

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128600

DİSKOTİK SIVI KRİSTAL ÖZELLİK GÖSTEREN  
MAKROSİKLIK PALADYUM  
KOMPLEKSLERİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Kimyager Rasim UZUNOĞLU

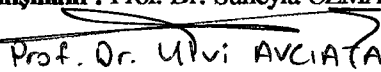
F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ



Prof. Dr. Sühayla UZMAN

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sühayla UZMAN

  
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA



Prof. Dr. Cemil İBİŞ

128600

İSTANBUL, 2002

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KISALTMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. SIVI KRİSTALLER.....	2
2.1 Giriş.....	2
2.2 Sıvı kristal Fazların Sınıflandırılması ve Terminolojisi.....	3
2.3 Termotropik Kalamitik Fazlar.....	4
2.3.1 Nematik Faz (N).....	6
2.3.2 Smektik Faz (S).....	8
2.3.3 Kolesterik Sıvı Kristaller.....	12
2.4 Termotropik Diskotik Sıvı Kristaller.....	13
2.5 Lyotropik Fazlar.....	14
2.6 Sıvı Kristal Faz-Yapı İlişkisi.....	16
2.7 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları.....	20
2.7.1 Biyolojik Sistemlerde Sıvı Kristal.....	24
3. SCHIFF BAZLARI.....	25
3.1 Giriş.....	25
3.2 İmin oluşumu mekanizması.....	25
3.3 Adlandırma.....	27
3.4 Fiziksel özellikleri.....	27
4. DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLI METALOMEZOJENLERİN SENTEZİ	29
4.1 Monodentat ligant içeren organometalik sıvı kristaller.....	29
4.1.1 Nitril türevleri.....	30
4.1.2 Piridin türevleri.....	30
4.1.3 İzonitril türevleri.....	32
4.2 Bidentat veya tetradentat ligant içeren organometalik sıvı kristaller.....	33
4.2.1 [M-(N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )]-tipli metalomezojenlerin hazırlanması.....	33
4.2.1.1 Schiff bazı türevleri.....	33
4.2.1.1.1 Bidentat schiff bazı türevleri.....	33
4.2.1.1.2 Tetradentat Schiff bazı türevleri.....	35
4.2.1.2 Enaminoketon kompleksleri.....	36
4.3 Bidentat ve tetradentat ligant içeren organometalik paladyum kompleksleri	37

4.3.1	Mononükleer orto-paladyum komplekslerinin hazırlanması.....	37
4.3.1.1	Monodentat ligantlarla reaksiyon.....	38
4.3.1.2	Monoanyonik çelat ligantları ile reaksiyon.....	38
4.3.2	Dinükleer ve tetranükleer o-paladyum komplekslerinin hazırlanması.....	42
4.3.2.1	Azobenzen türevleri.....	44
4.3.2.2	Azoksibenzen türevleri.....	45
4.3.2.3	Schiff bazı türevleri.....	46
4.3.2.4	Azin türevleri.....	52
4.3.2.5	Pirimidin türevleri.....	54
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR, YÖNTEMLER VE BULGULAR.....	55
5.1	Kullanılan cihazlar ve yardımcı gereçler.....	55
5.1	Trialkiloksibenzen bileşiklerinin sentezi.....	56
5.1.1	Trialkiloksibenzen bileşiklerinin spektroskopik verileri.....	60
5.2	Trialkiloksibenzaldehit bileşiklerinin sentezi.....	62
5.2.1	Trialkiloksibenzaldehit bileşiklerinin spektroskopik verileri.....	66
5.3	Bisimin ligantlarının sentezi.....	69
5.3.1	Bisimin ligantlarının spektroskopik verileri.....	73
5.4	$L_2Pd_4(\mu-OAc)_4$ (asetat köprülü kompleks) bileşiklerinin sentezi.....	76
5.5	$L_2Pd_4(\mu-Cl)_4$ (klor köprülü kompleks) bileşiklerinin sentezi.....	78
5.6	$L_2Pd_4(\mu-Br)_4$ (brom köprülü kompleks) bileşiklerinin sentezi.....	96
5.7	$L_2Pd_4(\mu-I)_4$ (iyot köprülü kompleks) bileşiklerinin sentezi.....	113
5.8	$L_2Pd_4(\mu-SCN)_4$ (tiyosiyonat köprülü kompleks) bileşiklerinin sentezi.....	130
6.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	152
	KAYNAKLAR.....	165
	ÖZGEÇMİŞ.....	167

## KISALTMA LİSTESİ

Ar	:	Aril
IR	:	Infrared
$\lambda$	:	Dalga boyu
NMR	:	Nükleer magnetik rezonans
R, R', R''	:	Alkil
TLC	:	İnce tabaka kromatografisi
UV	:	Ultraviyole



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1	Faz geçişleri.....	2
Şekil 2.2	Kolesteril benzoat.....	5
Şekil 2.3	İzotropik faz.....	5
Şekil 2.4	Nematik faz tekstürü.....	7
Şekil 2.5	Nematik faz.....	7
Şekil 2.6	Smektik faz.....	8
Şekil 2.7	Smektik A fazı.....	9
Şekil 2.8	Smektik C fazı.....	9
Şekil 2.9	4-oktiloksibenzoik asidin, 4'-siyanobifenil esteri.....	11
Şekil 2.10	Kolesterik faz.....	12
Şekil 2.11	Diskotik sıvı kristaller.....	14
Şekil 2.12	Lyotropik çözelti.....	15
Şekil 2.13	Lyotropik fazın moleküler düzenleri.....	15
Şekil 2.14	Nematik ve smektik fazın gözleendiği moleküler şekil.....	16
Şekil 2.15	Deri enfeksiyonlarının sıvı kristalli sensörlerle tespit edilmesi.....	22
Şekil 2.16	Elektrooptik pencerelerde uygulanması yapılmış PDLC'nin örnekleri..	23
Şekil 4.17	Pirimidin ve azo ligantlarından türetilmiş Pd kompleksleri.....	40
Şekil 4.18	Azo ve salisildiamim ligantlarından türetilmiş Pd kompleksleri.....	41
Şekil 4.19	Azo ve salisildiamim ligantlarından türetilmiş Pd kompleksleri.....	41
Şekil 4.20	Değişik köprülü Schiff bazı içeren dinükleer Pd kompleksleri.....	48
Şekil 4.21	Tiyosiyonat kompleks yapıları.....	49
Şekil 4.22	İmin ve bisimin ligantları.....	50
Şekil 4.23	Tetranükleer orto-paladyum kompleksi.....	50
Şekil 4.24	Kloro ve karboksilat köprülü kompleksler.....	51
Şekil 5.25	Trieter 2'nin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 5.26	Trieter 2 ve Aldehit 2'nin UV spektrumları.....	67
Şekil 5.27	Aldehit 2'nin FTIR spektrumu.....	68
Şekil 5.28	Aldehit 2 ve Ligant 2'nin UV spektrumları.....	74
Şekil 5.29	Ligant 2'nin FTIR spektrumu.....	75
Şekil 5.30	Kompleks 1-kloro'nun UV spektrumu.....	81
Şekil 5.31	Kompleks 1-kloro'nun FTIR spektrumu.....	82
Şekil 5.32	Kompleks 1-kloro'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.33	Kompleks 2-kloro'nun UV spektrumu.....	85
Şekil 5.34	Kompleks 2-kloro'nun FTIR spektrumu.....	86
Şekil 5.35	Kompleks 2-kloro'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 5.36	Kompleks 3-kloro'nun UV spektrumu.....	89
Şekil 5.37	Kompleks 3-kloro'nun FTIR spektrumu.....	90
Şekil 5.38	Kompleks 3-kloro'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	91
Şekil 5.39	Kompleks 4-kloro'nun UV spektrumu.....	93
Şekil 5.40	Kompleks 4-kloro'nun FTIR spektrumu.....	94
Şekil 5.41	Kompleks 4-kloro'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	95
Şekil 5.42	Kompleks 1-kloro ile Kompleks-1 bromo'nun UV spektrumları.....	99
Şekil 5.43	Kompleks 1-bromo'nun FTIR spektrumu.....	100
Şekil 5.44	Kompleks 1-bromu'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	101
Şekil 5.45	Kompleks 1-Bromo'nun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	102
Şekil 5.46	Kompleks 2-kloro ile Kompleks-2 bromo'nun UV spektrumları.....	104
Şekil 5.47	Kompleks 2-bromo'nun FTIR spektrumu.....	105
Şekil 5.48	Kompleks 2-bromu'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	106

Şekil 5.49 Kompleks 2-bromo'nun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	107
Şekil 5.50 Kompleks 3-kloro ile Kompleks-3 bromo'nun UV spektrumları.....	109
Şekil 5.51 Kompleks 3-bromo'nun FTIR spektrumu.....	110
Şekil 5.52 Kompleks 3-bromu'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	111
Şekil 5.53 Kompleks 3-Bromo'nun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	112
Şekil 5.54 Kompleks 1-kloro ile Kompleks-1 iyodo'nun UV spektrumları.....	116
Şekil 5.55 Kompleks 1-iyodo'nun FTIR spektrumu.....	117
Şekil 5.56 Kompleks 1-iyodo'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	118
Şekil 5.57 Kompleks 1-iyodo'nun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	119
Şekil 5.58 Kompleks 2-kloro ile Kompleks-2 iyodo'nun UV spektrumları.....	121
Şekil 5.59 Kompleks 2-iyodo'nun FTIR spektrumu.....	122
Şekil 5.60 Kompleks 2-iyodo'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	123
Şekil 5.61 Kompleks 2-iyodo'nun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	124
Şekil 5.62 Kompleks 4-kloro ile Kompleks 4-iyodo'nun UV spektrumları.....	126
Şekil 5.63 Kompleks 4-iyodo'nun FTIR spektrumu.....	127
Şekil 5.64 Kompleks 4-iyodo'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	128
Şekil 5.65 Kompleks 4-iyodo'nun <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	129
Şekil 5.66 Kompleks 1-kloro ile Kompleks 4-tiyosiyonat'ın UV spektrumları.....	133
Şekil 5.67 Kompleks 1- tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu.....	134
Şekil 5.68 Kompleks 1- tiyosiyonat'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	135
Şekil 5.69 Kompleks 1- tiyosiyonat'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	136
Şekil 5.70 Kompleks 2-kloro ile Kompleks 2-tiyosiyonat'ın UV spektrumları.....	138
Şekil 5.71 Kompleks 2- tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu.....	139
Şekil 5.72 Kompleks 2- tiyosiyonat'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	140
Şekil 5.73 Kompleks 2- tiyosiyonat'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	141
Şekil 5.74 Kompleks 3-kloro ile Kompleks 3-tiyosiyonat'ın UV spektrumları.....	143
Şekil 5.75 Kompleks 3- tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu.....	144
Şekil 5.76 Kompleks 3- tiyosiyonat'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	145
Şekil 5.77 Kompleks 3- tiyosiyonat'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	146
Şekil 5.78 Kompleks 4-kloro ile Kompleks 4-tiyosiyonat'ın UV spektrumları.....	148
Şekil 5.79 Kompleks 4- tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu.....	149
Şekil 5.80 Kompleks 4- tiyosiyonat'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	150
Şekil 5.81 Kompleks 4- tiyosiyonat'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	151
Şekil 5.82 Kompleks 4-kloro'nun soğutma sırasında 205.7°C'deki tekstürü.....	160
Şekil 5.83 Kompleks 3-tiyositonat'ın ısıtma sırasında 158.7°C'deki tekstürü.....	161

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı X bağlayıcı grupları..... 17



## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanması süresince, hertürlü yardımlarını esirgemeyerek, engin bilgi ve tecrübeleriyle bana her türlü yol gösteren çok değerli hocalarım **Prof. Dr. Süheyla UZMAN** ve **Yrd. Doç. Dr. Belkız BİLGİN ERAN**'a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı **Arş. Gör. Çiğdem YÖRÜR**, tez yazımı sırasındaki desteğinden dolayı **Banu AKÇAY** ve **Rahim UZUNOĞLU**'na teşekkür ederim

Ayrıca, okul hayatım ve tez çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen çok değerli aileme de saygı ve sevgilerimi belirtmeyi borç bilirim.



## ÖZET

Metal içeren sıvı kristal kompleksleri, organik kimyanın oldukça hızlı gelişme gösteren ve gün geçtikçe önemini arttıran bir bölümünü oluşturmaktadır. Metal iyonu olarak komplekslerde daha çok paladyum, platinyum, bakır, gümüş ve nikel kullanılmakta, yapılan araştırmalar da daha çok bu metal iyonlarının oluşturduğu kompleksler üzerine yoğunlaşmaktadır. Sentezlenen komplekslerde kullanılan ligantlar ise çok fazla çeşitlilik göstermektedir.

1968'den önce sıvı kristaller yalnızca üzerinde deney yapılan maddelerdi. Bu tarihten sonra büyük çoğunlukla dijital kol saatleri, hesap makineleri, masa üstü PC'ler televizyonlar ve mobil telefon ekranlarında kullanılan sıvı kristal göstergelerin (LCD) kullanımını artması üzerine, tüm dünyada sıvı kristal kompleksler üzerine yoğun bir çaba harcanmaya başlandı. Özellikle son 10 yılda LCD pazarındaki dikkate değer büyüme, sıvı kristal maddelerin önemini ve sonuç olarak yapılan çalışmaları gözle görülür bir şekilde arttırmıştır.

Yapılan bu çalışma, metal içeren sıvı kristal kompleks sınıfına katkıda bulunmak ve LCD teknolojisindeki gelişmeye paralel olarak yapılan çalışmalara fayda sağlayabilecek yeni komplekslerin sentezlenmesi amacı ile başlatılmıştır.

Araştırmanın ilk aşamasında pirogallol den başlayarak bir seri reaksiyonlar sonucu bisimin ligantları sentezlenmiştir. İkinci aşamada; sentezlenen bu ligantlar ile paladyum asetat kullanılarak asetat köprülü paladyum kompleksleri elde edilmiştir. Üçüncü aşamada ; asetat köprülü paladyum kompleksleri Lityum klorür kullanılarak klor köprüleri ile yer değiştirilerek sıvı kristal özellik gösteren kompleksler sentezlenmiştir. Son olarak kloro köprüsü içeren bu kompleksler, potasyum bromür, potasyum iyodür ve potasyum tiyosiyonat kullanılarak brom, iyot ve tiyosiyonat köprülü kompleksler haline getirilmiştir. Sonuç olarak sentezlenen değişik köprülü paladyum komplekslerinin sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında daha önce bu komplekslerin sentezlenmediği anlaşılmıştır.

Sentezlenen on yeni kompleksin yapısı ultraviyole, infrared, nükleer magnetik rezonans verileri ile aydınlatılmıştır. Sıvı kristal özellikleri ise polarizasyon mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler : Sıvı kristal, sıvı kristal göstergeler, bisimin ligantı, paladyum kompleksi, Polarizasyon mikroskobu

## ABSTRACT

Metal-containing liquid crystal complexes constitute a very rapidly developing part of organic chemistry, with an ever increasing importance. Palladium, platinum, copper, silver and nickel are more used as metal ions in complexes, and the studies carried out are focused on complexes formed by those metal ions. Ligands used in the complexes synthesized show a great variety.

Before 1968, liquid crystals were only materials to make experiments on. After that date, as the use of liquid crystal displays (LCD) on digital watches, calculators, desktop PC's, TV sets and mobile phone screens increased, so began a very intense effort on liquid crystal complexes worldwide. The significant growth in the LCD market especially through the last 10 years visibly increased the importance of liquid crystal materials and therefore the related studies.

This study was started in order to contribute to the metal-containing liquid complex class and to synthesize new complexes that might be useful for studies conducted in line with the development in LCD technology.

In the first step of the study, bisimine ligands were synthesized as a result of a series of reactions, starting from pyrogallol. With those ligands synthesized, palladium acetate was used, which gave acetate-bridged palladium complexes. Acetate-bridged palladium complexes were substituted by chloride bridges using lithium chloride, whereby complexes showing liquid crystal characteristics were synthesized. Last of all, these complexes, which contained chloro- bridges, were converted into bromine, iodine and thiocyanide bridged complexes, by use of potassium bromide, potassium iodide and potassium thiocyanide. The resulting various bridged palladium complexes were determined to show liquid crystal characteristics. The literature survey conducted showed that those complexes had not to earlier been synthesized.

Structures of the ten new complexes synthesized were clarified by ultraviolet, infrared and nuclear magnetic resonance data. Liquid crystal characteristics were determined using a polarization microscope.

Keywords: Liquid crystal, liquid crystal displays, bisimine ligand, palladium complex, polarization microscope

## 1. GİRİŞ

Sıvı kristal üzerine yapılan araştırmaların son 10 yıldıki geçmişine baktığımızda, ne kadar hızlı bir gelişme gösterdiği anlaşılmaktadır. Özellikle sıvı kristal display (LCD) teknolojisindeki inanılmaz gelişme, bu konu üzerine yapılan çalışmalara da büyük bir hız vermiştir. Bunun yanında yapılan çalışmalar sonucunda yeni kullanım alanlarına da uygulamalar başlatılmıştır.

Bu nedenle hedeflenen çalışma, sıvı kristal sınıfına yeni uygulamalarda katkıda bulunabilecek kompleksler sentezlemek amacıyla başlatılmıştır. Başlangıç maddesi olarak pirogallol kullanılarak ilk aşamada bisimin ligantları sentezlenmiştir. Bu ligantlar paladyum asetat kullanarak tetranükleer paladyum kompleksleri haline çevrilmiştir. Asetat köprüleri ise klor, brom, iyot, ve tiyosiyonat köprüleri ile değiştirilerek sıvı kristal özellik gösteren kompleksler elde edilmiştir. Bu yapıların doğruluğu spektroskopik verilerle kontrol edilmiştir.

Ayrıca, tüm bu reaksiyonlarla ilgili olarak, tezin teorik kısmı olan ilk bölümde sıvı kristal yapıların terminolojisinden ve uygulama alanlarından kısaca bahsedilmektedir. İkinci bölümde Schiff bazlarına ait genel bilgiler, nc bölümde ise sıvı kristal özellik gösteren ligantların ve komplekslerin sentezine değinilmiş, mezomorfik yapıları hakkında bilgi verilmiştir. Son bölümde ise yapılan deneysel çalışmalardan bahsedilmiştir.

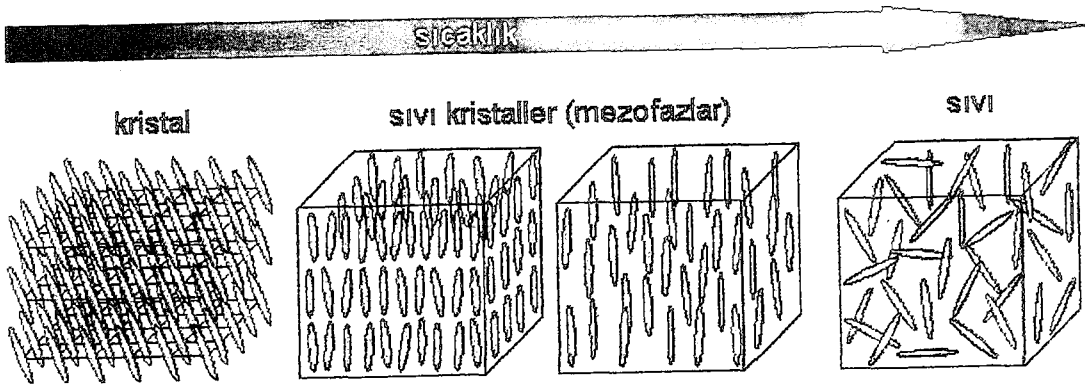
## 2. SIVI KRİSTALLER

### 2.1 Giriş

Sıvı kristallerin varlığı ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından ortaya çıkarılmıştır. Reinitzer çalışmaları sonucu sentezlediği kolesteril benzoat'da iki erime noktası olduğunu tespit etmiştir. Katı madde 145 C°'de eriyerek bulanık bir sıvı oluşturuyor ve bu bulanık sıvı 179 C°'de berrak bir sıvıya dönüşüyordu. Lehmann polarizasyon mikroskobu ile inceleme yaparak bu maddenin anizotropik olduğunu görmüş ve onu *Sıvı Kristal* olarak tanımlamıştır (Emsley, J.W., ;Lindon, J.C., 1975).

Sıvı kristaller, ısıtma sırasında erime noktalarından sonra veya çözücü eklenmesiyle, katı kristallerden daha düzensiz fakat normal izotropik sıvılardan daha düzenli fazlar oluştururlar. Genellikle çubuksu veya disk şekilli molekül içeren bu bileşikler *mezofaz* olarak tanımlanan ara fazlara sahiptirler (Şekil 2.1). Mezofazda moleküller serbestçe hareket edebilirken aynı zamanda mikroskobik akışkan hacimlerinde birbirlerine paralel bir düzen içerisinde de yer alırlar. Sıvı kristaller, tek bir fazda tipik sıvı akışkanlığının yanında katı kristallerin anizotropik özelliklerini de birarada içerirler.

### Sıvı Kristal Fazları



Şekil 2.1 Faz geçişleri

Tüm sıvı kristal fazları bu yönelimsel düzeni paylaşırlar. Fazların birbirinden farklılaştırılması moleküler düzenlerine göre gerçekleşir.

Selüloz türevleri, peptitler, yüzey aktifleştirici sistemler, ilaçlar ve boyar maddeler gibi organik kimyasalların büyük bir bölümünde sıvı kristal fazlar bulunduğu saptanmıştır. Sıvı kristal fazların sadece bir kısmında gözlenebilen elektrooptik özelliklerin display teknolojisinde kullanılması, sıvı kristaller hakkındaki çalışmaların gelişmesini sağlamıştır (Sage, I., 1990).

## 2.2 Sıvı kristal Fazların Sınıflandırılması ve Terminolojisi

Sıvı kristal terimiyle ifade edilen kimyasal sistemlerdeki ve faz tiplerindeki geniş çeşitlilik, birçok spesifik terimin de literatüre girmesini sağlamıştır. Sıvı kristal faz oluşturan bileşikler genellikle *mezojenler* olarak adlandırılır.

Sıcaklığın etkisi ile *Termotropik* sıvı kristaller oluşur. Termotropik sıvı kristaller, ortamdaki sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı arafazlar gösterir. Termotropik mezofaz ısıtma veya soğutma sırasında kararlı veya kararsız olmasına göre ikiye ayrılır. Hem ısıtma hem de soğutma sırasında oluşan termodinamik olarak kararlı mezofazlar *Enansiyotropik*, sadece soğutma prosesinde görülen termodinamik olarak kararsız mezofazlara *Monotropik* fazlar denir. *Enansiyotropik fazlar* termodinamik açıdan dayanıklı fazlardır ve kristalin erime noktası ile berraklaşma noktası (Clearing point) arasında yer alır. Clearing point, sıvının izotropik hale reversible geçişi sırasında berraklaştığı sıcaklıktır.

Bazı durumlarda eğer yetersiz soğutma yapılırsa bileşikte sıvı kristal faz gözlenemez fakat bileşiğin sıvı kristal özellikteki bir çözücü içerisindeki çözeltisinin davranışları, *sanal sıvı kristal* özellikleri ortaya çıkarabilir.

Yapısal faktörler gözününe alındığı zaman sıvı kristaller klasik olarak 2 temel gruba ayrılırlar; *Kalamitik*(çubuksu) ve *diskotik*(disk şekilli) sıvı kristaller (Sage, I., 1990). Son yıllarda bunların yanında hem kalamitik hem de diskotik şekli birleştiren bileşikler tanımlanmış ve *fazmitik bileşikler* olarak adlandırılmıştır (Espinet, P., vd, 1992, Bruce, D., vd, 1993).

Kalamitik sıvı kristal maddeler, yönelimsel düzen içeren *nematik fazları*, heliptik düzendeki *kolesterik*, *kiral nematik* ve statik olarak paralel tabakalardan oluşan *smektik fazları* oluştururlar.

Diskotik sıvı kristaller, *kolumunar fazların* yanı sıra *nematik* ve *kiral fazları* da oluştururlar.

*Lyotropik sıvı kristal fazlar*, katı bileşik üzerine çözücü eklenmesiyle oluşur. *Lyotropik nematik*, *kolesterik* ve *smektik fazları* bilinmektedir.

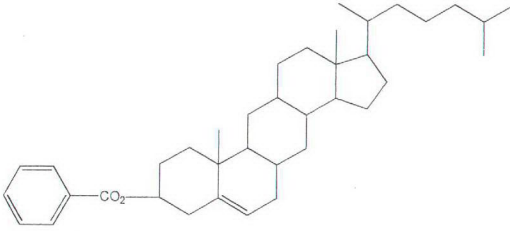
Termotropik ve Lyotropik sıvı kristal polimerleri bilinmektedir. Bu polimerler diskotik veya kalamitik sıvı kristal alt birimlerini, bağımlı gruplar ya da kombinasyonlar şeklinde içerebilirler.

Genel katogariilere ek olarak nadiren rastlanan sıvı kristal fazlarda vardır. *Bowlik fazları*, kubbe şekilli moleküller tarafından oluşturulur, *biaksial nematik fazları* da yine nadiren incelenmektedir. Tüm bunların yanında yeni fazlar isimlendirilmeye devam etmektedir (Sage, I., 1990).

### 2.3 Termotropik Kalamitik Fazlar

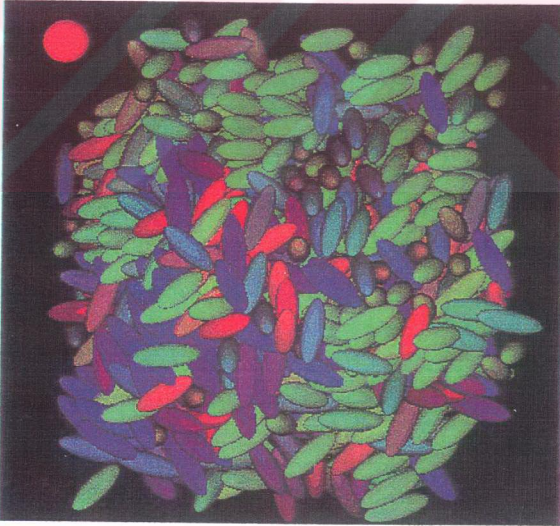
Çubuksu moleküllerden türemiş olan sıvı kristal fazları, mezofazların en iyi aydınlatılmış bölümünü oluşturmaktadır.

İlk incelenen sıvı kristal madde, *kolesteril benzoat* (Şekil 2.2), bu tip faz oluşturmaktadır. İki ya da daha fazla aromatik halka taşıyan terminal gruplar içeren sistemler, genellikle birbirlerine yakın kristal fazlar içermeleri ve sentezlerinin kolaylığı nedeniyle sıvı kristal kimyasının temelini oluşturan örnek fazların incelenmesini sağlamıştır.



Şekil 2.2 Kolesteril benzoat

Sıvı kristal fazları anizotropik moleküllerin yönelimsel düzenlerinin özelliklerini gösterirler, ayrıca pek çok mezofazda ek konumsal ve yönelimsel düzenler de bulunmaktadır (Sage, I., 1990).



Şekil 2.3 İzotropik faz

### 2.3.1 Nematik Faz (N)

Nematik fazı oluşturan bileşikler, genellikle düşük viskoziteli akışkanlardır ve moleküllerinin tamamı sadece yönelimsel düzen içerisindedir. Moleküllerin aksiyel komponentlerinin daha büyük olması makroskopik hacim içerisinde paralel olarak yer almalarına neden olur (Şekil 2.4, Şekil 2.5). Sıvı kristal fazlar içerisinde en düzensiz yapı nematik fazlardadır. Akışkan içerisinde istatistiksel olarak daha uzun olan aksiyel komponentler birbirlerinden oldukça uzakta paralel bir düzen içerisinde yer alırlar. Fakat moleküller hiçbir konumsal düzen içermezler ve bu sayede aksiyel komponentlerinin etrafında serbestçe dönebilirler. Farklı terminal gruplar içeren sıvı kristal molekülleri doğal olarak hiçbir ek düzen içermezler. Kısa eksen etrafında 180 derecelik bir dönüm hareketi aynı enerji düzeylerinde kalmalarına yardımcı olur.

Moleküllerin aksiyel komponentlerinin, seçilen bir yönelimin doğrultusuna paralel olarak çizilen referans vektöre *yönlendirici vektör* adı verilir.

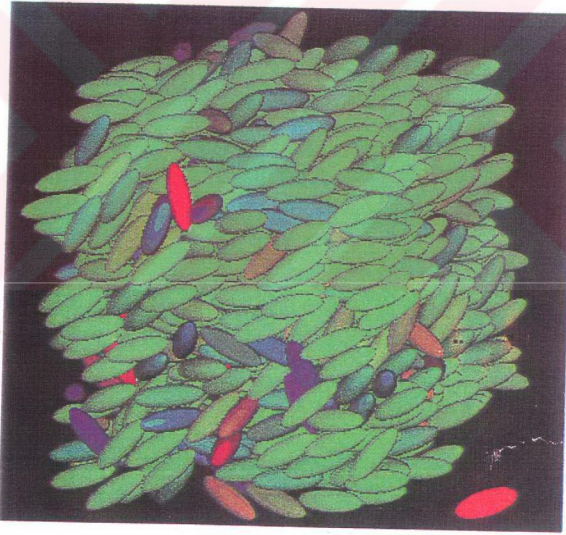
Ortalama olarak nematik sıvı kristal molekülleri birbirlerine paralel olarak yer aldıkları halde tüm gerçek sıvı kristal fazlarda bu yönelimde büyük bir düzensizlik görülür.

Bu yüzden düzen parametresi tanımlanmış ve aşağıdaki varsayımlarla özellikleri belirlenmiştir.

- 1) İzotropik bir sıvının düzen parametresi 0'dır.
- 2) Moleküllerin aksiyel komponentleri arasında mükemmel bir düzen bulunan ideal sıvı kristallerin düzen parametresi 1'dir.
- 3) Düzen parametresi nematik fazın aynı simetrik özelliklerine sahiptir. Özel olarak bir molekülün uzun eksen etrafında 180 derecelik bir dönüm yapması ya da yönlendirici vektör ile yaptığı açının tam tersine dönmesi düzen parametresini değiştirmez (Sage, I., 1990).



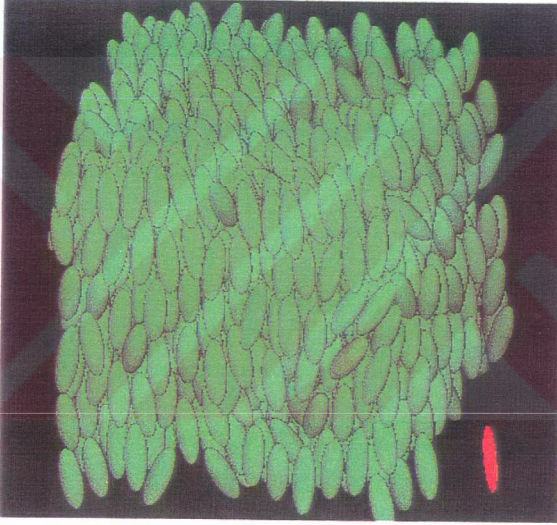
Şekil 2.4 Nematik faz tekstürü



Şekil 2.5 Nematik faz

### 2.3.2 Smektik Faz (S)

Smektik fazı oluşturan moleküller, yönelimsel düzenlerinin yanı sıra ek olarak katmanlar halinde düzenlenmişlerdir (Şekil 2.6). Smektik fazların gözlenmesi moleküllerin daha uzun olan aksiyel komponentleri etrafında serbestçe dönmesi engellendiğinde gerçekleşir. Mezofazlar arasında katılara en çok benzeyen smektik fazdır ve yüksek viskoziteli veya mumsu katı benzeri maddeler halinde oluşur (Sage, I., 1990).



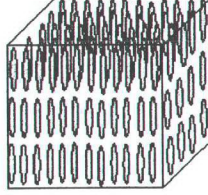
Şekil 2.6 Smektik faz

Litaretürde A'dan başlayarak H'ya kadar sekiz tane smektik yapı isimlendirilmiştir. Son zamanlarda smektik J ve K fazları da bulunmuştur.

#### *Smektik A Fazı*

Smektik fazlar içerisinde en düşük moleküler düzen içeren faz, smektik A olarak tanımlanmıştır. Bu faz türünde moleküller iki boyutta rahatça hareket ederler ve diğer

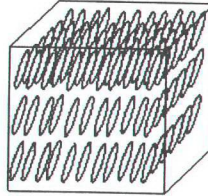
smektik fazlara göre daha düzensiz katmanlar oluşur. Üçüncü boyuttaki hareket katmanlar arasında olabilir ancak bu hareket belirli bir enerji düzeyi ile sınırlıdır.  $S_A$  fazında moleküllerin büyük aksiyel komponentlerinin yönelimsel düzenleri katmanların düzlemine dik olarak yer almaktadır (Şekil.2.7).



Şekil 2.7 Smektik A fazı

### *Smektik C Fazı*

Moleküllerin bir tarafa eğimli olarak yer aldıkları katmanlardan oluşan simetrik C fazı ( $S_C$ ) smektik A fazına benzer (Şekil 2.8). Moleküllerin katmanlar arasındaki eğimleri korolasyon durumundadır ve  $S_C$  fazı yapı bakımından biaksialdir (iki eksenli) (Sage, I., 1990). Smektik C katmanlarında yer alan moleküller konumsal olarak düzensizdirler ve serbestçe hareket ederler. Katmanlar esnek ve kolayca birbirleri üzerinde hareket edebilirler. Bazı smektik C modifikasyonlarında eğim açısı sıcaklıkla değişim gösterirken diğerlerinde sabittir (Duprë, D.B., 1965).



Şekil 2.8 Smektik C fazı

### *Smektik B, G ve H Fazları*

Smektik B ve H katmanlarındaki moleküller düzenli bir yapıya sahip olmaları nedeniyle smektik A ve C den ayrılabilir. X-ışınları fotoğrafları, smektik B sıvı kristalinin hegzagonal bir düzenin, moleküllerin uzun aksiyel komponentlerine dik olarak yer aldığı göstermiştir. Hekzatik smektik B fazında ( $S_B$ ) moleküller katman düzlemine dik olarak yer almanın yanı sıra uzun olan aksiyeli komponentin etrafında rahatça dönme hareketi yapabilmektedir. Tüm yapının içerisinde bulunan hegzagonal ağlar sayesinde yapının tamamı daha yüksek bir moleküler düzene sahip olur.

Bu şekilde oluşmuş katmanlar smektik G ve H gibi eğimlenmiş moleküller içerebilir. Moleküllerin bu şekilde katmanlar arasındaki düzenleri B ve H fazlarının A ve C fazlarından daha katı olmalarına neden olmuştur. Smektik B fazının üç boyutlu düzeni onun daha çok yumuşak bir katı olarak görülmesine neden olmaktadır.

### *Smektik D*

Sadece birkaç bileşik smektik D fazı oluşturmaktadır. Smektik D fazları optikçe izotropiktir ve birçok molekülün misellerinin oluşturduğu kübik bir düzen içerir. Smektik D yapısı katmanlı değildir ve smektik bir faz olarak alınıp alınmayacağı tartışma konusudur.

### *Smektik E*

X-ışınları analiz sonuçları smektik E fazının katmanları arasında yüksek bir moleküler düzen bulunduğunu göstermektedir. Moleküller üç boyutlu düzenli bir yapıda ve katıdır.

### *Smektik F*

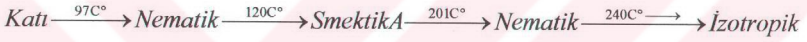
Bu faz her ikisinde de eğimli yapı olmasından dolayı Smektik C'ye benzer fakat hegzagonal olmayan bir düzen gözlenir. Smektik F fazı Smektik C'den daha düzenli bir yapıya sahiptir.

### Kiral Smektikler

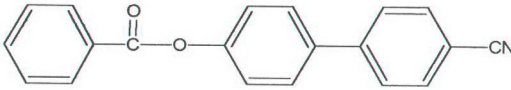
Smektik sıvı kristalin, optikçe aktif bileşiklerden meydana gelmesiyle, ya da içerisinde çok az miktarda kiral molekül katılmasıyla oluşan özel bir durumdur. Bu şekilde oluşan smektik fazlar kolesterik sıvı kristallerden daha kuvvetli optikçe aktif maddelerdir ve nadir şekilde görülmektedir (Dupr , D.B., 1965).

Sıvı kristal fazları birarada içeren bileşik ve karışımlarda smektik fazlar, nematik fazlara göre daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkarlar. Fakat bunun pek çok istisnası ile karşılaşılmaktadır.

 rnek olarak 4-oktiloksibenzoik asidin, 4'-siyanobifenil esteri (Şekil 2.9) sırasıyla;



faz geçişlerini gösterir. Bu durum nematik fazların ısıtılması ya da soğutulmasıyla smektik fazların oluştuğunu belirtmektedir. Bu şekilde değişik bir faz dizisi meydana getiren bileşiklere genellikle apolar bağlı gruplar içeren ve terminal siyano veya nitro grubu içeren bileşiklerde rastlanır( Sage, I., 1990).



Şekil 2.9 4-oktiloksibenzoik asidin, 4'-siyanobifenil esteri

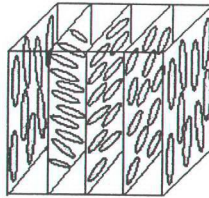
### 2.3.3 Kolesterik Sıvı Kristaller

Kolesterik sıvı kristal yapısının ismi bu mezofazı oluşturan bileşiklerin kolesterol türevlerinden meydana gelmiş olmalarından kaynaklanır. Genel olarak yapılarındaki optik özelliklerle alt sınıflarına ayrılmışlardır. Kolesterik sıvı kristaller optikçe aktiflerdir. Bu optikçe aktiflik sayesinde oluşan dönüm kuvvetleri moleküllerin birarada kalmasını sağlamaktadır.

Kolesterik sıvı kristaller doğal bir vida yapısındadır. Temelde kolesterol ester yapısındaki uzun ve ince moleküller düz olup, yan gruplar haricinde, kaynaşmış halkalar şeklinde bir düzlemde yer alırlar. Moleküllerin aksiyel komponentlerinin düzlem üzerinde yatay olarak birbirlerine paralel bir düzende yer aldığı düşünülmektedir. Katmanlar birbiri üzerine yığılmış şekilde bulunur ve düzgün bir şekilde birbiri üzerinde hareket edebilir.

Her katman 45 derecelik bir açıyla moleküler düzlemin dışında yer alan fonksiyonel gruplarla birlikte hareket ederek heliks şeklinde bir dönüm gerçekleştirir(Şekil 2.10). Heliksoidal yapıdaki dönme hareketi, 0,2-100  $\mu\text{m}$  arasındaki dalga boyuna sahip polarize ışığın çevrilmesine neden olur. Böylece bu yapı optik çevirme açısının  $1000^\circ/\text{mm}$  olmasına neden olur ki normal optikçe aktif organik sıvılarda bu değer nadiren  $300^\circ/\text{mm}$ 'nin üzerine çıkar.

Kolesterik sıvı kristaller kendiliğinden heliptik dönüm hareketi yapan nematikler olarak da adlandırılır ve nematiklerin özel bir durumu olarak gösterilir.



Şekil 2.10 Kolesterik faz

Kolesterik sıvı kristal oluşabilmesi için bir kiral merkez gereklidir. Normal nematik sıvı kristal veya smektik C fazları da, kolesterik yapıya optikçe aktif madde eklenmesiyle oluşur. Optikçe aktif mezojenlerin rasemik karışımları nematik veya smektik sıvı kristalleri oluşturur. Heliptik dönüm hareketi yapmaları sebebiyle, nematiklerden daha yüksek vizkoziteye sahiptirler ancak smektikler kadar da hareketleri sınırlı değildir.

Mavi faz, mavi-gri faz ve yeşil faz (renkler sadece ışık yansıtıldığında gözlenir) kolesterik-izotropik geçiş noktasının biraz altında küçük bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bu fazlar bir miktar dayanıklı ve optikçe de daha aktiftir. Fakat *brifrigent-çifti kırınım* yapmazlar. Tüm kolesterikler mavi faza sahip değildir. Bazıları, örneğin; *kolesteril miristat*, izotropun soğutulması sırasında meydana gelir. *Kolesteril propionat*'da ise hem ısıtma hem de soğutma sırasında gözlenir. Mavi fazın modellenmesinde izotropik görünüm yanı sıra bazı noktalarda kübik yapıların da olduğu öne sürülmektedir (Duprë, D.B.,1965).

#### 2.4 Termotropik Diskotik Sıvı Kristaller

Düz disk şekilli moleküllere sahip sıvı kristal bileşikler ilk olarak 1977 yılında sentezlenmiştir (Şekil 2.11). (Espinet, P., 1993). Diskotik nematik fazlar daha önceleri petrol artıklarının pirolizlenmesi sonucu elde edilen karışımlarda gözlemlenmiş, fakat yapısı aydınlatılamamıştır. Diskotik mezojenler bir ana yapıya bağlı olan 4, 6 veya 8 tane zincir içeren bileşiklerdir. Diskotik sıvı kristal fazlarda da kalamitik fazlarda görülen bir çok fazın bir sıvı kristal içerisinde ortaya çıkışı (polimorfizm) gözlenir.

