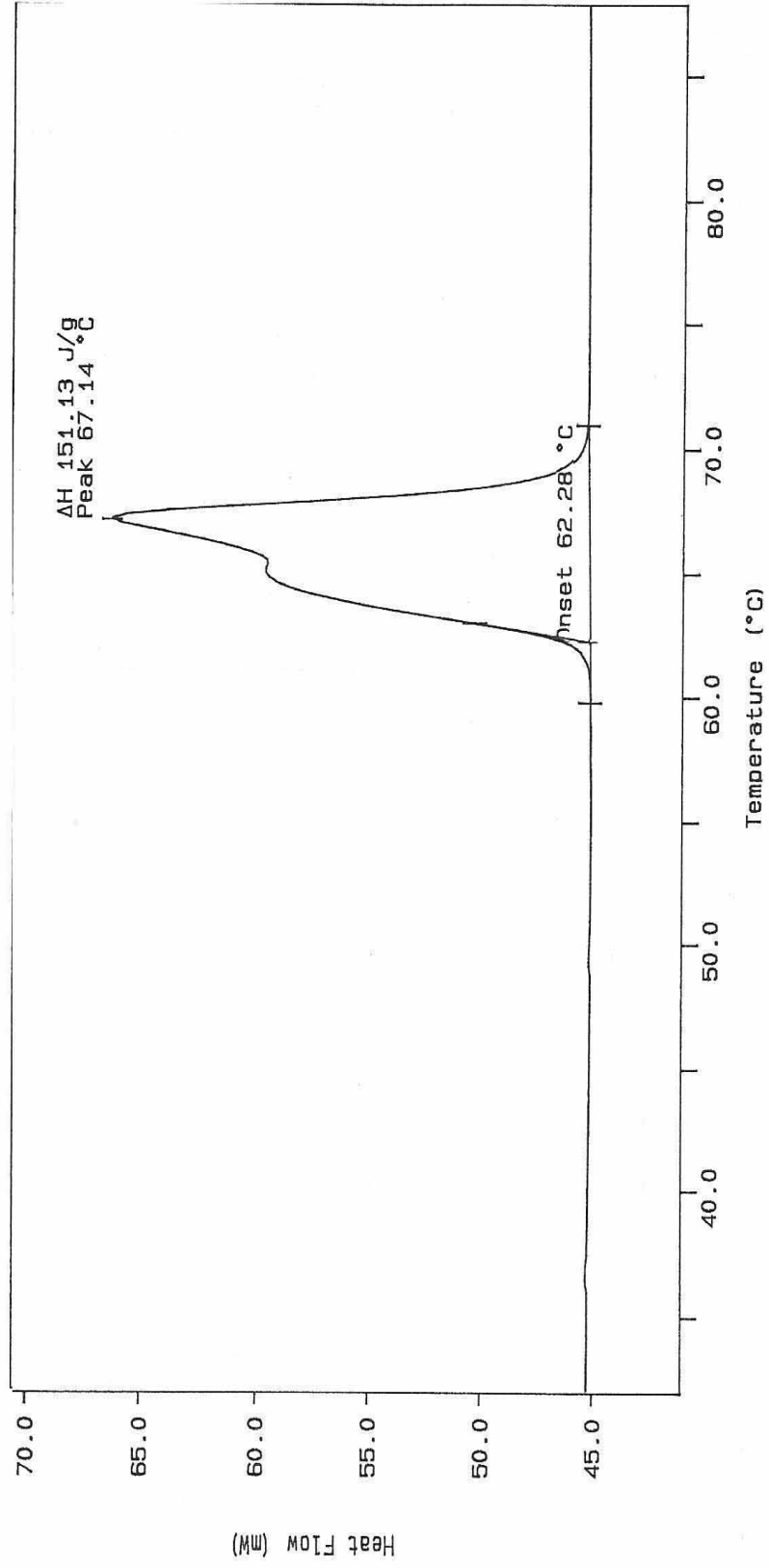
<sup>a</sup>Erimе prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

Mesomorfik özelliğe sahip olmayan imin bileşiği **7b**'nin soğutma sırasında kristal tekstürü Şekil 6.63'de görülmektedir.

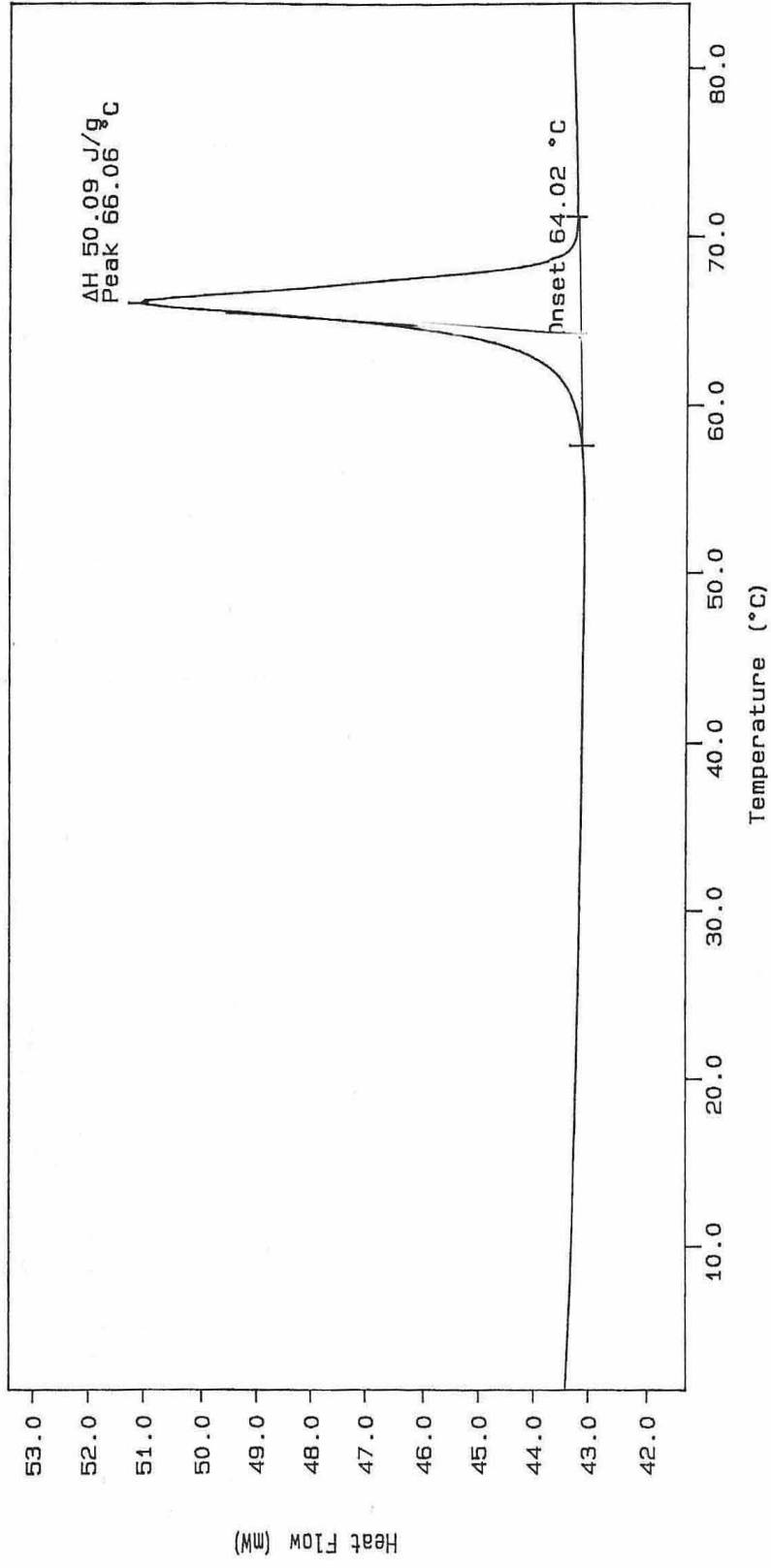
**7a-c** bileşiklerinin 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 6.64-Şekil 6.66'da verilmiştir.



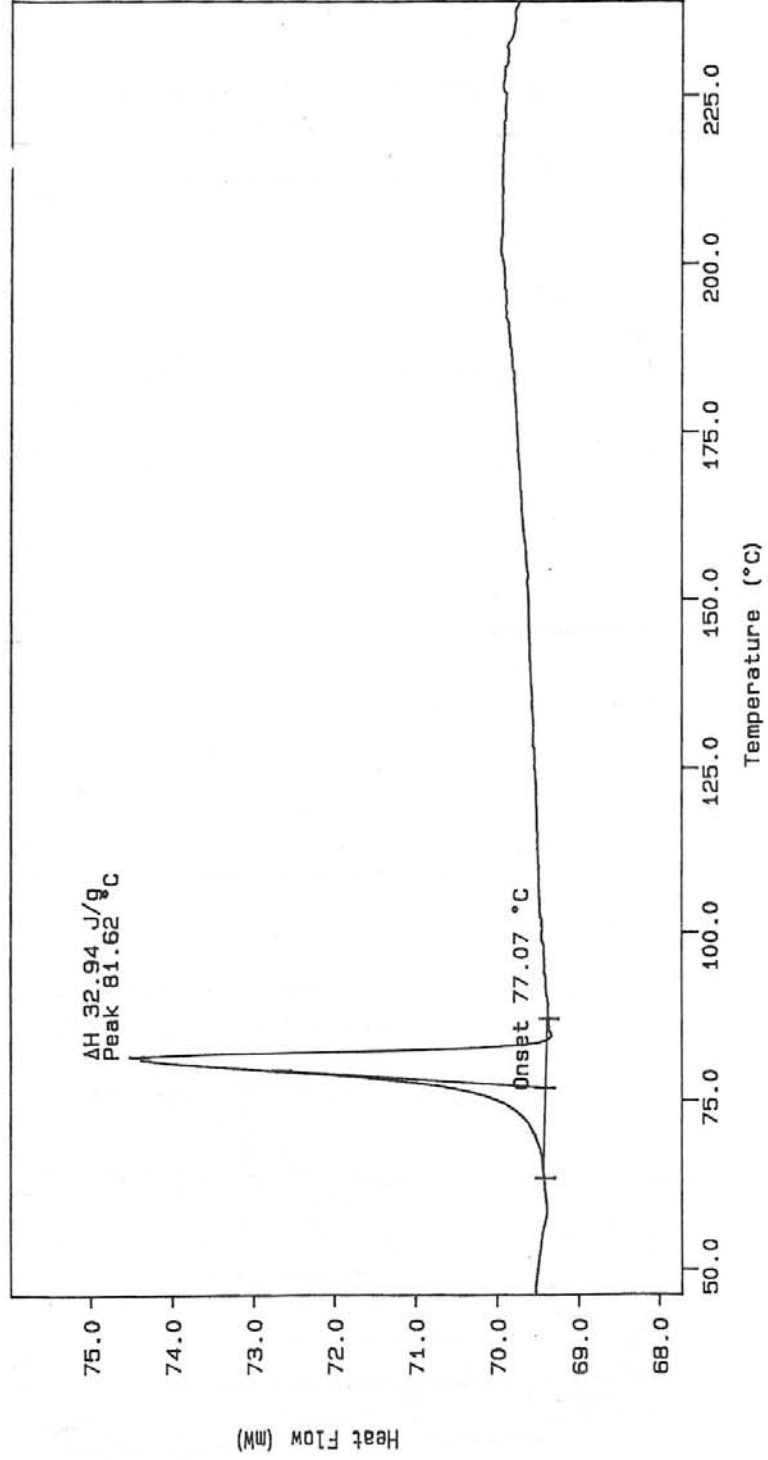
Şekil 6.63 Soğutma sırasında bileşik **7b**'nin kristal tekstürü.