*Kolumnar (kolonsu) fazlarda* diskotik moleküller yığınlar halinde bulunur ve bu yığınların molekül içindeki uzaklıkları düzenli ya da düzensiz olabilir, hatta hegzagonal ya da tetragonal küçük yapılar oluşturacak şekilde düzenlenmiş olabilirler.

Kolonlar arasındaki moleküllerin yönelimi değişik tetragonal kolumnar(kolonsu) fazlarda farklılık gösterir.

*Diskotik Nematik* faz kalamitik faza benzer özellikler gösterir ve sadece moleküler yönelimsel düzen içerirler.



Şekil 2.11 Diskotik sıvı kristaller

Diskotik sıvı kristaller henüz pratik uygulamalarda kullanmak için elverişli değildir. Tüm mezofazları oda sıcaklığının çok üstünde oluşur (Sage, I., 1990).

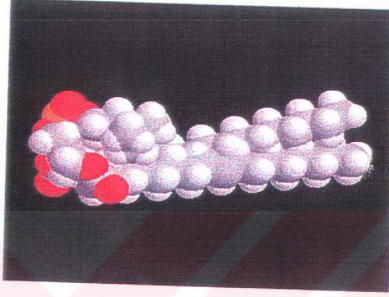
## 2.5 Lyotropik Fazlar

Lyotropik sıvı kristal fazları, maddenin uygun bir çözücü içerisindeki belirli konsantrasyon ve sıcaklıkta çözünmesiyle meydana gelir. Lyotropik sıvı kristaller, çözelti halindeki maddelerdir (Sage, I., 1990).

Sabun filmleri çok bileşenli lyotropik sistemlerdir. Amfilik sabun molekülleri sulu çözeltilerde çift katmanlı bir yapı alırlar, bu sayede parafik kısımlar ile su molekülleri arasında minimum temas gerçekleşir. Çift katmanlı yapının dışında kübik ve hegzagonal düzende bulunan amfilik moleküllerin sulu çözeltileri de vardır. Bu büyük moleküller iki ayrı

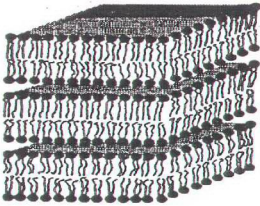
kısımdan meydana gelir; birincisi lipofilik kısımdır ve iki hidrokarbon zincirinden meydana gelir diğeri de fosfor ve azot atomları içeren polar (hidrofilik) kısımdır (Şekil 2.12).

Amfilik moleküllerden meydana gelen bir kristale su eklenmesiyle lamellar bir yapı meydana gelir. Bu yapı termotropiklerin smektik A fazına benzer.

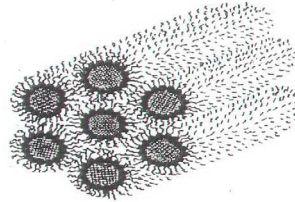


Şekil 2.12 Lyotropik çözelti

Moleküler düzen, hidrofobik olan kısımların birbirlerine doğru, hidrofilik olan polar gruplarında dışarı doğru yer almaların, böylelikle hidrofobik kısımların suyla temas etmesini engelleyecek şekilde meydana gelir. Lyotropik fazların moleküler düzenleri farklı şekiller meydana gelmesini sağlar. Bu yapılar şekil 2.13'de gösterilmiştir (Duprë, D.B., 1965).



(a)



(b)

Şekil 2.13 Lyotropik fazın moleküler düzenleri

Birçok bileşik termotropik veya lyotropik sıvı kristal olarak tanımlanmıştır. Fakat bazıları hem termotropik hem de lyotropik fazları göstermektedir ki bunlara *amfotropik sıvı kristaller* denir(Sage, I., 1990).

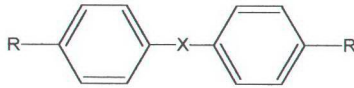
## 2.6 Sıvı Kristal Faz-Yapı İlişkisi

Bir molekülün mezomorfik yapıya sahip olabilmesi için düz ve uzun yapılı bir zincire sahip olması yeterli değildir. n-Parafinler ve asetik asit homologlarının molekülleri uzun, ince ve gerekli tüm anisotropiye sahip olmalarına karşılık sıvı kristallerin karakteristik özelliklerini göstermezler. Bu maddelerde moleküller arası çekim kuvvetleri, katının eritilmesi sonrasında düzenli ve paralel bir dizilimin kazanılması için yeterli güce sahip değildir.

Smektik, nematik, kolesterik gibi belirli mezomorfik yapıların oluşması sadece molekül şekline bağlı olmayıp, aynı zamanda molekül içindeki polar grupların yerine ve kuvvetine, molekülün toplam polaritesine ve kiral merkezlerin varlığına da bağlıdır. Moleküler etkileşimler genellikle dipol-dipol etkileşimleri, dipol-kışkırtılmış-dipol etkileşimleri, dispersiyon kuvvetleri ve hidrojen bağlarıdır. Dispersiyon kuvvetleri, tek başlarına en azından basit alifatik bileşiklerde, sıvı kristal özelliklerin gözlenmesi için gerekli moleküler düzenin sağlanmasında yetersiz kalırlar, örneğin düz zincirli parafinler eritildiklerinde normal sıvıları oluştururlar.

Dipol-dipol ve dipol-kışkırtılmış-dipol etkileşimlerinin de etkili olabilmesi için için molekülün polar gruplar içermesi veya kuvvetli polariteye sahip olması gerekir. Bundan dolayı sıvı kristal bileşiklerde sıklıkla aromatik gruplar, çift bağlar, üçlü bağlar görülür.

Nematik ve smektik fazın gözleendiğini molekülleri için genel bir yapı şekil 2.14'de görülmektedir.



Şekil 2.14 Nematik ve smektik fazın gözleendiği moleküler şekil

Benzen halkalarından oluşan ana yapı, bir X fonksiyonel grubuyla birbirine bağlanmaktadır. Bazı X bağlayıcı gruplarının ve sıvı kristal serilerinin isimleri tablo 2.1'de belirtilmiştir.

X grubu	Serinin ismi
$\text{—C}=\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$	Schiff bazları
$\text{—N}=\text{N—}$	diazo bileşikleri
$\text{—N}=\text{N—}$ ↓ O	Azoksi bileşikleri
$\text{—C}=\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$ ↓ O	nitronlar
$\text{—C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$   H	stilbenler
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	tolanlar
$\text{—O—C—}$    O	esterler
$\text{—}$	tek bağ bifeniller

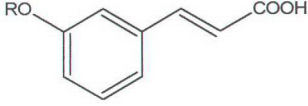
Çizelge 2.1 Bazı X bağlayıcı grupları

Uç kısımlarda para konumlarında yer alan  $R_1$  ve  $R_2$  ise alkil ( $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ), alkoksi ( $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ); açıl ( $-\text{OCO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) grupları,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$ , Sinamat ( $-\text{CH}=\text{CHCOOC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) veya halojenler olabilir.

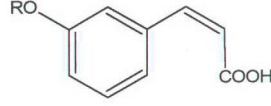
Eğer bu X grubu hareketsizse, mezofazın meydana gelmesine yardımcı olur. Fakat uç zincirlerdeki dallanma mezofazın oluşmasını engelleyici bir etki yapar.

Doymamış bağların önemi 2,4-nonadienoik asidin bir mezofaz oluşturmasından, fakat n-alifatik karboksilik asidin oluşturmamasından da anlaşılmaktadır. Burada yapıdaki iki adet doymamış çifte bağ molekülün polaritesini arttırmış ve moleküller arası etkileşimleri mezofazın oluşumuna elverişli bir düzeye getirmiştir.

Potansiyel sıvı kristal özellik gösterebilecek moleküllerin lineer şekillerinde meydana gelebilecek değişiklik bu özellikleri göstermelerini engelleyebilir. Örnek olarak trans-p-n-alkoksi sinnamik asit (a) mezomorfikken, cis izomeri (b) mezomorfik değildir.

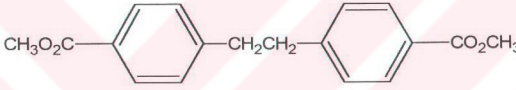


(a)

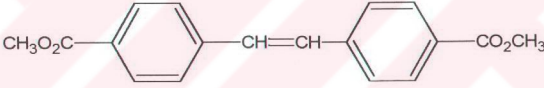


(b)

Dönme serbestliği, çift metilen köprülü bileşiklerde (c) çubuksu şekli bozduğundan sıvı kristal oluşumunu engeller. Stilben türevleri ise (d) temel olarak lineer ve mezomorfiktir.

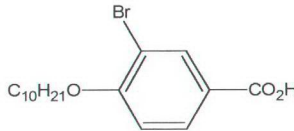


(c)



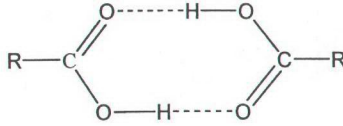
(d)

Yüksek molekül ağırlığına sahip fonksiyonel gruplar veya atomlar, çok yüksek polariteye sahip olsalar bile, çubuksu moleküllerin mezomorfik özelliklerini ortadan kaldıracaklardır. Örnek olarak 3-pozisyonunda yer alan bir Br atomu, 4-desiloksi-3-bromo-benzoik asit'in (e) mezoformik davranışlarını engeller.



(e)

Karboksilik asitlerde hidrojen bağlarının oluşu, moleküler birimlerin dimerizasyonla uzamasını sağlayarak mezomorfik karakterin meydana gelmesine yardımcı olur.

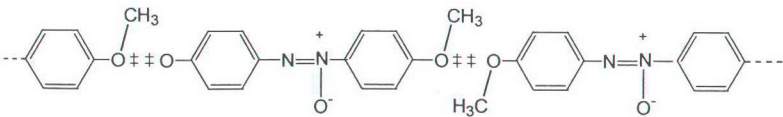


Sıvı kristalite açısından gerekli genel özellikleri gösteren bileşiklerin hangi tip mezomorfik yapı oluşturacaklarını kestirmek her ne kadar güç olsa da, yine de bazı genel eğilimler fark edilebilir. Örneğin;

Yapıda güçlü yanal etkileşimlere neden olan bu fonksiyonel grupların varlığı, mesela çubuksu moleküllerde uzun olan aksiyel komponentlerine etkiyen dipol kuvvetler, katmanlı smektik yapının oluşmasını sağlarlar. Eğer yapıda böyle yanal bir etkileşim yok ise, fakat aynı zamanda da mezoforfizm için elverişli bir durum varsa büyük bir olasılıkla nematik faz gözlenir.

Bazı durumlarda terminal dipolar gruplar arasındaki etkileşimler nematik yapının kararlılığını sağlar.

Örnek olarak p-azoksi anizol moleküllerinde metoksi dipol etkileşimleri nematik fazın oluşmasına yardımcı olur.



Kolesterik yapılar için bir asimetric merkez varlığı gerekir.

*Schiff bazlarından* türetilmiş olan sıvı kristaller termal özellikleri ve bir çok uygulama alanında kullanılmaları sayesinde yoğunlukla çalışılan bir gruptur. p-p'-Disubstitue Schiff bazlarının alkil karbonat terminal substituentleri taşıyan serileri üzerinde çalışılmıştır. Kararlı Schiff bazları hazırlanarak bir orto-hidroksi grubuyla karakterize edilmiş ve bu sayede hidroksi grubuyla anil bağlayıcı grubu arasında oluşan hidrojen bağıyla yapı daha kararlı bir hal almıştır (Duprë, D.B., 1965).

## 2.7 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları

1968'den önce sıvı kristaller yalnızca üzerine deney yapılan maddelerdi. Bu tarihten sonra sıvı kristal göstergelerin (*Liquid Crystals Display, LCD*) geliştirilmesi üzerine tüm dünyada yoğun bir çaba harcanmaya başlandı. Sıvı kristal displaylerin en çok kullanılan uygulama alanları dijital kol saatleri, hesap makineleri, masa üstü PC'ler televizyonlar, elektronik not defterleri (Personal Digital Assistans, PDAs) ve otomatik uygulamaları olarak verilebilir (Gündüz, E., 1992).

Aerodinamikte, uçak yüzeylerine kaplanan sıvı kristal maddeler yardımı ile yüzeye vuran şok dalgalarının etkisi analiz edilir. Bu teknik uzay araçlarının yapılarının termal testleri sırasında kullanılmaktadır (Gündüz, E., 1992).

Yapılan araştırmalar sıvı kristal polimerlerinin silinebilir kompakt disketler içinde ideal olduğunu göstermiştir (Attard, Imrie, 1992)

Kolesterik sıvı kristallerin sıcaklığa bağlı olarak renk değişimi göstermeleri bu maddelerin sıcaklık ölçümlerinde ve sıcaklık göstergeleri yapımında kullanılmasını sağlamıştır (Duprë, D.B., 1965). Kolesterik yapılı sıvı kristal maddeler ısı haritalarının oluşturulmasında kullanılırlar. Böylece hangi bölgelerin daha iyi ısındığı saptanmış olur (Koswig, H.D., 1985). Kolesterik bir madde veya kolesterik maddelerin karışımları aynı sıcaklıkta daima aynı renge sahip olurlar ve oluşan renklenme sıcaklık değişimlerine son derece duyarlıdır. Sıvı kristal sıcaklık sensörleri 0.01 C° den daha düşük sıcaklık değişimine duyarlıdır (Duprë, D.B., 1965).

Sıvı kristallerin tıpta uygulanışı ilk kez termometre üzerinde olmuştur. Oral termometre, deri termografisi, jinekoloji, nöroloji, onkoloji, pediatri, cerrahi ve diş hekimliği gibi dallarda kullanılmaktadır (Koswig, H.D., 1985). Tıpta hastalıklı dokuların teşhisinde sıvı kristalli sensörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Deri enfeksiyonları ve tümörlerin sıcaklığı, bunları çevreleyen deri sıcaklığında iki üç derece daha büyük olduğundan bu sıcaklık farkı sıvı kristalli sensörlerle tespit edilebilmektedir (Şekil 2.15). Ayrıca deri sıcaklığındaki değişimleri gözleyerek sinir ve damar yollarının açık olup olmadığı belirlenebilir (Gündüz, E., 1992).

Kolesterik sıvı kristalleri radyasyon sensörlerinde kullanılır ve ultraviyole (morötesi), infared (kızılötesi), mikrodalga, ultrasonik ve iyonizasyon radyasyonlarını tespit eder.

Kolesterik sıvı kristal filmleri görüntü kaydetmek için hologramlarda kullanılır. Aynı zamanda sıvı kristaller kullanılarak basınç ölçen sensörlerin de yapıldığı bilinmektedir.

Kolesterik yapının heliptik düzlemi ve renk değiştirme özellikleri çok düşük konsantrasyonlardaki istenmeyen safsızlıklardan etkilenmektedir. Duyarlılığı milyonda birkaç parçacık seviyesinde olduğundan, birkaç parça safsızlık varlığı bile ani renk değişimlerine neden olur. Bu özellik belirli kimyasalların buharlarının izlenmesinde kullanılmaktadır (Duprë, D.B., 1965).

Plastik LC teknolojisinin geliştirilmesi ve araştırılmasına olan ilgi; yansıtıcı displaylerde, yapılarda ve ulaşım sektörlerinde kullanılan özel pencere, panel ve elektiriksel olarak idare edilen panjurlarda kullanılan matrisli LC'lerin stabilizasyonu ile başlamıştır (Şekil 2.16) (Hakemi, H., 1998).



Şekil 2.15 Deri enfeksiyonlarının sıvı kristalli sensörlerle tespit edilmesi



Şekil 2.16 Elektrooptik pencerelede uygulanması yapılmış PDLC'nin örnekleri

### 2.7.1 Biyolojik Sistemlerde Sıvı Kristaller

Birçok biyolojik sistem sıvı kristal özelliklere sahiptir. Vücudun birçok bölümünde özellikle lipid türevlerinde mezomorfik bileşikler yüksek miktarda bulunmuştur.

Atero skleroz ve aneminin bir türünde sıvı kristal fazların etkisinin olduğu bulunmuştur. Kas, tendon, korteks, siniri yumurtalık gibi canlı dokularda optikçe çift kırınım özellikleri görülür. Bu özellik sıvı kristallerin karakteristik bir özelliğidir.

Mezomorfik hal bir çok patolojik dokuda özellikle geniş lipid tabakalarında görülmüştür. Büyük miktarda mezomorfik bileşikler böbrek, karaciğer, dalak, beyin hücrelerinde, aort damarlarının çeperlerinde kolesterol türevleri olarak bulunurlar.

Tütün mozaik virüsü, kollojenler, anemi hemoglobini, doğal proteinler, nükleik asitler ve fibrinojen çözeltileri sıvı kristal hali andıran örneklerdir.

Sıvı kristaller doku yapılarının ve biyokimyasal fonksiyonların oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Hücre zarının dinamik yapısında şekil olarak esneklik göstermesi, maddelerin seçici geçirgenliği kolesterik sıvı kristallerin rol aldığı düşünülmektedir. Birçok hücre içi organelde ve özellikle kromozomlarda, DNA (Deoksiribonükleik asid) yoğun olarak bulunur. DNA fazlarında kolesterik tekstür gözlemlenmiştir (Duprè, D.B., 1965).

### 3. SCHIFF BAZLARI

#### 3.1 Giriş

Aldehidlerin primer aminlerle yaptıkları reaksiyonlarla oluşan bileşikler ilk olarak *Schiff* tarafından çalışılmıştır ve bu bileşikler *Schiff bazı (imin)* olarak tanınırlar.



R = Alkil, Aril, H

R' = Alkil, Aril

R'' = Alkil, Aril, -NH<sub>2</sub>, -NH-Aril, OH

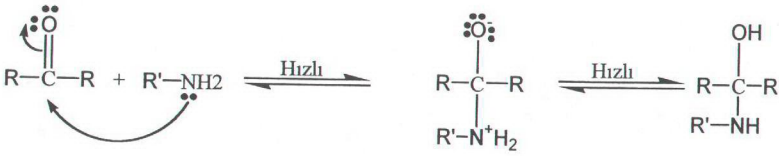
NH<sub>3</sub><sup>+</sup> dan elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan substitue iminler meydana gelir. Aromatik aldehidler (benzaldehit gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar.

#### 3.2 İmin oluşumu mekanizması

İmin oluşumunun mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. (Fessenden, R.J., 1992).

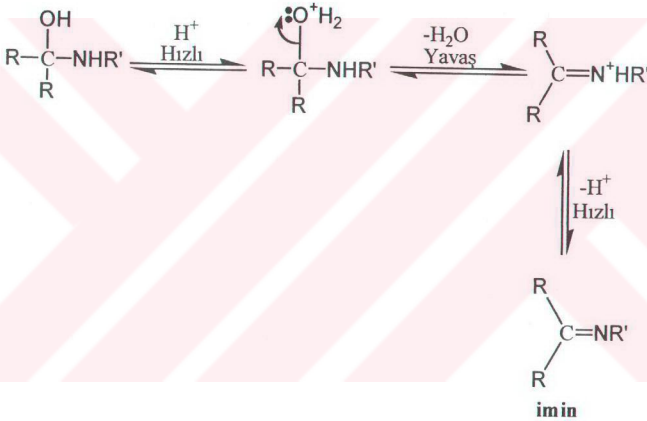
##### 1. Basamak: Katılma

Nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.



## II. Basamak: Ayrılma

Bu basamakta ise protonlaşmış olan -OH grubu su olarak ayrılır.



İmin oluşumu pH'a bağlı bir reaksiyon sistemidir. Çünkü, ilk basamak (katılma reaksiyonu) protonlaşmış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Eğer çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle bir durumda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Asit içinde;



Tepkimede ikinci basmak, protonlanmış  $-OH$  grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır.

Asitliğin yüksek olması, II. basmağın daha hızlı, fakat I. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, I. basamak daha hızlı, II. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır ( $pH=3-4$ ). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protanlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır (Fessenden, R.J.,1992).

### 3.3 Adlandırma

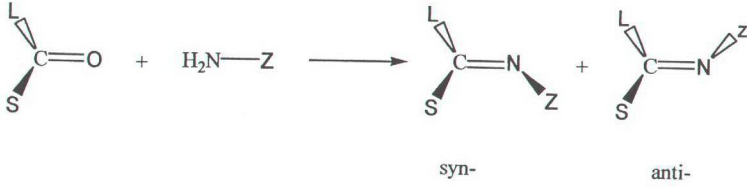
Bu bileşikler, genel bir sınıflandırma ile iminler olarak yada daha spesifik olarak aldiminler ve ketiminler,  $RCH=NR'$  ve  $R_2C=NR'$  olarak adlandırılabilirler. İminler genellikle türedikleri aldehit yada ketonun ismine  $-imin$  kelimesi eklenerek veya  $-aldimin$  ve  $-ketimin$  son ekleri kullanarak ifade edilirler.

Aminler, anilinden tüedikleri zaman genelde 'anil' ismi de kullanılır. Özellikle substitue bir amininden tüeyen ya da amin üzerindeki bir fonksiyonel gurubun vurgulanması için bu bileşikler, aldehit ile keton kısmı bir substituent olacak şekilde " $-iliden$ " son eki kullanılır. Birden fazla amin gurubu varsa di-, tri-, gibi ekler kullanılır.

### 3.4 Fiziksel özellikleri

Azot üzerinde substituent bulundurmayan küçük molekül ağırlıklı iminler kolaylıkla polimerize olduklarından çok az bilinmektedirler. Örneğin, formaldimin ( $CH_2=NH$ ) elde etmek için yapılan tüm reaksiyonlarda beklenen ürünün yerine bir gem-diamin türü olan heksametilentetramin elde edilir. İminler karşılıkları olan aminlerden daha az baziktir ve karbon-azot çifte bağı kromofördür. UV alanda absorpsiyon gösterir.

*Geometrik izomerlik*



Karbonil belirteçleriyle oluşturulan kondenzasyon ürünlerinde farklı izomerler görülebilir. Bu izomerler, genellikle, çifte bağa komşu gruplarına göre syn- ve anti- olarak ifade edilirler.

*Tautomeri*

$\alpha$ -Hidrojenine sahip alifatik aminlerle kondenzasyon iki basamaklı iminin elde edilmesine olası kılar.



#### 4. DÜŞÜK MOLEKÜL AĞIRLIKLI METALOMEZOJENLERİN SENTEZİ

Metalomezojenler , metal iyonu (elektron akseptör) ve birden fazla donör ligantlardan meydana gelmiştir. Sıvı kristal özellikleri ligantlar ile metal iyonlarının yapısına bağlıdır. Metal iyonlarının çeşitliliği metalomezojenler için fazla sayıda düşünülebilir. Fakat hazırlanan ligantların çeşitliliği daha da fazladır. Çok sayıda ligant bilinmektedir ve bunların metal komplekslerinin mezojenik özellikleri araştırılmaktadır. Metalomezojenler için sentezlenen ligantlar, metal komplekslerinin geometri ve stabiliteyi göz önüne alınarak hazırlanmaktadır.

Bu kısımda komplekslerin ve ligantların sentezine değinilmiştir. Seçilen örnekler kullanılarak en uygun metodlar örneklendirilmiştir. Sülfür, oksijen ve nitrojen içeren monodentat (tek dişli), bidentat (iki dişli) ve polidentat (çok dişli) ligantlarla ilgili tartışmalara değinilmiştir. Bu bölüm ligant yapısından daha çok kompleks yapısına göre bölümlere ayrılmıştır.

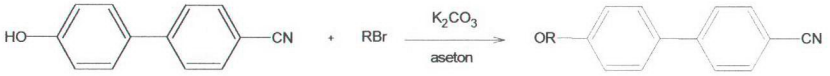
##### 4.1 Monodentat ligant içeren organometalik sıvı kristaller

Monodentat ligant içeren metalomezojenler, ticari olarak hazır bulunabilen ya da önceden hazırlanan metal kompleksleri ile promezojenik ligantların reaksiyonu sonucu hazırlanırlar. Mesela rodyum(I) ve iridyum(I) metallerinin kullanımıyla bir ligant içeren metalomezojenlerde metal grupları molekülün uç kısmındaki pozisyonlardadır. Paladyum(II), platinyum(II) ve gümüş(I) metallerinin kullanımıyla iki ligant içeren moleküllerde metal iyonu iki ligant arasında bulunmaktadır (Serrano, J.L., 1994).

Bu kompleksler kovalent (Rh, Ir, Pd, Pt kompleksleri) veya iyonik (bazı Ag ve Cu kompleksleri) karakterden birisi durumundadır. Bu nedenle metal iyonu kompleksin mezomorfik özelliklerinde büyük rol oynamaktadır ve dikkatli seçilmelidirler.

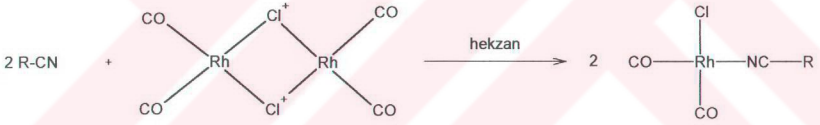
### 4.1.1 Nitril türevleri

Sıvı kristal nitril türevleri sentezinde ; 4-hidroksi-4'-siyanobifenil bileşiğinin Williamson eterifikasyonu sonucu kolayca elde edilen veya ticari olarak hazır bulunan ligantlar kullanılır.



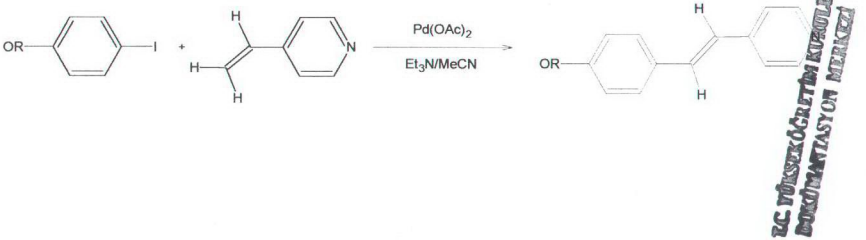
### Rodyum türevi

Bu reaksiyon sıvı kristal 4-alkoksi-4'-siyanobifenil ile cis konfigürasyona sahip kloro köprüler içeren dinükleer kompleksli  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  ün reaksiyonu ile oluşmaktadır.

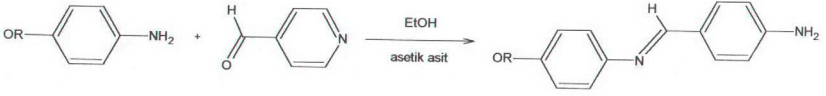


### 4.1.2 Piridin türevleri

4-alkoksiiyodobenzen ile 4-vinilpiridin bileşiklerinin, asetonitril ve trietilamin içinde, paladyumasetat katalizörlü ortamdaki reaksiyonu sonucu 4-alkoksi-4'-stilbazol sentezlenmiştir.

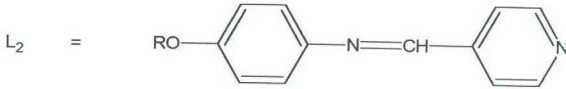
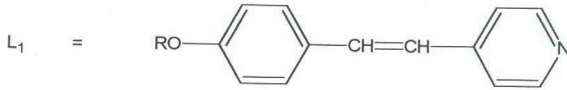
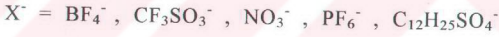


4-piridinkarboksaldehit ile 4-n-alkoksianilin bileşiklerinin etanol içinde, az miktardaki asetik asit katalizörlü ortamdaki reaksiyonu sonucu 4'-n-alkoksi-N-(4-piridilmetilen)anilin sentezlenmiştir (Marcos, M., vd., 1990).



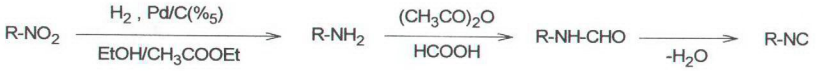
### Gümüş türevi

$L_1$ (alkoksistilbazol) ,  $L_2$ (4'-n-alkoksi-N-(piridilmetilen)anilin) ve  $L_3$ (4'-alkoksifenil-4-piridinkarboksilat) ün etanol içinde gümüş çözeltisi ile katılma reaksiyonu sonucu gümüş(I) tuzu elde edilir. Spektroskopik datalar ligantların stokiyometrik olarak uyum içerisinde olduğunu göstermiştir (Serrano, J.L., 1994).



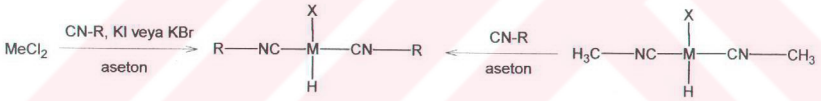
### 4.1.3 İzonitril türevleri

En uygun substitue nitro bileşiği ilk önce amine indirgenir. Asetik asit anhidrit ve formik asit kullanılarak amin grubu R-NH-CHO yapısına, buda fosforil klorür ve diisopropilamin varlığında dehidrasyon ile amine dönüşür.

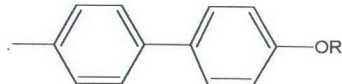
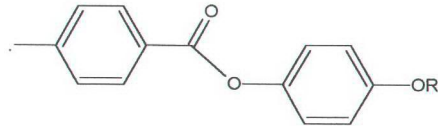
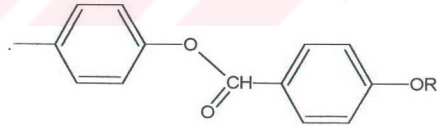


### Paladyum ve platinyum türevleri

Platinyum(II) kompleksleri  $\text{PtX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ile iki eşdeğer izonitril ligantının reaksiyonu ile hazırlanırlar. Paladyum(II) kompleksleri ise paladyum klorür ile iki eşdeğer asetoneitrilin aseton içinde aşırı miktarda  $\text{KX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) varlığında reaksiyonu sonucu elde edilir. Alternatif bir yol olarak da  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN}_2)$  ile asetoneitrilin aseton içindeki reaksiyonu ile elde edilir (Kaharu, T., vd., 1992).



R =



$\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$

## 4.2 Bidentat veya tetradentat ligant içeren organometalik sıvı kristaller

Bu bölüm, bidentat ve tetradentat ligantlarından türetilmiş metal çelat komplekslerinin hazırlanmasından bahsedilmektedir.

### 4.2.1 [M-(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)]-tipli metalomezojenlerin hazırlanması

#### 4.2.1.1 Schiff bazı türevleri

##### 4.2.1.1.1 Bidentat Schiff bazı türevleri

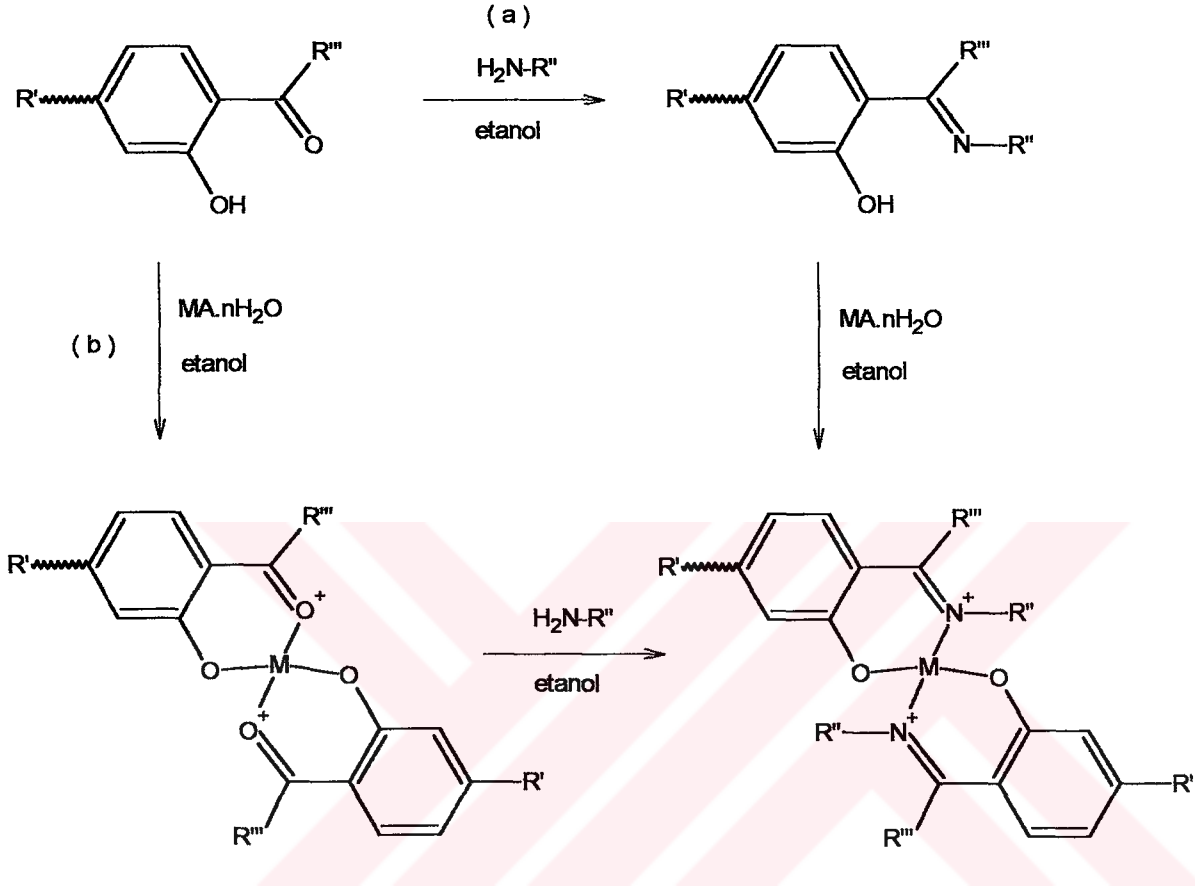
Bidentat schiff bazları için sentez metodları liganta bağlı olan substituentin yapısına bağlıdır. Genel olarak ligantlar, uygun bir aldehit ile substitue anilin in etanol içinde, buzlu asetik asit varlığında kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanırlar. Kompleksler için gösterilen iki sentetik yoldan biri kullanılır.

a yönteminde schiff bazı ile metal iyonunun baz varlığındaki reaksiyonu görülmektedir. Bu reaksiyonlar trietilamin veya asetat gibi baz varlığında homojen alkolik veya sulu alkolik çözeltiler içinde görülmektedir. Bu metod özellikle N-arilsalisilaldimin'lerin sentezi için kullanışlıdır. Fakat bazen sciff bazlarının hidrolizi nedeniyle N-alkil kompleksleri için başarısız olduğu görülmüştür (Holm, M.J., vd., 1966).

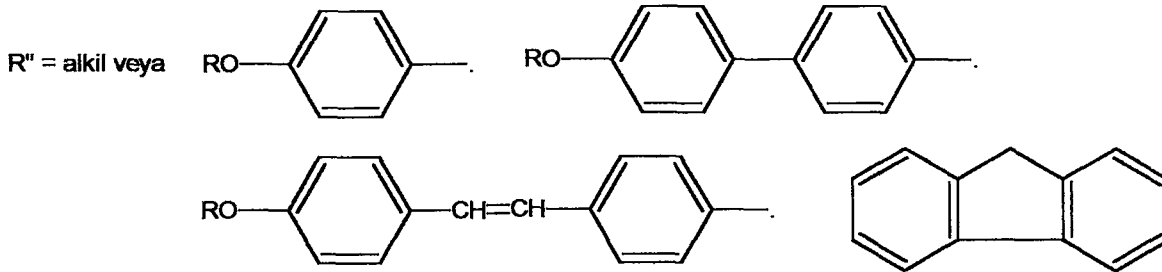
b yönteminde ise farklı bir yaklaşım vardır. Schiff tarafından keşfedilen bu yöntem çok uygundur. Bu nedenle bu yöntem bu tip kompleksler için en uygun genel hazırlama metodudur. Hernekadar a yolu metalomezojenlerin sentezi için kullanılan en yaygın yöntem olsa bile, b yolu komplekslerin mezomorfik özellikleri arasında karşılaştırma yapılmasına izin vermektedir.

b yolunda, alkoksibenzoat grubu salisilaldehitin 5-pozisyonuna saldırdığında sıvı kristal özellik gösteren ara bir salisilaldehit kompleksi oluşur. Eğer bu durum 4-pozisyonunda gerçekleşirse hiçbir mezomorfik özellik göstermeyen bis(salisilaldehit)bakır(II) kompleksi oluşur (Marcos, M., vd., 1989).

Komplekslerin geometrileri hem metale hemde liganta bağlıdır ve tetrahedralden kareye kadar değişim gözlenir. Kare ve kare piramit geometrileri sıvı kristal özellikleri arttırmırlar. Bununla birlikte tetrahedral geometri genellikle mezomorfik değildir.



$R' = \text{alkoksi, COOR, RO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}$  (3 veya 4 pozisyonu)



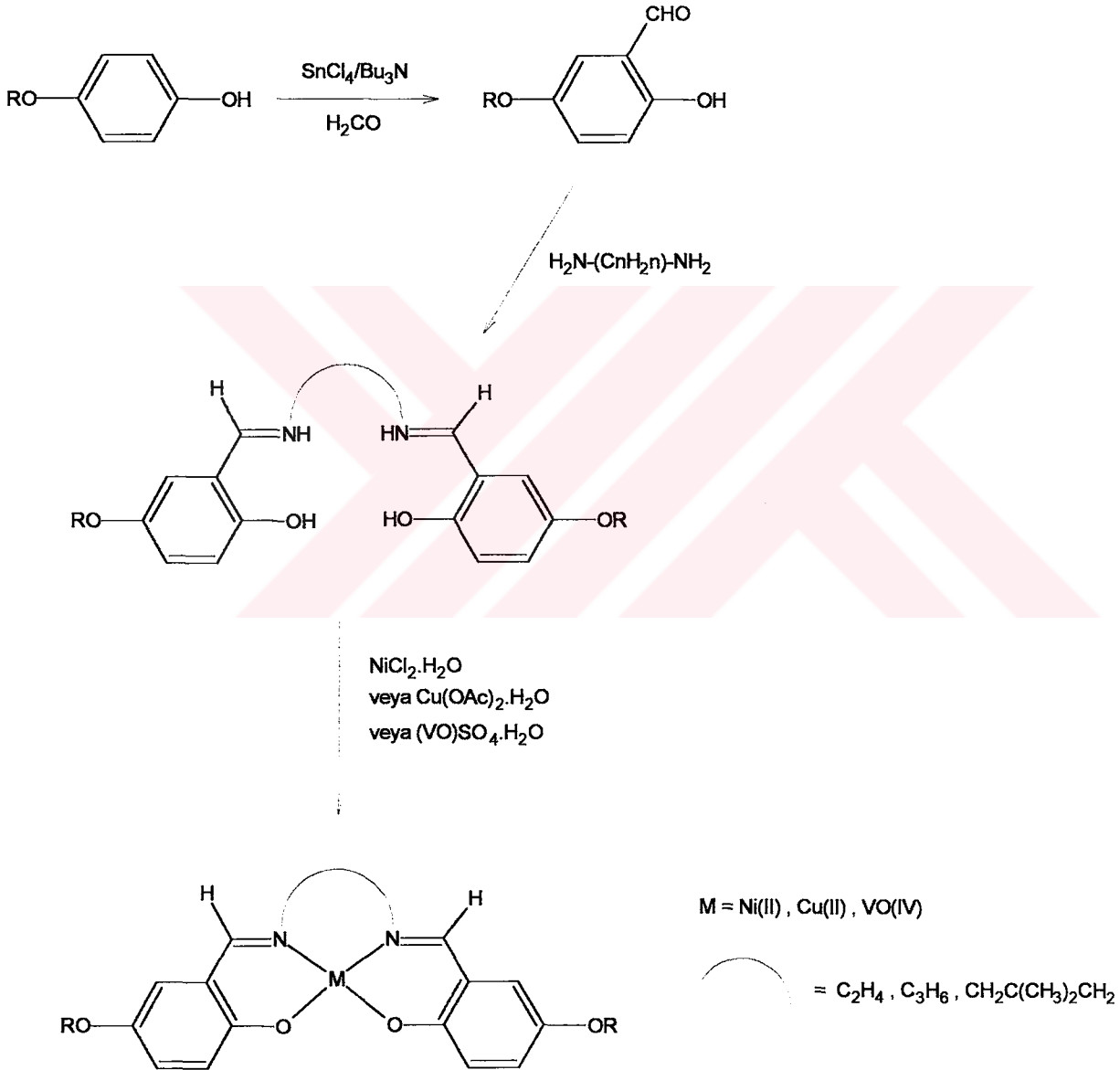
$R''' = \text{H, CH}_3$

$M = \text{Cu(II), Ni(II), Pd(II), VO(II), Zn(II), Co(II), FeCl(III)}$

$A = \text{AcO, SO}_4$

#### 4.2.1.1.2 Tetradentat schiff bazı türevleri

Tetradentat schiff bazı ligantları 5-alkoksi-2-hidroksibenzaldehit'in (4-alkoksifenol den sentezlenen) Casiraghi metoduna göre bir diamin ile kondenzasyonundan elde edilmiştir (Casiraghi, G., vd., 1980). Bakır(II), nikel(II) ve oksovanadyum(IV) schiff bazı kompleksleri metalin diimin ligantı ile koordinasyonu sonucu elde edilmiştir.