Şekil 6.64 Bileşik 7a'nın DSC termogramı.



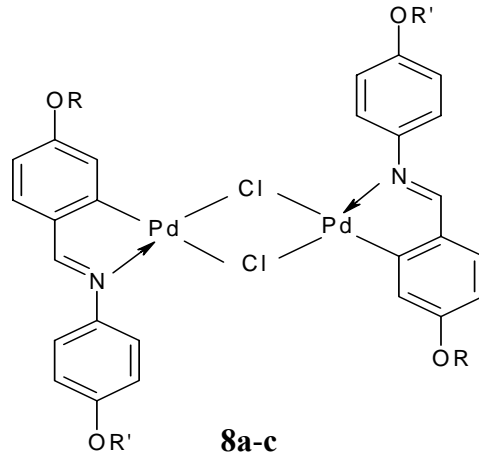
Şekil 6.65 Bileşik 7b'nin DSC termogramı.



Şekil 6.66 Bileşik **7c**'nin DSC termogramı.

Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) kompleksleri **8a-c**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Paladyum(II) kompleksleri **8a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

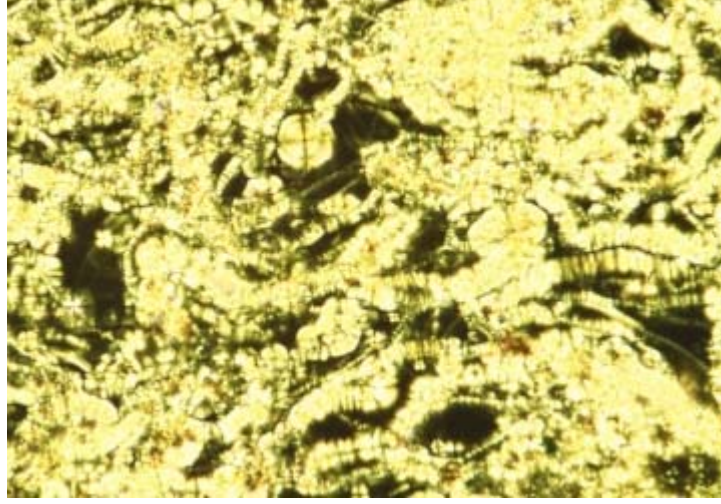


Kompleks	R	R'	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>8a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> (CHMe)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 193.4 (31.6) SmA* 246.0 bozunma
<b>8b</b>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> (CHMe)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 181.5 (33.4) SmA* 291.2 bozunma
<b>8c</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> (CHMe)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 180.2 (32.9) SmA* 253.2 (13.1) Iso – bozunma

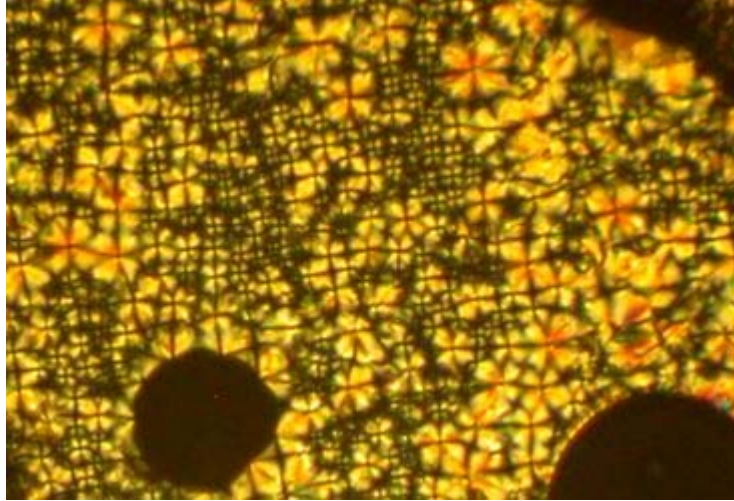
<sup>a</sup>Erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

Mesogenik paladyum kompleksleri **8b** ve **8c**'nin mesofaz tekstürlerine ait fotoğraflar Şekil 6.67'de görülmektedir.

Kompleks **8a-c**'nin 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 6.68-Şekil 6.70'de verilmiştir.

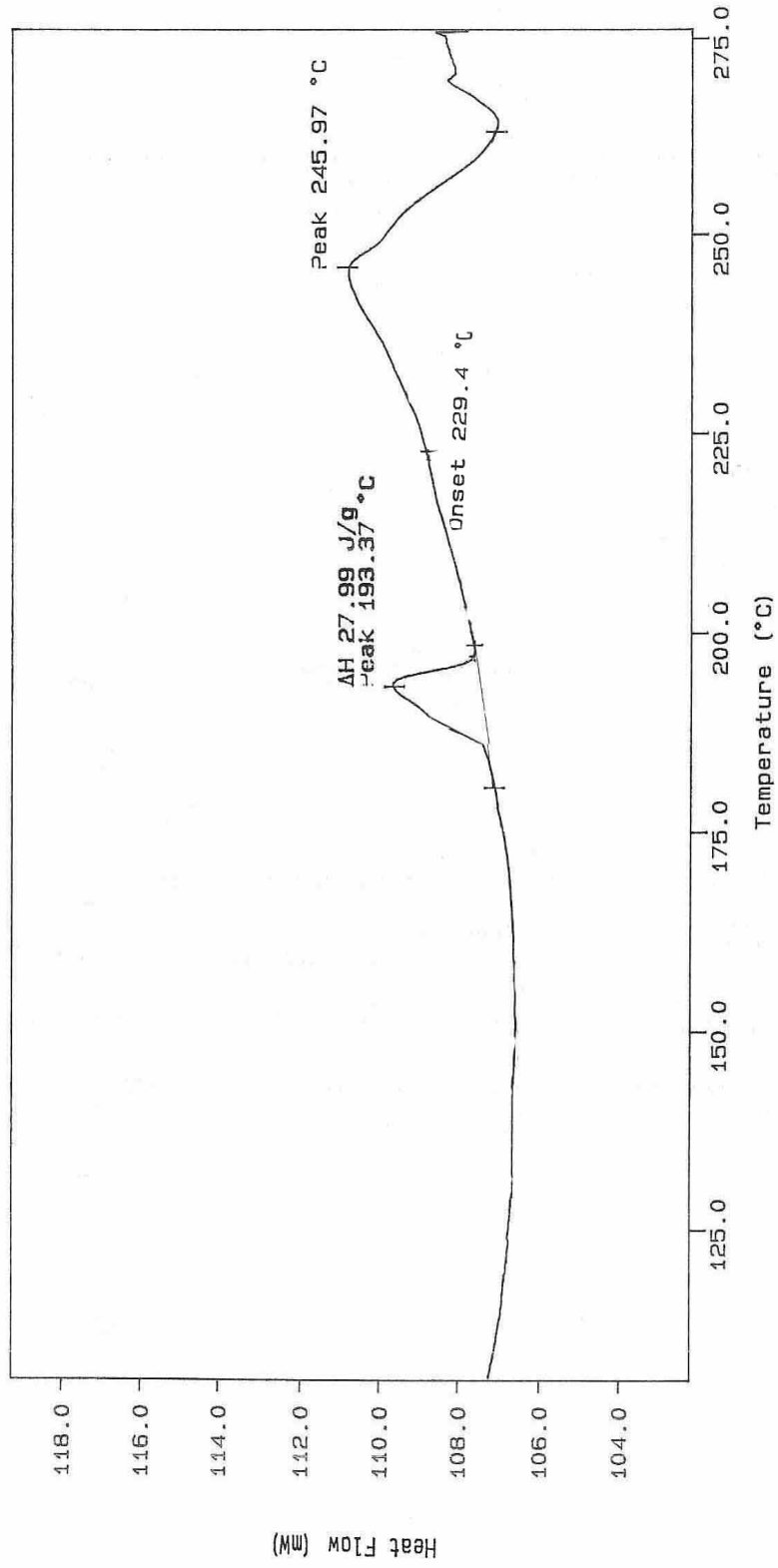


(a)