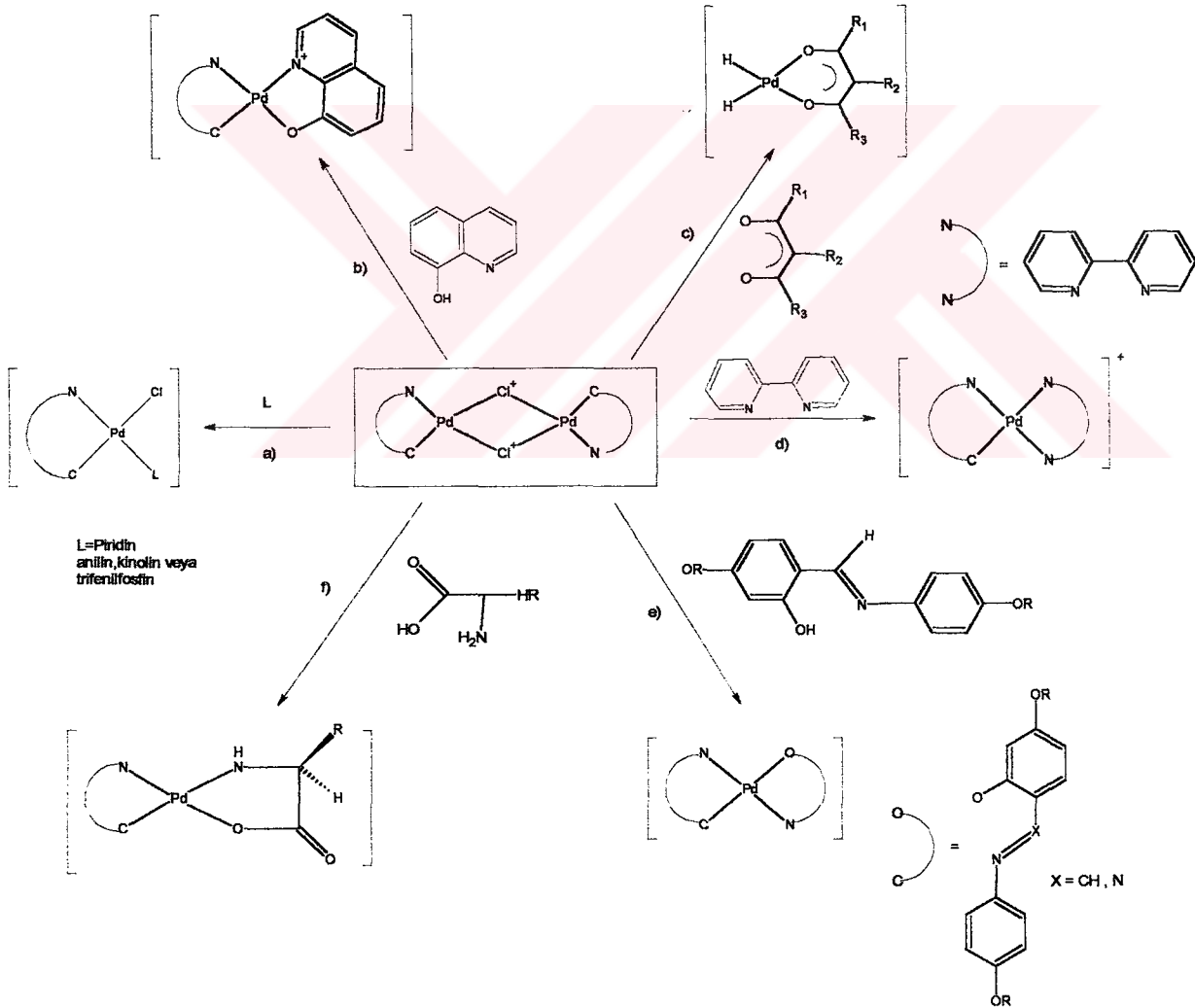




### 4.3 Bidentat ve tetradentat ligant içeren organometalik paladyum kompleksleri

#### 4.3.1 Mononükleer orto-paladyum komplekslerinin hazırlanması

Orto-metallendirilmiş kompleksler, kompleks içinde bağ yapılarının doğasından dolayı yüksek reaktiviteye sahip olma eğilimi gösterirler.  $\delta$ -metal-karbon bağı kısmen güçlüdür. Fakat palladyum-halojen bağları az kararlıdır. Halojen köprülü dinükleer paladyum(II) kompleksleri monodentat veya polidentat ligandlarla reaksiyona girerek nötral veya katyonik mononükleer kompleksler verirler (Serrano, J.L., 1994).



#### 4.3.1.1 Monodentat ligandlarla reaksiyon

Dinükleer palladyum(II) kompleksleri ile monodentat ligandların, örneğin; piridin, kinolin, anilin ve trifenilfosfin kloro köprüsünün kırılması sonucunda mononükleer komplekslerin oluşumu gözlenir. Bu mononükleer komplekslerin spektroskopik verileri yeni ligantları işaret eder. Bu yeni ligandlar orto-metal karbon atomlarına göre trans düzeninde bulunurlar (Ghedini, M., vd., 1990).

#### 4.3.1.2 Monoanyonik çelat ligantları ile reaksiyon

Bu reaksiyonlar kloro köprülü palladyum(II) komplekslerinin, kloro iyonlarının yer değiştirmesi şartı altında, halojen köprülerinin kırılmasını gerektirmektedir.

8-hidroksikinolat anyonu ve kloro köprülü dinükleer palladyum kompleksi (pirimidin substitue türevleri) arasındaki reaksiyon ürünü nötral komplekstir. X-ışınları çalışmaları sonucunda Pd-C ve Pd-O bağlarının cis düzenine sahip olduğu gözlenmiştir (Ghedini, M., vd., 1990).

Mononükleer palladyum(II) kompleksleri azo, imin ve pirimidin ligandlarından türetilmiştir. Bunlar dahi, dinükleer kompleksler  $[Pd_2L_2(\mu-Cl_2)]$  ile potasyum asetilasetonat ve gümüş nitrat (1:1 molar karışım), talyum(I) astilasetonat (Tl(acac)) veya diğer talyum(I) 1,3 disubstitue  $\beta$ -diketonlar ile bağ yapılarının kırılması yoluyla elde edilir (Şekil 4.17).

Azotürevlerinden elde edilerek oluşturulan dinükleer kompleksler izomerlerin eşit karışımı gibi oluşurlar. Bunun nedeni benzen halkalarının seçimsiz paladyumlaştırılmasıdır. Bu da farklı terminal alkoksi zincirlerinin ortaya çıkmasını sağlar. ( RO ve RO' gurupları gibi ) Bu karışımlardan türetilen mononükleer kompleksler dahi izomerlerin karışımı (1:1) gibidir.

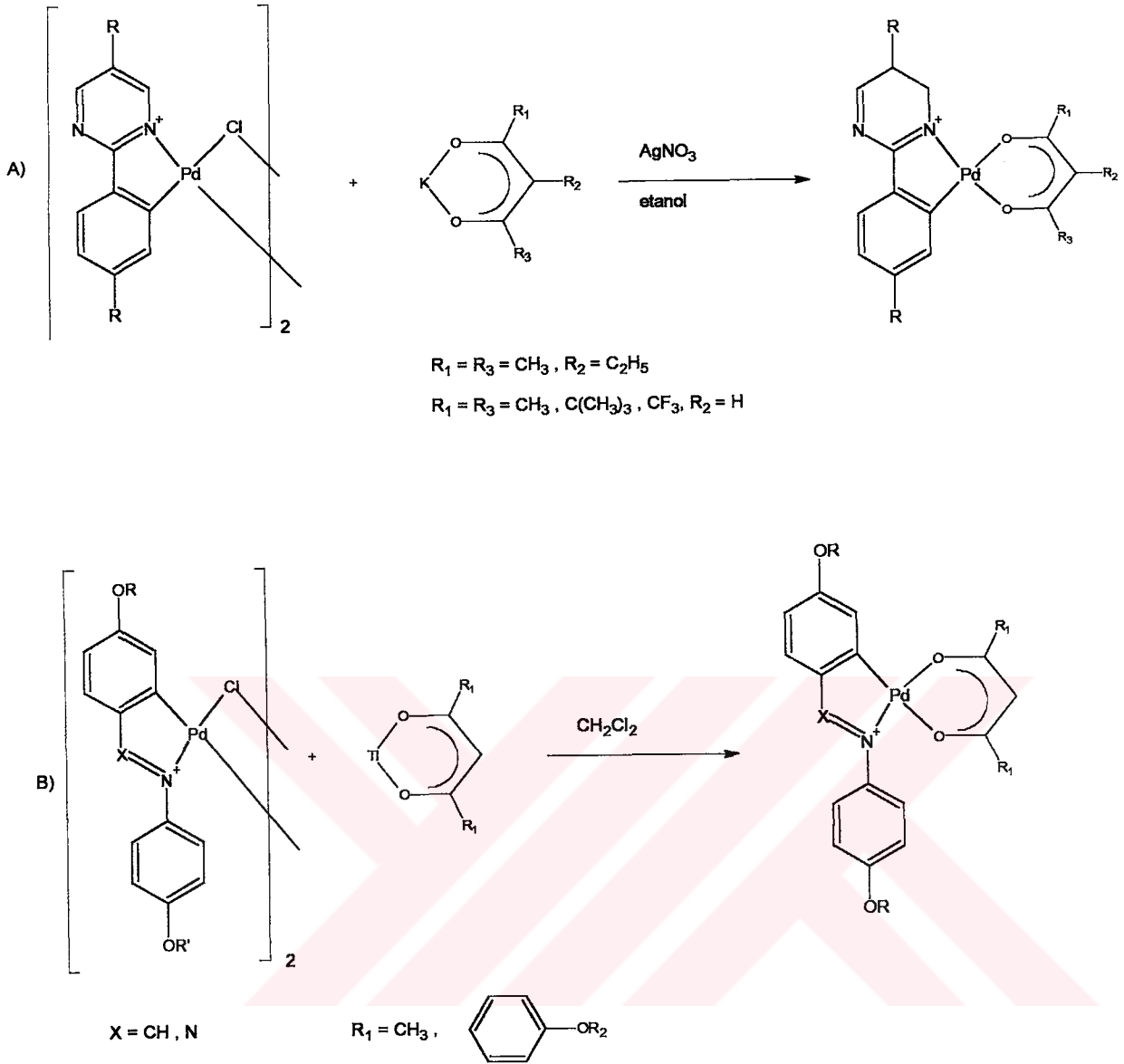
Azoksi ve salisildialdimin ligantlarından (Şekil 4.18) türetilen mononükleer palladyum(II) kompleksleri asetonitril içinde, gümüş tetrafloroborat ile kloro köprülü dinükleer komplekslerden, kloro köprülerinin kırılması yoluyla hazırlanarak  $[Pd(p-$

alkoksiazobenzen)(MeCN<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub> (2) kompleksi elde edilir.bu kompleks schiff bazı ile reaksiyona girer.

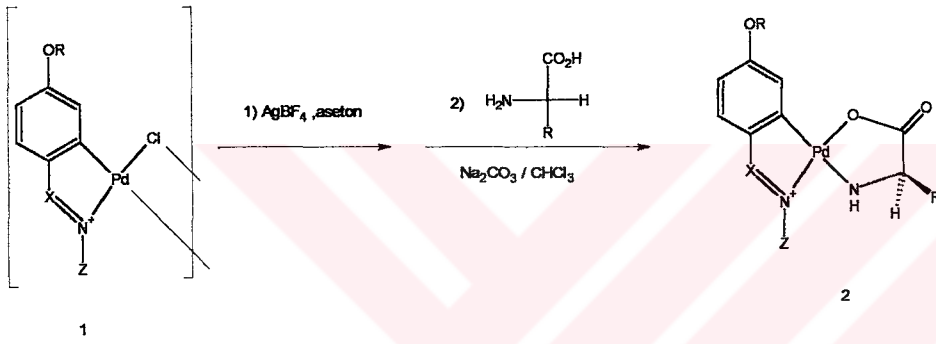
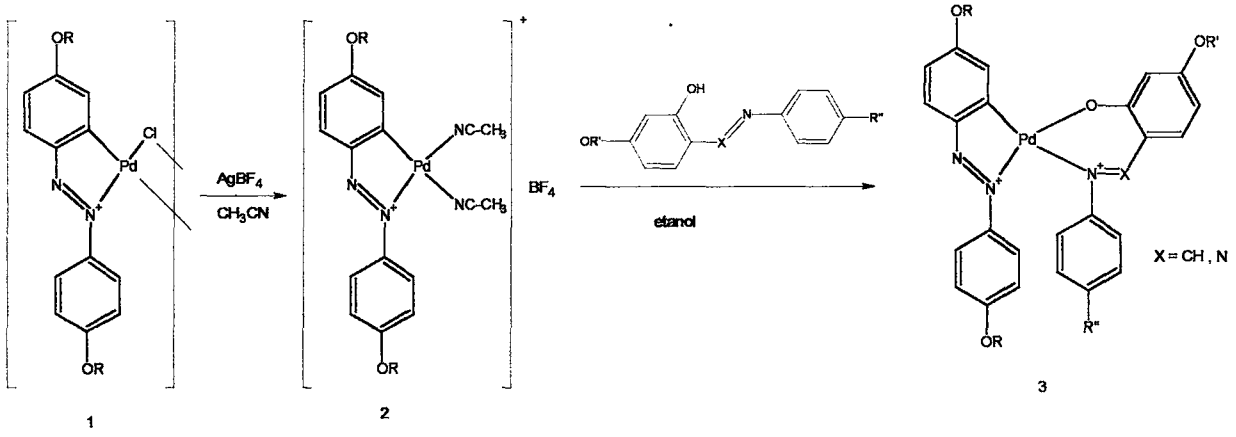
Kompleks 3 iki izomer karışımından oluşmalıdır. Bu izomerler metel merkezi etrafındaki donör atomların düzenlenmesinde farklılık gösterirler. Cis ve trans izomerlerinin yapıları şekil 3.17'de (sırasıyla, 1 ve 2) gösterilmiştir. Yapının <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi bütün izomerlerinin 1:5 cis:trans ürünleri şeklinde olduğunu gösterir.

Ara bileşik [Pd(p-alkoksiazobenzen)(MeCN<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub>, azobenzen ile sıvı kristal-karışım komplekslerini verir [(azoksi)Pd(azo)].

Azin, azo ve imin ligandlarından türetilmiş orto-paladyumlanmış mononükleer kompleksler bulunmuştur. L-aminoasit içeren kompleksler, L-aminoasitler kullanılarak hazırlanmıştır. L-aminoasitler dinükleer komplekslerdeki kloro köprülerinin kırıcı maddesi olarak kullanılır (Şekil 4.19).



Şekil 4.17 Pirimidin ve azo ligantlarından türetilmiş Pd kompleksleri



Şekil 4.18 , Şekil 4.19 Azo ve salisildiamin ligantlarından türetilmiş Pd kompleksleri

### 4.3.2 Dinükleer ve tetranükleer orto-Paladyum komplekslerinin hazırlanması

$[L_2M_2(\mu-X_2)]$  genel formüllü orto-metal kompleksleri, bir merkez köprü yardımıyla iki ligandın birleşmesiyle oluşmuştur. Bu kompleksler bu nedenle “H” biçimini tanımlarlar. Molekülün iki bölümünde yapısal olarak değişimi olanaklıdır. Bu bölgeler dikey ve hidrojenin yatay bağlantı bölümleridir.

H biçiminin dikey parçaları için farklı promesojenik başlangıç üniteleri kullanılabilir. Bu olasılıklar Azobenzen, Azoksibenzen, İmin, Azin ve pirimidin ligandlarıdır. Bu ligandlar, kompleksin yatay bölümünü oluşturan intermetalik köprüler ile birleştirilmiştir. Bu köprüler ; halojen, tiyosiyonat ve karboksilat olabilir.

Orto-metalasyon reaksiyonları için kullanılan ligandlar 1. derecede (klasik) organik bileşiklerdir. Azobenzen, azoksibenzen, imin, azin ve pirimidin’ler metalomezojenler için sentezlenen ligantlar arasında en çok bilinenler arasındadır.

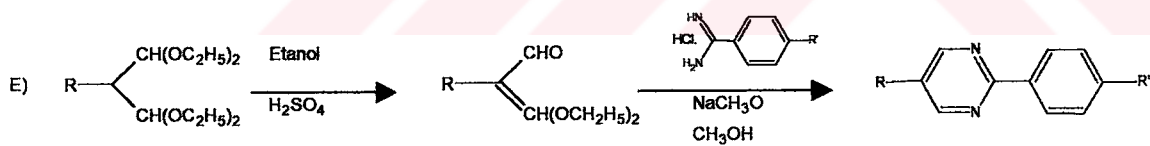
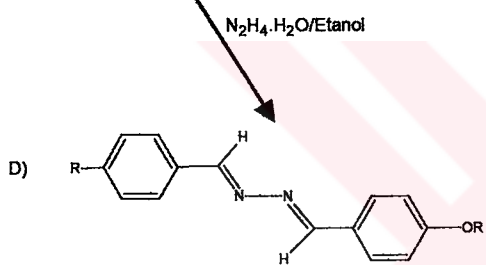
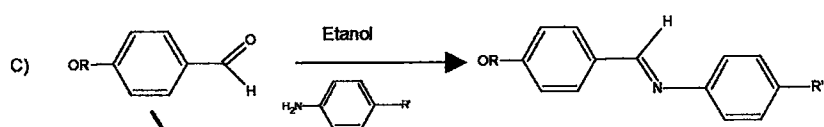
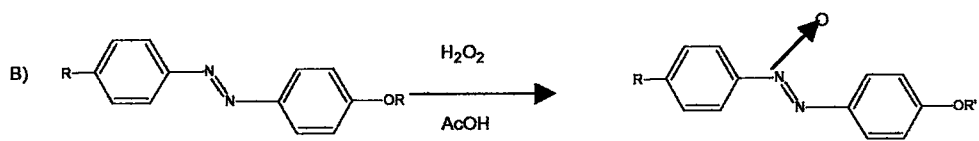
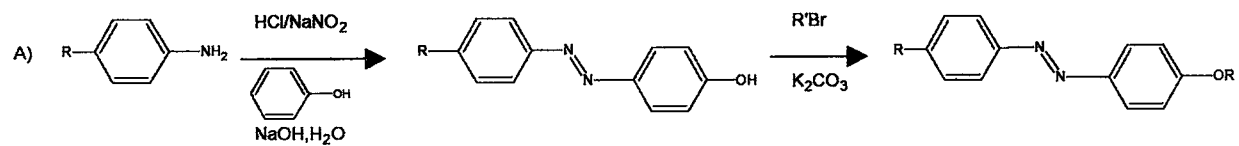
Azobenzen ligandları bir Fenol ile Anilin süstituentli Diazonyum tuzunun reaksiyonu ile hazırlanır. (A)

Azoksibenzen ligandları Azobenzenin Hidrojen Peroksit ile yükseltgenmesi sonucu elde edilir. (B)

İmin ligandları Aldehid ile uygun Aminin kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanır. (C)

Azinler, aldehid ile hidrazin hidrat’ın reaksiyonu ile hazırlanır. (D)

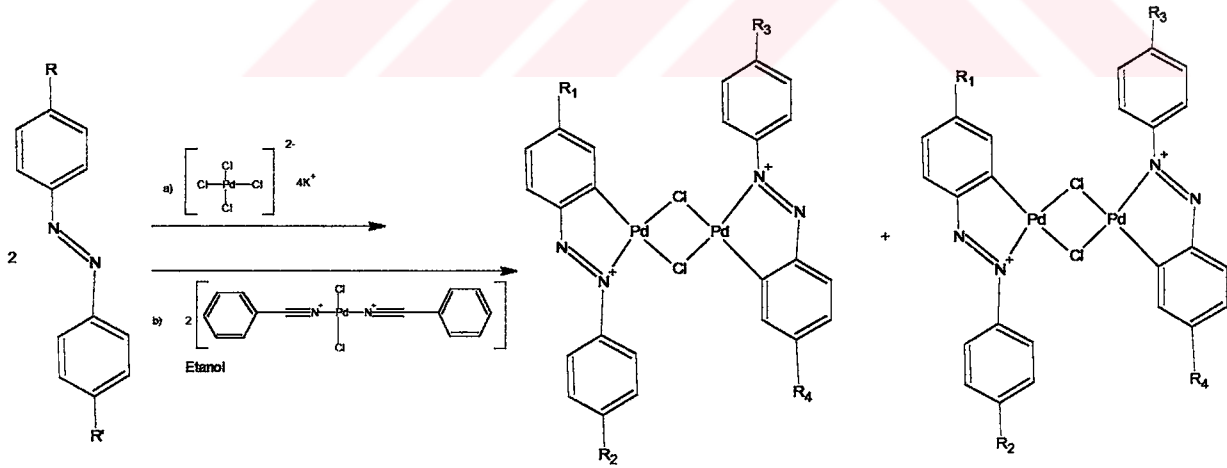
Pirimidin ligandları ise amidin hidroklorid ve  $\beta$ -Dikarbonil bileşiğinin türevi ile hazırlanır. (E)



### 4.3.2.1 Azobenzen türevleri

Klor köprüsüne sahip dimerik kompleksler, substitue Azobenzenlerin metalasyonu ile elde edilir. Ligant, iki benzen halkasının her biri için farklı bir substituent içeriyorsa, ürün 6 izomerin bir karışımı olur. Bu karışım, aromatik halkaların herbiri için meydana gelebilen orto-metalasyonun etkisiyle ortaya çıkar. Bu izomerler, merkez ünitesi etrafındaki donör atomların diziliş düzenine bağlı olarak cis ve trans izomerleri olarak ayrılırlar. Cis ve trans izomerlerinin uç zincirlerinin her biri için mümkün olan üç dağılımı vardır.

Azobenzen ligantı asimetrik şekilde substitue olduğu zaman, orto-metalasyon tercihan elektron açısından daha zengin halkada oluşur (Cockburn, B.N., vd., 1973). Bu durum, daha çok simetrik trans-izomer formu gösteren bu tip kompleksin genel eğilimiyle birlikte bazı reaksiyonlarda tek izomerin oluşabileceğini gösterir. Bununla birlikte  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisi komplekslerin tanımını izomerlerin karışımına bağlı olduğunu ve tam tanımının zor olduğunu göstermiştir.



Trans ve Cis izomerler

- a)  $R_1 = R_4 = R$     b)  $R_1 = R_4 = R$     c)  $R_1 = R_3 = R$   
 $R_2 = R_3 = R'$      $R_2 = R_3 = R'$      $R_2 = R_4 = R'$

#### 4.3.2.2 Azoksibenzen türevleri

Bir azoksibenzen ile,  $[Pd_2(PhCN)_2Cl_2]$  nin geri soğutucu altında, etanol içindeki reaksiyonu ile kloro köprülü dinükleer bir kompleks oluşur. Bu yapay yol azo komplekslerinin meydana gelişine benzerdir.

Azoksibenzen, azobenzenden daha az reaktiftir. Bu yüzden zayıf bir donör ligandı gibi sınıflandırılabilir. Siklopaladasyon reaksiyonunu organik moleküldeki palladyum merkezi tarafından elektrofilik bir saldırı olarak düşünebiliriz. Para-alkoksibenzenin yüksek reaktivitesi alkoksi substituentin varlığı ile açıklanabilir. Bu substituent elektrofilik substitusyon için kuvvetli derecede aktifleştirici guruptur.



### 4.3.2.3 Schiff bazı türevleri

Azobenzen komplekslerine benzer yapılara sahip kompleksler, ligand olarak schiff bazı kullanılarak da hazırlanabilir. Şekil 4.20’te değişik köprüleme biçimleri taşıyan bazı türevlerin sentezi gösterilmektedir. İmin ile  $Pd_3(OAc)_6$  nın geri soğutucu altında buzlu asetik asit altında yapılan reaksiyonu sonucu asetat köprülü dinükleer kompleksler elde edilir. Bu kompleksler, kloro, bromo, iyodo ve tiyosiyonat köprüleri taşıyan dinükleer kompleks oluşumu ile sonuçlandırılabilir (Praefcke, K., vd., 1992).

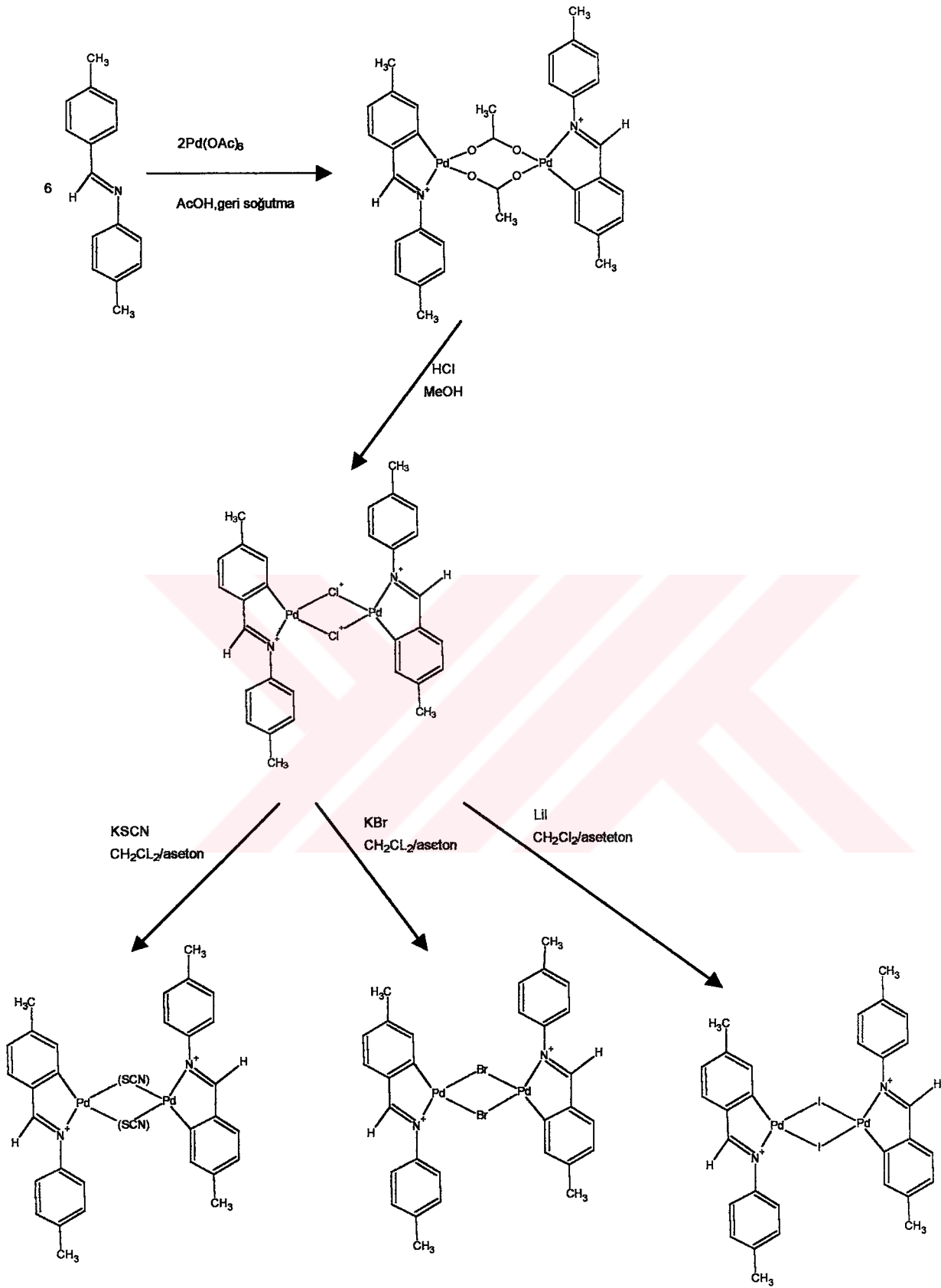
Bu tip komplekslerde mümkün olan iki tip izomer gözlenir. Bunlar cis ve trans izomerleridir. Cis ve trans izomerlerinin olması, schiff bazı ligandlarının, dimer içindeki düzenine ve sırasına bağlıdır. Yapısal çalışmalar sadece trans izomerinin olduğunu gösteriyor (Ciriano, M.A., 1989).  $^1H$ -NMR spektrumu, kloro bromo ve tiyosiyonat içeren komplekslerin düzlemsel olduğunu gösterir. Tiyosiyonat köprülü kompleksler asimetrik köprüleme ligandlarının bağlı düzenlenmelerinden dolayı izomerler karışımı olarak bulunabilir (Şekil 4.21).

Asetat köprülü kompleksler, açık bir kitap şeklinde sabit bir yapıya sahiptirler. Bunlarda her paladyum merkezinin koordinasyon düzlemi bir küçük dihedral açı oluşturur. Bu bileşikler geometrik yapılarına göre D ve L enantiyomerlerinin bir rasemik karışımı olmak zorundadır.

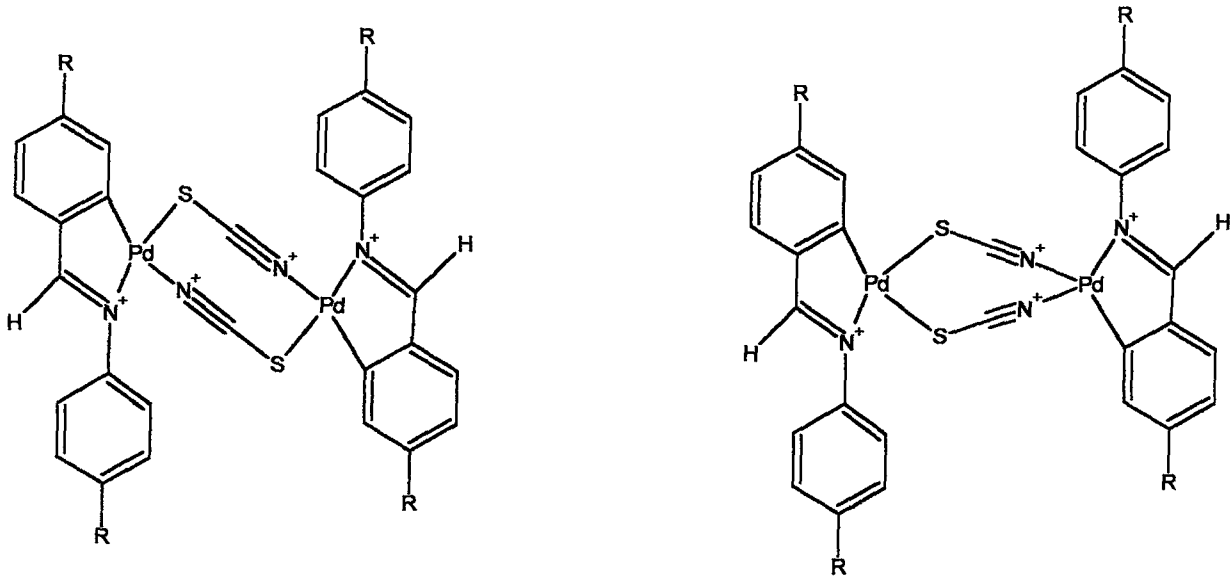
İminler ve orto-metallenmiş kompleksler 2,3,4-Trialkoksibenzaldehit’ten türetilmişlerdir. Bir imin ligandı (Şekil 4.22) olan  $HL^1$  hazır olarak bulunan 4-Hekzilanol ve 2,3,3-tri(hekziloksi)benzaldehyd’in para-toluensulfonik asit katalizleyicisi ile, toluen içindeki kondenzasyon reaksiyonu sonucu hazırlanır. Bu ligant, buzlu asetik asit içinde, palladyum asetat ( $Pd_3(OAc)_6$ ) ile tapkimeye girerek asetat köprülü dinükleer palladyum(II) kompleksini oluşturur. Bu kompleksler  $[Pd_2L_2(\mu-X_2)]$ ,  $X=Cl, Br, I$  ve  $SCN$  olması durumunda yer değiştirme reaksiyonları ile sonradan hazırlanabilirler (Barbera, J., vd., 1987).

Bir bisimin ( $HL^2$ ) ile yapılan orto-paladasyon reaksiyonlarının bu uygulaması, tetranükleer palladyum komplekslerini oluşumuna etki etmiştir (Şekil 4.23).



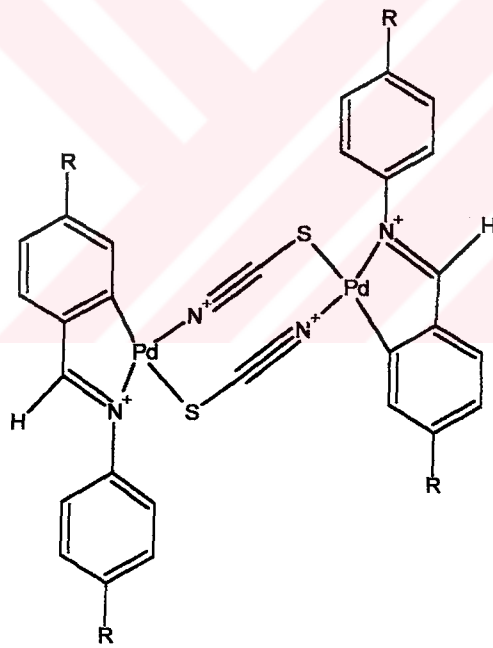


Şekil 4.20 Değişik köprülü Schiff bazı içeren dinükleer Pd kompleksleri



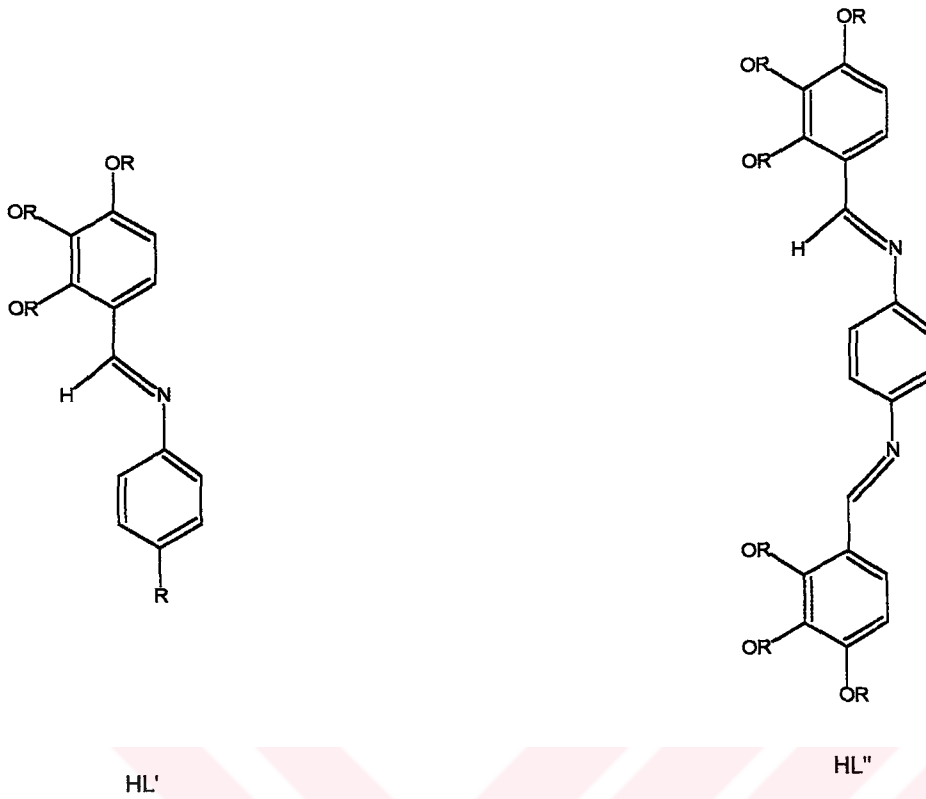
a)

b)

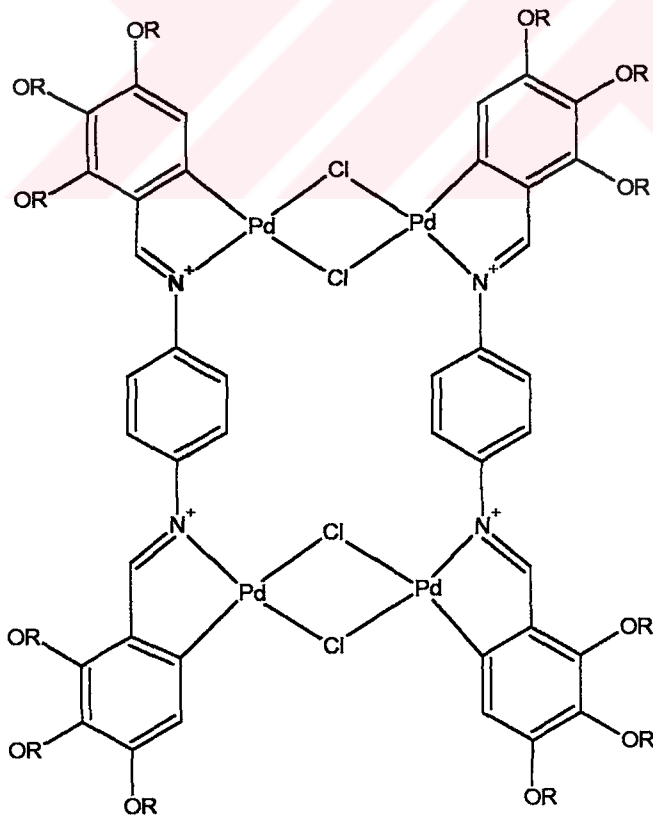


c)

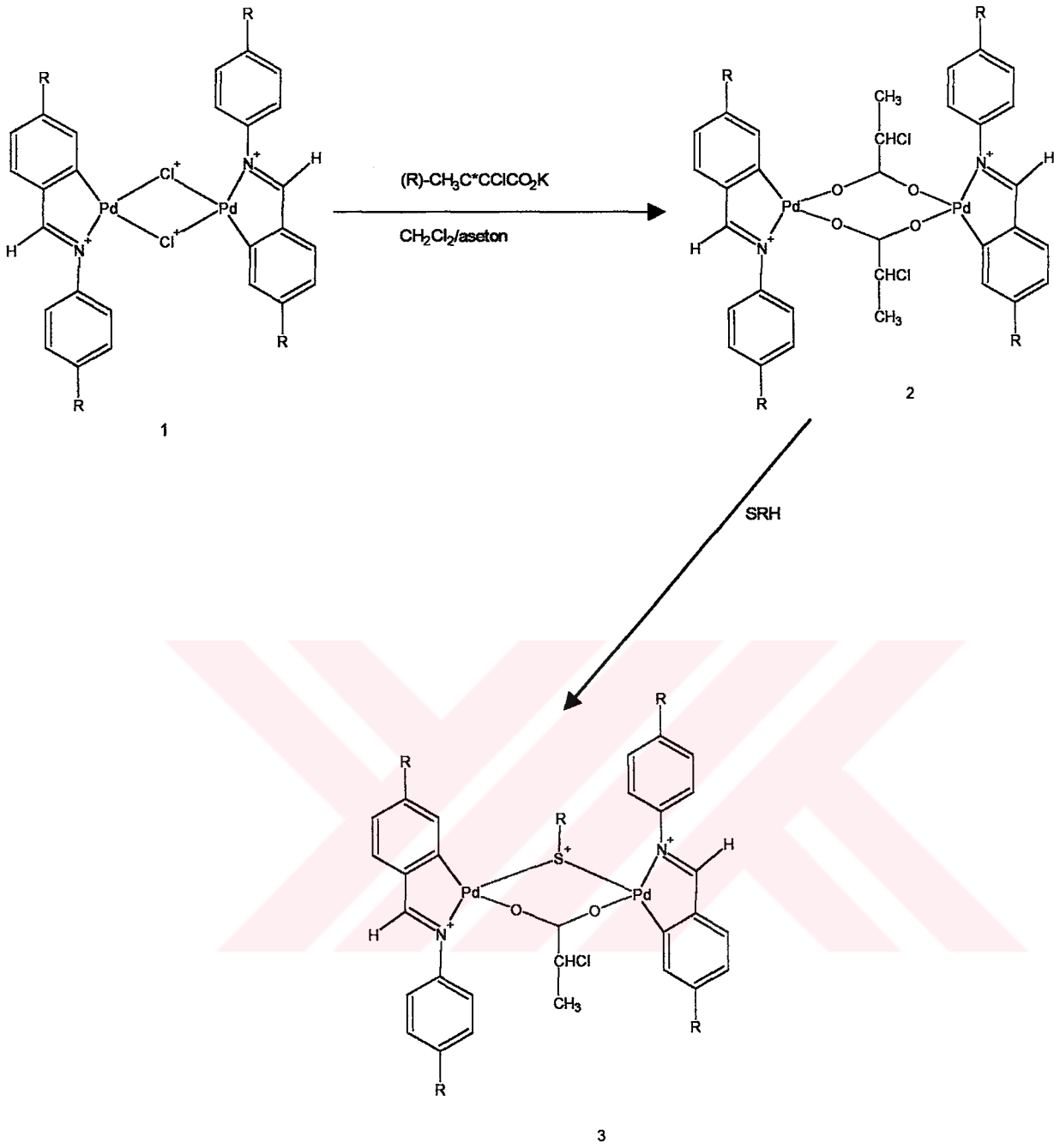
Şekil 4.21 Tiyosiyonat kompleks yapıları



Şekil 4.22 İmin ve bisimin ligantları



Şekil 4.23 Tetranükleer orto-paladyum kompleksi



Şekil 4.24 Kloro ve karboksilat köprülü kompleksler

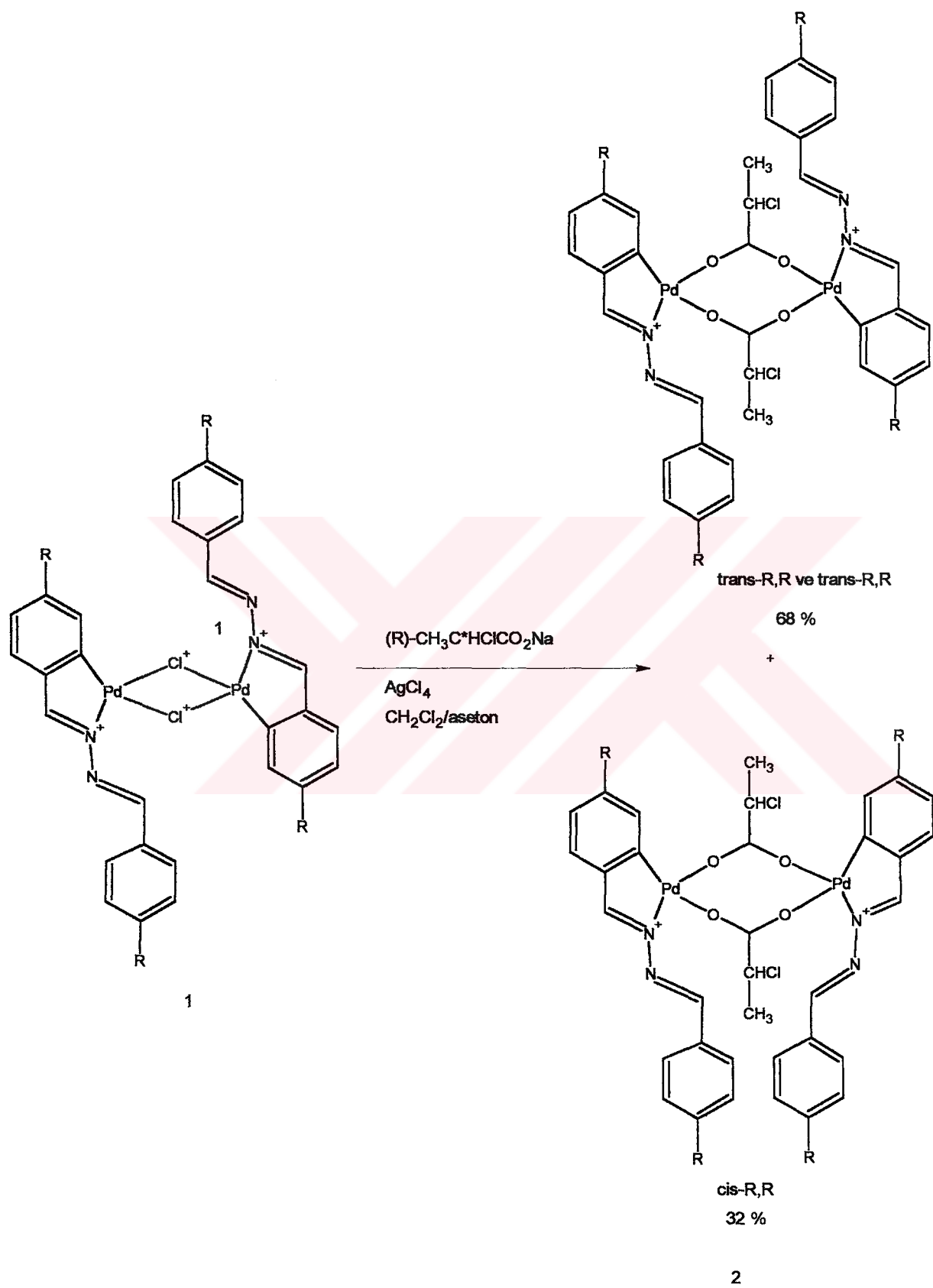
#### 4.3.2.4 Azin türevleri

Orto-metallerin diğeri bir şekli ise azinlerden elde edilir. Sadece bir halkada, azinin buzlu asetik asit içinde, paladyum asetat ile geri soğutucu altındaki reaksiyonuyla elde edilir. Bu reaksiyon sonucunda asetat köprülü dinükleer kompleks elde edilir. Bu kompleks, iminler için tarif edilen reaksiyonlara benzer biçimde kloro, bromo, iyodo ve tiyosiyonat köprüleri taşıyan dinükleer kompleks oluşumu ile sonuçlanır.