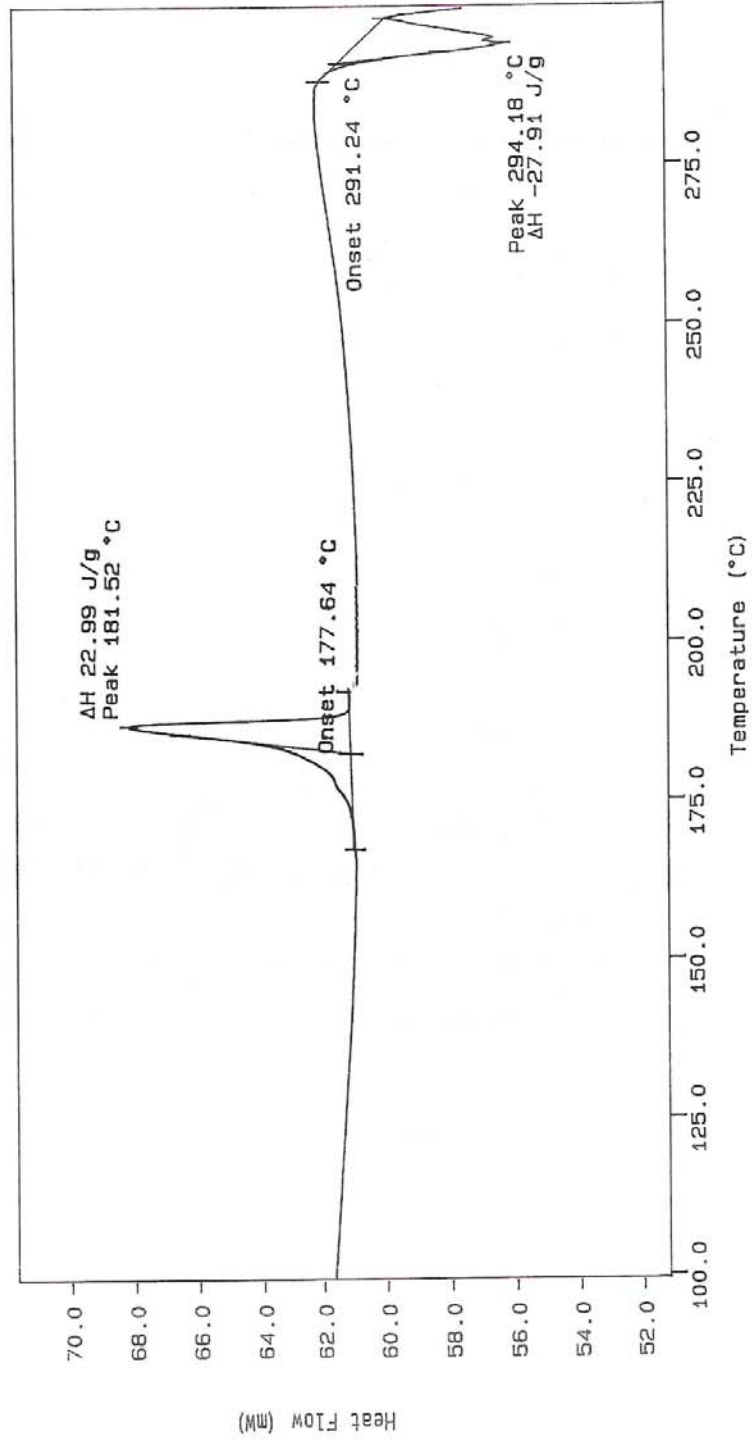


(b)

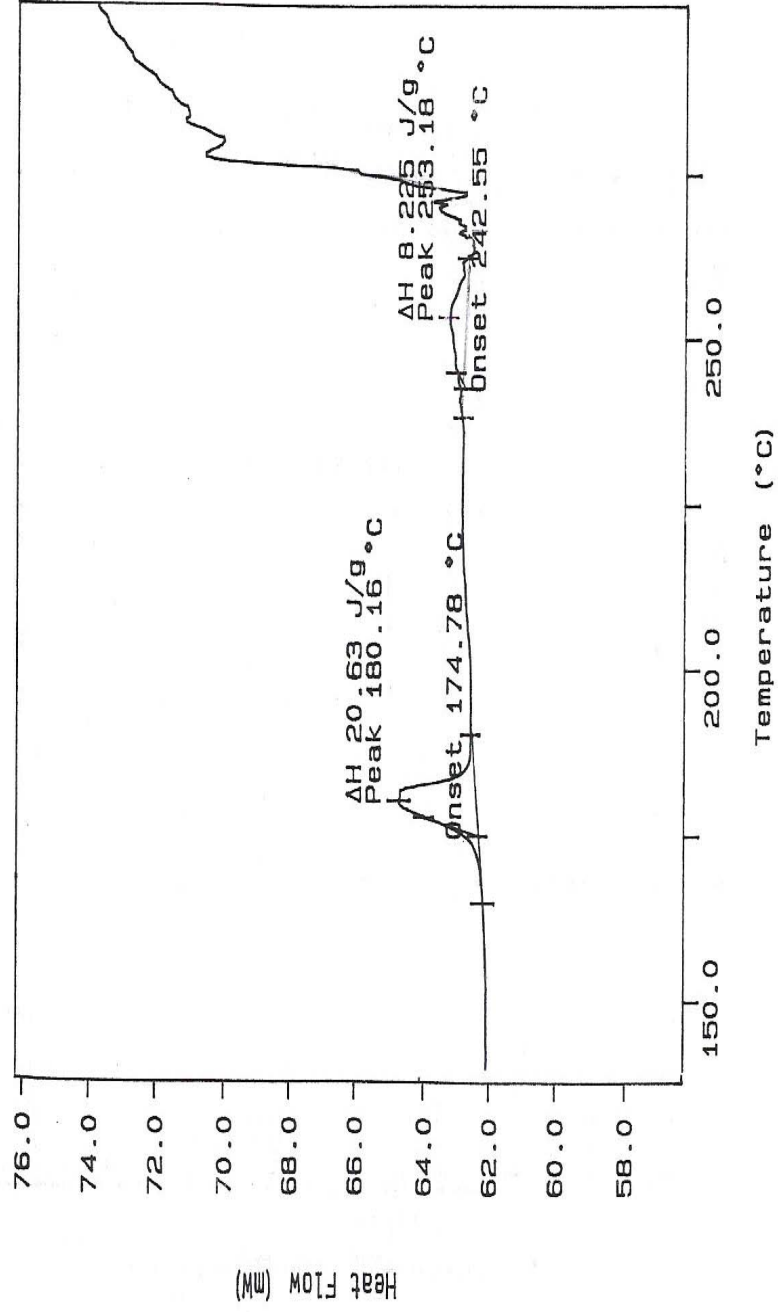
Şekil 6.67 Soğutma sırasında mesogenik paladyum kompleksi; (a) **8b**'nin 279 °C ve **8c**'nin 243 °C'de mesofaz tekstürleri.



Şekil 6.68 Kompleks 8a'nın DSC termogramı.



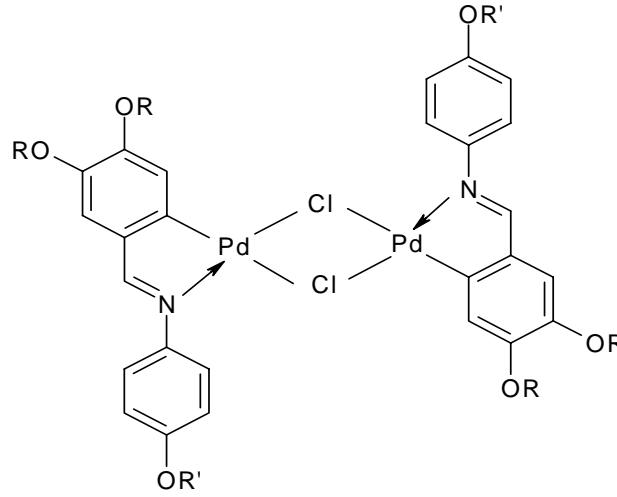
Şekil 6.69 Kompleks **8b**'nin DSC termogramı.



Şekil 6.70 Kompleks **8c**'nin DSC termogramı.

Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) kompleksleri **9a-c**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4 Paladyum(II) kompleksleri **9a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



**9a-c**

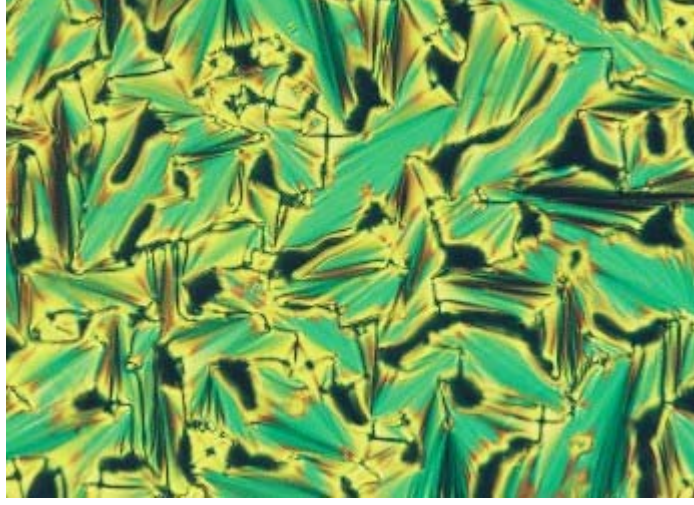
Kompleks	R	R'	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>9a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> (CHMe)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 121.8 (37.1) {SmC* 108.0 (1.6)} SmA* 146 <sup>d</sup> Iso
<b>9b</b>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub> (CHMe)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 136 <sup>d</sup> SmA* 178 <sup>d</sup> Iso
<b>9c</b>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> (CHMe)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	K 155 <sup>d</sup> SmA* 204 <sup>d</sup> Iso

<sup>a</sup>Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir, {} monotropik faz geçişi.

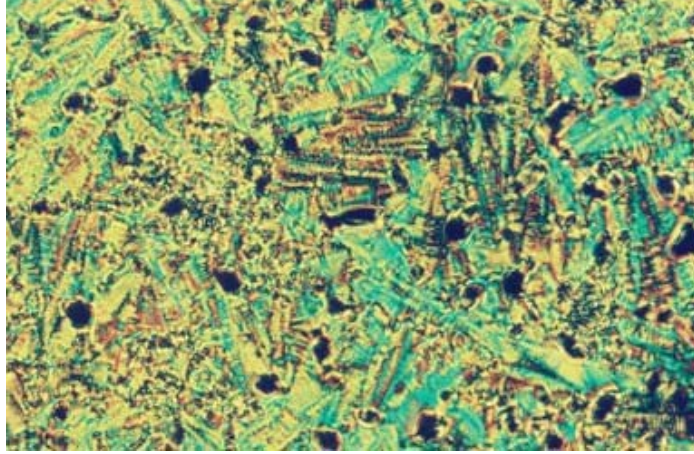
<sup>d</sup>Geçiş sıcaklıkları, 5.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile polarizasyon mikroskobunda belirlenmiştir.

Paladyum kompleksleri **9a-c**'nin isotropik fazdan soğutulmaları sırasında polarizasyon mikroskobunda gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 6.71-6.72'de görülmektedir.

Kompleks **9a**'nın 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 6.73-6.74'de verilmiştir.