Bromo ve kloro köprülü kompleksler  $^1\text{H-NMR}$ 'da sadece trans izomeri gösterirler. Tiyosiyonat olduğu zaman 3 : 2 oranında Cis : Trans izomer karışımını gösterirler. Trans ve cis izomerlerini oluşturan reaksiyon ürünlerinin hepsi optikçe aktiftir.

Sıvı kristal asetat kompleksleri özel yapıları dolayısıyla özel ilgi alanı oluşturmuşlardır. Yukarıda belirtildiği gibi bu komplekslerin hazırlanması için kullanılan sentez yöntemi enantioselektif değildir. Cis ve trans izomerlerinin (sırasıyla 30% ve 70%) bir karışımı elde edilir. Ek olarak, "arkası açık" yapıya sahip trans izomeri, iki enantiyomerin bir rasemik karışımından oluşur. Ancak kiral karboksilatlar merkezi köprüleme biçimi olarak kullanıldığı zaman üç diastereomerden oluşan bir karışım meydana gelir. Azin ligandı ( $\text{R}=\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ ) ve kiral köprü ( $(\text{R})-\text{O}_2\text{C}-\text{C}^*\text{HClCH}_3$ ) kullanılarak yeni kompleksler sentezlenmiştir. Bu reaksiyon ürünü trans-R,R (34%) , trans-R,R (34%) ve cis-R,R (32%) diastereoizomerlerinin bir karışımından oluşmaktadır ve hepsi optikçe aktiftir (Espinat, P., vd., 1989).

Uygun bir asidin sodyum tuzunun aşırısı ile kloro köprülü kompleksin reaksiyonu sonucunda ise farklı akiral lineer karboksilat köprülü kompleks sentezlenmiştir. Bu sentetik yol karboksilat köprülü kompleks için tarif edilen yöntemle benzerdir. Bu ürünün cis ve trans karışımında bulunmuştur.



#### 4.3.2.5 Pirimidin türevleri

Mezogenik 5-(1-hekzil)-2-[4'-(1-dekziloksi)fenil]pirimidin reaktifi ile  $[Pd_2(PhCN)_2Cl_2]$  kompleksinin etanol içindeki reaksiyonu sonucunda azo kompleksleri için tarif edilenle benzerlik gösteren kloro köprülü dinükleer siklo paladyum kompleksi oluşturulur.

Kloro köprülenmiş siklopaladyumlanmış dinükleer pirimidin kompleksleri hem monodentat hemde çelat ligandları ile başlangıç metaryali olarak kullanılır (Ghedini, M., vd., 1990).



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR, YÖNTEMLER VE BULGULAR

### 5.1 Kullanılan cihazlar ve yardımcı gereçler

Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılması "Heidolph VV 2000" marka döner buharlaştırıcı da yapıldı

Ultraviyole (UV) spektrumları "Philips PU 8700 UV/VIS" spektrofotometresinde ölçüldü

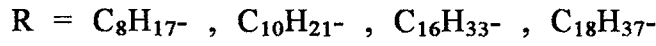
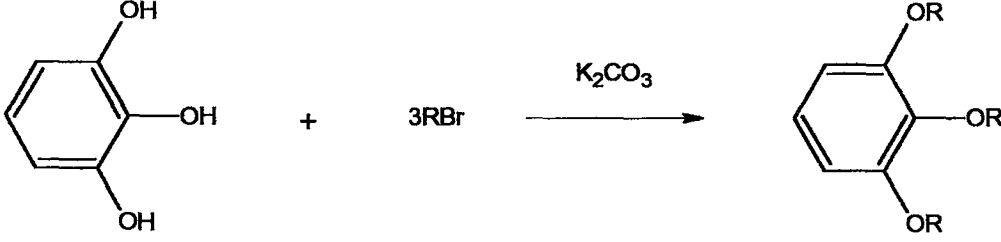
Ürünleri IR spektrumları "Mattson 100" marka FTIR spektrofotometresinde alındı

$^1\text{H}$ -NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ) içinde "Varian Gemini 200 MHz" spektrofotometresinde sağlandı.

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları ( $\text{CDCl}_3$ ) içinde "Varian Unity 500 MHz" spektrofotometresinde sağlandı.

Sentezlenen yeni bileşiklerin UV, FTIR spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrumantal Analiz Laboratuvarı'nda;  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Martin-Luther Üniversitesi'nde alındı

## 5.2 Trialkiloksibenzen bileşiklerinin sentezi



### Reaktifler:

Pirogallol

Bromooktan

Bromodekan

Bromoheksadekan

Bromooktadekan

$\text{K}_2\text{CO}_3$

N,N-dimetilformamid

### Yöntem:

Uygun miktarlardaki pirogallol ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , N,N-dimetilformamid ilavesiyle, azar azar iki boyunlu balona alınır. Daha sonra uygun miktardaki alkilbromür sisteme eklenir. Her ilaveden sonra reaktiflerin N,N-dimetilformamid ile iyi bir şekilde karışmasına dikkat edilir. Sistem sürekli olarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Sistem  $120^\circ\text{C}$  de 30 saat süreyle karıştırılır. Reaksiyon bitimi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saptanır.

Trioktiloksibenzen ve tridesiloksibenzen bileşikleri reaksiyon bitiminde sıcak halde su trompundan süzülür. Süzüntü kloroform ile ekstrakte edilmek üzere ayrılır. Triheksadesiloksibenzen ve trioktadesiloksibenzen bileşikleri reaksiyon bitiminde

buzlu suya dökülüp 1 saat boyunca karıştırılarak su trompundan süzülür. Kalıntı kloroform ile ekstrakte edilmek üzere ayrılır.

Toplanan ham ürünler kloroform ile ekstrakte edilir. NaCl çözeltisi ile yıkanır ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ele geçen ürün saflaştırma işlemine alınır.

#### **Saflaştırma işlemi:**

1,2,3-trioktiloksibenzen ve 1,2,3-tridesiloksibenzen bileşikleri kolon kromatografisi ile, 1,2,3-trihekzadesiloksibenzen ve 1,2,3-trioktadesiloksibenzen bileşikleri uygun solventler kullanılarak kristallendirme işlemi ile saflaştırılırlar.

#### **Kolonun hazırlanması ve saflaştırma işlemi:**

Trioktiloksibenzen ve tridesiloksibenzen bileşiklerinin saflaştırılması için adsorban madde olarak slikajel 60 kullanılır. Elusyon çözücüsü olarak Petrol eteri : Etil asetat (20:1) karışımı ile başlanır. Çözücü karışımının polaritesi artırılarak fraksiyonlar ayrı ayrı tüplerde toplanır. İnce tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek benzer olanlar birleştirilir. Çözücüleri döner buharlaştırıcıda uçurulur.

#### **Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün ilk önce az miktarda kloroform ile çözülür. Bulanıklık oluncaya kadar azar miktarlarda ve karıştırma yapılarak etil alkol ilave edilir ve ısıtılır. Sıcak karışım oda sıcaklığında kendi halinde bekletilerek çöktürülür. Oluşan kristaller buchner hunisinden süzülerek ayrılır ve kurutulur.

**1,2,3-trioktiloksibenzen (Trieter 1)****Reaksiyon verimi:**

Pirogallol :  $M_A = 126.110$  gr , 50 mmol , 6,3 gr

Bromooktan :  $M_A = 193.125$  , 175 mmol , 33.796 gr

$K_2CO_3$  :  $M_A = 138.237$  , 450 mmol , 62.206 gr

N,N-dimetilformamid : 60 ml

1,2,3-trioktiloksibenzen :  $M_A : 462.748$

Verim : %82.73 ( 19.12 gr )

Renk : Açık sarı, yağimsı madde

**1,2,3-tridesiloksibenzen (Trieter 2)****Reaksiyon verimi:**

Pirogallol :  $M_A = 126.110$  gr , 50 mmol , 6,3 gr

Bromodekan :  $M_A = 193.125$  , 175 mmol , 33.796 gr

$K_2CO_3$  :  $M_A = 138.237$  , 450 mmol , 62.206 gr

N,N-dimetilformamid : 60 ml

1,2,3-tridesiloksibenzen :  $M_A = 546.907$

Verim : %78.48 ( 21.44 gr )

Renk : Açık sarı, yağimsı madde

**1,2,3-trihekzadesiloksibenzen (Trieter 3)****Reaksiyon verimi:**

Pirogallol :  $M_A = 126.110$  gr , 50 mmol , 6,3 gr

Bromohekzadekan :  $M_A = 193.125$  , 175 mmol , 33.796 gr

$K_2CO_3$  :  $M_A = 138.237$  , 450 mmol , 62.206 gr

N,N-dimetilformamid : 60 ml

1,2,3-trihekzadesiloksibenzen :  $M_A : 799.386$

Verim : %73.68 ( 29.42 gr )

Renk : Açık kahverengi, katı madde

Erime noktası : 58.1°C

**1,2,3-trioktadesiloksibenzen (Trieter 4)****Reaksiyon verimi:**

Pirogallol :  $M_A = 126.110$  gr , 50 mmol , 6,3 gr

Bromooktadekan :  $M_A = 193.125$  , 175 mmol , 33.796 gr

$K_2CO_3$  :  $M_A = 138.237$  , 450 mmol , 62.206 gr

N,N-dimetilformamid : 60 ml

1,2,3-trioktadesiloksibenzen :  $M_A : 883.545$

Verim : %70.47 ( 31.10 gr )

Renk : Açık kahverengi, katı madde

Erime noktası : 63.5°C

### 5.2.1 Trialkiloksibenzen bileşiklerinin spektroskopik verileri

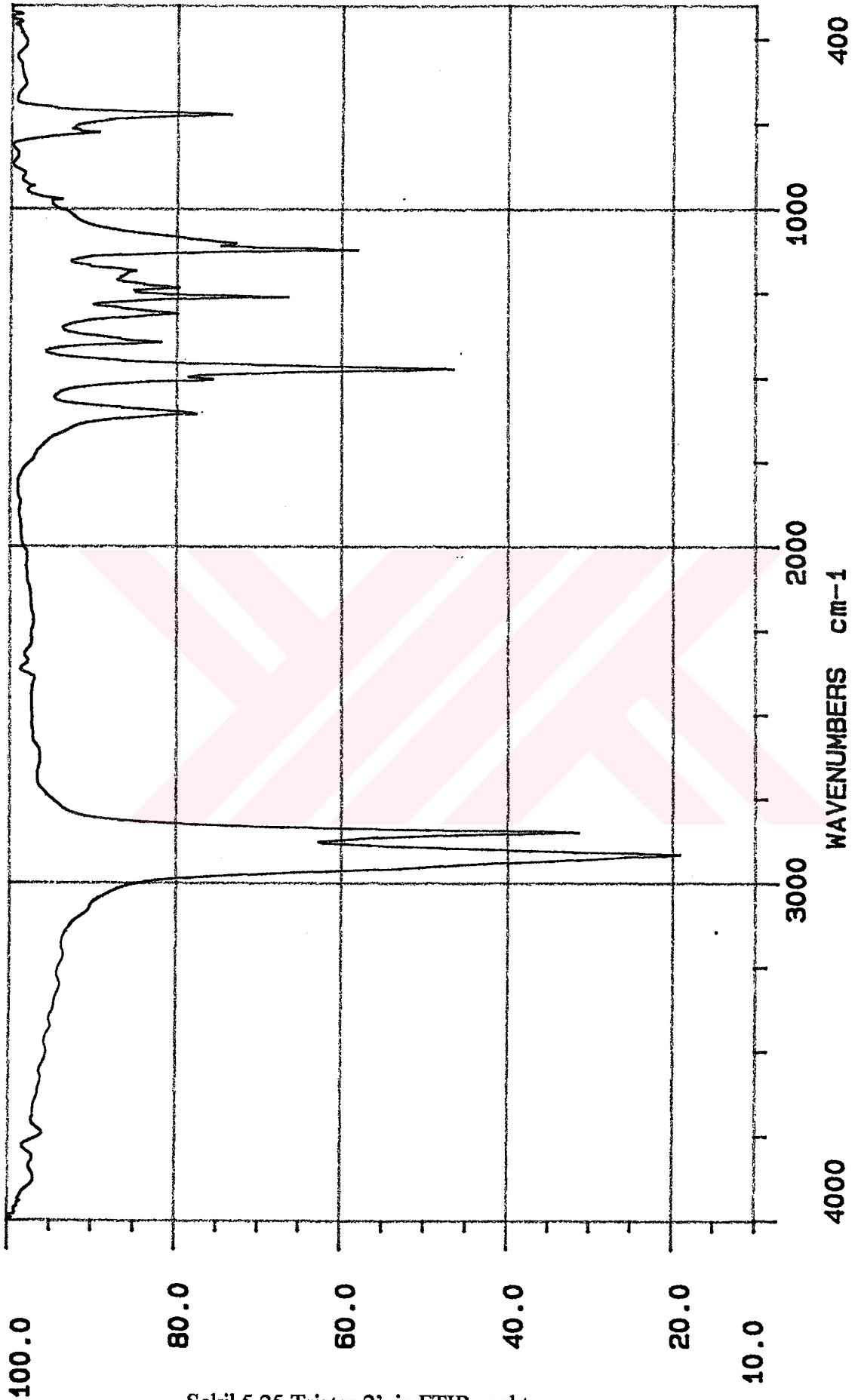
Trialkiloksibenzen bileşiklerin dört serisi için de spektral bulgular benzer olduğundan sadece bir serinin spektral bulguları gösterilmiştir.

#### 1,2,3-tridesiloksibenzen (Trieter 2)

UV (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\max}$  = 232.1, 269.0 nm

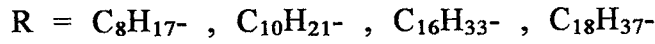
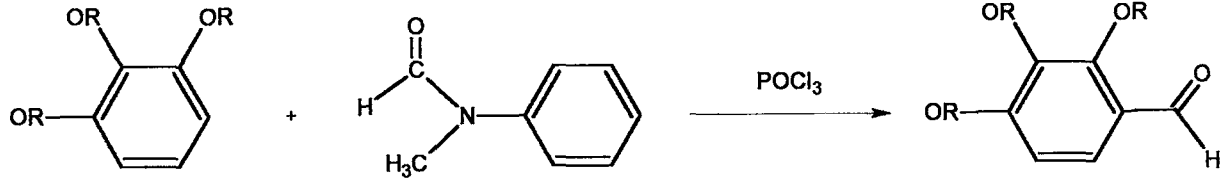
FTIR : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi) 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 1140 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.





Şekil 5.25 Trieter 2'nin FTIR spektrumu

### 5.3 Trialkiloksibenzaldehyt bileşiklerinin sentezi



#### Reaktifler:

N-metilformanilid

POCl<sub>3</sub>

Trialkiloksibenzen türevleri

#### Yöntem:

Uygun miktarlardaki N-metilformanilid çift boyunlu reaksiyon balonuna alınır. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır. POCl<sub>3</sub> sisteme bağlı özel bir düzenek yardımıyla damla damla N-metilformanilid üzerine verilir. Sistem bu arada sürekli manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Tüm bu işlemler oda sıcaklığında yapılır. Bir süre sonra N-metilformanilid-POCl<sub>3</sub> sistemi sarı kristaller halinde çöker. Karışım bu halde iken 40 dakika boyunca karıştırılmadan oda sıcaklığında bekletilir. Süre sonunda 70°C ye kadar kontrollü bir şekilde ısıtma işlemi yapılır.

Bu sıcaklıkta sisteme porsiyonlar halinde trialkiloksibenzen bileşiklerinden verilmeye başlanır (fazla miktarda verilmesi halinde köpürme gözlenir. Bu da istenmeyen bir durumdur.). Her ilaveden sonra O<sub>2</sub>, argon gazı ile ortamdan uzaklaştırılır. Sisteme son trialkiloksibenzen porsiyonu verildikten sonra yine argon gazı ortamında, 70°C civarında 5 saat süreyle reaksiyona devam edilir. Süre sonunda reaksiyon bitimi ince tabak kromatografisi ile saptanır.

Trioktiloksibenzaldehit ve Tridesiloksibenzaldehit bileşikleri reaksiyon bitiminde sıcak halde su trompundan süzülür. Süzüntü kloroform ile ekstrakte edilmek üzere ayrılır. Trihegzadesiloksibenzaldehit ve trioktadesiloksibenzaldehit bileşikleri reaksiyon bitiminde buzlu suya dökülerek 1 saat boyunca karıştırılarak su trompundan süzülür. Kalıntı kloroform ile ekstrakte edilmek üzere ayrılır.

#### **Saflaştırma işlemi:**

Trioktiloksibenzaldehit ve tridesiloksibenzaldehit bileşikleri kolon kromatografisi ile, trihegzadesiloksibenzaldehit ve trioktadesiloksibenzaldehit bileşikleri uygun solventler kullanılarak kristallendirme işlemi ile saflaştırılırlar.

#### **Kolonun hazırlanması ve saflaştırma işlemi:**

Trioktiloksibenzaldehit ve tridesiloksibenzaldehit bileşiklerinin saflaştırılması için adsorban madde olarak sikajel 60 kullanılır. Elusyon çözücüsü olarak Petrol eteri : Etil asetat (20:1) karışımı ile başlanır. Çözücü karışımının polaritesi arttırılarak fraksiyonlar ayrı ayrı tüplerde toplanır. İnce tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek benzer olanlar birleştirilir. Çözücülerini döner buharlaştırıcıda uçurulur.

#### **Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün ilk önce az miktarda kloroform ile çözülür. Bulanıklık oluncaya kadar azar miktarlarda ve karıştırma yapılarak etil alkol ilave edilir ve ısıtılır. Sıcak karışım oda sıcaklığında kendi halinde bekletilerek çöktürülür. Oluşan kristaller buchner hunisinden süzülerek ayrılır ve kurutulur.

**1,2,3-trioktiloksibenzaldehit (Aldehit 1)****Reaksiyon verimi:**

N-Metilformanilid :  $M_A = 135.16$  , 36.3 mmol , 4.906 gr

$POCl_3$  :  $M_A = 153.31$  , 30.8 mmol , 4 ml

1,2,3-trioktiloksibenzen :  $M_A = 462.748$  , 22 mmol , 10.18 gr

1,2,3-trioktiloksibenzaldehit :  $M_A = 490.757$

Verim : %73.4 ( 7.92 gr )

Renk : Açık sarı, yağimsı madde

**1,2,3-tridesiloksibenzaldehit (Aldehit 2)****Reaksiyon verimi:**

N-Metilformanilid :  $M_A = 135.16$  , 36.3 mmol , 4.906 gr

$POCl_3$  :  $M_A = 153.31$  , 30.8 mmol , 4 ml

1,2,3-tridesiloksibenzen :  $M_A = 546.907$  , 22 mmol , 12.03 gr

1,2,3-tridesiloksibenzaldehit :  $M_A = 574.916$

Verim : %67.57 ( 8.54 gr )

Renk : Açık sarı, yağimsı madde

**1,2,3-trihekzadesiloksibenzaldehit (Aldehit 3)****Reaksiyon verimi:**

N-Metilformanilid :  $M_A = 135.16$  , 36.3 mmol , 4.906 gr

$POCl_3$  :  $M_A = 153,31$  , 30.8 mmol , 4 ml

1,2,3-trihekzadesiloksibenzen :  $M_A : 799.386$  , 22 mmol , 17.586 gr

1,2,3-trihekzadesiloksibenzaldehit :  $M_A : 827.395$

Verim : %77.47 ( 14.1 gr )

Renk : Açık kahverengi, katı madde

Erime noktası : 57.5°C

**1,2,3-trioktadesiloksibenzaldehit (Aldehit 4)****Reaksiyon verimi:**

N-Metilformanilid :  $M_A = 135.16$  , 36.3 mmol , 4.906 gr

$POCl_3$  :  $M_A = 153,31$  , 30.8 mmol , 4 ml

1,2,3-trioktadesiloksibenzen :  $M_A : 883.545$  , 22 mmol , 19.437 gr

1,2,3-trioktadesiloksibenzaldehit :  $M_A : 911.554$

Verim : %83,89 ( 16,82 gr )

Renk : Açık kahverengi, katı madde

Erime noktası : 62.4°C

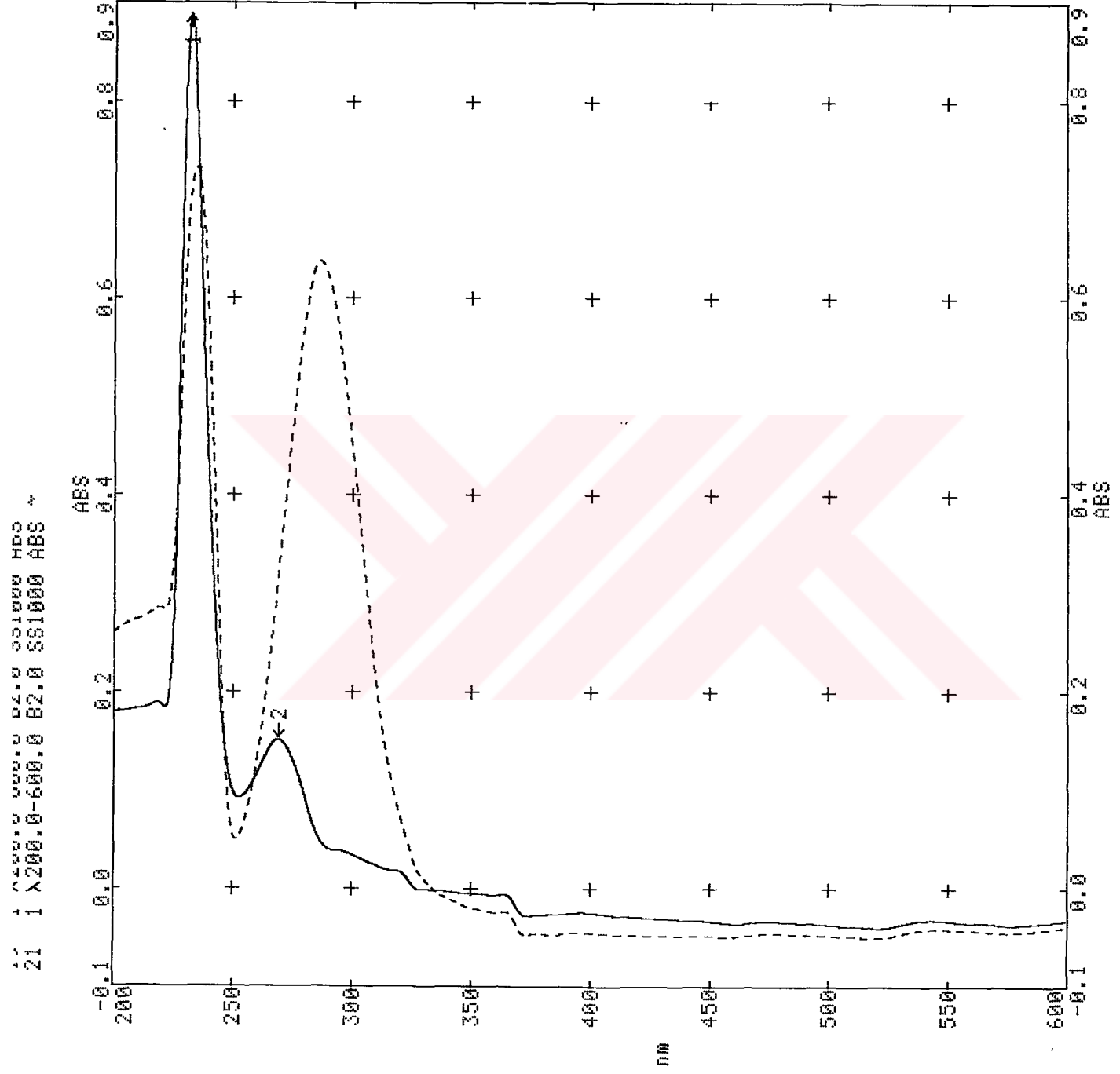
### 5.3.1 Trialkiloksibenzaldehit bileşiklerinin spektroskopik verileri

Trialkiloksibenzaldehit bileşiklerin dört serisi için de spektral bulgular benzer olduğundan sadece bir serinin spektral bulguları gösterilmiştir.

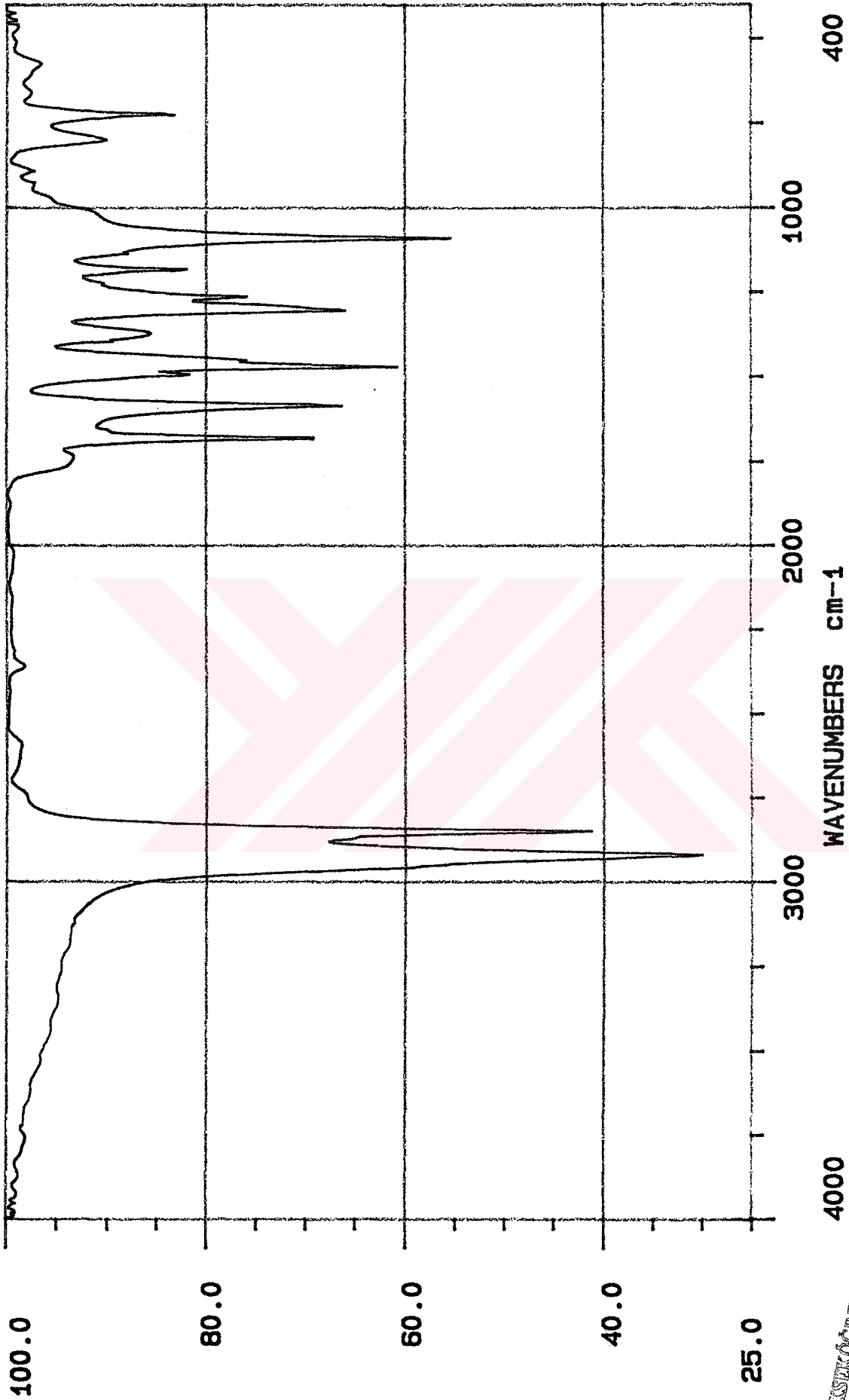
#### 1,2,3-tridesiloksibenzaldehit (Aldehit 2)

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max} = 234.4 , 286.5 \text{ nm}$

**FTIR** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1702 (aldehit C=O gerilmesi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi) 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi)  $\text{cm}^{-1}$ .

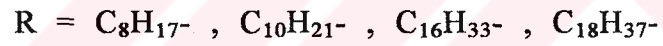
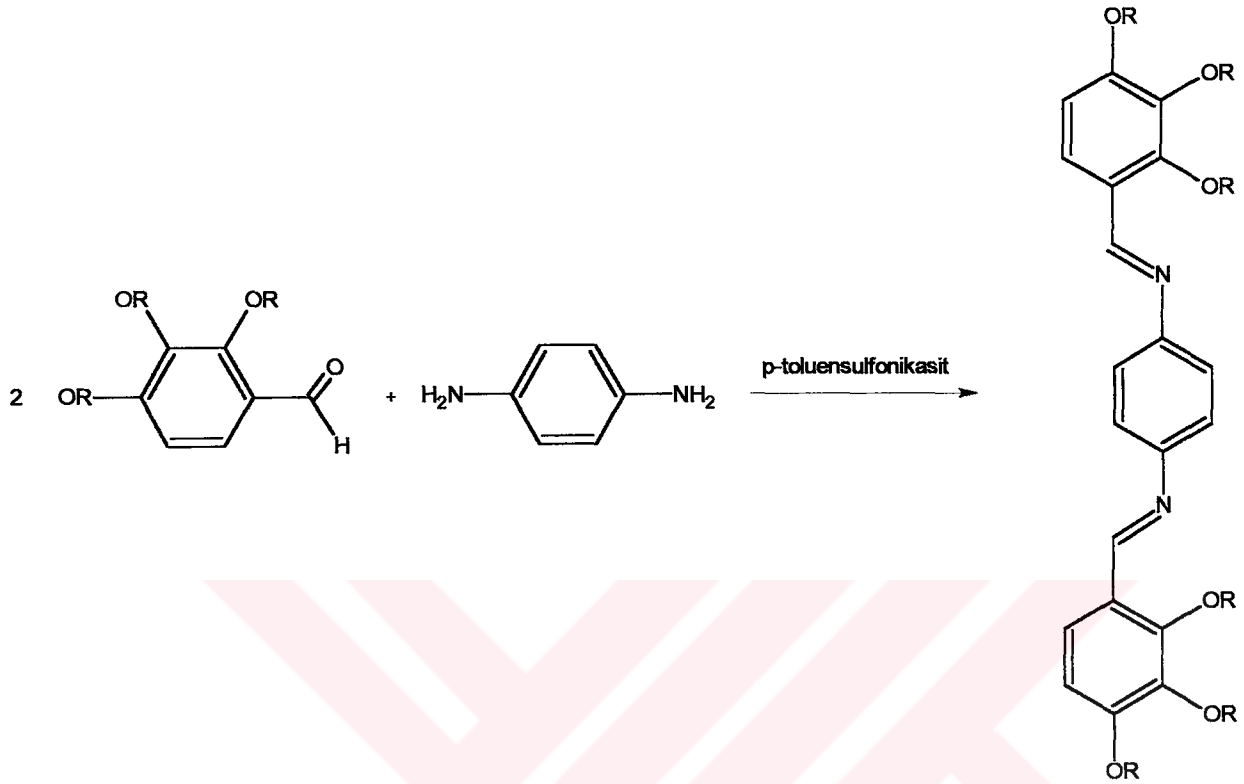


Şekil 5.26 Trieter 2 ve Aldehit 2'nin UV spektrumları



Şekil 5.27 Aldehit 2'nin FTIR spektrumu

### 5.4 Bisimin ligantlarının sentezi



#### Reaktifler:

Trialkiloksibenzaldehit bileşikleri

Fenilendiamin

Para-toluensulfonik asit

Toluen

**Yöntem:**

Uygun miktardaki trialkiloksibenzaldehit çift boyunlu reaksiyon balonuna alınır. Manyetik karıştırıcı kullanarak bir miktar toluen içerisinde çözülür. Çift boyunlu balona sırasıyla fenilendiamin, para-toluensulfonik asit ve toluen eklenir. Sistem bir kondenzasyon reaksiyonu olduğu için meydana gelen H<sub>2</sub>O'yu tutup ortamdan uzaklaştırmak için su tutucu bir aparat kullanılmaktadır. Reaksiyon yaklaşık 140°C de 5 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon bitimi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saptanıp son verilir.

Reaksiyon sonunda toluen döner buharlaştırıcıda uçurulur. Kloroform il ekstrakte edilir. Kloroform fazı NaCl çözeltisi ile yıkanır ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur. Kalan ham ürün saflaştırılmak üzere ayrılır.

**Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün az miktarda kloroform ile çözülür. Bulanıklık oluncaya kadar yavaş yavaş ve karıştırılarak etil alkol ilave edilir, ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilerek kendi halinde çöktürülür.