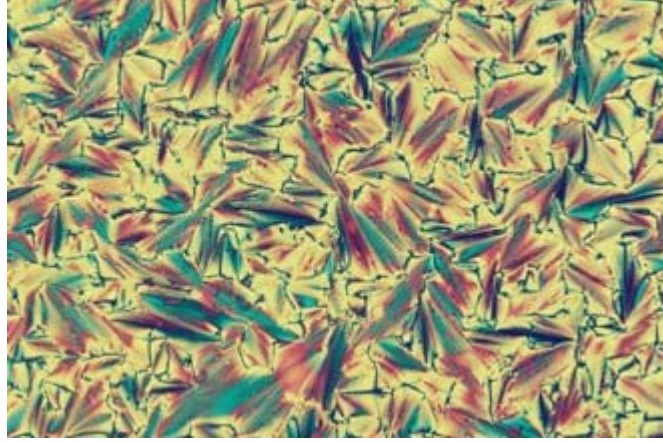


(a)

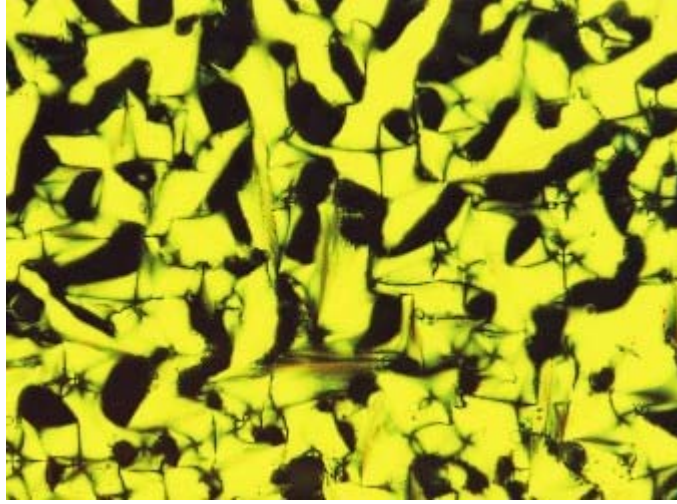


(b)

Şekil 6.71 Soğutma sırasında kompleks **9a**'nın; (a) 123 °C ( $SmA^*$ ), (b) 105 °C ( $SmC^*$ ) mesofaz tekstürleri.

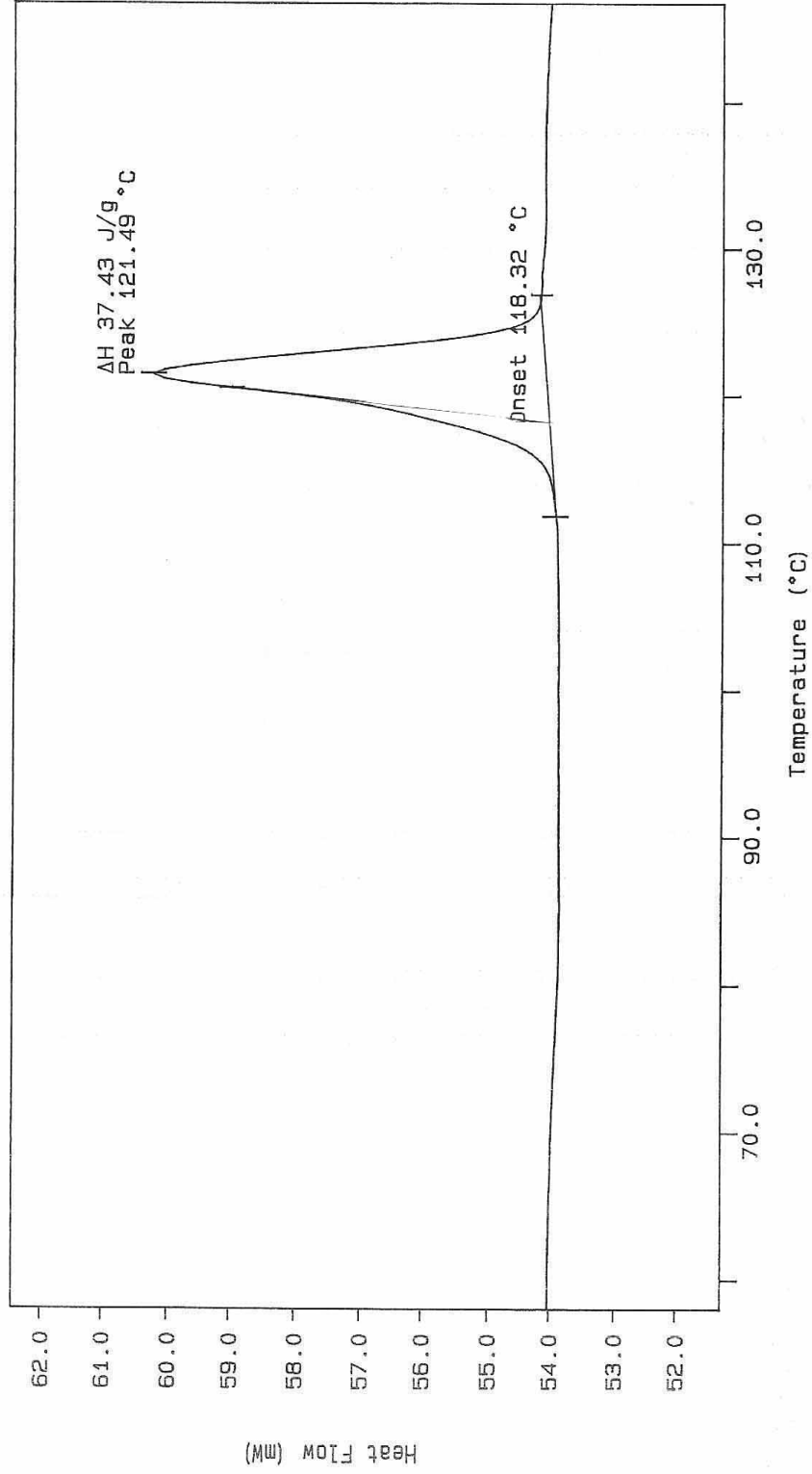


(a)

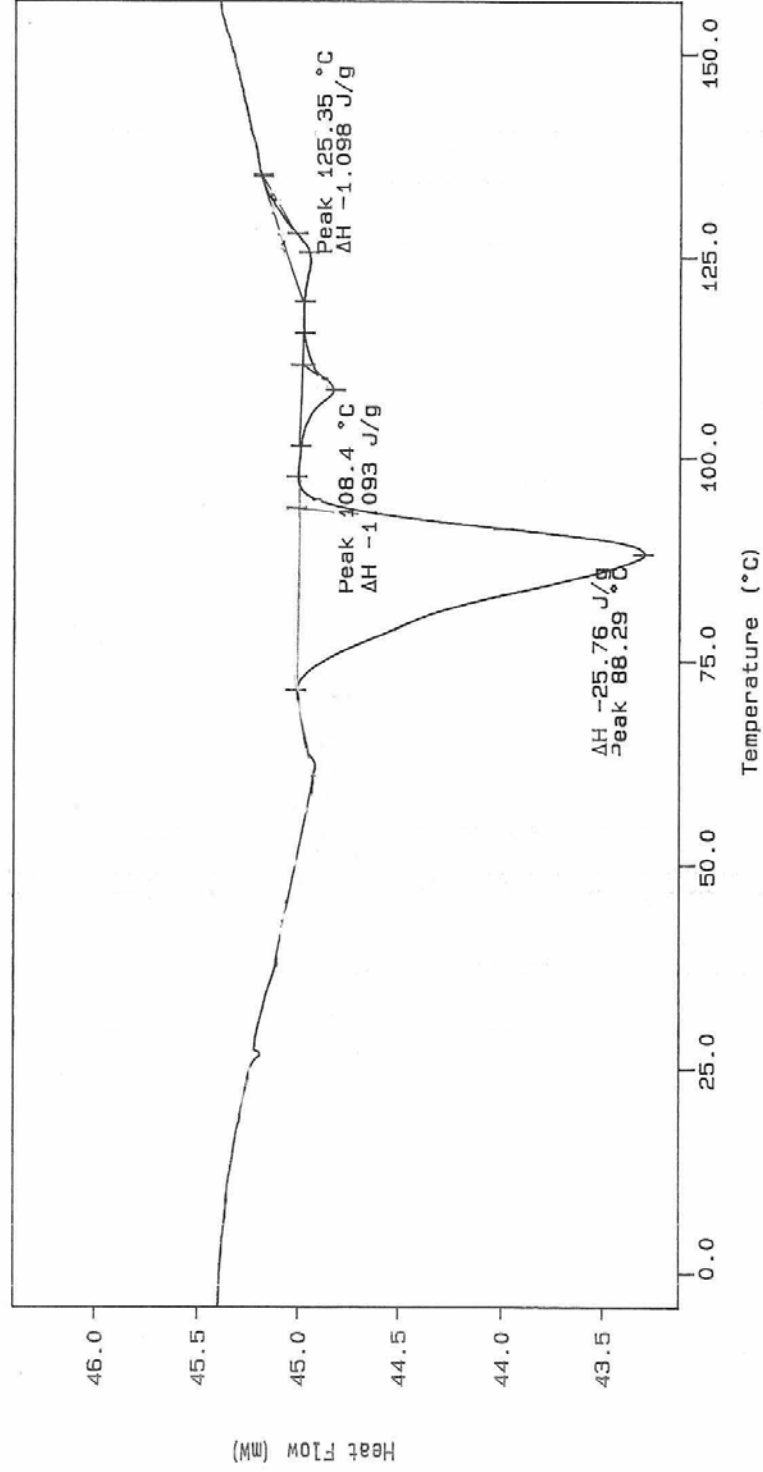


(b)

Şekil 6.72 Soğutma sırasında; (a) 157 °C’de kompleks **9b**’nin ( $SmA^*$ ), (b) 183 °C’de kompleks **9c**’nin ( $SmA^*$ ) mesofaz tekstürleri.



Şekil 6.73 Kompleks **9a**'nın DSC termogramı.

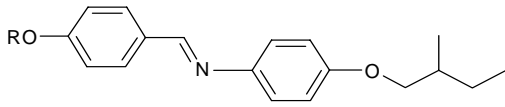


Şekil 6.74 Kompleks **9a**'nın (soğutma) DSC termogramı.

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1 Sentez ve Karakterizasyon

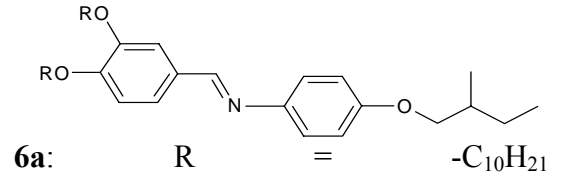
Kalamitik molekül geometrisine sahip metal içeren sıvı kristallerde florokarbon zincirlerin varlığının ve sayısının mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla; aşağıda molekül formülleri görülen çubuksu molekül geometrisine sahip florokarbon zinciri içeren kiral imin ligandları (**6b-c**, **7b-c**) ve bunların flor süstitüenti içermeyen analogları (**6a**, **7a**) ile bu ligandların oluşturduğu klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) benzalimin komplekslerinin (**8**, **9**) dizaynı ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu sistemler yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.



**7a:** R = -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

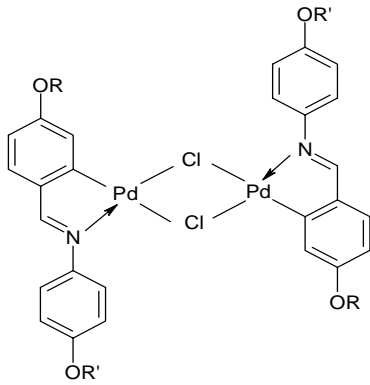
**6b:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

**6c:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>



**7b:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

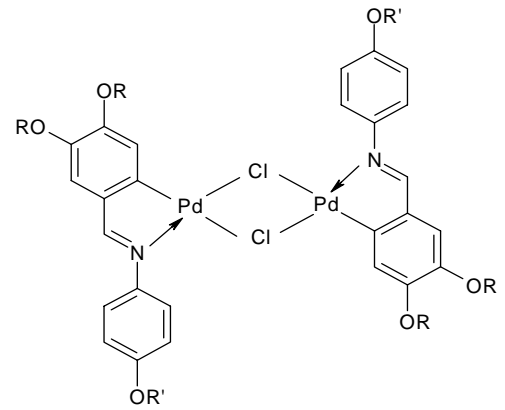
**7c:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>



**8a:** R = -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

**8b:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

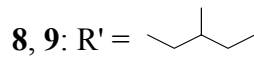
**8c:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>



**9a:** R = -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

**9b:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

**9c:** R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>



Kiral merkez içeren imin bileşiklerinin, akiral zincirlerinin kısmen florlandırılması ve bu florlandırma derecesinin flor atomu ve florokarbon zinciri sayısı olarak artırılmasının, mesomorfik özellikler üzerinde yarattığı değişimi incelemek amacıyla tasarlanan, bileşik **6**, **7** serileri ve bu bileşiklerin paladyum(II) kompleksleri **8** ve **9** serilerine ait sentez şeması Şekil 7.1'de görülmektedir.

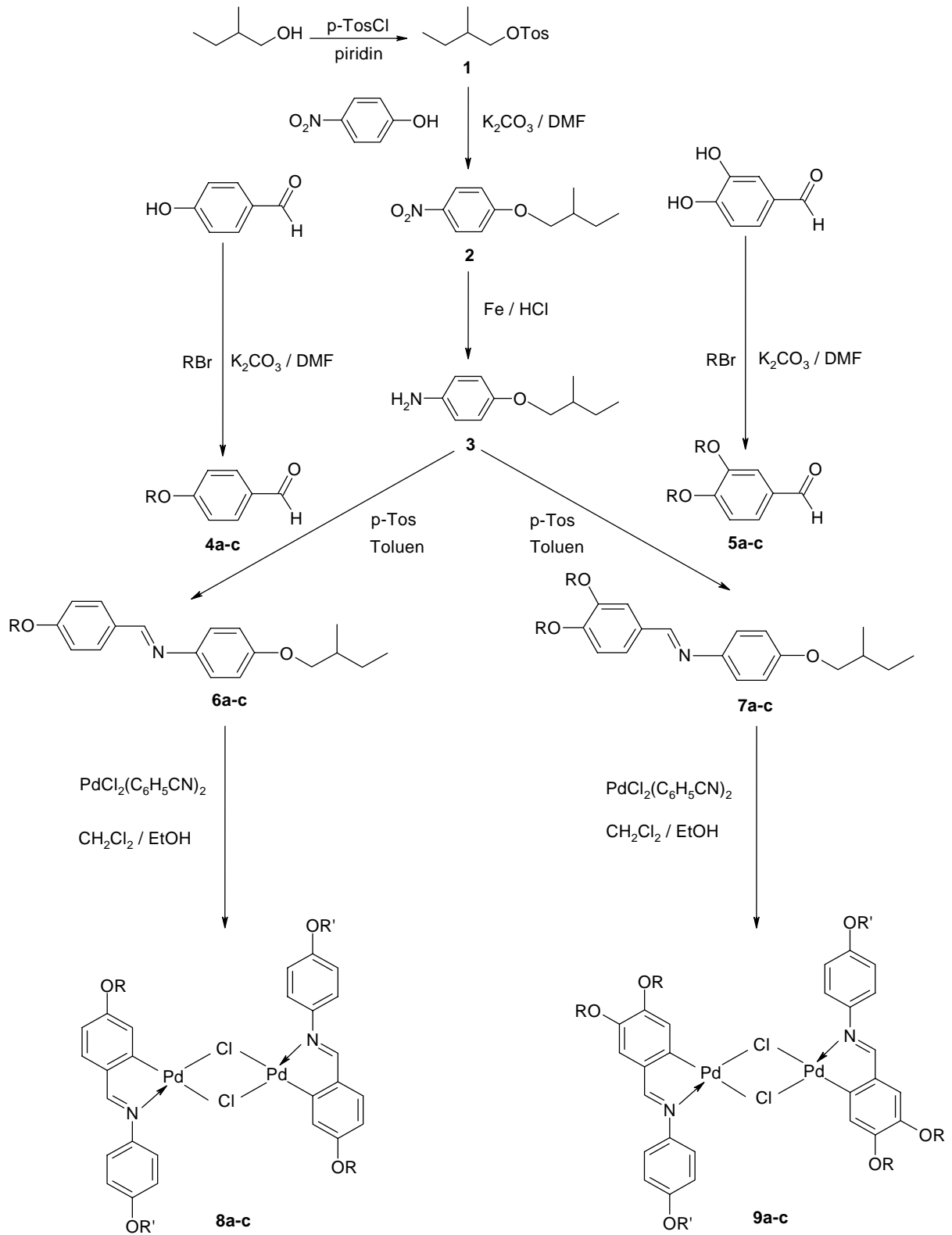
(S)-2-Metilbutanol'den başlanarak, (S)-2-metilbutiltosilat (**1**) elde edilerek kiral kısım (S)-2-metilbutil grubu sayesinde sağlanmıştır. (S)-2-metilbutiltosilat'ın DMF içerisinde p-nitrofenol ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu (S)-1-(2-metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) bileşiğini verir. Bu bileşiğin indirgenmesi sonucunda S-4-(2-metilbutoksi)anilin (**3**) elde edilmiştir. Bileşik **3**'ün 4-desiloksibenzaldehit (**4a**) ve on karbonlu zincirde farklı sayıda flor atomu içeren 4-(floroalkilalkoksi)benzaldehyt'ler (**4b**, **c**) ile p-toluensulfonik asid katalizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyonu, amaçlanan kiral imin bileşiklerini (**6a-c**) vermektedir.

Kiral imin bileşikleri **6a-c**'nin, bir fazla esnek alifatik zincir içeren analogları **7a-c**, yine benzer yöntemlerle; bileşik **3**'ün 3,4-di(desiloksi)benzaldehyt (**5a**) ve 3,4-di(floraalkilalkoksi)benzaldehyt'ler (**5b**, **c**) ile kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (bkz. Şekil 7.1).

Son olarak, imin ligandı **6** ve **7**'nin, susuz etanol ve susuz diklorometan içerisinde, bis(benzonitril)paladyum(II) klorür ile reaksiyonu sonucu, ilgili klor-köprülü dinükleer ortopaladyum(II) kompleksi **8** ve **9** elde edilmiştir (bkz. Şekil 7.1).

Bu çalışmada sentezlenen tüm imin bileşikleri (**6**, **7**) ve bu bileşiklerin paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**) yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS, UV) ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları ve spektroskopik veriler uyum içerisinde.

Kalamitik imin serileri **6** ve **7** ve bu bileşiklerin paladyum(II) kompleksleri **8** ve **9**'un UV spektrumunda gözlenen absorpsiyon bantları,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarındaki önemli kimyasal kayma değerleri, aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir (bkz. Çizelge 7.1- 7.5).



Şekil 7.1 Bileşik 6, 7 ve kompleks 8, 9 serilerinin sentez şeması.

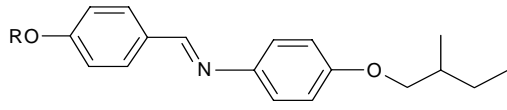
Çizelge 7.1 Kalamitik imin bileşiklerinin (6, 7) ve klor-köprülü dinükleer paladyum(II) komplekslerinin (8, 9) elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS).

Bileşik	$\lambda$ (nm)	Bileşik	$\lambda$ (nm)
<b>6a</b>	284, 335	<b>7a</b>	280, 339
<b>6b</b>	284, 335	<b>7b</b>	283, 339
<b>6c</b>	283, 335	<b>7c</b>	283, 339
<b>8a</b>	333, 384	<b>9a</b>	333, 418
<b>8b</b>	333, 384	<b>9b</b>	342, —
<b>8c</b>	333, —	<b>9c</b>	343, —

İmin ligandları **6** ve **7** ve bunların paladyum(II) kompleksleri **8** ve **9**'un UV-VIS spektrumları karşılaştırıldığında; ligandlarda sırasıyla 335, 339 nm'de görülen absorpsiyon bandlarının, komplekslerde 384 ve 418 nm'ye kaydığı ve flor içeriğinin artması ile bu bandın omuz şeklini aldığı gözlenmiştir (bkz. Çizelge 7.1).

Kiral imin ligandları **6a-c** ve bunların bir fazla esnek alifatik zincir içeren türevleri **7a-c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  sonuçları Çizelge 7.2'de görülmektedir. Bu bileşiklerin NMR spektrumlarındaki  $\delta(\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N})$  değeri sırasıyla 8.37-8.39 ppm ve 8.33-8.35 ppm arasında gözlenmiştir. Görüldüğü gibi; benziliden halkasına bir OR grubunun daha eklenmesi  $\delta(\underline{\text{H}}\text{C}=\text{N})$  kimyasal kayma değerlerinin  $\approx 0.04$  ppm yukarı alana kaymasına sebep olmuştur. Sırasıyla, **6b** ile **6c** ve **7b** ile **7c** bileşiklerinin  $\delta(\text{OCH}_2)$  kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında; alkil zincirindeki elektronegatif flor atomu sayısının artması ile  $\delta(\text{OCH}_2)$  kimyasal kayma değerlerinin  $\approx 0.05$  ppm aşağı alana kaydığı görülmüştür (bkz. Çizelge 7.2).