**1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(oktiloksi)benzal]imin (Ligant 1)****Reaksiyon verimi:**

1,2,3-trioktiloksibenzaldehit :  $M_A$  : 490.757 , 10 mmol (4.907 gr)

Fenilendiamin :  $M_A$  = 108.14 , 5 mmol (0.540 gr)

Para-toluensulfonikasit :  $M_A$  = 172.203 , 0.175 mmol (30 mg)

Toluen : 60 ml

1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(oktiloksi)benzal]imin :  $M_A$  : 957,630

Verim : %75.10 (3.59 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 55.6°C

**1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(desiloksi)benzal]imin (Ligant 2)****Reaksiyon verimi:**

1,2,3-tridesiloksibenzaldehit :  $M_A$  : 574.916 , 10 mmol (5.749 gr)

Fenilendiamin :  $M_A$  = 108.14 , 5 mmol (0.540 gr)

Para-toluensulfonikasit :  $M_A$  = 172.203 , 0.175 mmol (30 mg)

Toluen : 60 ml

1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(desiloksi)benzal]imin :  $M_A$  : 1125.949

Verim : %71.45 (4.73 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 57.2°C

**1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(hegzadesiloksi)benzal]imin (Ligant 3)****Reaksiyon verimi:**

1,2,3-trihegzadesiloksibenzaldehit :  $M_A$  : 827.395 , 10 mmol (8.273 gr)

Fenilendiamin :  $M_A$  = 108.14 , 5 mmol (0.540 gr)

Para-toluensulfonikasıit :  $M_A$  = 172.203 , 0.175 mmol (30 mg)

Toluen : 60 ml

1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(hegzadesiloksi)benzal]imin :  $M_A$  : 1630,906

Verim : %73.01 (5,95 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 69.7°C

**1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(oktadesiloksi)benzal]imin (Ligant 4)****Reaksiyon verimi:**

1,2,3-trioktadesiloksibenzaldehit :  $M_A$  : 911.554 , 10 mmol ( 9.115 gr)

Fenilendiamin :  $M_A$  = 108.14 , 5 mmol (0.540 gr)

Para-toluensulfonikasıit :  $M_A$  = 172.203 , 0.175 mmol (30 mg)

Toluen : 60 ml

1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(desiloksi)benzal]imin :  $M_A$  : 1799,225

Verim : %76.86 (6.11 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 72.3°C

#### 5.4.1 Bisimin ligantlarının spektroskopik verileri

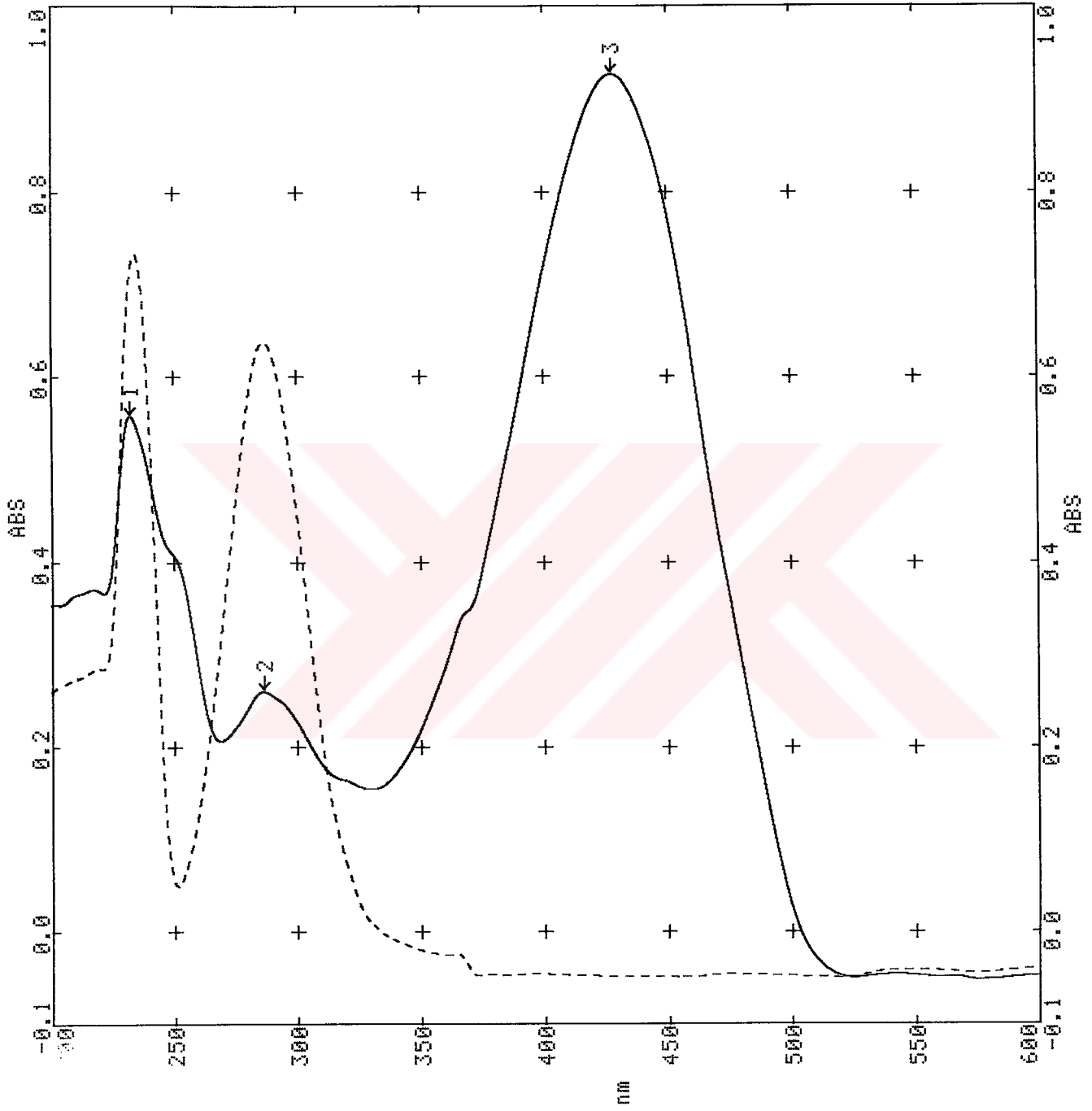
Bisimin ligantlarının dört serisi için de spektral bulgular benzer olduğundan sadece bir serinin spektral bulguları gösterilmiştir.

#### 1,4-benzen-bis[2,3,4-tri(desiloksi)benzal]imin (Ligant 2)

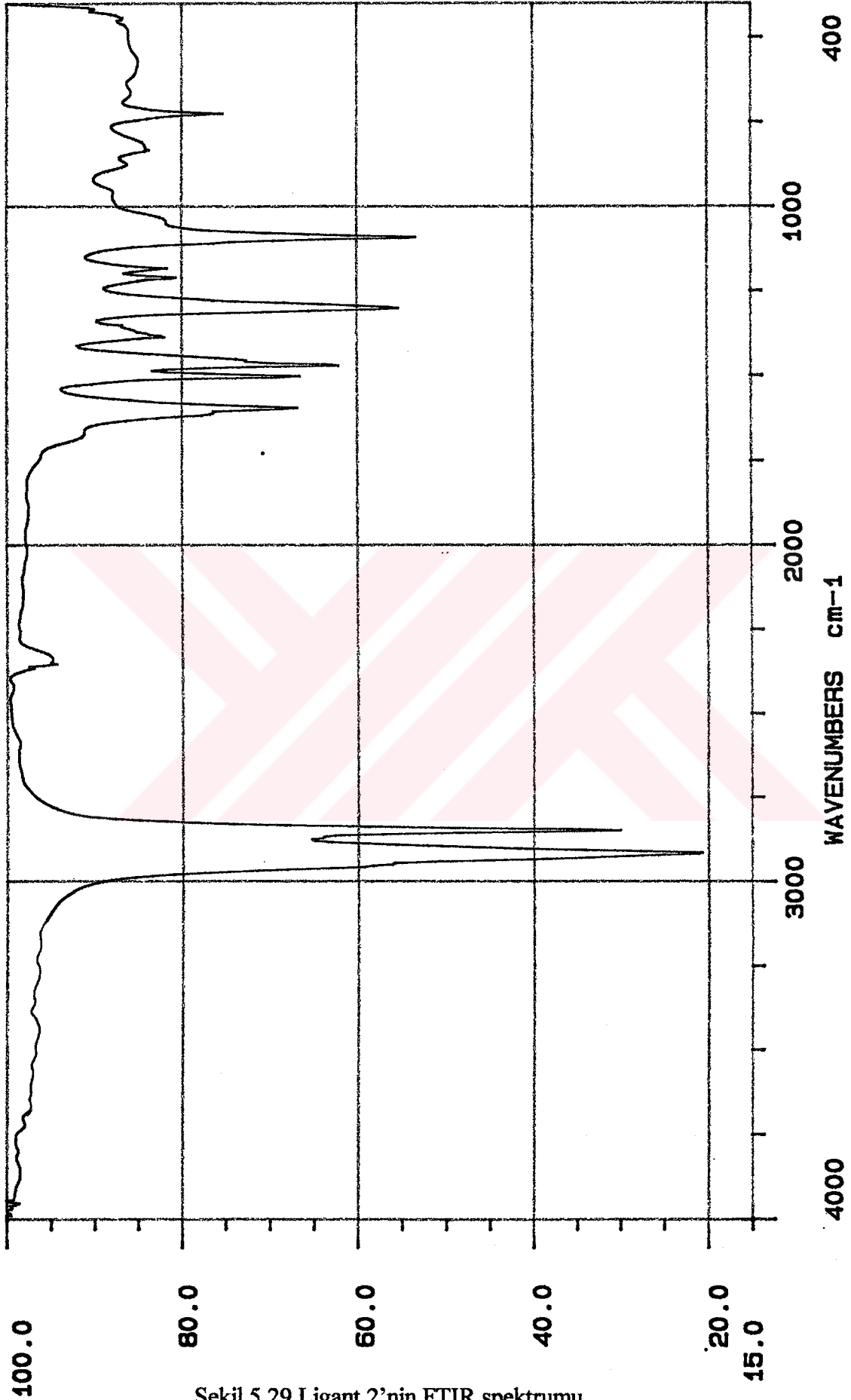
UV (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\text{max}} = 232.5, 286.1, 428.0$  nm

FTIR : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1523 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.



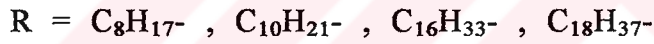
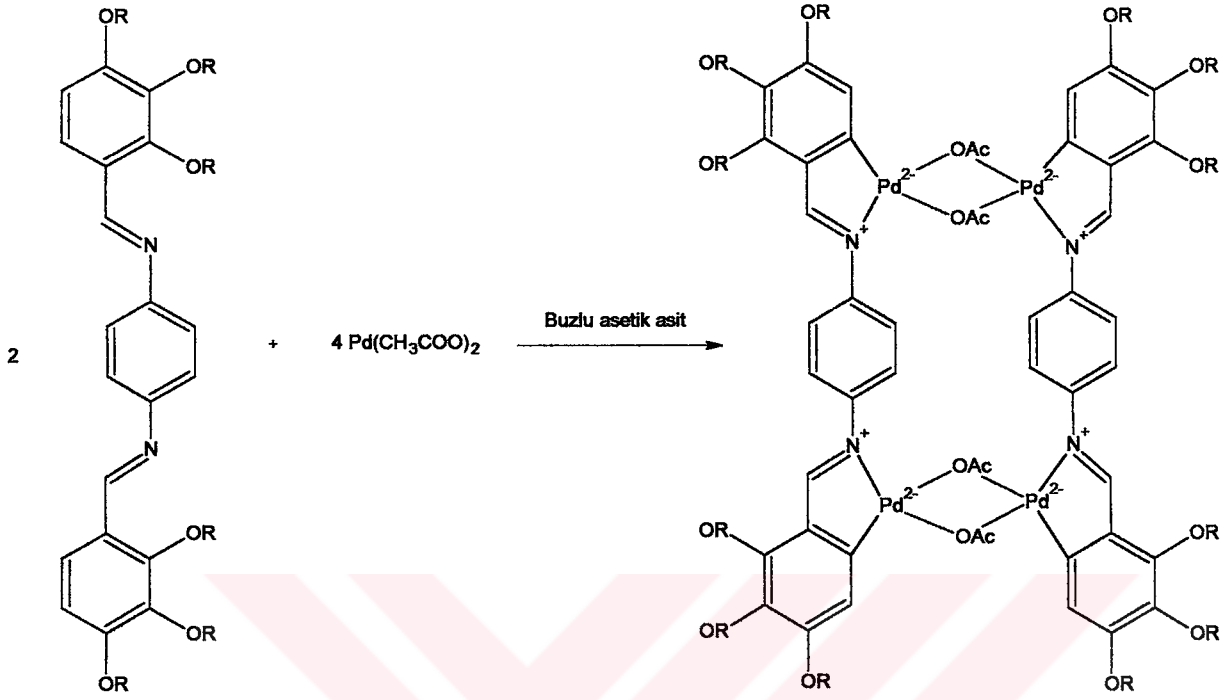


Şekil 5.28 Aldehit 2 ve Ligant 2'nin UV spektrumları



Şekil 5.29 Ligant 2'nin FTIR spektrumu

### 5.5 $[L_2Pd_4(\mu-OAc)_4]$ (asetat köprülü kompleks) bileşiklerinin sentezi:



#### Reaktifler:

Paladyum asetat

Buzlu asetik asit

Bisimin bileşikleri

#### Yöntem:

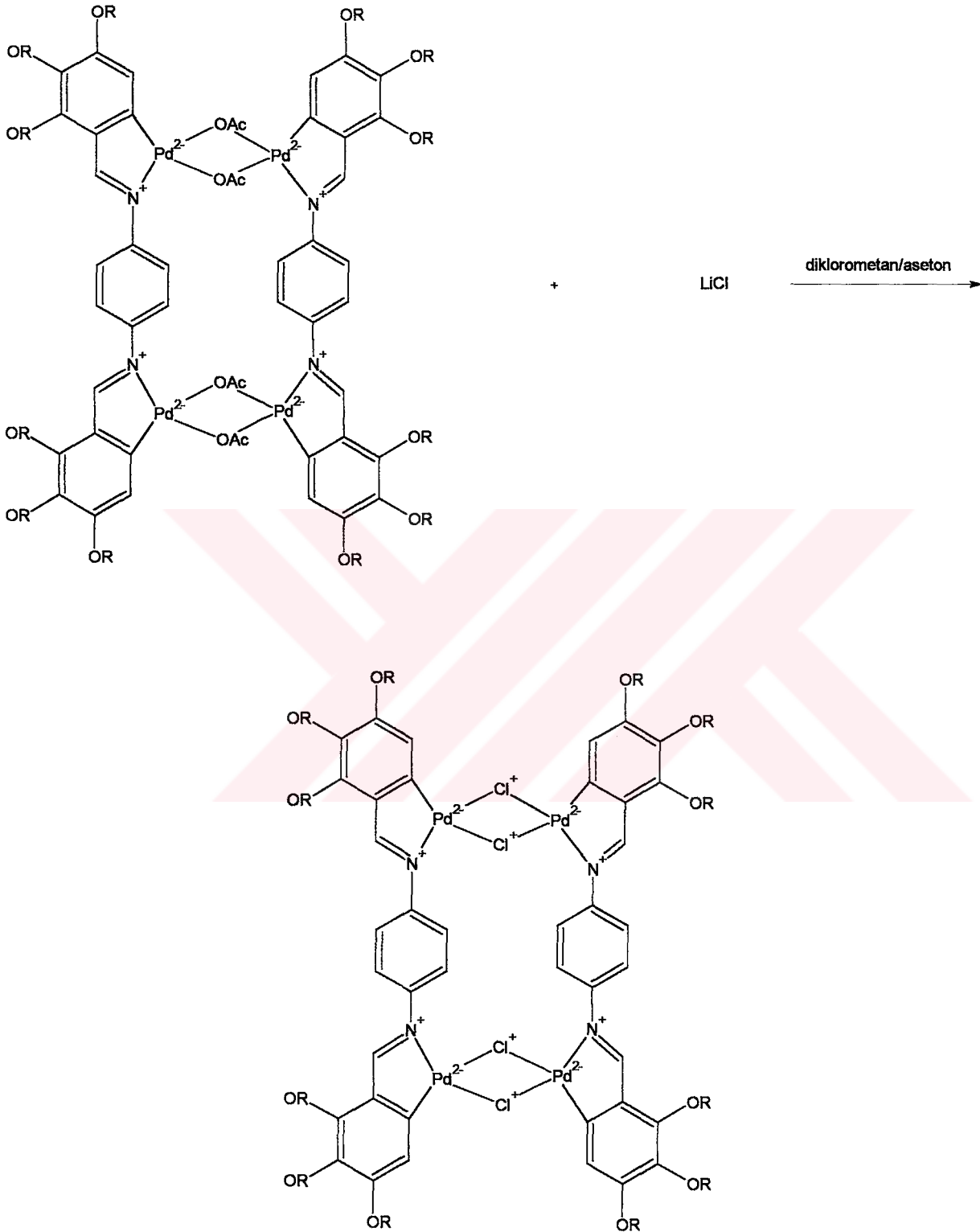
Çift boyunlu reaksiyon balonuna buzlu asetik asitin büyük miktarı alınır. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır. Karıştırma yapılarak 80° ye ısıtılır. Bu sıcaklıkta sisteme uygun miktarlardaki bisimin ilavesi yapılır. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır. 5 dakika süreyle 80°C yi geçmeyecek şekilde ısıtma yapılır. Bu sırada bisiminli çözeltinin rengi şeffaf kırmızı ve çökelti yoktur.

Sıcaklık 80°C de iken sisteme paladyumasetat ilavesi yapılır. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılıp sıcaklık 80°C yi geçmeyecek şekilde 30 dakika süreyle ısıtılır. Oluşan kompleks 80°C nin üstünde bozunduğu için sıcaklık kontrolünün çok iyi yapılması gereklidir.

Reaksiyon sırasında ve sonunda renk ; koyu kırmızı olur.

Süre sonunda reaksiyona son verilir. Soğumaya bırakılır. Çok az miktar kloroform kullanarak madde balona alınır. Döner buharlaştırıcıda kloroform uçurulur. Elde edilen kompleks kloro köprülü komplekse geçişte bir ara ürün olduğu için saflaştırma işlemine gerek yoktur. Saflaştırma işleminin de yapılmasında birçok güçlüklerle karşılaşmaktadır.

**5.6 [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] ( kloro köprülü kompleks ) bileşiklerinin sentezi:**



$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17-} , \text{C}_{10}\text{H}_{21-} , \text{C}_{16}\text{H}_{33-} , \text{C}_{18}\text{H}_{37-}$

**Reaktifler:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-OAc)<sub>4</sub>] kompleksleri

LiCl

Aseton

Diklorometan

**Yöntem:**

Uygun miktardaki [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-OAc)<sub>4</sub>] kompleksi çift boyunlu reaksiyon balonuna alınır. Az miktardaki kloroform ile çözülür. Üzerine uygun miktardaki aseton ilave edilir. (kloroform : aseton oranı 2:1 olmalıdır). Sisteme en son olarak lityumklorür eklenir. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında (22-25°C) karıştırılmaya başlanır.

Reaksiyon 1 hafta (144 saat) devam ettirilir. Süre sonunda gooch krozesinden süzülerek süzülen kısım balonda toplanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Ham ürün kristallendirmek için ayrılır.

**Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün çok az miktarda kloroform içinde çözülür. Asetonun aşırı miktarı ilave edilerek sarı kristaller çöktürülür. Süzülerek kurutulur.

**Tetra- $\mu$ -klorobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrilometilidin-[3,4,5-tris(oktiloksi)-2,1-fenilen]})]**  
**tetrapaladyum(II) ( Kompleks 1-kloro )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> : 2765.85 , 1,2 mmol (3.319 gr)

Lityumklorür : M<sub>A</sub> = 42.39 , 60 mmol (2.543 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> : 2671.52

Verim : %69.375 (2.22 gr)

Renk : Sarı, katı madde

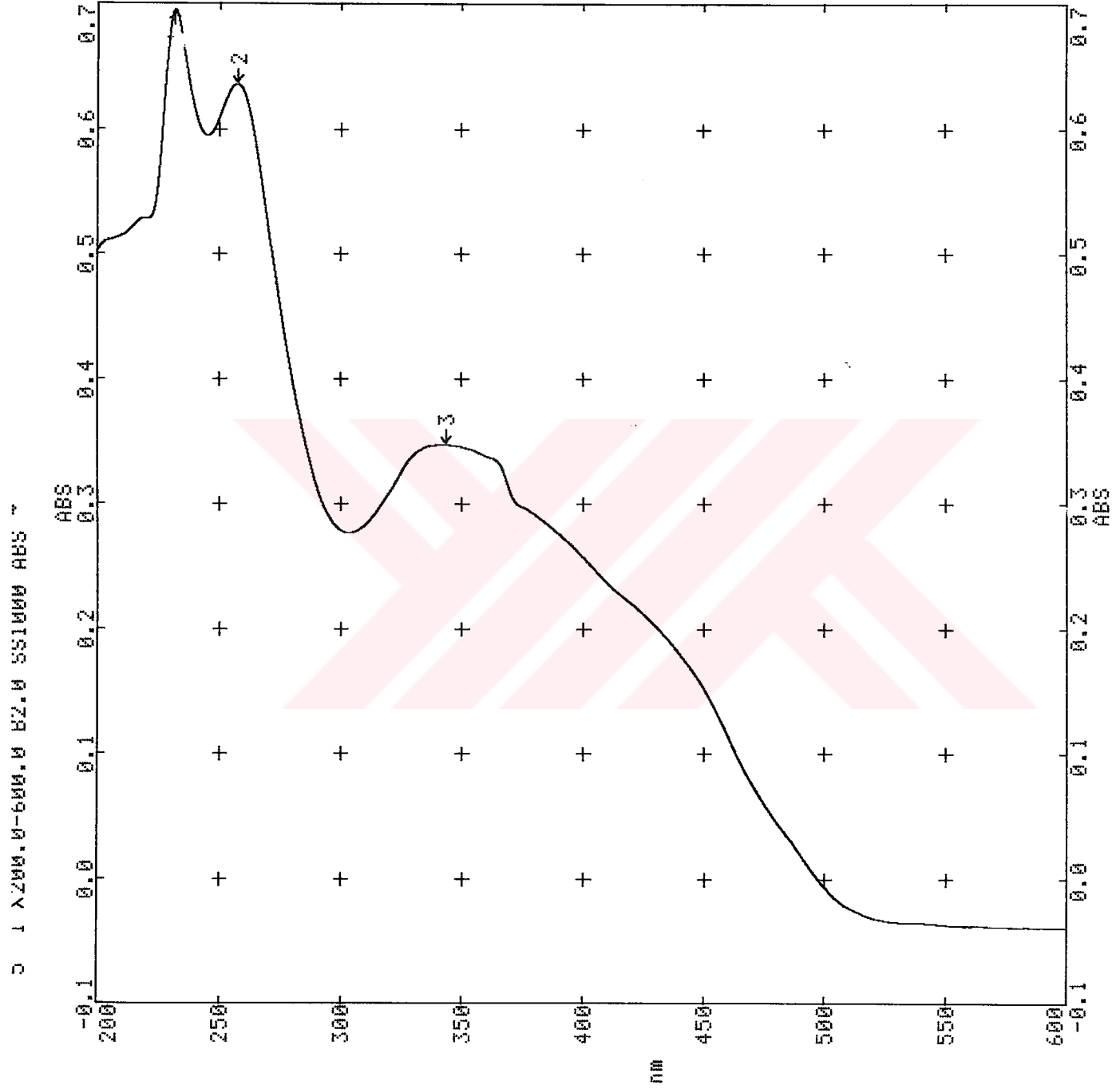
Erime noktası : 67.2°C

**Spektroskopik analiz verileri:**

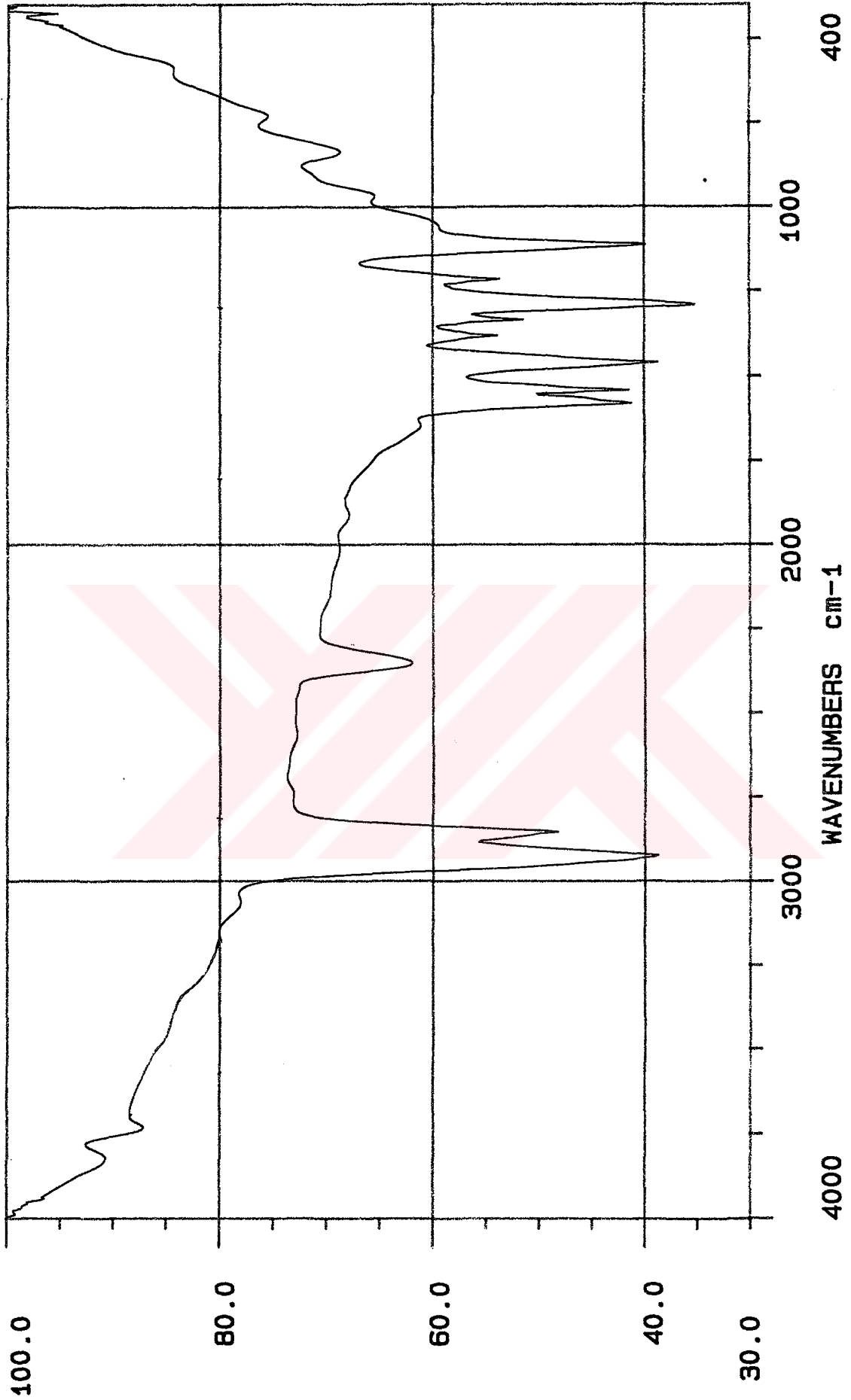
UV (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\max}$  = 233.1 , 256.4 , 336.1 nm

FTIR (KBr) : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

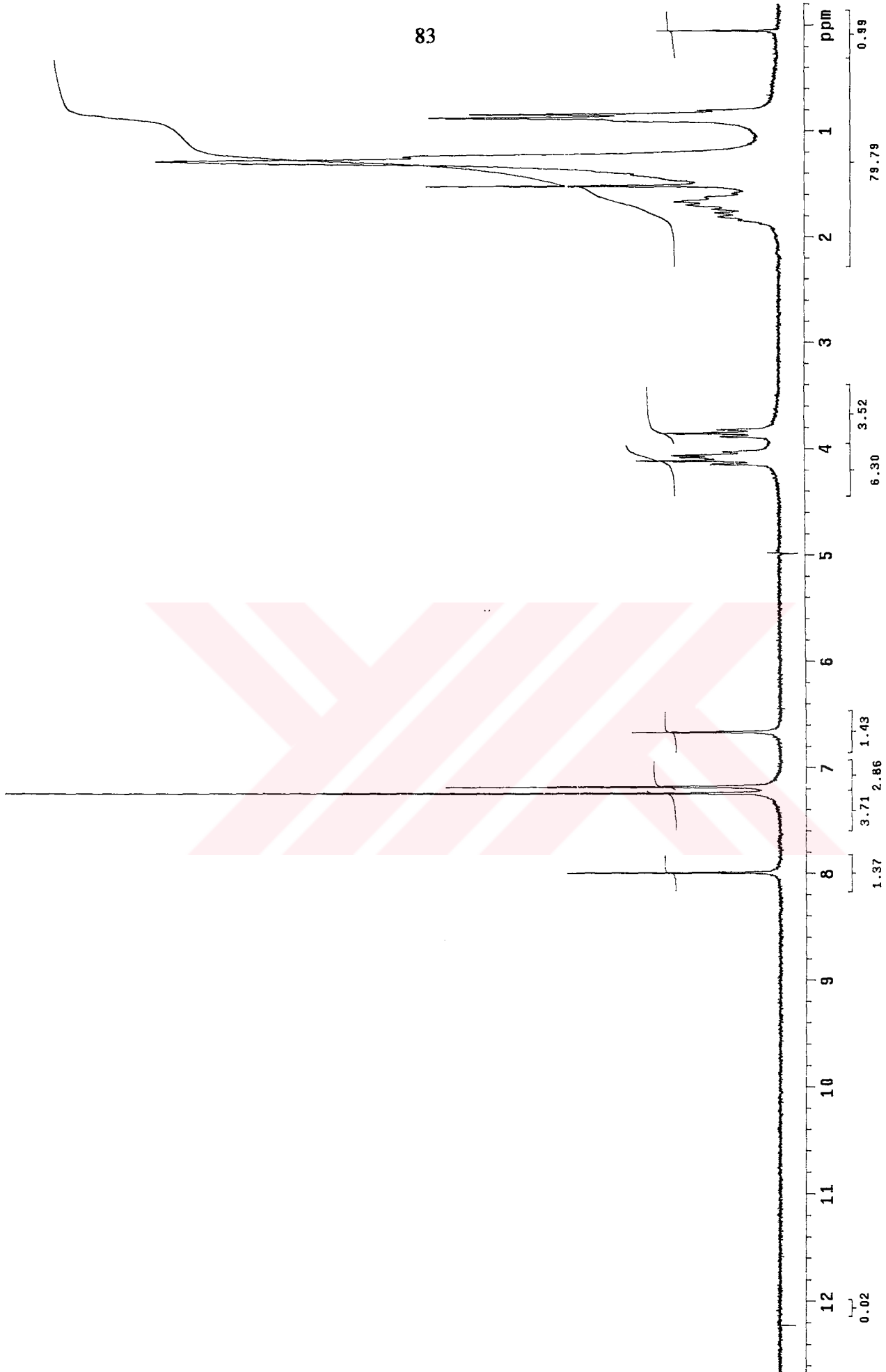
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 7.99 (s; 4 HC=N), 7.18, 6.66 (2s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.11, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ).



Şekil 5.30 Kompleks 1-kloro'nun UV spektrumu



Şekil 5.31 Kompleks 1-kloro'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.32 Kompleks 1-kloro'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**Tetra- $\mu$ -klorobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrilometilidin-[3,4,5-tris(desiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 2-kloro )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3102.09 , 1.2 mmol (3.722 gr)

Lityumklorür : M<sub>A</sub> = 42.39 , 60 mmol (2.543 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3007.76

Verim : %77.05 (2.78 gr)

Renk : Sarı, katı madde

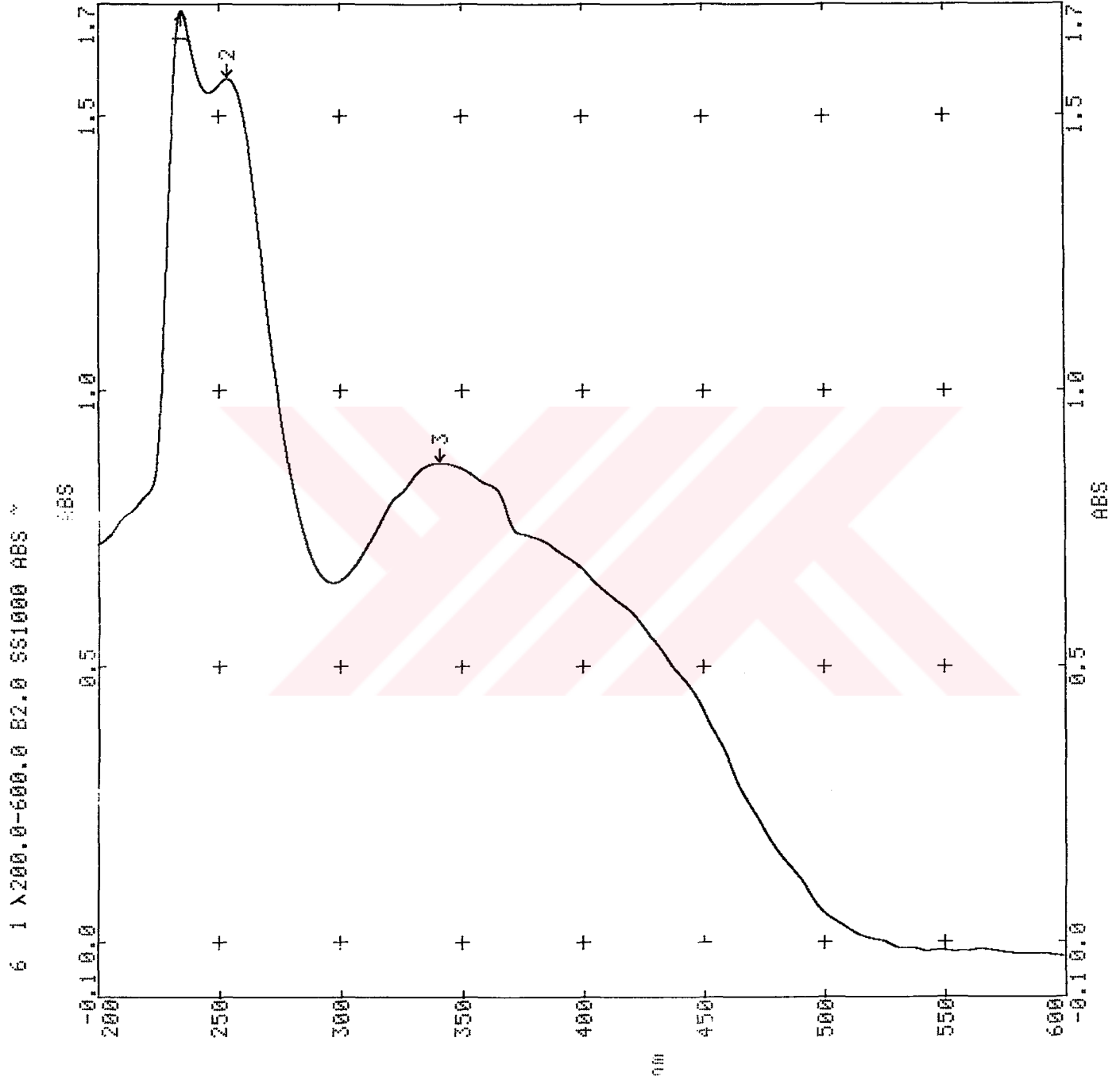
Erime noktası : 69.3

**Spektroskopik analiz verileri:**

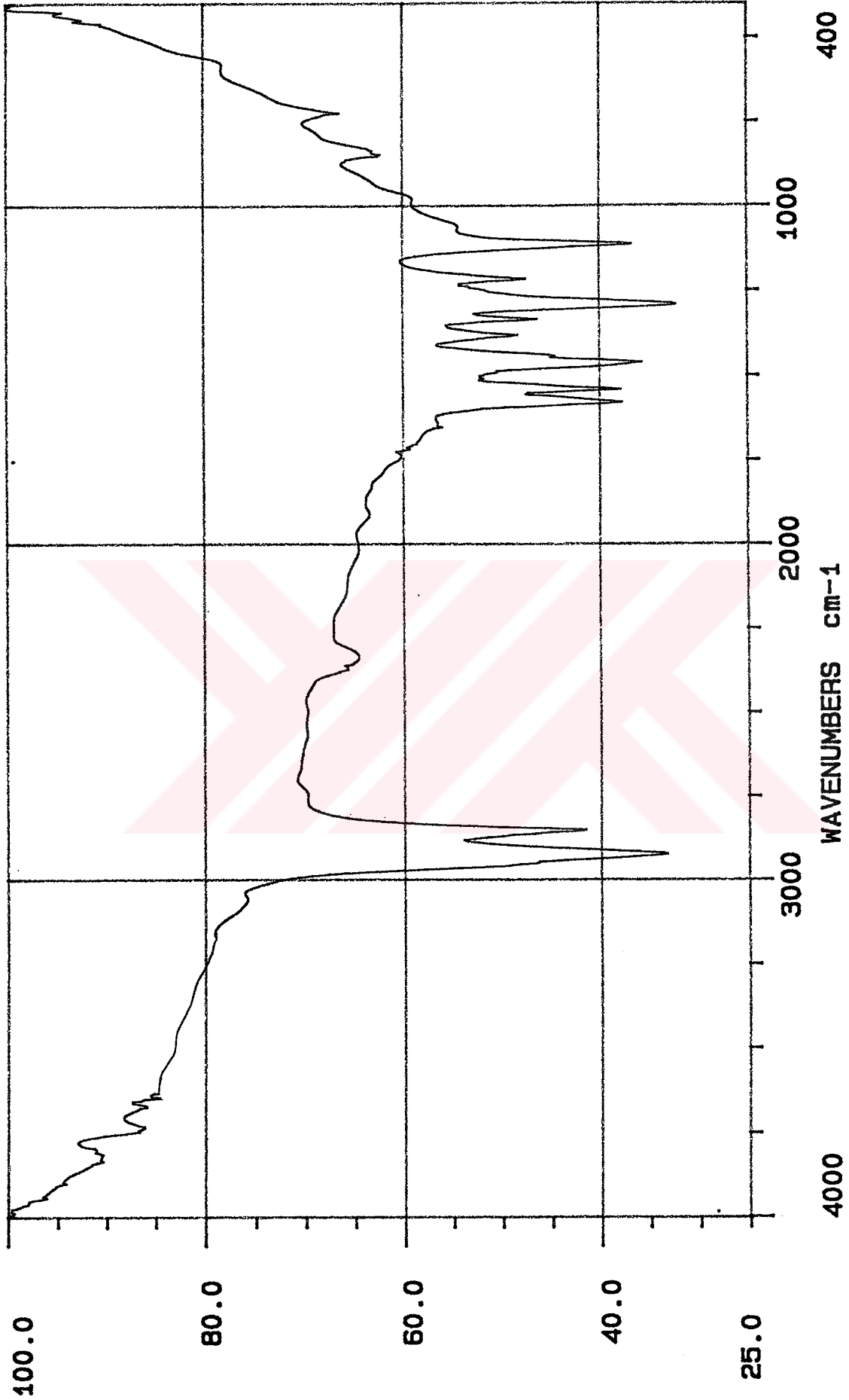
UV (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\max}$  = 234.5 , 253.6 , 340.8 nm

FTIR (KBr) : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

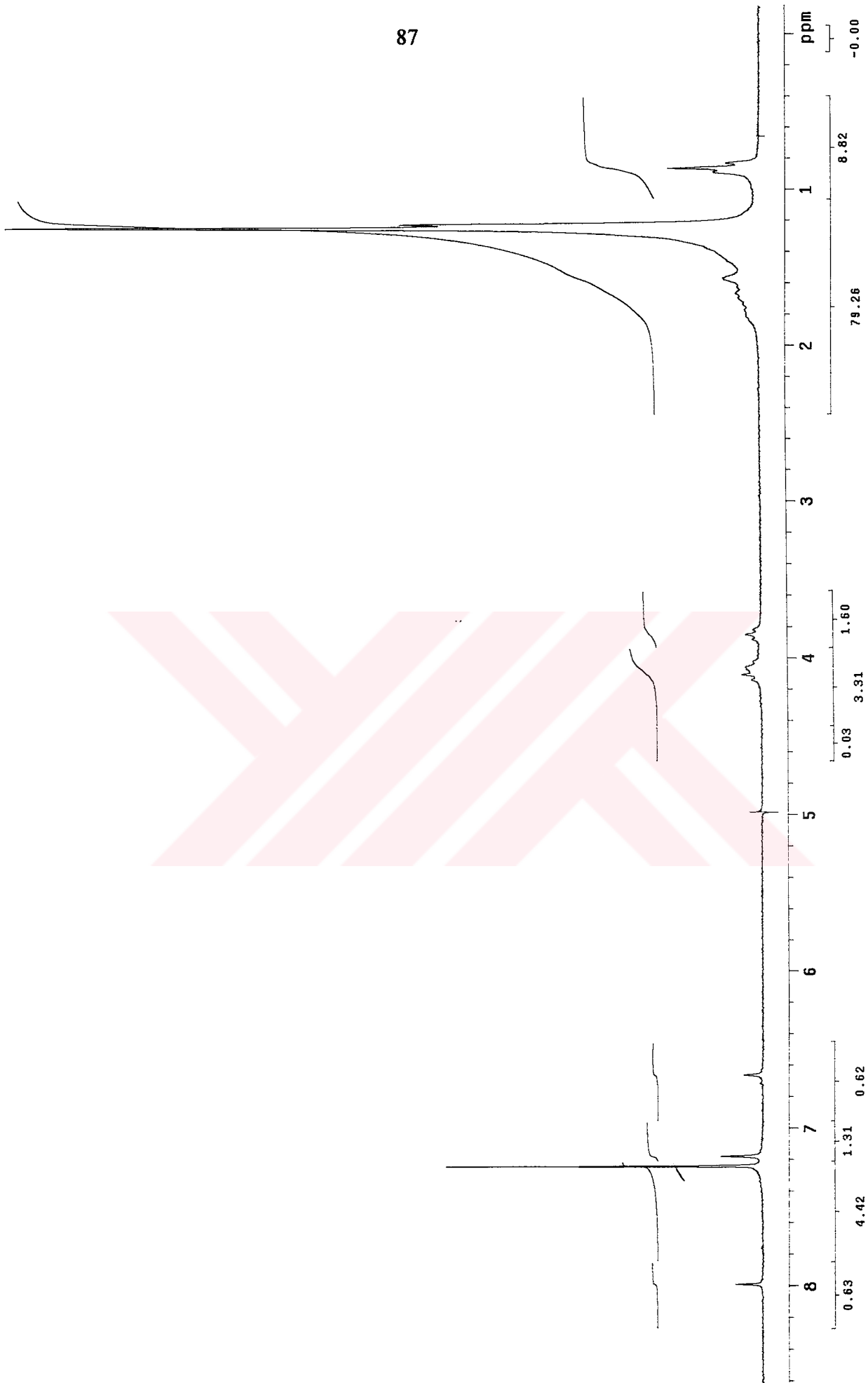
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 7.99 (s; 4 HC=N), 7.18, 6.66 (2s; 8 v 4 arom. H, sırasıyla), 4.11, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub>).



Şekil 5.33 Kompleks 2-kloro'nun UV spektrumu



Şekil 5.34 Kompleks 2-kloro'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.35 Kompleks 2-kloro'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**Tetra- $\mu$ -klorobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrlometilidin-[3,4,5-tris(hekzadesiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 3-kloro )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4110.81 , 1.2 mmol (4.932 gr)

Lityumklorür : M<sub>A</sub> = 42.39 , 60 mmol (2.543 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4016.48

Verim : %78.79 (3.79 gr)

Renk : Sarı, katı madde

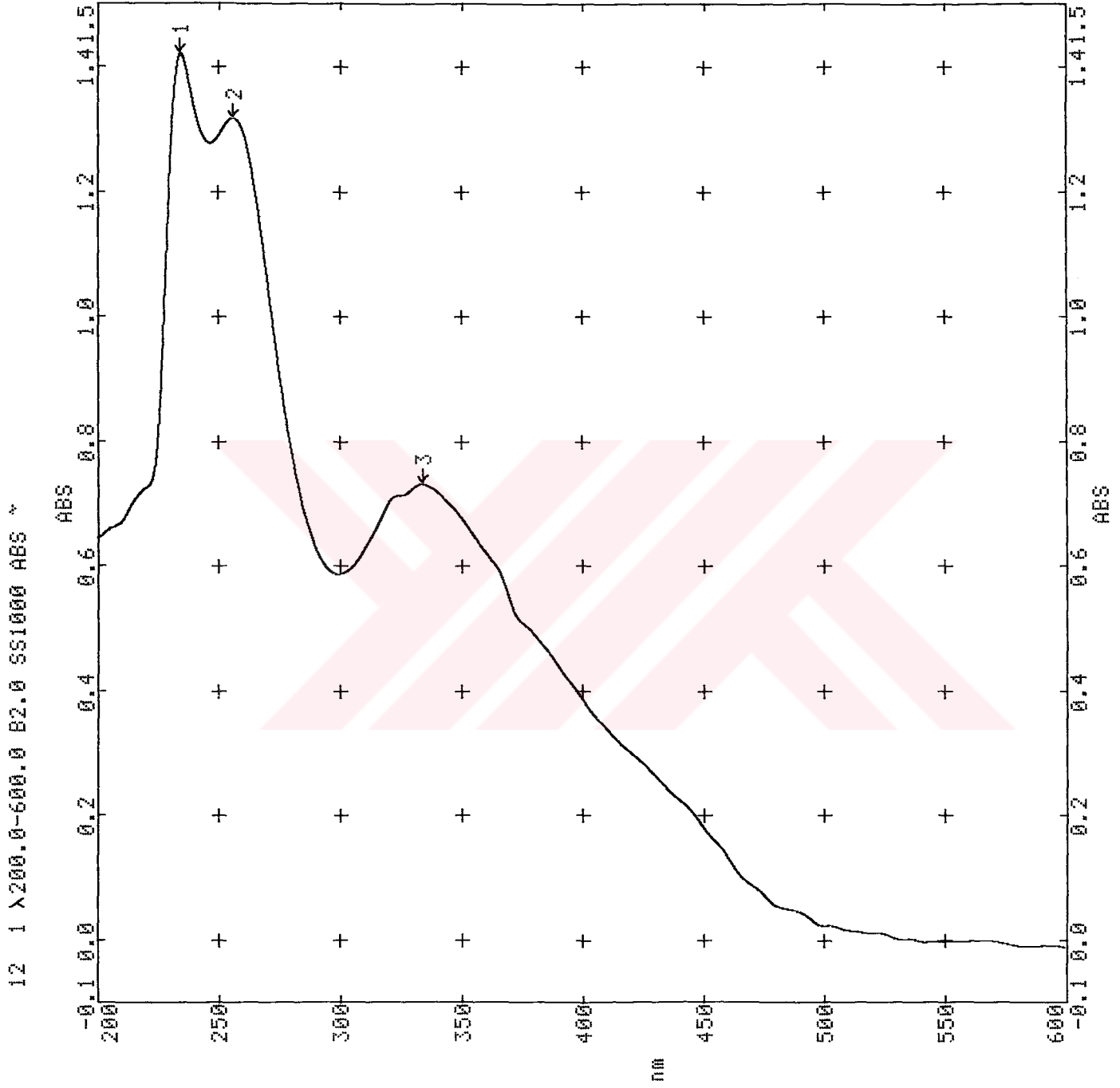
Erime noktası : 72.2°C

**Spektroskopik analiz verileri:**

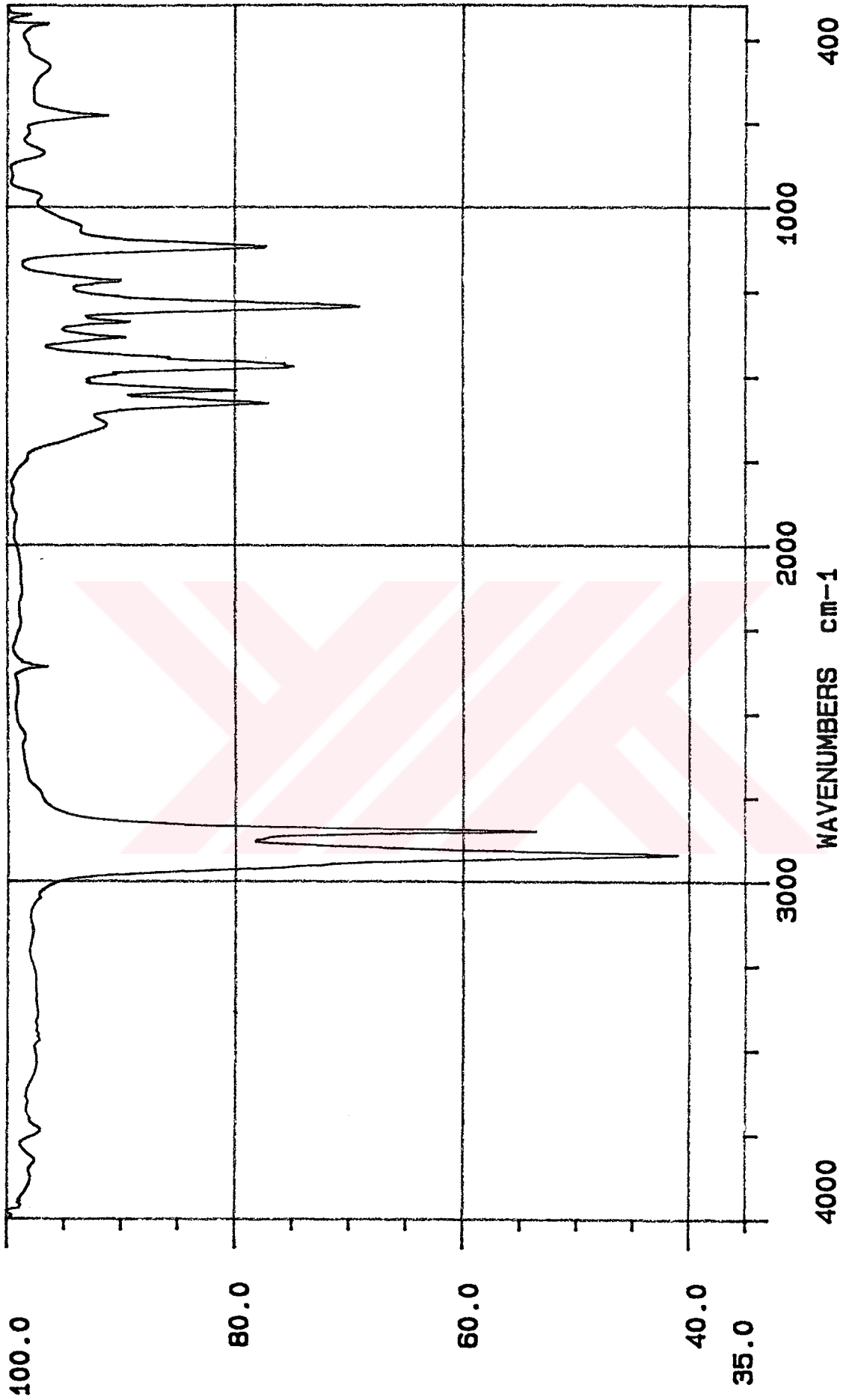
**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 234.1 , 256.0 , 333.6 nm

**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

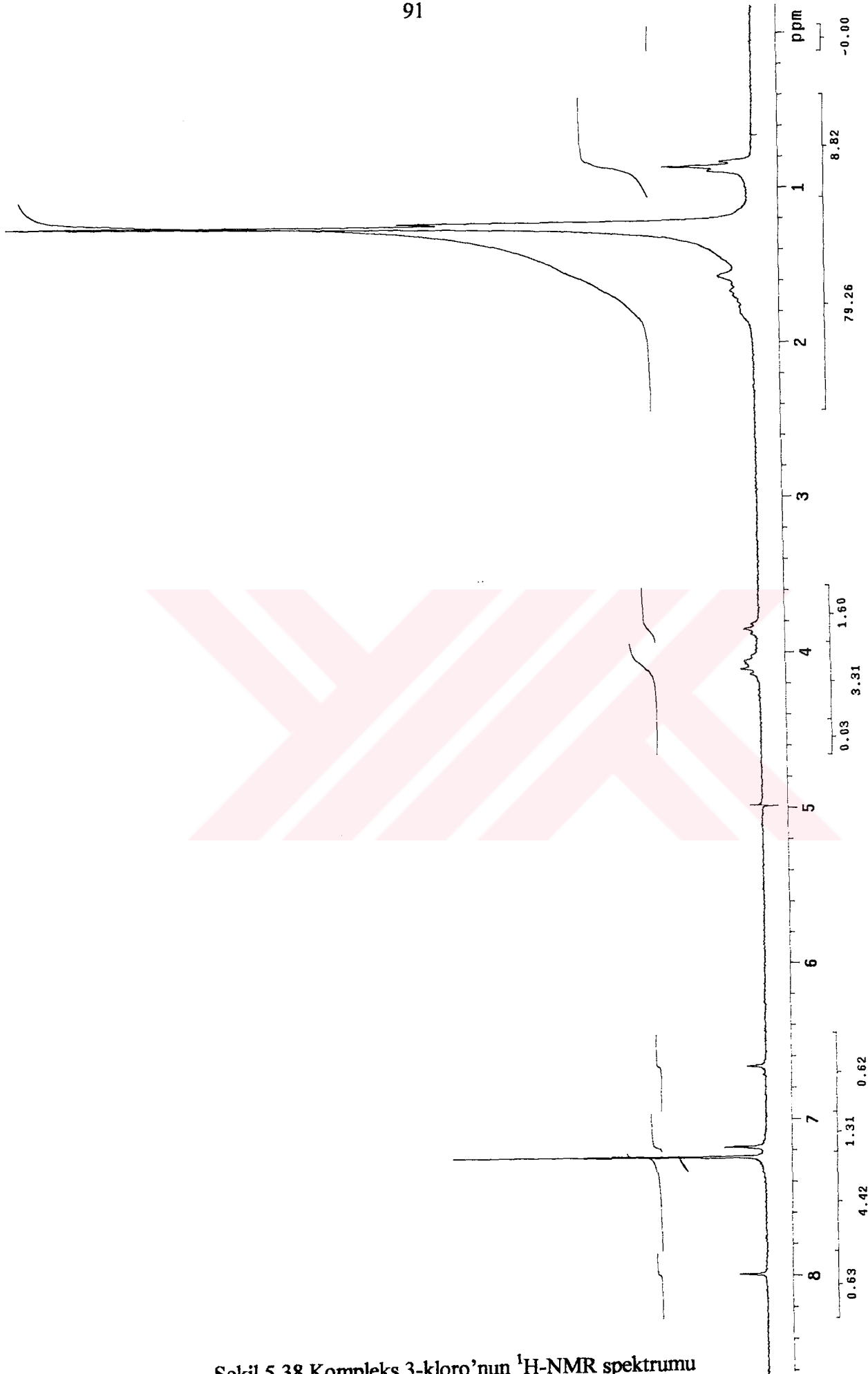
**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 7.99 (s; 4 HC=N), 7.18, 6.66 (2 s; 8 ve 4 arom. H, sırasıyla), 4.10, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub>).



Şekil 5.36 Kompleks 3-kloro'nun UV spektrumu



Şekil 5.37 Kompleks 3-kloro'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.38 Kompleks 3-kloro'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

**Tetra- $\mu$ -klorobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrilometilidin-[3,4,5-tris(oktadesiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 4-kloro )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4447.05 , 1.2 mmol (5.336 gr)

Lityumklorür : M<sub>A</sub> = 42.39 , 60 mmol (2.543 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4352.72

Verim : %76.81 (4.01 gr)

Renk : Sarı, katı madde

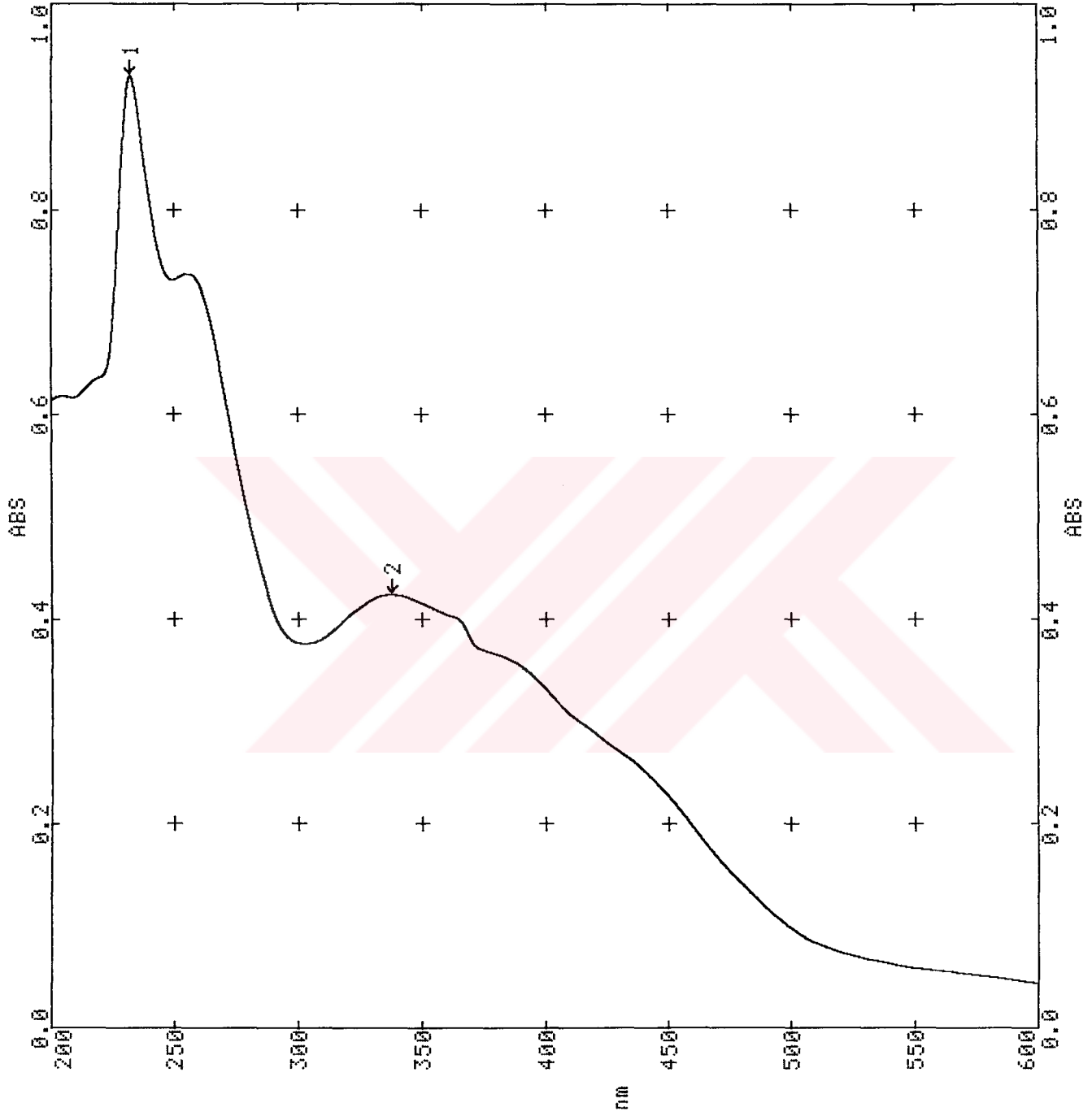
Erime noktası : 74.4°C

**Spektroskopik analiz verileri:**

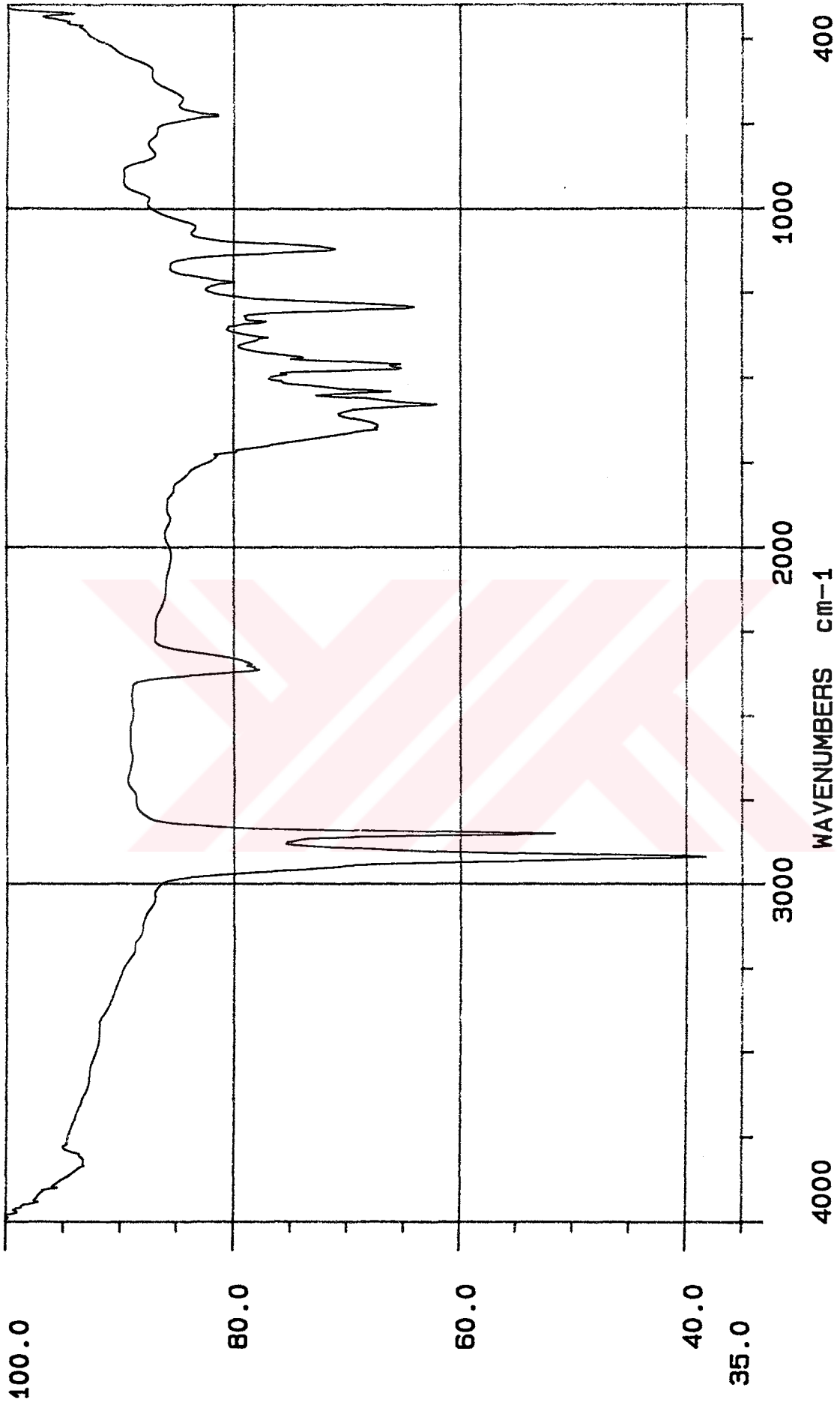
UV (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\max}$  = 232.0 , 337.6 nm

FTIR (KBr) : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

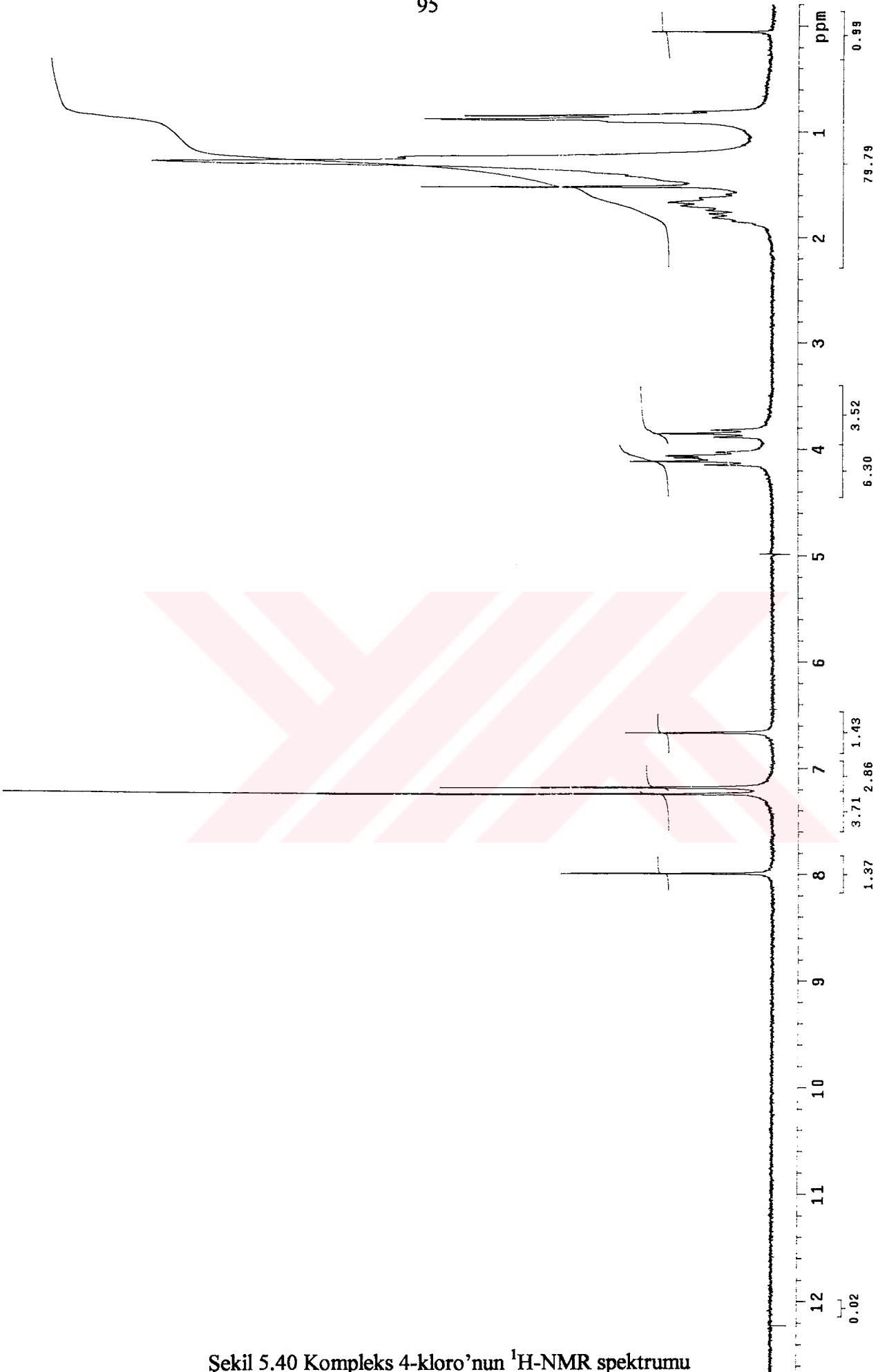
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 7.99 (s; 4 HC=N), 7.18, 6.66 (2 s; 8 ve 4 arom. H, sırasıyla), 4.10, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ).



Şekil 5.39 Kompleks 4-kloro'nun UV spektrumu

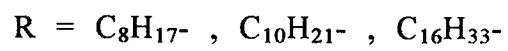
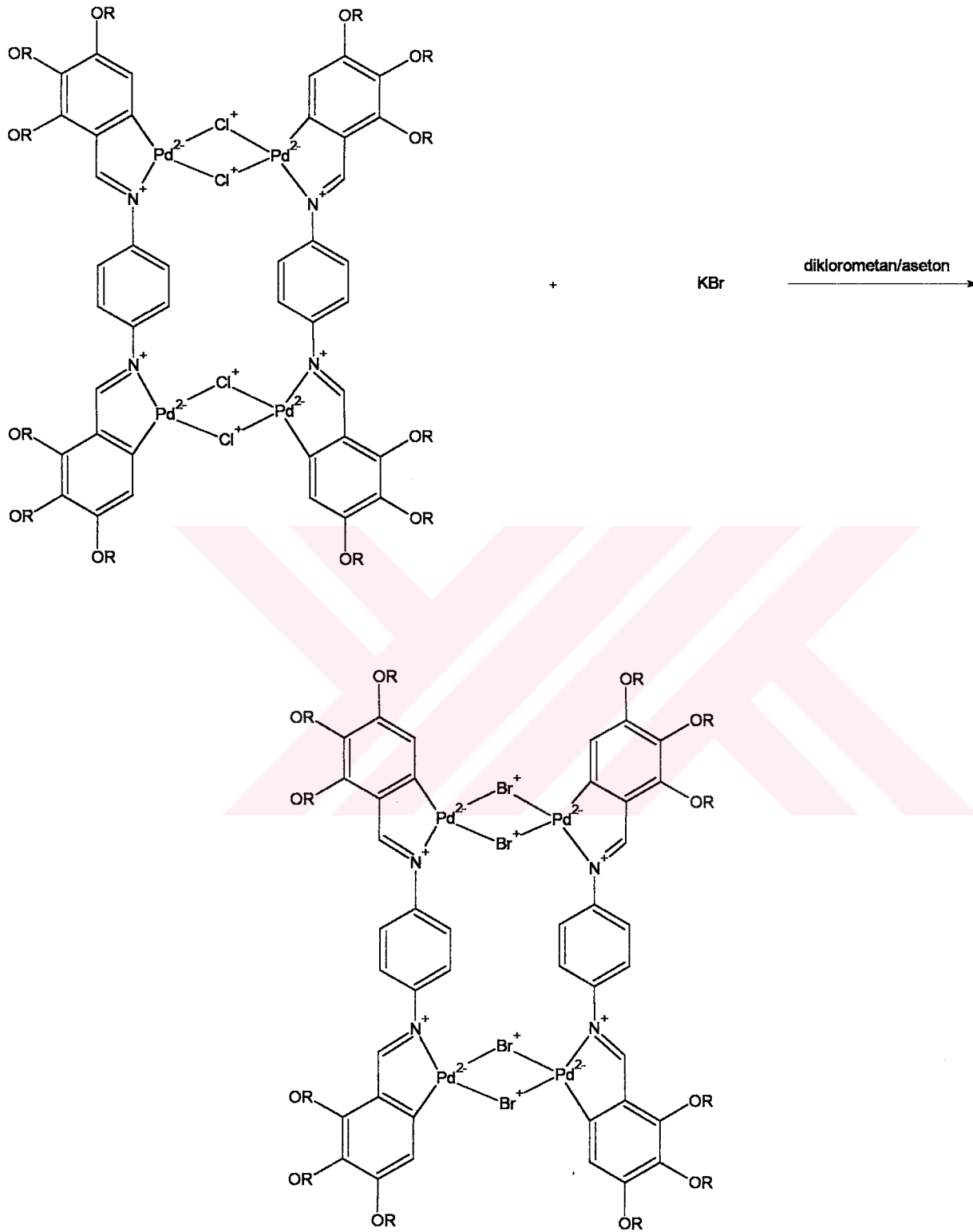


Şekil 5.40 Kompleks 4-kloro'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.40 Kompleks 4-kloro'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

### 5.7 [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Br)<sub>4</sub>] ( bromo köprülü kompleks ) bileşiklerinin sentezi:



**Reaktifler:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] kompleksleri

KBr

Aseton

Diklorometan

**Yöntem:**

Uygun miktardaki [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] kompleksi çift boyunlu reaksiyon balonuna alınır. Az miktardaki kloroform ile çözülür. Üzerine uygun miktardaki aseton ilave edilir. (kloroform : aseton oranı 3:2 olmalıdır). Sisteme en son olarak potasyumbromür eklenir. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında (22-25°C) karıştırılmaya başlanır.

Reaksiyon 1 hafta (144 saat) devam ettirilir. Süre sonunda süzüler, süzülen kısım balonda toplanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Ham ürün kristallendirmek için ayrılır.

**Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün çok az miktarda kloroform içinde çözülür. Asetonun aşırı miktarı ilave edilerek sarı kristaller çöktürülür, süzülerek kurutulur.

**Tetra- $\mu$ -bromobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrilometilidin-[3,4,5-tris(oktiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 1-bromo )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 2671.52 , 0.3 mmol (0.801 gr)

Potasyumbromür : M<sub>A</sub> = 118,99 , 30 mmol (3,569 gr)

Diklorometan : 150 ml

Aseton : 100 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Br)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 2715.97

Verim : %74.96 (0,59 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 120°C

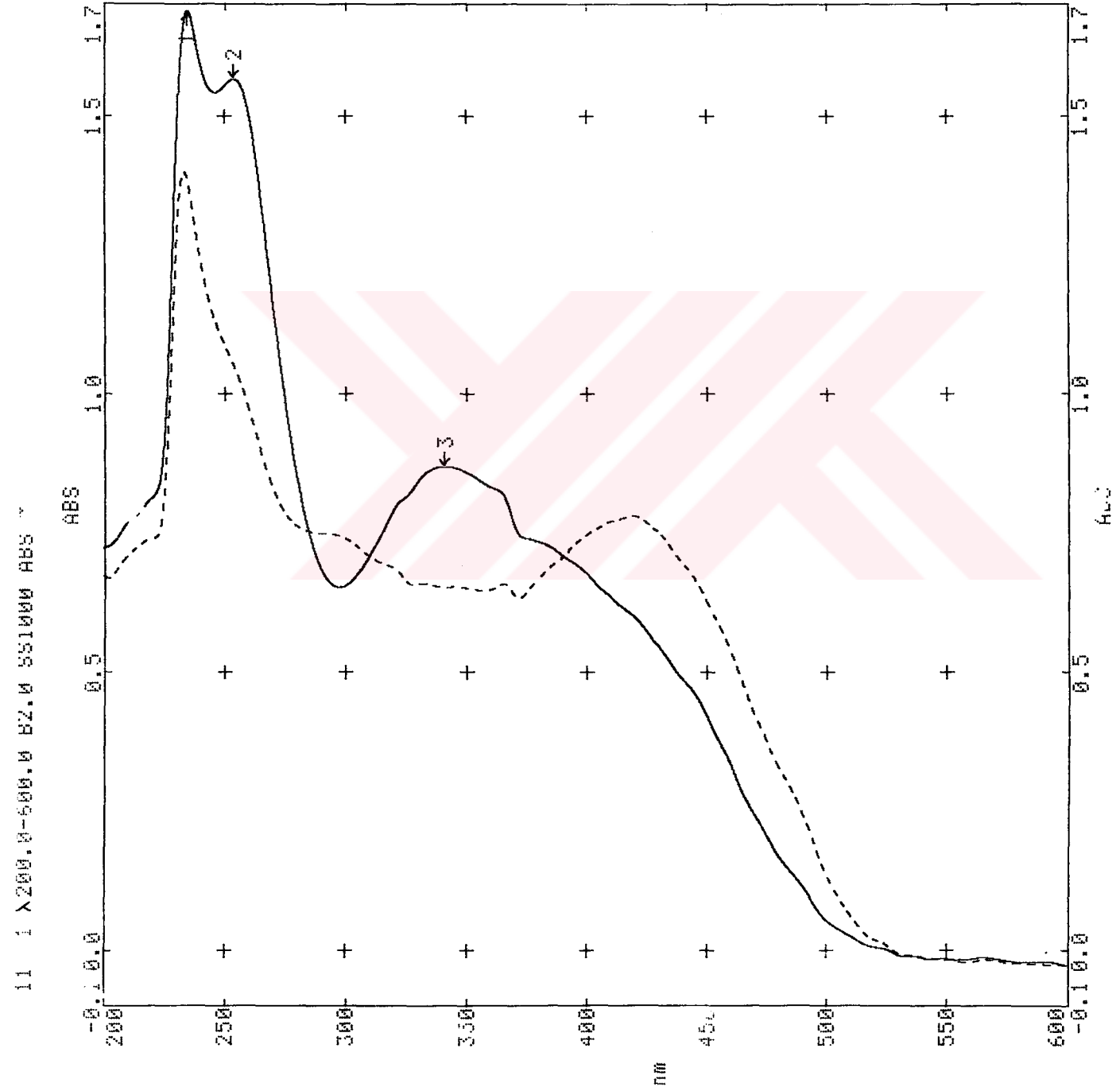
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 208.8 , 232.9 , 344.8 , 420.8 nm

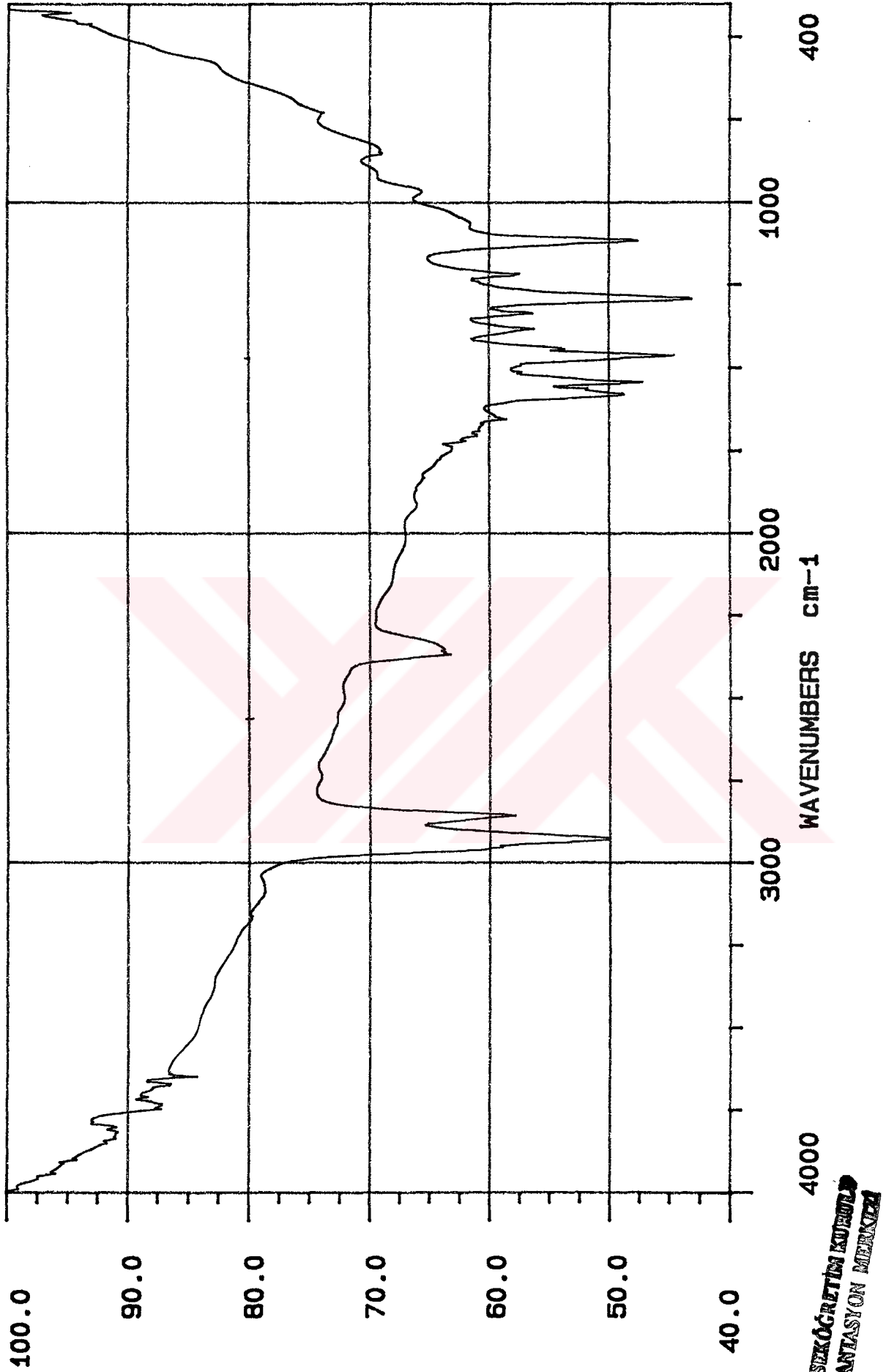
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.02 (s; 4 HC=N), 7.16, 6.82 (2 s; 8 ve 4 arom. H, sırasıyla), 4.10, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ).