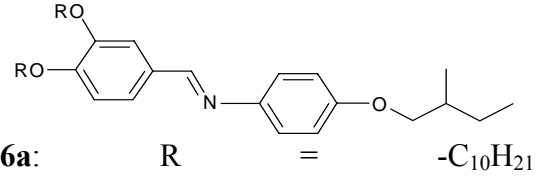
Çizelge 7.2 İmin bileşiklerinin (**6**, **7**),  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



**7a:** R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**6b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**6c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$



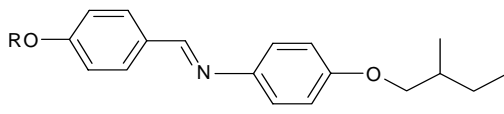
**7b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**7c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

Bileşik	$\delta_{\text{HC=N}}$ (ppm)	$\delta_{\text{arom. H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{OCH}_2}, \delta_{\alpha\text{-CH}_2}$ (ppm)
<b>6a</b>	8.37	d, 7.79; d, 7.17; d, 6.94; d, 6.90	t, 4.00; dd, 3.82, 3.73
<b>6b</b>	8.38	d, 7.79; d, 7.17; d, 6.94; d, 6.89	t, 4.00; dd, 3.82, 3.73
<b>6c</b>	8.39	d, 7.81; d, 7.18; d, 6.94; d, 6.90	t, 4.05; dd, 3.82, 3.73
<b>7a</b>	8.33	s, 7.56 (geniş); s, 7.26 (geniş); d, 7.17; m, 6.90-6.88	t, 4.08; t, 4.04; dd, 3.82, 3.73
<b>7b</b>	8.34	s, 7.55 (geniş); s, 7.26 (geniş); d, 7.17; d, 6.90; d, 6.89	t, 4.09; t, 4.05; dd, 3.82, 3.73
<b>7c</b>	8.35	s, 7.63 (geniş); dd, 7.27; d, 7.20; d, 6.90; d, 6.89	t, 4.14; t, 4.08; dd, 3.82, 3.73

Çizelge 7.3'de imin bileşiklerinin (**6**, **7**),  $\delta(\text{HC=N})$   $^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları verilmiştir. Benziliden halkasına bir OR grubunun daha eklenmesi ile bileşik **7** serilerinin  $\delta(\text{HC=N})$  kimyasal kayma değerlerinin, bileşik **6** serilerinin ( $\text{HC=N}$ ) kimyasal kayma değerlerine göre  $\approx 0.18\text{-}0.55$  ppm aşağı alana kaydığı gözlenmiştir.

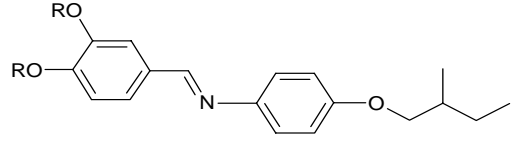
Çizelge 7.3 İmin bileşiklerinin (6,7),  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının  $\delta(\text{HC}=\text{N})$  kimyasal kayma (ppm) değerleri.



**6a:** R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**6b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**6c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$



**7a:** R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

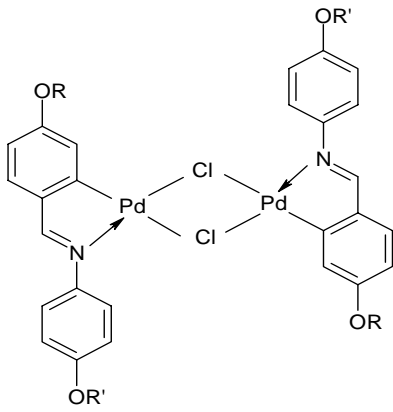
**7b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**7c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

Bileşik	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$ (ppm)
<b>6a</b>	157.60
<b>6b</b>	157.58
<b>6c</b>	157.41
<b>7a</b>	158.15
<b>7b</b>	157.84
<b>7c</b>	157.59

İmin bileşikleri **6** ile **7** serilerinin  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında görülen bu sonuçlara, benzer şekilde, klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**)  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında da karşılaşılmaktadır (bkz. Çizelge 7.4-7.5). Bunun yanı sıra, imin ligandlarının Pd(II) ile orto- pozisyonundan bağlanarak kompleks oluşturması,  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerlerini önemli derecede etkilemiştir. Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında  $\delta(\text{HC}=\text{N})$  kimyasal kayma değerleri, kompleksi oluşturan ligandalara (**6**, **7**) göre  $\approx 0.61$  ppm yukarı alana kaymıştır (bkz. Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.4).

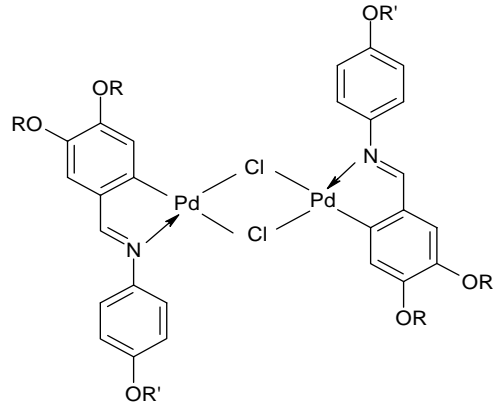
Çizelge 7.4 Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**),  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



**8a:** R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**8b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**8c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$



**9a:** R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**9b:** R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

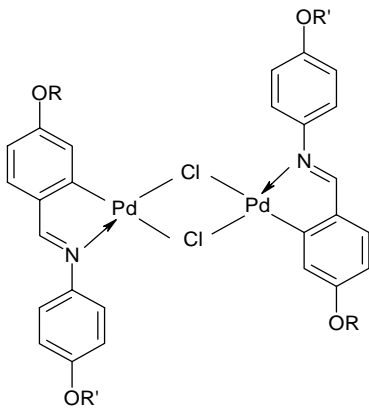
**9c:** R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

**8, 9:** R' =

Kompleks	$\delta_{\text{HC=N}}$ (ppm)	$\delta_{\text{arom. H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{OCH}_2}, \delta_{\alpha\text{-CH}_2}$ (ppm)
<b>8a</b>	7.76	s, 7.24; d, 7.17; m, 6.90-6.76; m, 6.55-6.53	s, 3.94; dd, 3.81, 3.73
<b>8b</b>	7.77	s, 7.24; d, 7.18; m, 6.90-6.77; m, 6.55-6.53	s, 3.95; dd, 3.81, 3.73
<b>8c</b>	7.77	s, 7.24; d, 7.18; m, 6.90-6.77; m, 6.55-6.53	s, 3.96; dd, 3.81, 3.73
<b>9a</b>	7.72	s, 7.25 (geniş); m, 6.84-6.77	s, 3.99 (geniş); t, 3.89; dd, 3.79, 3.70
<b>9b</b>	7.73	s, 7.25 (geniş); m, 6.84-6.77	s, 4.02 (geniş); t, 3.88; dd, 3.79, 3.70
<b>9c</b>	7.73	s, 7.25 (geniş); m, 6.84-6.77	s, 3.99 (geniş); t, 3.89; dd, 3.79, 3.70

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında, ligandların  $\delta(\text{HC=N})$  kimyasal kayma değerleri 157.41-158.15 ppm aralığında değişirken, ligandların oluşturduğu komplekslerde bu aralık 172.13-172.33 ppm'e kaymıştır (bkz. Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.5).

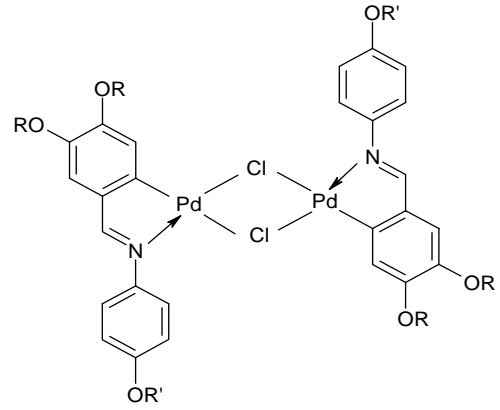
Çizelge 7.5 Klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin (**8**, **9**),  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının  $\delta(\text{HC}=\text{N})$  kimyasal kayma (ppm) değerleri.



**8a**: R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**8b**: R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**8c**: R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$



**9a**: R =  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**9b**: R =  $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

**9c**: R =  $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

**8**, **9**: R' =

Kompleks	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$ (ppm)
<b>8a</b>	172.13
<b>8b</b>	172.13
<b>8c</b>	172.13
<b>9a</b>	172.33
<b>9b</b>	172.33
<b>9c</b>	172.33

Deneysel kısımda bileşiklerin  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarına ait veriler ayrıntıları ile sunulmuştur.

Sentezlenen imin bileşikleri **6a-c** ve **7a-b**'nin yapı aydınlatma çalışmalarında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS (EI) ölçümleri sonucu bileşiklerin mol pikleri ve başlıca parçalanma ürünleri saptanmıştır. Son olarak, imin bileşiklerinden **7a-c** ve

paladyum(II) komplekslerinden **8a**, **9a**'nın C, H, N yüzde oranları elementel analiz ile belirlenmiş ve yapıya uygun olduğu görülmüştür. Tüm bu analizlerin sonuçları deneysel kısımda verilmiştir. Yeni sentezlenen imin bileşiklerinin saflığı TLC ile kontrol edilip, DSC ile doğrulanırken; yeni sentezlenen paladyum(II) komplekslerinin saflığı ise polarizasyon mikroskopunda kontrol edilip, DSC ile onaylanmıştır.

Yeni paladyum(II) kompleksleri **8** ve **9** serilerinin, tek kristal X-ray çalışmaları ile yapısının "square-planar" geometriye sahip olduğu ispatlanan kompleks **28** serisinin (Bilgin-Eran vd., 2005; Praefcke vd., 1994), <sup>1</sup>H-NMR verileri karşılaştırıldığında, bu komplekslerin de aynı molekül geometrisine sahip olduğuna ve ligandların anti-paralel yönlendiklerine karar verilmiştir.