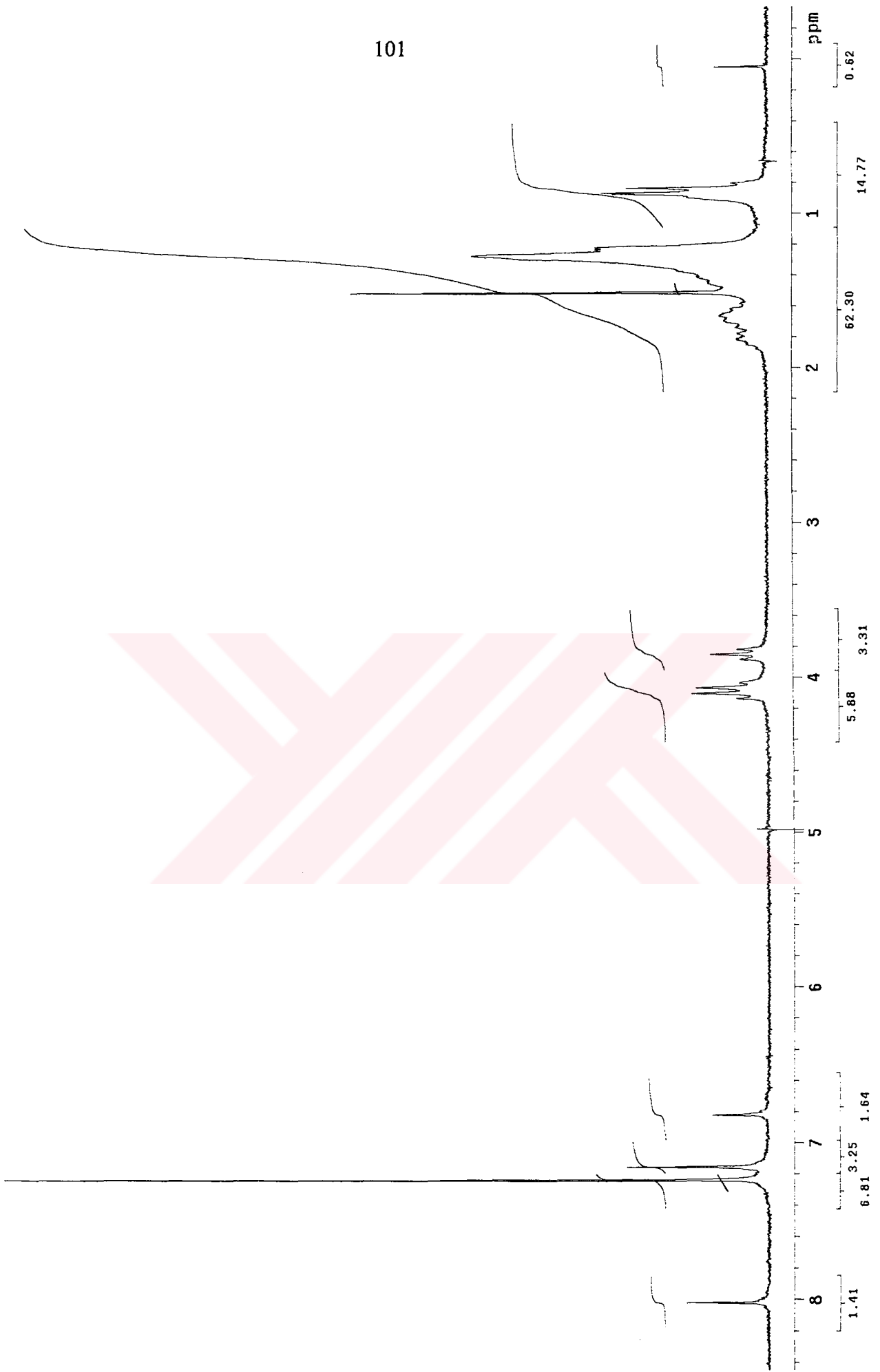
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 171.51 (d; 4 HC=N), 155.95, 152.46, 152.06, 147.71, 137.63, 132.50 (6s; 24 aromatik Cs), 123.95, 114.26 (2d; 8 ve 4 aromatik CH ), 74.63, 73.70, 68.84 (3t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



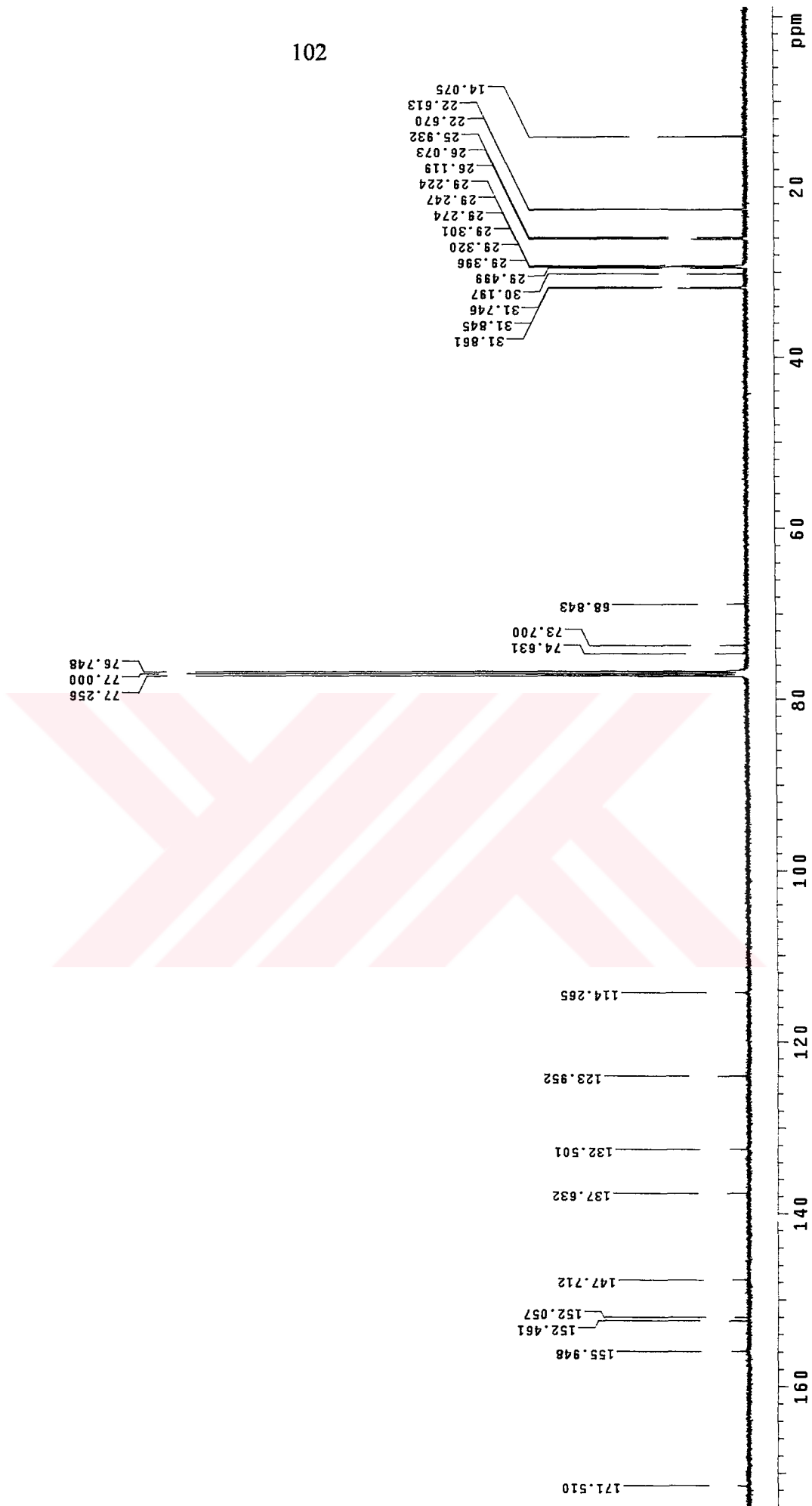
Şekil 5.42 Kompleks 1-kloro ile Kompleks-1 bromo'nun UV spektrumları



Şekil 5.43 Kompleks 1-bromo'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.44 Kompleks 1-bromo'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.45 Kompleks 1-bromo'nun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Tetra- $\mu$ -bromobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrlometilidin-[3,4,5-tris(desiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 2-bromo )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3007.76 , 0.3 mmol (0.902 gr)

Potasyumbromür : M<sub>A</sub> = 118,99 , 30 mmol (3,569 gr)

Diklorometan : 150 ml

Aseton : 100 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Br)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3052.21

Verim : %77.59 (0.71 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 86°C

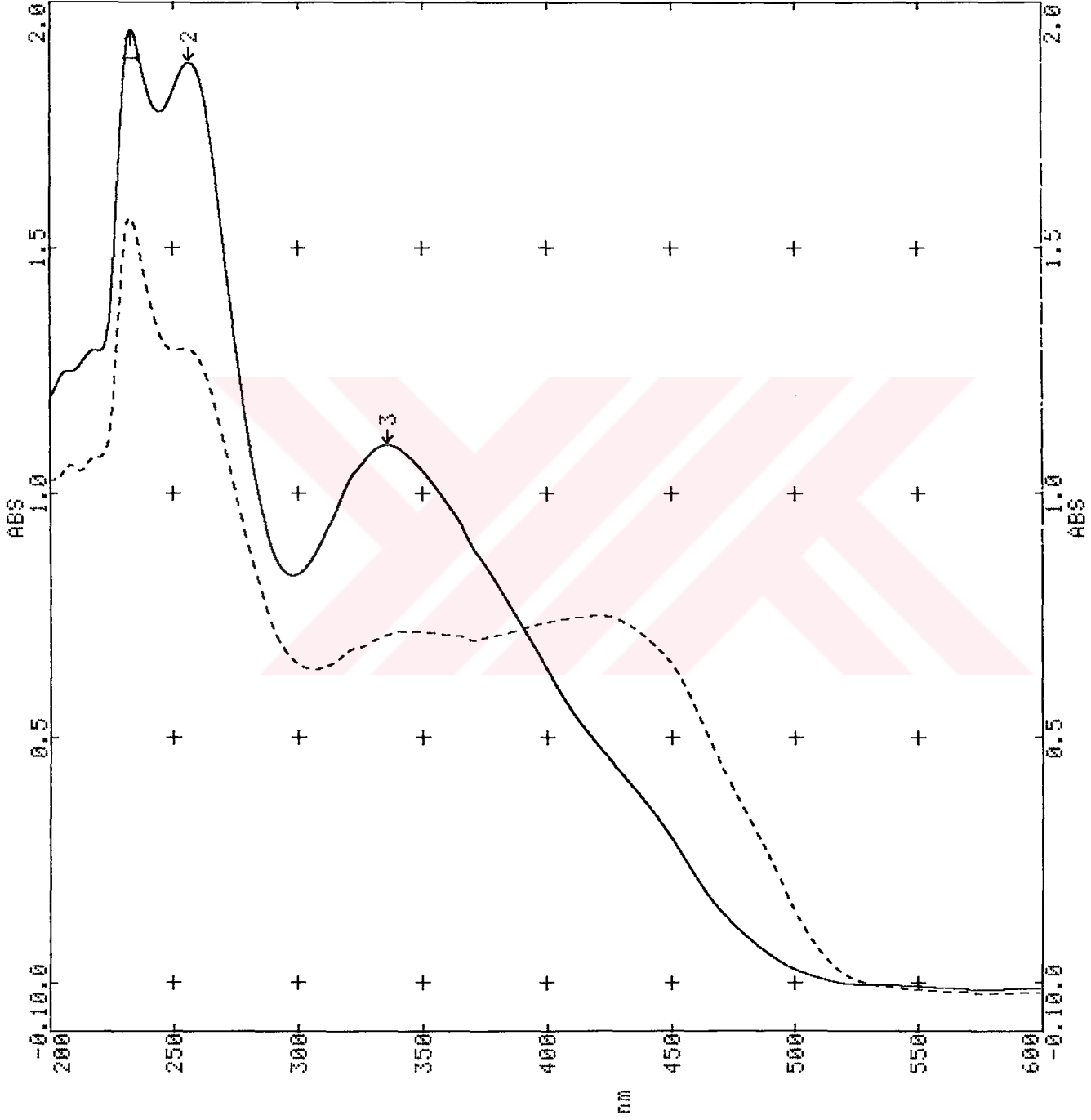
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 233.3 , 365.3 , 419.2 nm

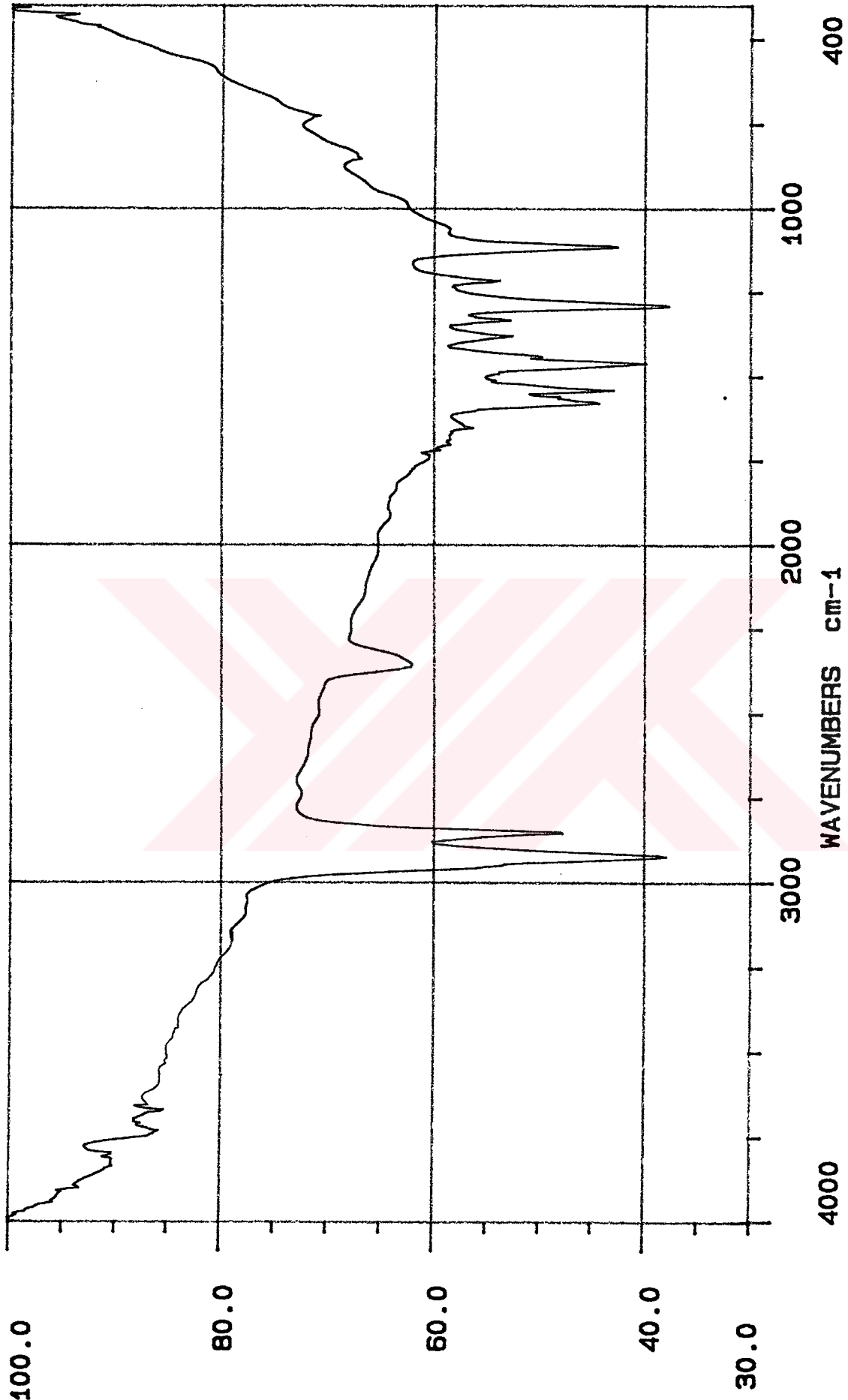
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.02 (s; 4 HC=N), 7.16, 6.82 (2 s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.10, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub>).

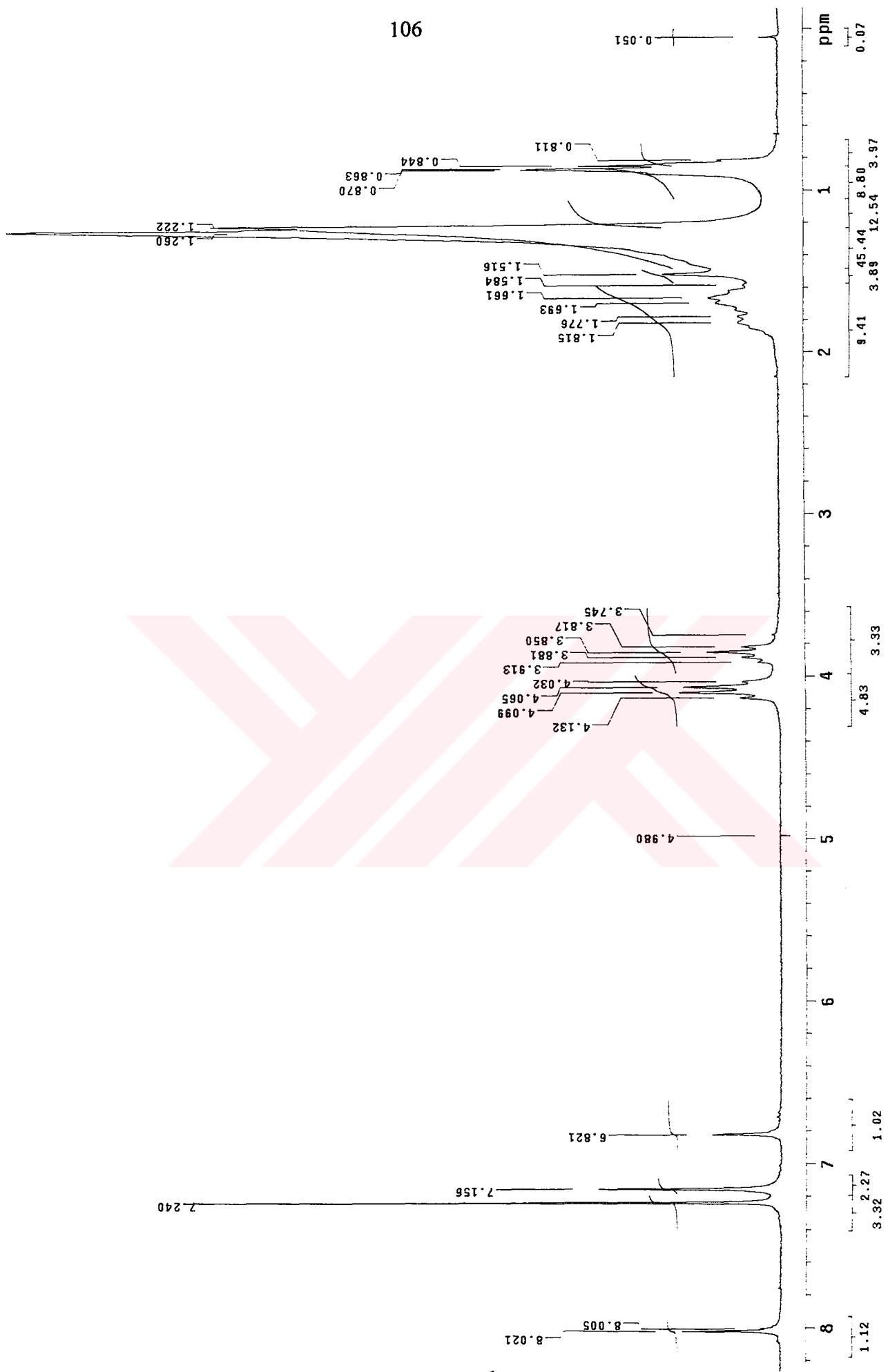
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 171.43 (d; 4 HC=N), 155.87, 152.40, 152.00, 147.66, 137.58, 132.45 (6s; 24 aromatik C ), 123.91, 114.24 (2d; 8 ve 4 aromatik CH ), 74.65, 73.70, 68.85 (3t; 12 OCH<sub>2</sub>).



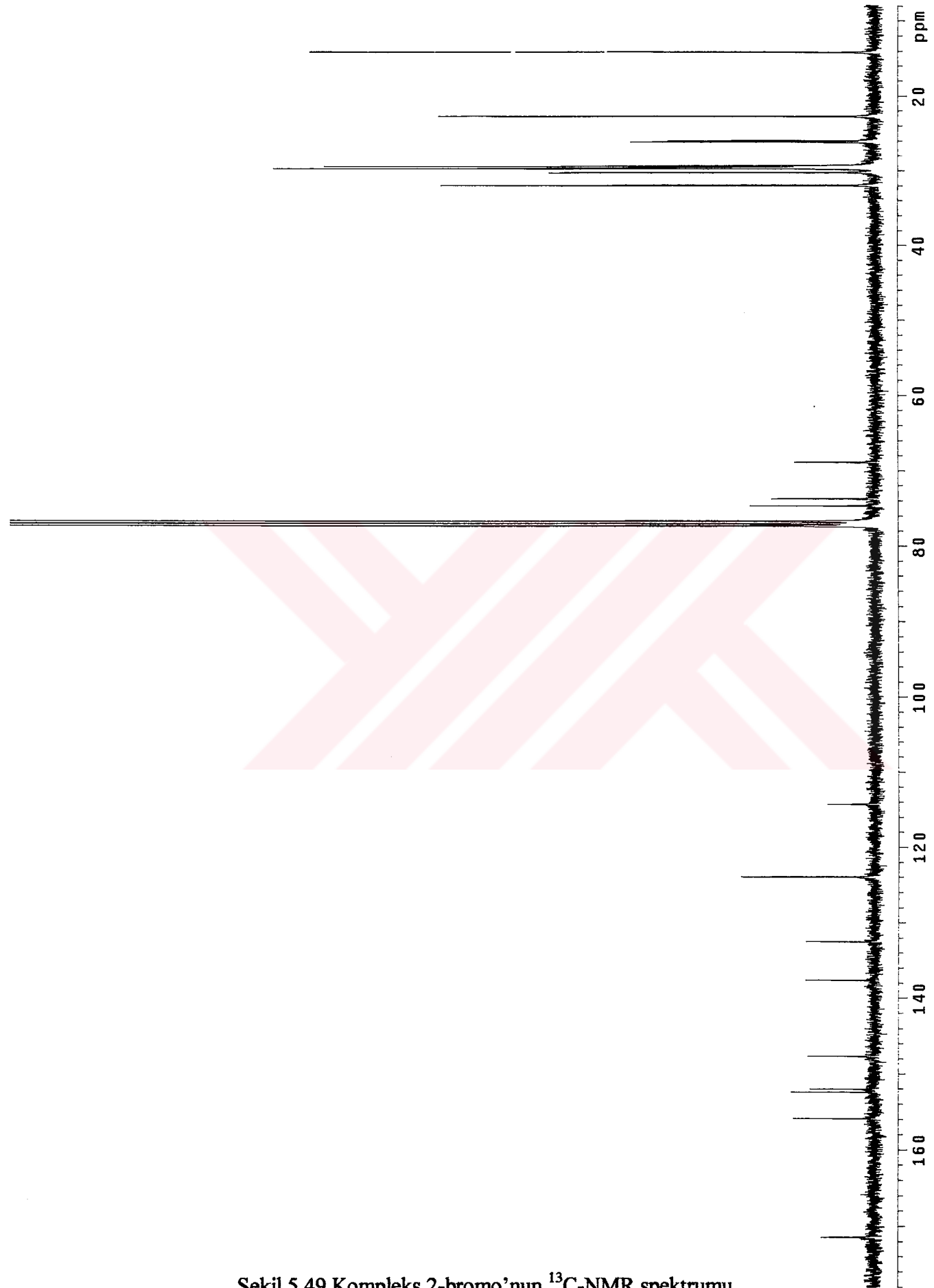
Şekil 5.46 Kompleks 2-kloro ile Kompleks-2 bromo'nun UV spektrumları



Şekil 5.47 Kompleks 2-bromo'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.48 Kompleks 2-bromo'nun  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.49 Kompleks 2-bromo'nun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Tetra- $\mu$ -bromobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrilometilidin-[3,4,5-tris(hekzadesiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 3-bromo )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4016.48 , 0.3 mmol (1.204 gr)

Potasyumbromür : M<sub>A</sub> = 118,99 , 30 mmol (3,569 gr)

Diklorometan : 150 ml

Aseton : 100 ml

L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Br)<sub>4</sub> : M<sub>A</sub> = 4060.93

Verim : %72.3 (0.88 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 83°C

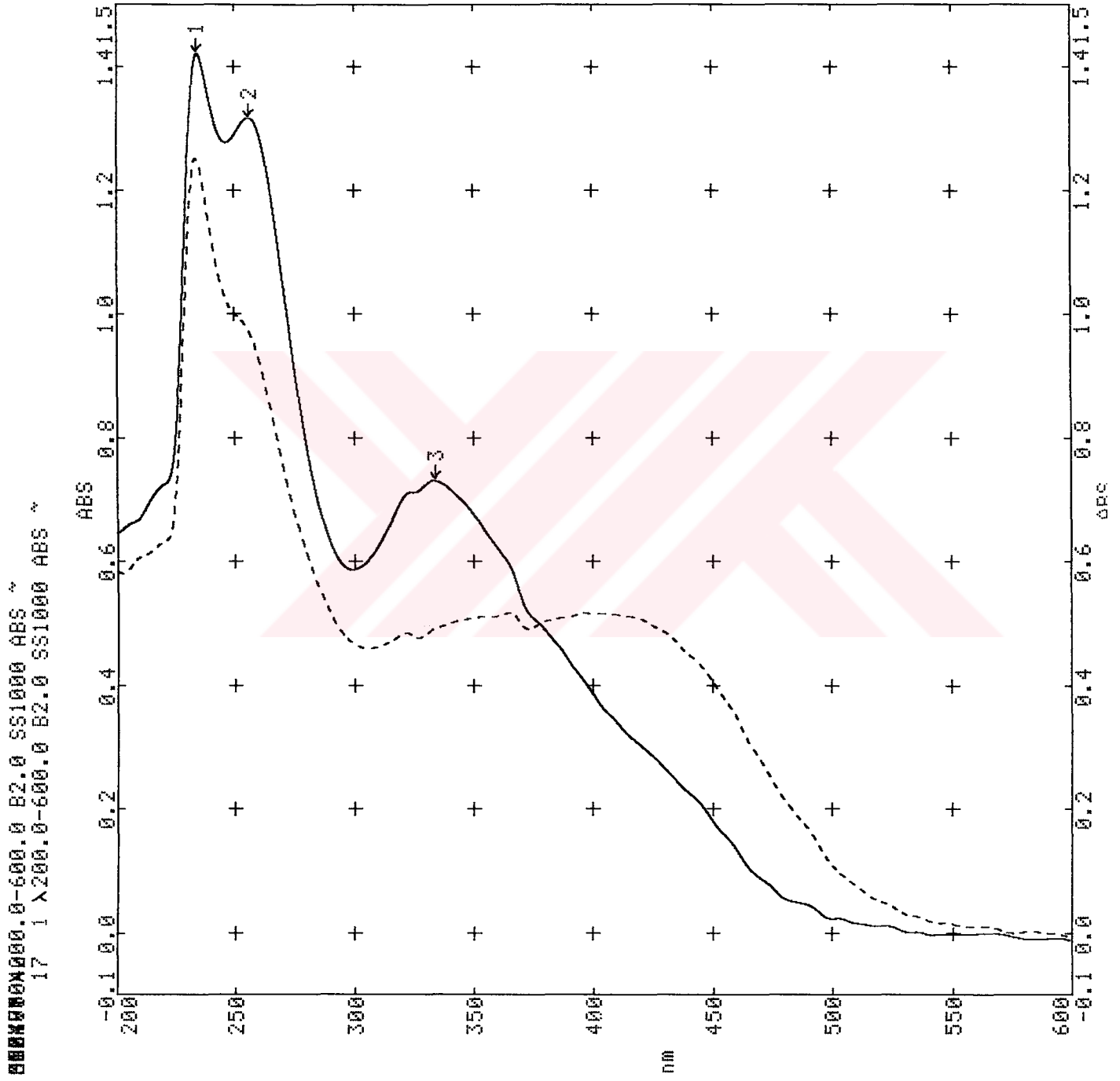
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 233.6 , 364.9 , 397.6 nm

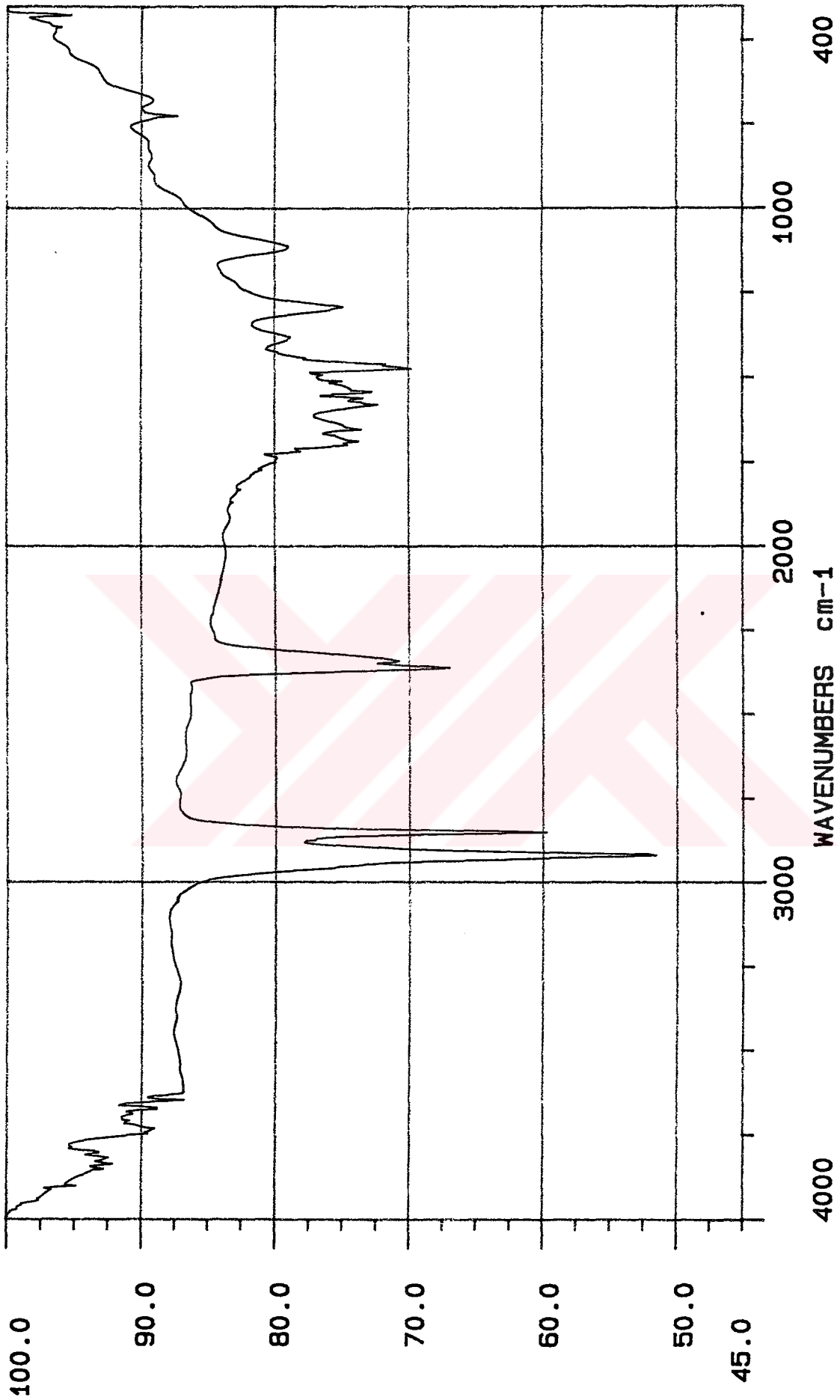
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.02 (s; 4 HC=N), 7.16, 6.82 (2 s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.10, 4.06, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ).

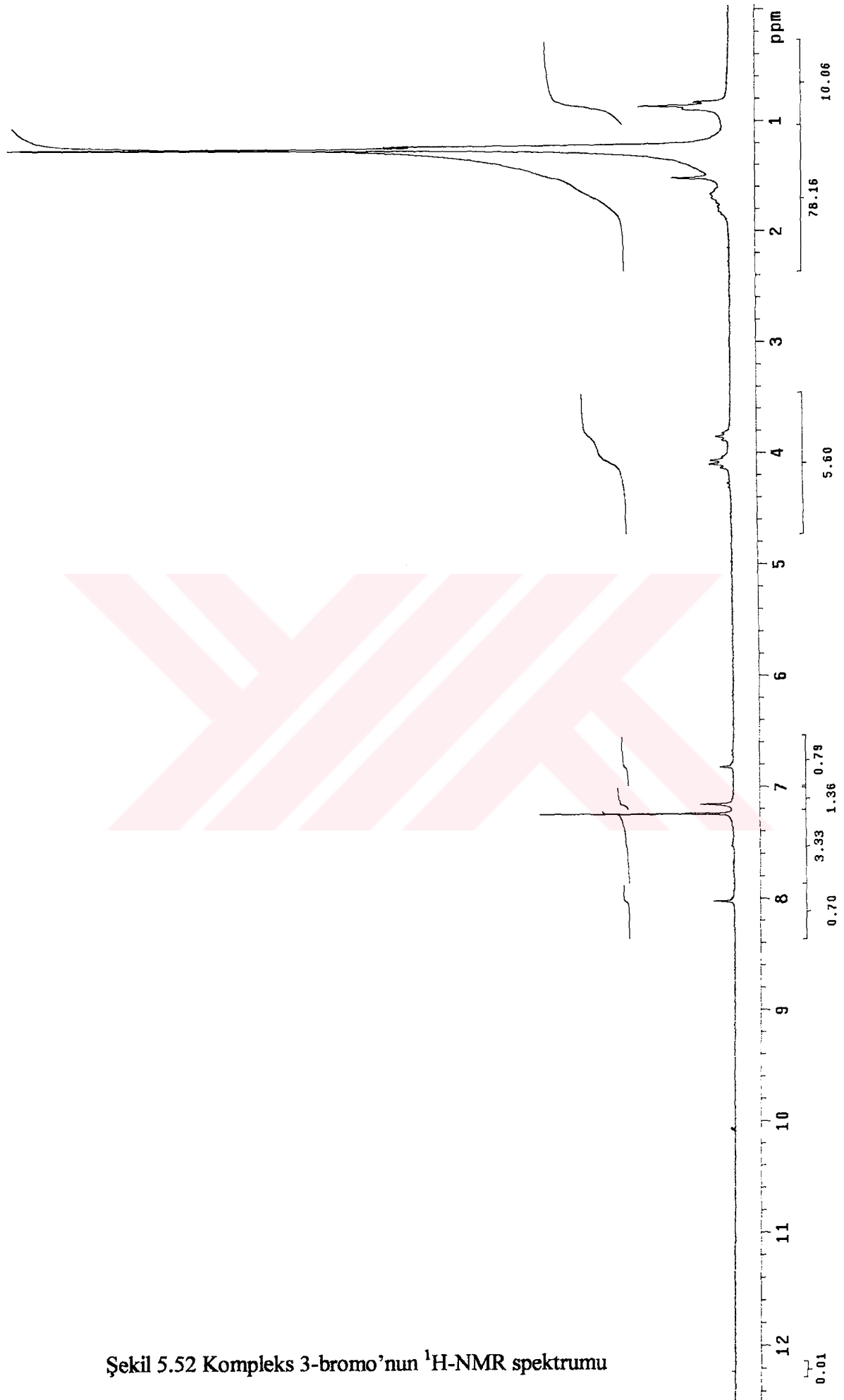
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 171.42 (d; 4 HC=N), 155.87, 152.40, 152.02, 147.66, 137.59, 132.46 (6s; 24 aromatik C), 123.92, 114.23 (2d; 8 ve 4 aromatik CH ), 74.65, 73.70, 68.84 (3t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



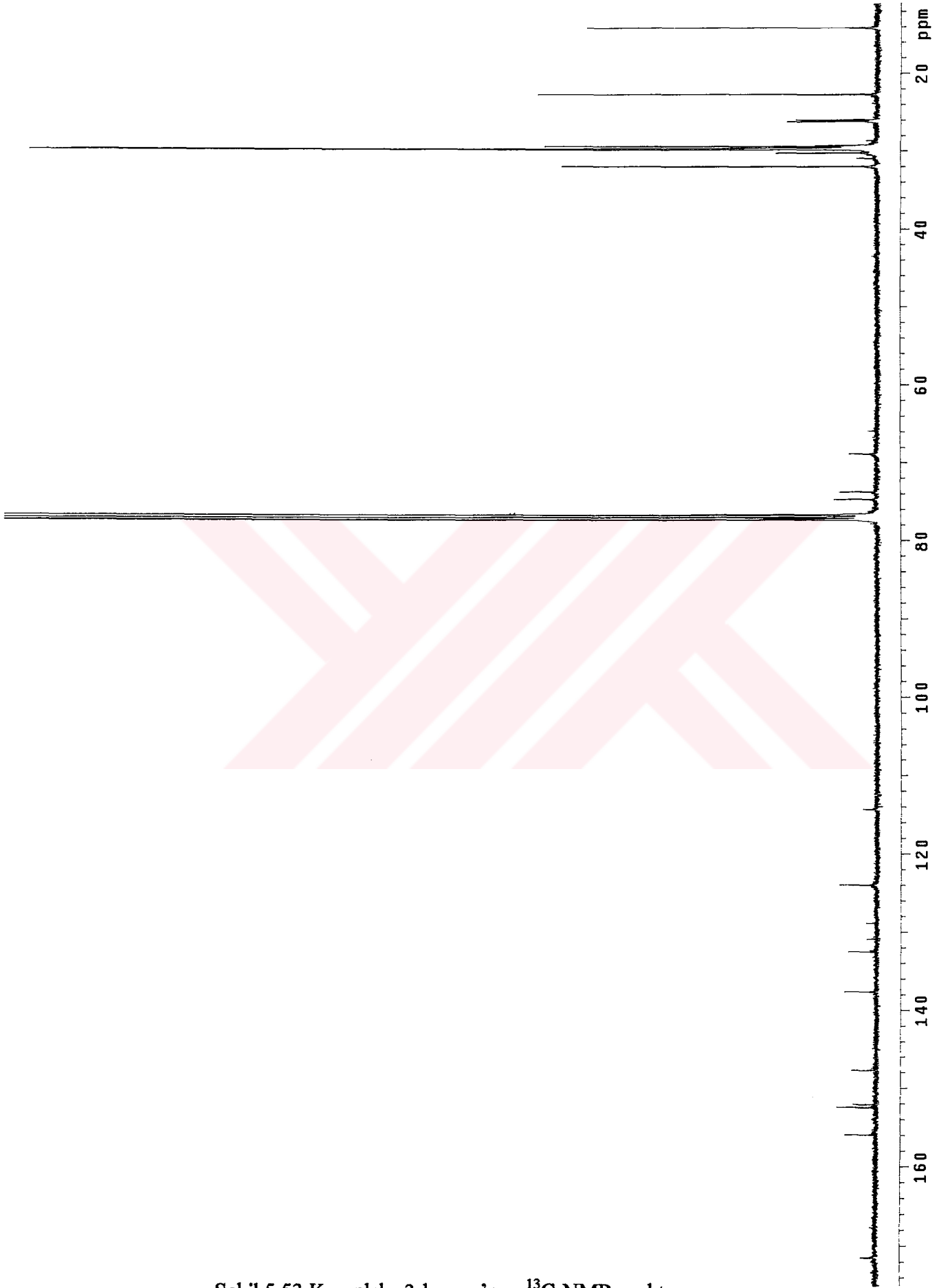
Şekil 5.50 Kompleks 3-kloro ile Kompleks-3 bromo'nun UV spektrumları



Şekil 5.51 Kompleks 3-bromo'nun FTIR spektrumu

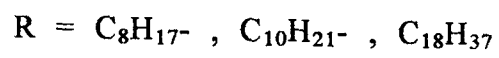
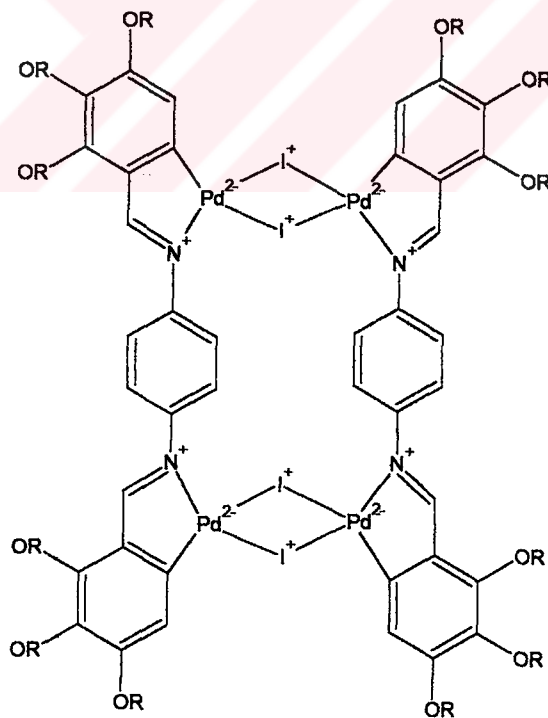
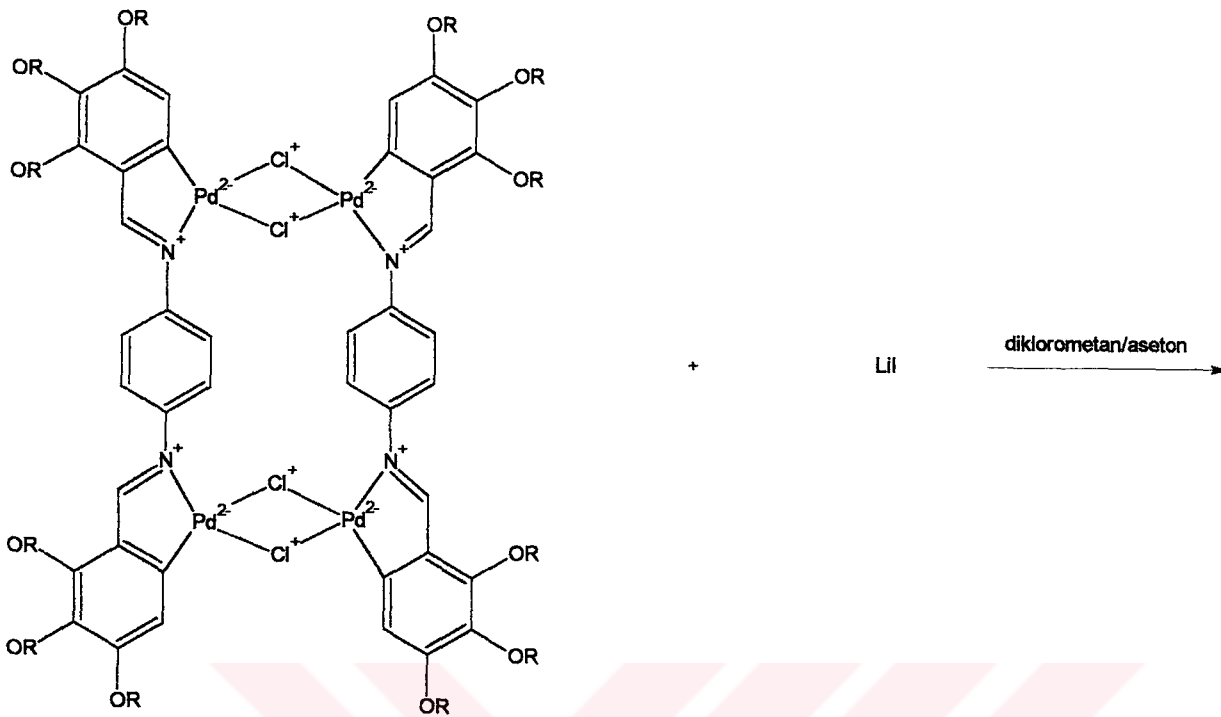


Şekil 5.52 Kompleks 3-bromo'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.53 Kompleks 3-bromo'nun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**5.8 [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-I)<sub>4</sub>] ( İyodo köprülü kompleks ) bileşiklerinin sentezi:**



**Reaktifler:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] kompleksleri

Lityum iyodür

Aseton

Diklorometan

**Yöntem:**

Uygun miktardaki [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] kompleksi çift boyunlu reaksiyon balonuna alınır. Az miktardaki kloroform ile çözülür. Üzerine uygun miktardaki aseton ilave edilir. (kloroform : aseton oranı 2:1 olmalıdır). Sisteme en son olarak lityum iyodür eklenir. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında (22-25°C) karıştırılmaya başlanır.