## 7.2 Mesomorfik Özellikler

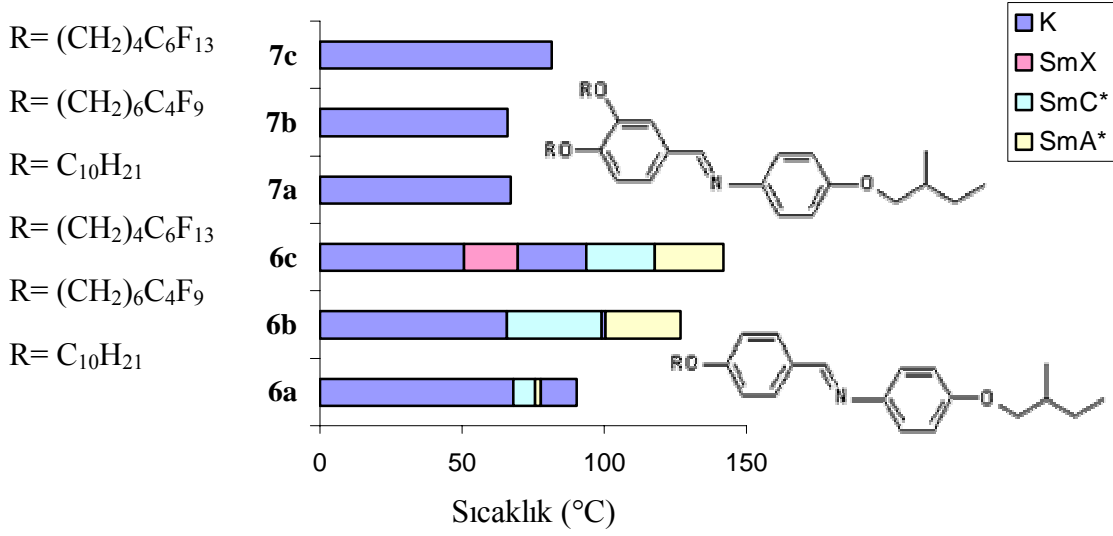
Yeni sentezlenen, kalamitik molekül geometrisine sahip bileşiklerin, polarizasyon mikroskobu ve DSC ile mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucu; benziliden halkasında semi-floranmış bir alkoksi grubu içeren kiral imin bileşikleri **6b-c** ve bunların hidrokarbon analogu **6a** ile imin bileşiklerinin klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) kompleksleri **8, 9** serilerinin termotropik sıvı kristal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Benziliden halkasında semi-floranmış iki alkoksi grubu içeren kiral imin bileşikleri **7b-c** ve bunların hidrokarbon analogu **7a** ise sıvı kristal özelliğe sahip değildir. Bu verilerden, mesogenik metal içeren sıvı kristal sentezi için kullanılan ligandın, sıvı kristal özelliğe sahip olma şartının bulunmadığı sonucuna varılabilir.

Sentezlenen bileşiklerin mesomorfik özellikleri üzerinde, (i) akiral yan zincirlerdeki flor atomunun ve floranmamış kiral alkil zincirinin varlığı; (ii) floroalkil zincirlerdeki flor atomu sayısı ve (iii) semi-floranmış alkil zincirleri sayısı önemli etkilere neden olmuştur. Bunun yanı sıra, klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinin kompleksi oluşturan imin ligandlarına göre, (i) yapıya metal atomunun girmesi ve (ii) square-planar geometrinin meydana gelmesi sebebiyle; geçiş sıcaklıkları, termal kararlılık, mesofaz türü ve kararlılığındaki değişimler de dikkat çekicidir.

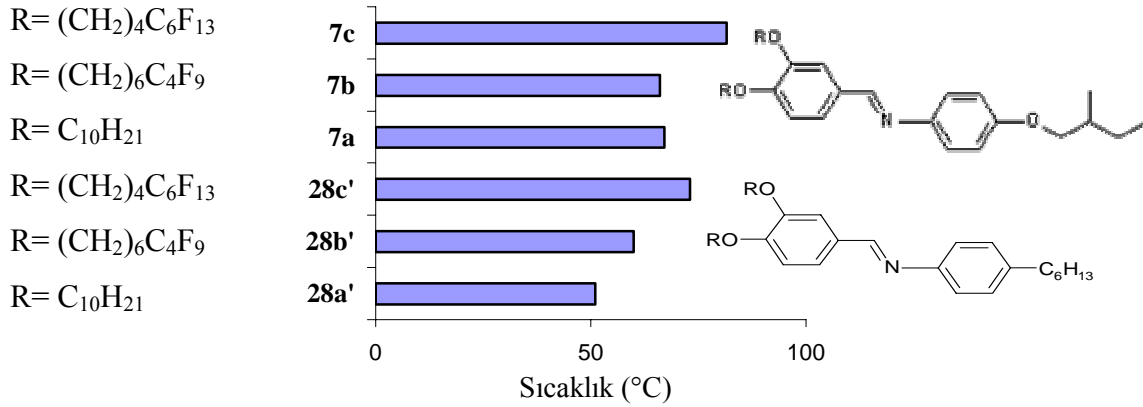
Bileşik **6a-c** serisinde, çubuksu molekül geometrilerinin ve taşıdıkları kiral alkoksi zincirinin etkisi sonucu, kiral smektik fazlar gözlenmiştir. Gözlenen bu fazların geçiş sıcaklıkları ve tekstürleri Bölüm-6.2'de verilmiştir. Floroalkil zinciri içeren **6b**'nin hidrokarbon analogu olan **6a**'ya göre, termal olarak daha kararlı olması (erime noktasının daha yüksek sıcaklıkta saptanması) ve daha geniş mesofaz aralığı göstermesi; uç zincirdeki flor süstitüentinin etkisi sonucudur. **6c**'de ise, uç zincirdeki floroarbon sayısının artması bu etkiyi güçlendirerek, berraklaşma noktasının yükselmesine ve yeni bir mesofaz türünün oluşmasına sebep olmuştur (bkz. Şekil 7.2). Flor süstitüentinin varlığı ve floroarbon sayısının artması ile, **6a**'da (serinin floroarbon içermeyen bileşiği) görülen termodinamik olarak kararsız monotropik mesofazlar (monotropik  $SmC^*$  ve monotropik  $SmA^*$ ) **6b** ve **6c**'de kademeli olarak termodinamik olarak kararlı enansiyotropik mesofazlara dönüşmüştür (bkz. Çizelge 6.1).

Bileşik **7a-c** serisi, bileşik **6a-c** serisinin orto-pozisyonunda bir fazla akiral alkoksi zinciri içeren türevidir. Molekül yapısındaki yan zincir sayısının artışı şeklindeki bu değişim, moleküler düzenlenmeyi etkilemiş ve sıvı kristal mesofaz oluşumunu engellemiştir. Bununla

birlikte, mesogenik özellik göstermeyen **7a-c** serisinde florokarbon sayısının artması erime noktasında yükselmeye neden olmuştur (bkz. Şekil 7.2 ve Çizelge 6.2).



Şekil 7.2 Bileşik **6a-c** ve bileşik **7a-c** serilerinin içerdikleri akiral uç zincir sayısı ve bu zincirlerin taşıdığı flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği.

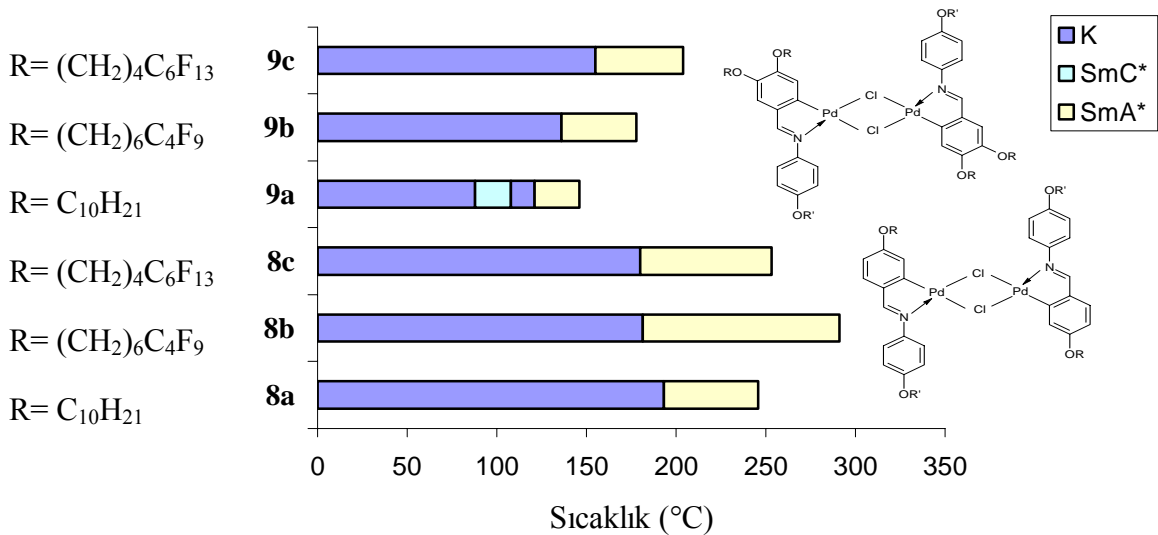


Şekil 7.3 Bileşik **28a'-c'** (Bilgin-Eran vd., 2005) ve bileşik **7a-c** serilerinin uç zincir değişimlerinin erime noktaları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği.

Sentezlenen bileşiklerin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine, florokarbon ünitelerin etkisinin yanı sıra, N-sübstitüe fenil halkasına bağlı uç zincirinin de etkisi mevcuttur. Bu etki, bileşik **28a'-c'** (Bilgin-Eran vd., 2005) ve bileşik **7a-c** serilerinin karşılaştırılmasında görülmektedir (bkz. Şekil-7.3). Bileşik **7a-c** serilerinde, bileşik **28a'-c'** serilerindeki heksil uç grubu yerine kiral alkoksi grubunun geçmesi, erime noktalarının yükselmesine sebep

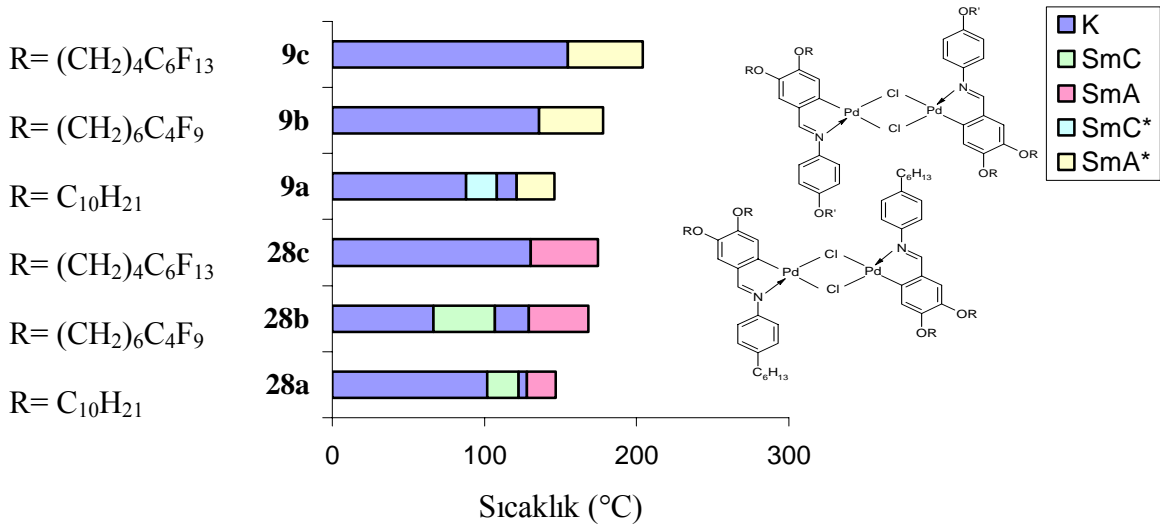
olmuştur. Akiral zincirlerdeki florokarbon sayılarının artışı ise, erime noktalarının yükselmesi ile sonuçlanmıştır.