Reaksiyon 1 hafta (144 saat) devam ettirilir. Süre sonunda süzülür, süzülen kısım balonda toplanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Ham ürün kristallendirmek için ayrılır.

**Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün çok az miktarda kloroform içinde çözülür. asetonun aşırı miktarı ilave edilerek sarı kristaller çöktürülür, süzülerek kurutulur.

**Tetra- $\mu$ -iyodobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitriometilidin-[3,4,5-tris(oktiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 1-iyodo )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 2671.52 , 0.3 mmol (0.801 gr)

Lityum iyodür : M<sub>A</sub> = 149.88 , 80 mmol (11.99 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -I)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 2762.97

Verim : %65.21 (0,54 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 108°C

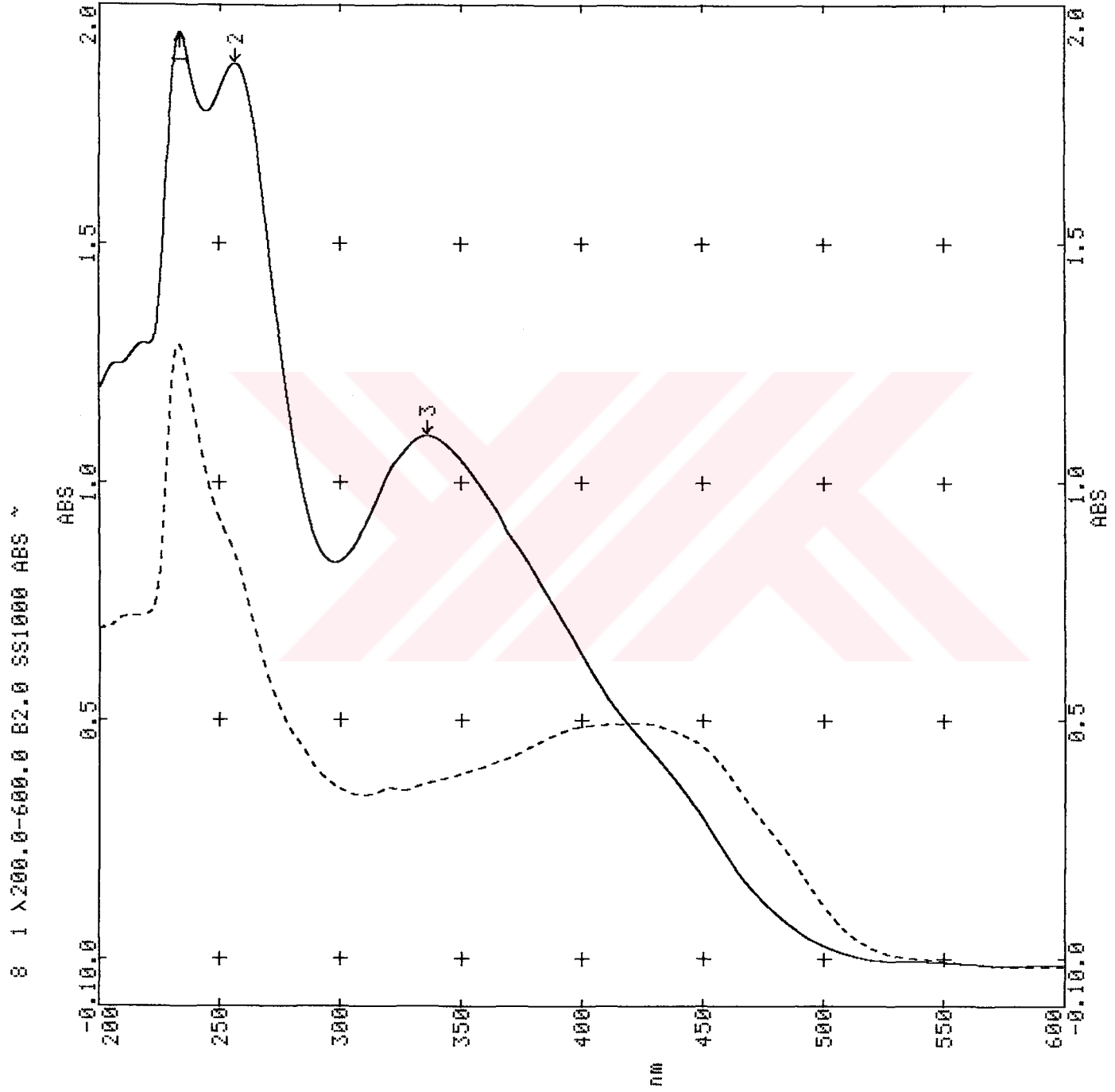
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 232.9 , 424.0 nm

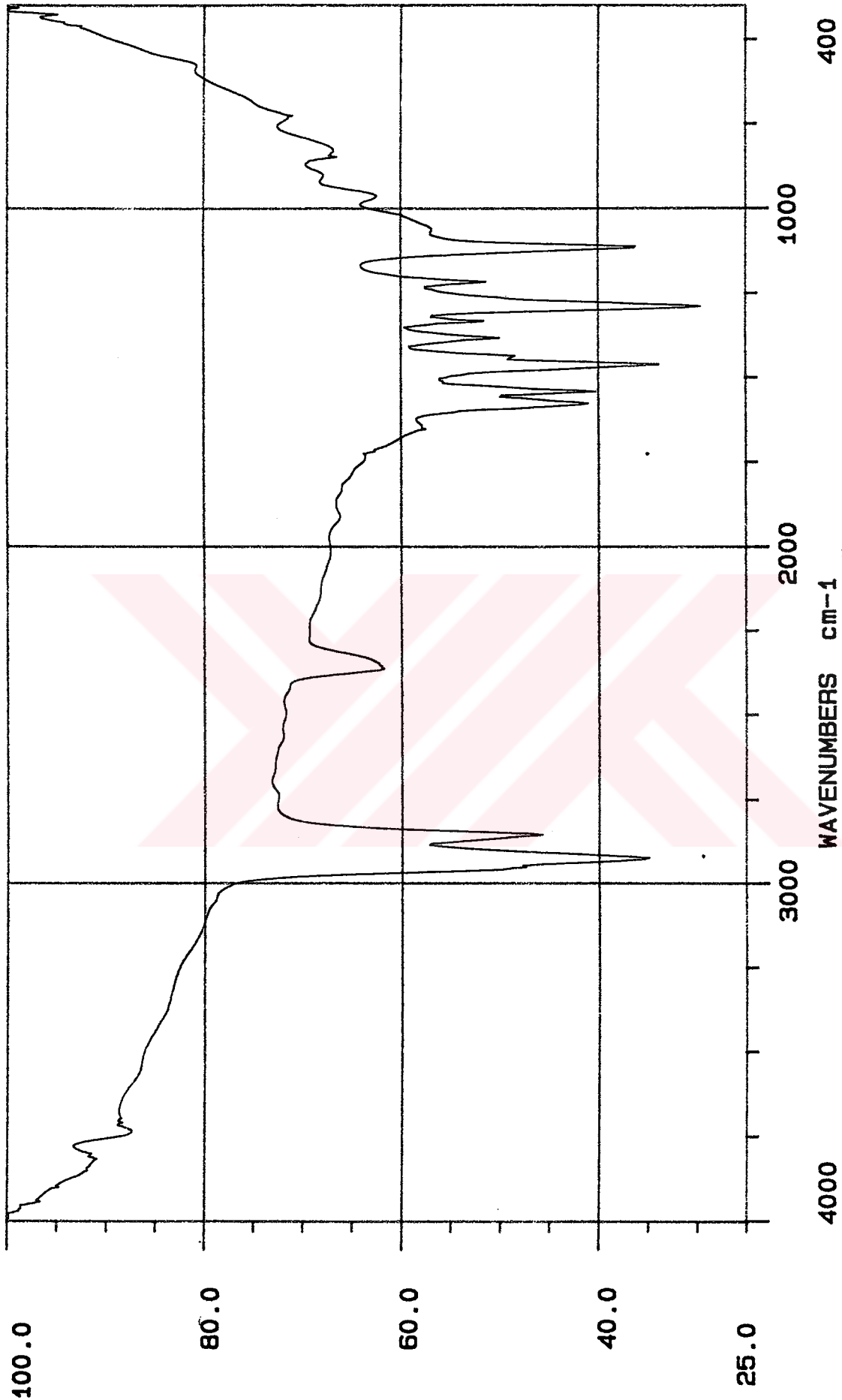
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.12 (s; 4 HC=N), 7.14, 7.08 (2 s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.10, 4.08, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ).

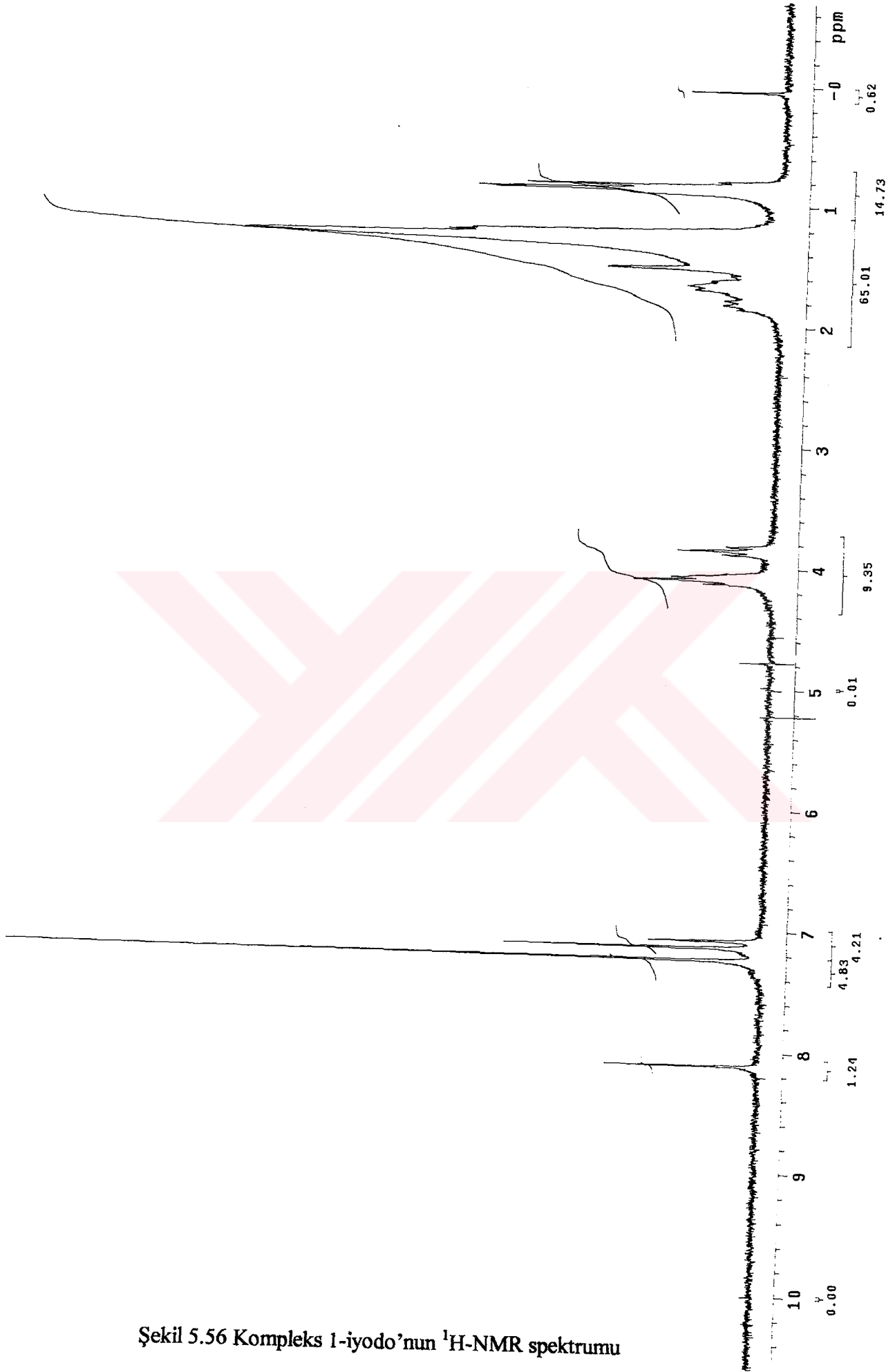
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 172.06 (d; 4 HC=N), 156.70, 155.48, 152.83, 148.84, 137.44, 133.23 (6s; 24 aromatik C), 124.09, 117.59 (2d; 8 ve 4 aromatik CH ), 74.67, 73.66, 68.92 (3t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



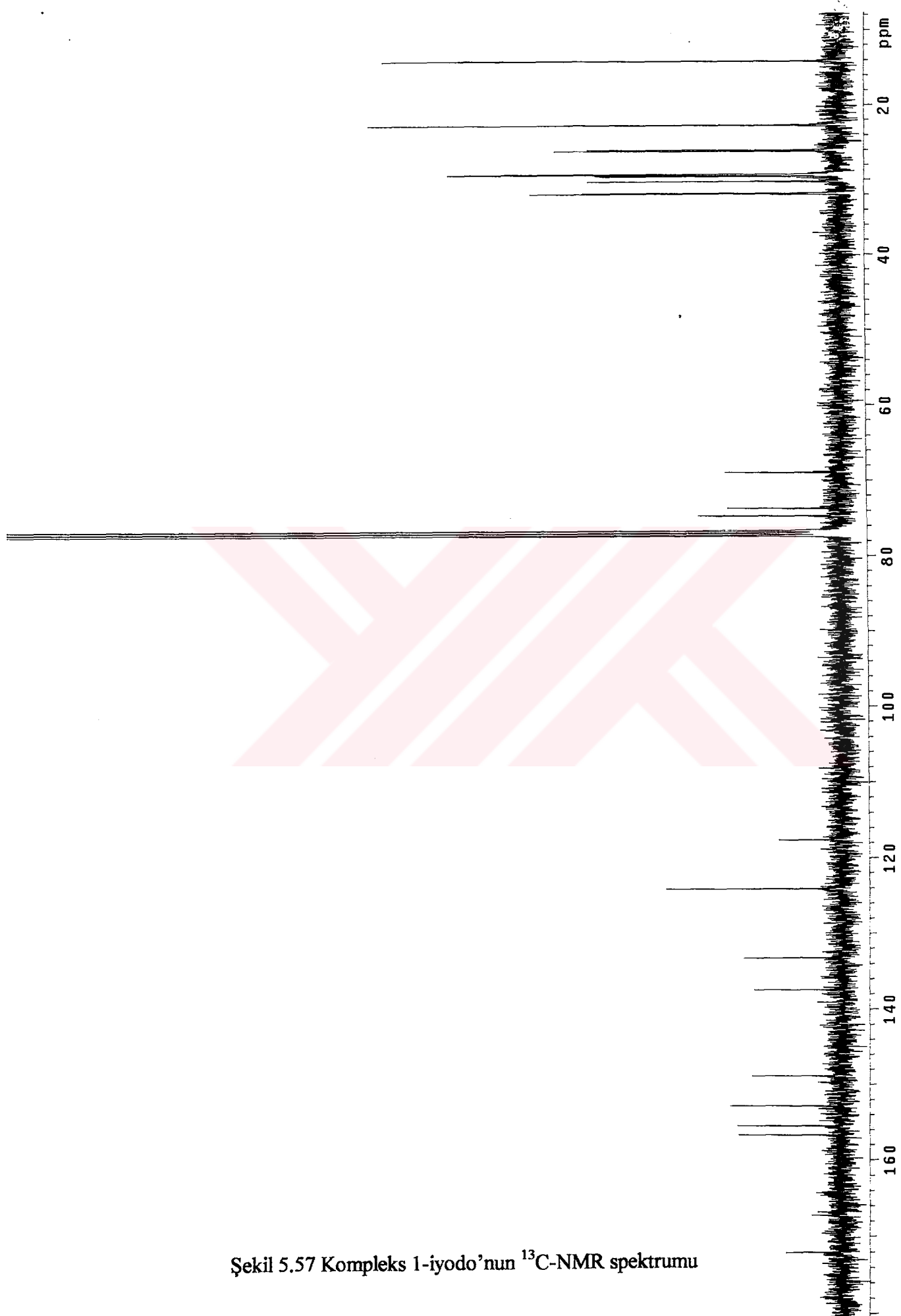
Şekil 5.54 Kompleks 1-kloro ile Kompleks 1-iyodo'nun UV spektrumları



Şekil 5.55 Kompleks 1-iyodo'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.56 Kompleks 1-iyodo'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.57 Kompleks 1-iyodo'nun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Tetra- $\mu$ -iyodobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitrilometilidin-[3,4,5-tris(desiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 2-iyodo )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3007.76 , 0.3 mmol (0.902 gr)

Lityumiyodür : M<sub>A</sub> = 149.88 , 80 mmol (11.99 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -I)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3099.21

Verim : %59.14 (0.55 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 80°C

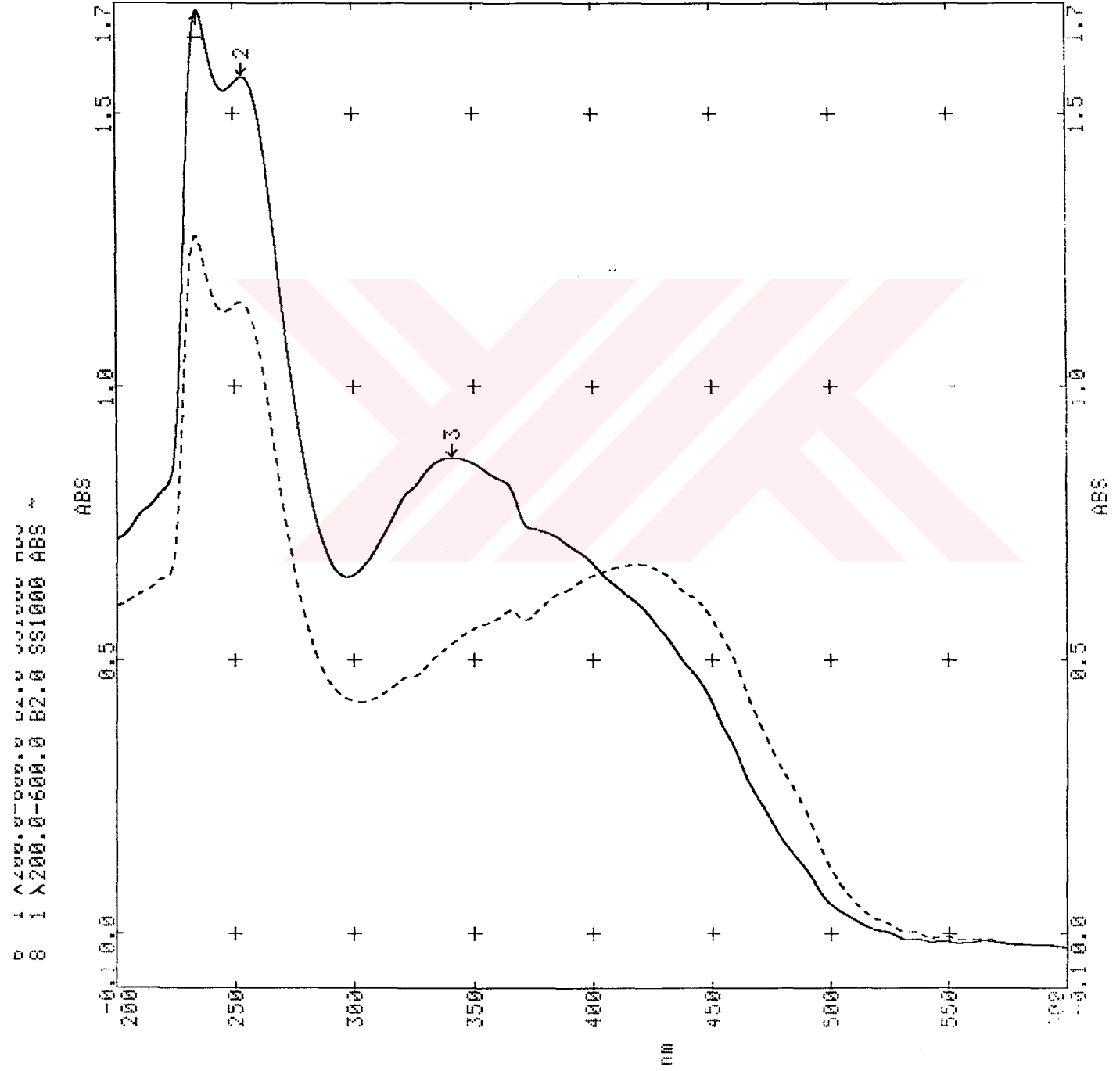
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 233.6 , 252.6 , 365.6 , 419.2 nm

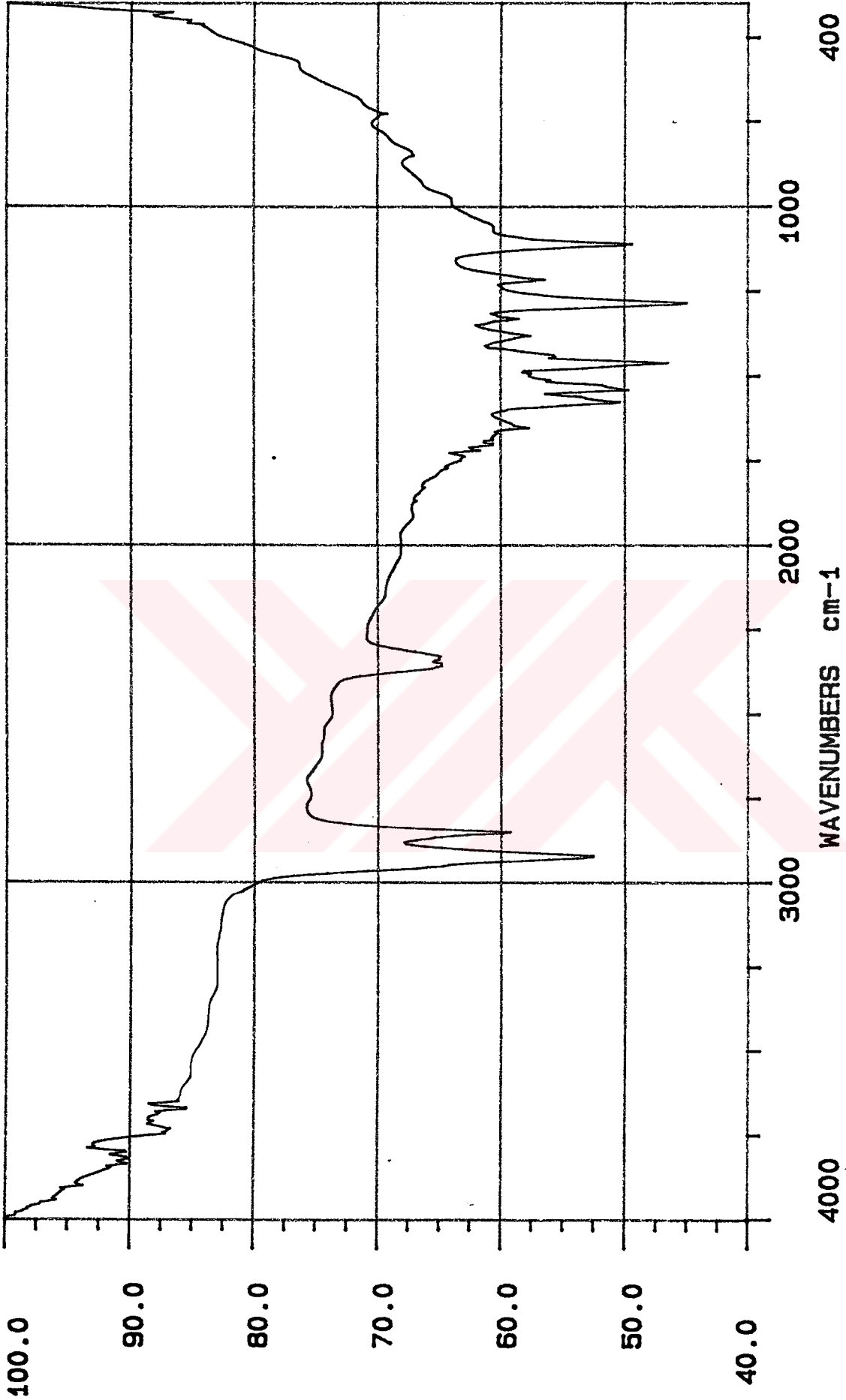
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.12 (s; 4 HC=N), 7.14, 7.08 (2 s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.10, 4.08, 3.85 (3t, J  $\approx$  6.5 Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ).

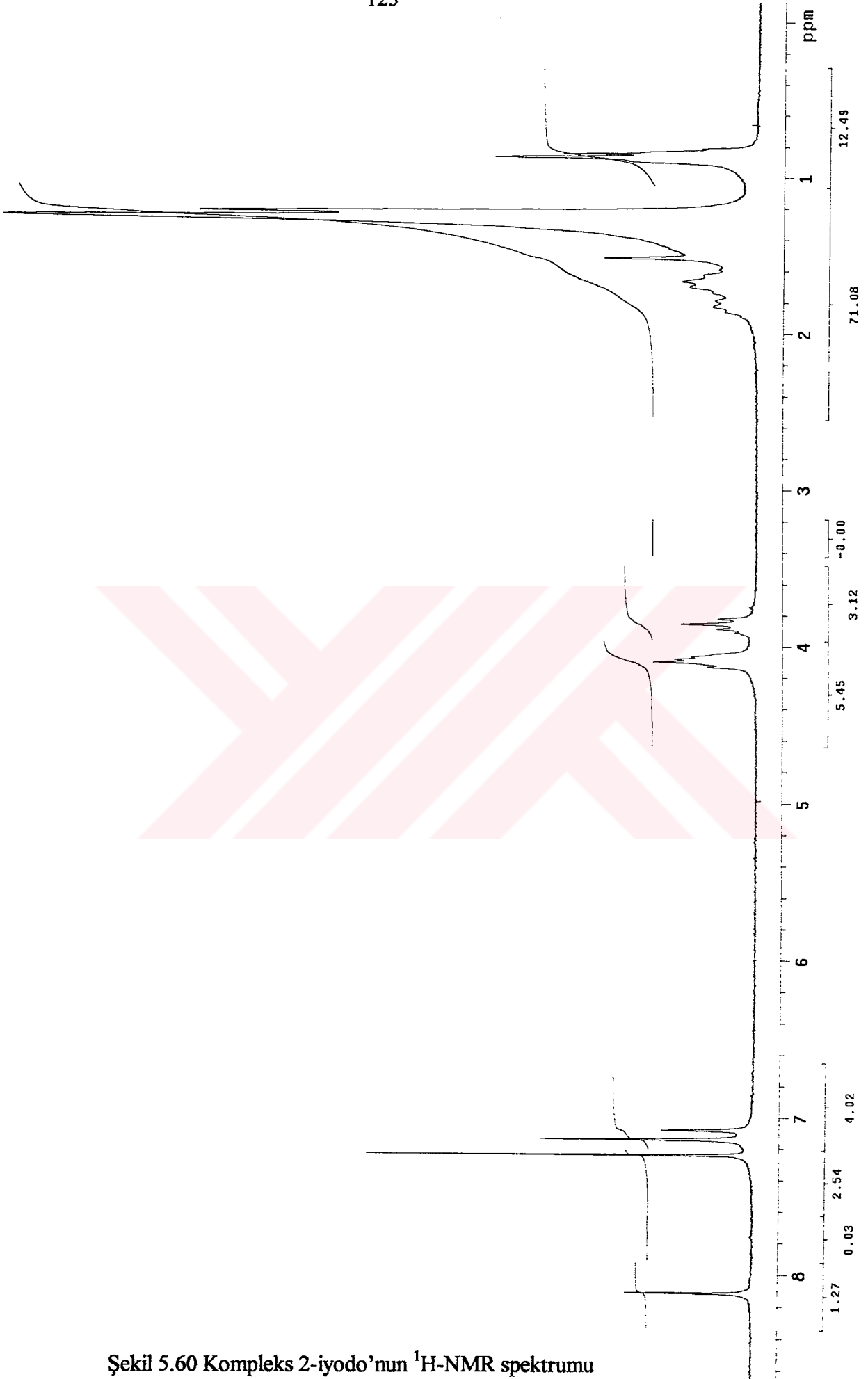
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 172.21 (d; 4 HC=N), 156.81, 155.61, 152.95, 148.94, 137.53, 133.32 (6s; 24 aromatik C), 124.15, 117.63 (2d; 8 ve 4 aromatik CH ), 74.70, 73.68, 68.91 (3t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



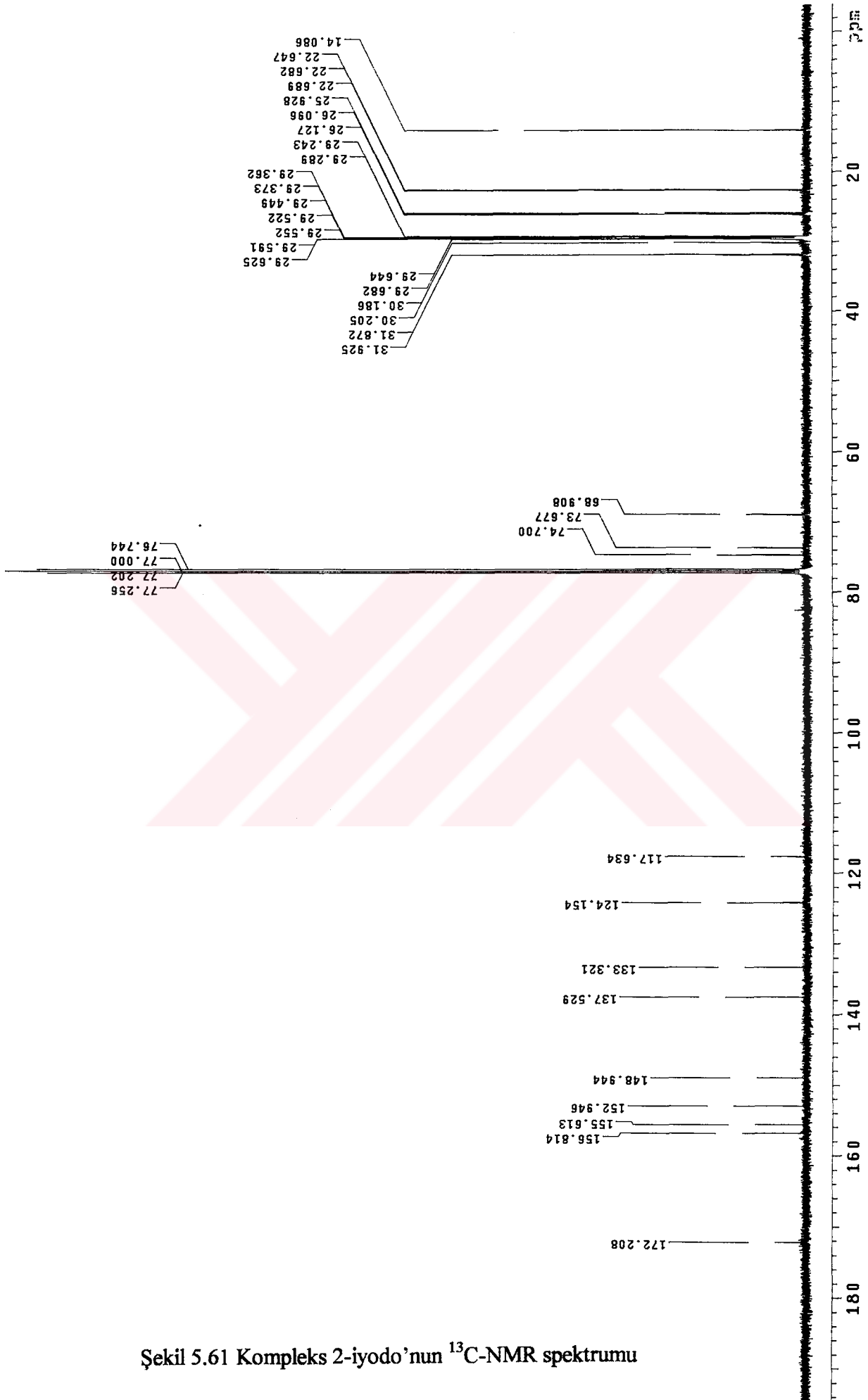
Şekil 5.58 Kompleks 2-kloro ile Kompleks-2 iyodo'nun UV spektrumları



Şekil 5.59 Kompleks 2-iyodo'nun FTIR spektrumu



Şekil 5.60 Kompleks 2-iyodo'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.61 Kompleks 2-iyodo'nun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Tetra- $\mu$ -iyodobis[ $\mu$ -(1,4-fenilenbis{nitriometilidin-[3,4,5-tris(oktadesiloksi)-2,1-fenilen]})] tetrapaladyum(II) ( Kompleks 4-iyodo )**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4352.72 , 0.3 mmol (1.305 gr)

Lityumiyodür : M<sub>A</sub> = 149.88 , 80 mmol (11.99 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Br)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4444.17

Verim : %60.9 (0.81 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 70°C

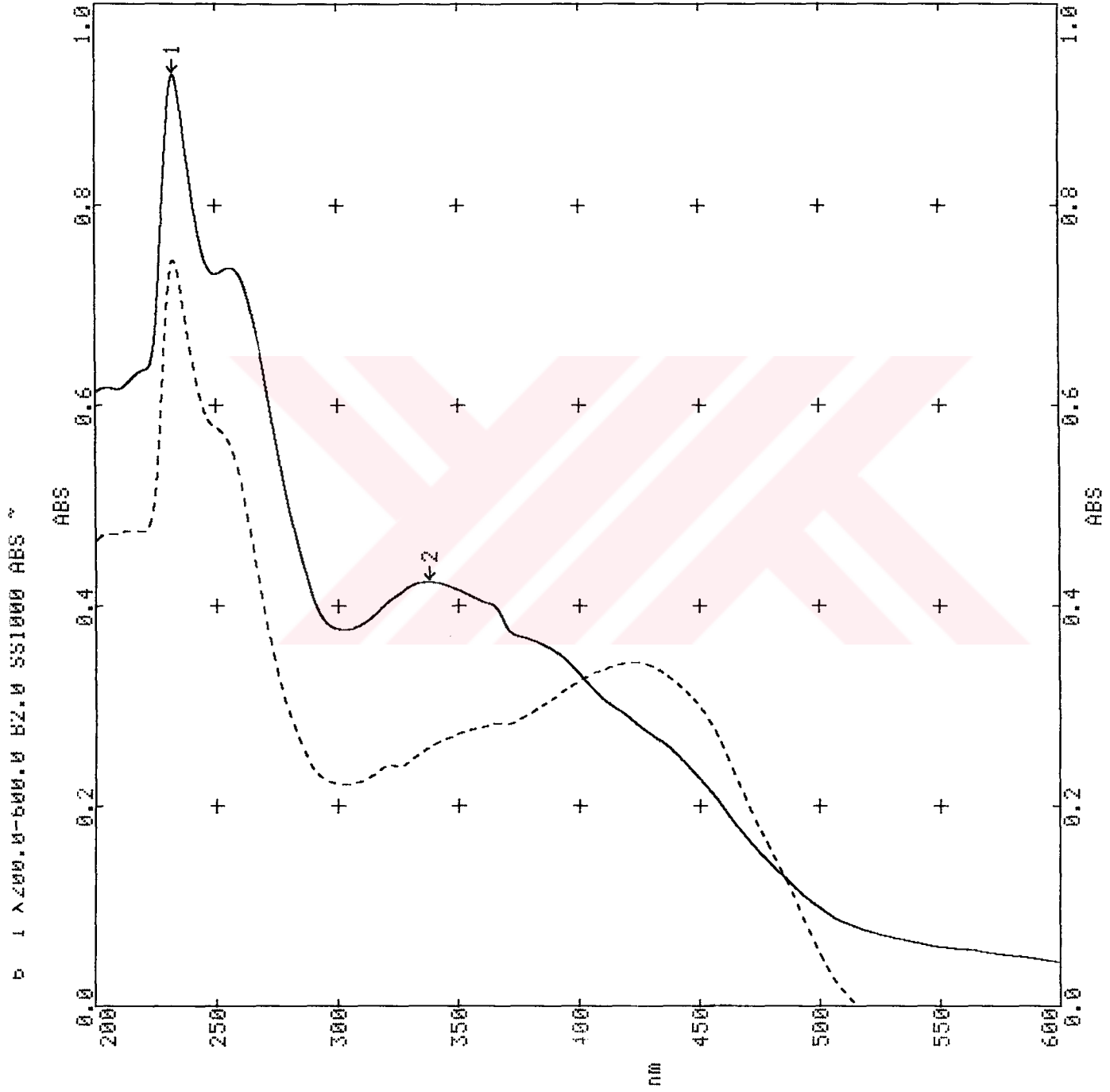
**Spektroskopik analiz verileri :**

UV (CHCl<sub>3</sub>) :  $\lambda_{\max}$  = 232.1 , 422.4 nm

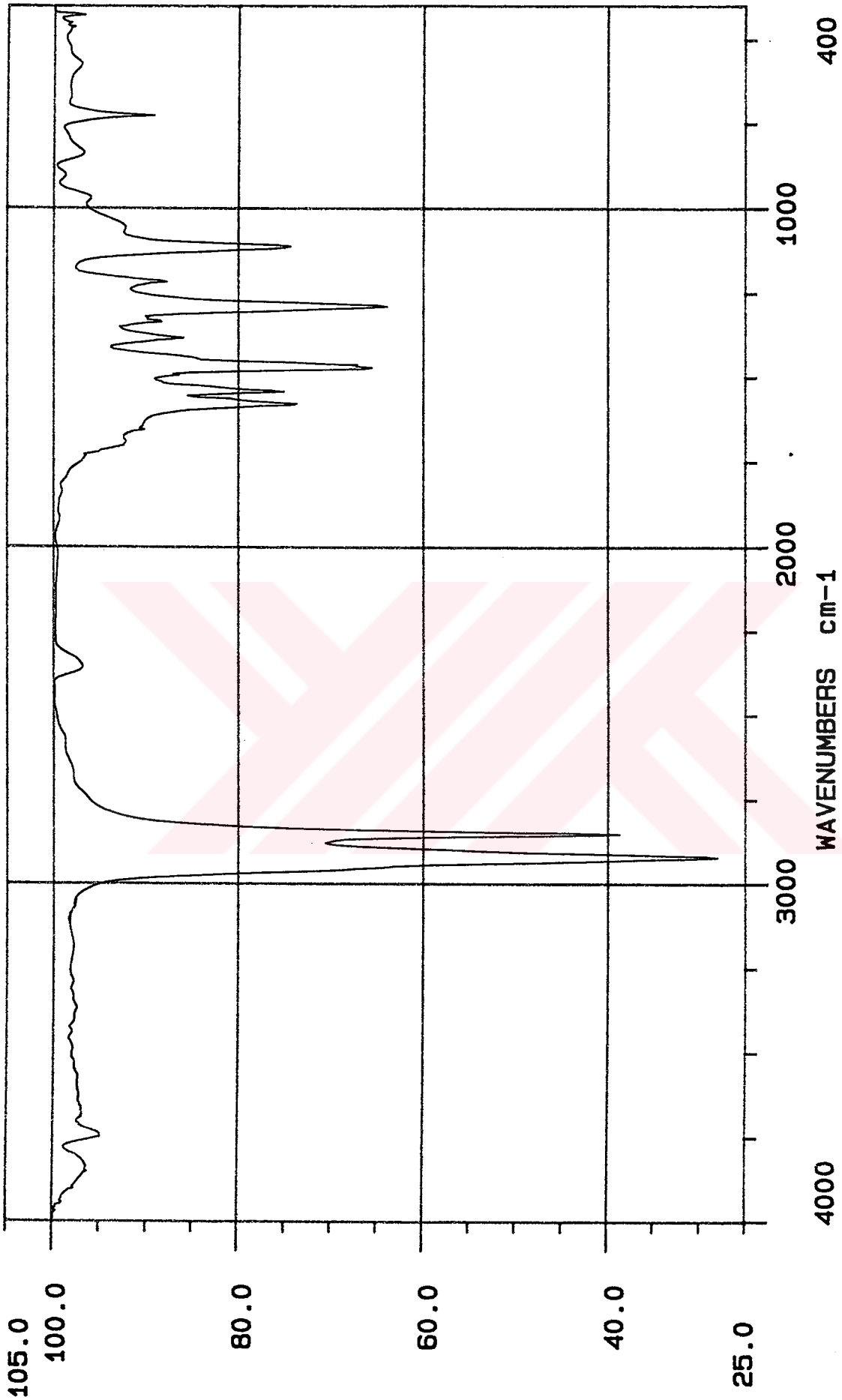
FTIR (KBr) : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 8.11 (s; 4 HC=N), 7.14, 7.08 (2 s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.13- 4.03, 3.90-3.84 (2m; 12 OCH<sub>2</sub> ).