Sentezlenmiş imin bileşiklerinin klor-köprülü dinükleer paladyum(II) kompleksleri olan **8a-c** ve **9a-c** serilerinde, yapıya metal atomunun girişi nedeniyle, geçiş sıcaklıklarında belirgin yükselme görülmüştür (bkz. Şekil 7.2 ve Şekil 7.4) ve komplekslerin isotropik faza geçişlerinde bozunma ortaya çıkmıştır (bkz. Çizelge 6.3). Kompleks **9a-c** serilerinin, kompleks **8a-c** serilerine göre daha fazla akiral yan zincir içermesi; geçiş sıcaklıklarının düşmesini ve maddenin berraklaşma noktasında bozunmamasını sağlamıştır (bkz. Şekil 7.4 ve Çizelge 6.4). Yan zincirlerde florokarbon ünitelerin varlığının, düzenli bir kalamitik termotropik mesofaz olan *Smektik A*'nın oluşumunda belirleyici olduğu (Gulleveci ve Bruce, 2000) kompleks **8**, **9** serilerinde de görülmektedir. Komplekslerde görülen *SmA* fazları enansiyotropiktir. Her iki seride de yan zincirlerdeki florokarbon ünitelerin varlığı; hidrokarbon analoglarına göre, mesofaz aralıklarının genişlemesine ve berraklaşma noktalarının yükselmesine neden olmuştur (bkz. Çizelge 6.3-4 ve Şekil 7.4). Uç zincirdeki florokarbon sayısının artması ile kompleks **8b-c** serisinin erime noktalarında belirgin bir değişim görülmezken, bir fazla uç zincir içeren türevi **9b-c** serisinin erime noktalarında artış gözlenmiştir. Yapıdaki kiral yan zincirin varlığı; kiral mesofazların oluşumunda ve mesofaz belirlenmesinde, yapıdaki diğer ünitelerin baskın olması nedeniyle etkin olamamıştır (Şekil 7.4-5).



Şekil 7.4 Kompleks **8a-c** ve kompleks **9a-c** serilerinin içerdikleri akiral uç zincir sayısı ve bu zincirlerin taşıdığı flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği.

N-süstitüe fenil halkasındaki uç zincirin mesomorfik özelliklere etkisini gözlemlemek amacıyla, paladyum kompleksleri **9a-c** ve **28a-c** (Bilgin-Eran vd., 2005) karşılaştırılmıştır. Bu serilerinin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları Şekil 7.5’de verilmiştir. **9a-c** serilerinde, **28a-c** serilerindeki heksil uç grubu yerine kiral alkoksi grubunun geçmesi berraklaşma noktalarının yükselmesine neden olmuştur (Çizelge 6.4 ve Çizelge 4.1). Her iki seride de, florokarbon ünitelerin mesofaz aralıkları ve berraklaşma noktalarına etkileri benzerdir (bkz. Şekil 7.5).



Şekil 7.5 Kompleks **28a-c** ve kompleks **9a-c** serilerinin uç zincir değişimlerinin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralıkları üzerine etkisinin karşılaştırmalı grafiği.

Sonuç olarak, klor-köprülü dinükleer orto-paladyum(II) komplekslerinde, florokarbon ünitelerin molekül yapısını oluşturan diğer kısımlardan segregasyonu; geçiş sıcaklıklarının, mesofaz aralıklarının ve mesofaz tipinin belirlenmesinde etkin olmuştur. Sentezlenen bileşiklerde florokarbon ünitelerinin artışı, mesofaz kararlılığının atmasına sebep olmuştur.

**KAYNAKLAR**

- Baena, M. J., Barbera, P., Espinet, P., Ezcurra, A., Ros, M. B., Serrano, J. L., (1994), *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 1899-1906.
- Baena, M. J., Espinet, P., Ros, M. B., Serrano, J. L., (1991), *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 30: 711-712.
- Baena, M. J., Espinet, P., Ros, M. B., Serrano, J. L., (1996), *J. Mater. Chem.*, 6: 1291-1296.
- Barbera, J., Espinet, P., Lalinde, E., Marcos, M., Serrano, J. L., (1987), *Liq. Cryst.*, 2: 833-842.
- Barbera, J., Melendez, E., Serrano, J. L., Sierra, T., Ezcurra, A., Jubindo Perez, M. A., (1989), *Mol. Liq. Cryst.*, 170: 151-157.
- Bedel, J. P., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Laguerre, M., Nguen, T. H., Achard M. F., (2002), *J. Mater. Chem.*, 12: 2214.
- Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Diele, S., Baumeister, U., (2005), *J. Mater. Chem.*, 15: 1-10.
- Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Diele, S., Baumeister, U., (2006), *J. Mater. Chem.*, 16: 1-10.
- Bubel, O. N., Bezborodow, V. S., Ptashnikov, Yu. L., (1979), *Zh. Org. Khim.*, 14(4): 803-806.
- Buey, J., Espinet, P., Kitzerow, H. S., Strauss, J., (1999), *Chem. Commun.*, 441-442.
- Collings, P. J., ve Hird, M., (2001), *Introductions to Liquid Crystals*, Taylor&Francis Ltd., London.
- Diaz, F., R., Valdebenito, N., Serrano, J. L., Marcos, M., Martinez, J. I., Alanso, P. J., (1998), *Liq. Cryst.*, 25(2): 217-223.
- Diez, L., Espinet, P., Miguel, J. A., Rodriguez-Medina, M. P., (2005), *Journal of Organometallic Chemistry*, 690: 261-268.
- Donnio, B., Guillon, D., Deschenaux, R., Bruce, D. W., (2003), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Eds. McCleverty, J.A., Meyer, T.J., Pergamon, Oxford.
- Elliott, J. M., Chipperfield, J. R., Clark, S., Sinn, E., (2001), *Inorg. Chem.*, 40: 6390.
- Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11: 2631-2636.
- Guillevic, M. A. ve Bruce, D. W., (2000), *Liq. Cryst.*, 27(1): 153-156.
- Guillevic, M. A., Gelbrich, T., Hursthouse, M. B., Bruce, D. W., (2001), *Mol. Liq. Cryst.*, 362: 147.
- Guittard, F., Givenchy, E. T., Geribaldi, S., Cambon, A., (1999), *J. Fluorine Chem.*, 100: 85-96.
- Hegmann, T., Kain, J., Diele, S., Schubert, B., Bögel, H., Tschierske, C., (2003), *J. Mater. Chem.*, 13: 991-1003.
- Hudson, S. A. ve Maitlis, P. M., (1993), *Chem. Rev.*, 93: 861-885.
- Johansson, G., Percec, V., Ungar, G., Zhou, J. P., (1996), *Macromolecules*, 29: 646-660.
- Kekler, H., Hatz, R., (1980), *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim.

- Lopez, D., Pinol, R., Ros, M. B., Serrano, J. L., Sierra, T., De La Fuente, M. R., (2004), *J. Mater. Chem.*, 14: 1117–1127.
- Lose, D., Diele, S., Pelzl, G., Dietzmann, E., Weissflog, W., (1998), *Liq. Cryst.*, 24: 707.
- Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Baumeister U., (2007), hazırlık aşamasında.
- Ocak, H., (2005), YTÜ, Yüksek Lisans Tezi: Sıvı Kristallerde Florokarbon Zincirlerinin Mesomorfik Özellikler Üzerindeki Etkisi, İstanbul.
- Omenat, A., Serrano, J. L., Sierra, T., Amabilino, D. B., Minguet, M., Ramos, E., Veciana, J., (1999), *J. Mater. Chem.*, 9: 2301-2305.
- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T., Skarp, K., (1987), *Liq. Cryst.*, 2: 757-769.
- Pez, D., Leal, I., Zuccotto, F., Boussard, C., Brun, R., Croft, S. L., Yardley, V., Ruiz Perez, L. M., Gonzalez Pacanowska, D., Gilbert, I. H., (2003), *Bioorg. Med. Chem.*, 11: 4693.
- Pinol, R., Ros, M. B., Serrano, J. L., Sierra, T., De La Fuente, M. R., (2004), *Liq. Cryst.*, 31(9): 1293-1303.
- Praefcke, K., Bilgin, B., Pickardt, J., Borowski, M., (1994), *Chem. Ber.*, 127: 154321545.
- Ros, M. B., Ruiz, N., Serrano, J. L., Espinet, P., (1991), *Liq. Cryst.*, 9: 77-86.
- Serrano, J. L., (1996.), *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Serrano, J. L. ve Sierra, T., (2003), *Coordination Chemistry Reviews*, 242: 73-85.
- Szydłowska, J., Krowczyński, A., Pietrasik, U., Rogowska, A., (2005), *Liq. Cryst.*, 32(5): 651-658.
- Tejedor, R. M., Millaruelo, M., Oriol, L., Serrano, J. L., Alcalá, R., Rodríguez, F. J., Villacampa, B., (2006), *J. Mater. Chem.*, 16: 1674-1680.
- Tschierske, C., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11: 2647.
- Wang, S., Mayr, A., Cheung, K. K., (1998), *J. Mater. Chem.*, 8: 1561-1565.
- Yokoyama, H., (1991), *J. Mater. Chem.*, 13: 1887.

## İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] [www.liqcrys.chemie.uni.hamburg.de/en/lc](http://www.liqcrys.chemie.uni.hamburg.de/en/lc)
- [2] [www.plc.cwru.edu](http://www.plc.cwru.edu)
- [3] [www.elis.ugent.be/ELISgroups/lcd/lc](http://www.elis.ugent.be/ELISgroups/lcd/lc)
- [4] [www.liq-xtal.cwru.edu/lc](http://www.liq-xtal.cwru.edu/lc)

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	28.03.1981	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1995-1999	Çemberlitaş Kız Yabancı Dil Ağırlıklı Lise
Lisans	1999-2003	Marmara Üniversitesi
Yüksek Lisans	2004-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi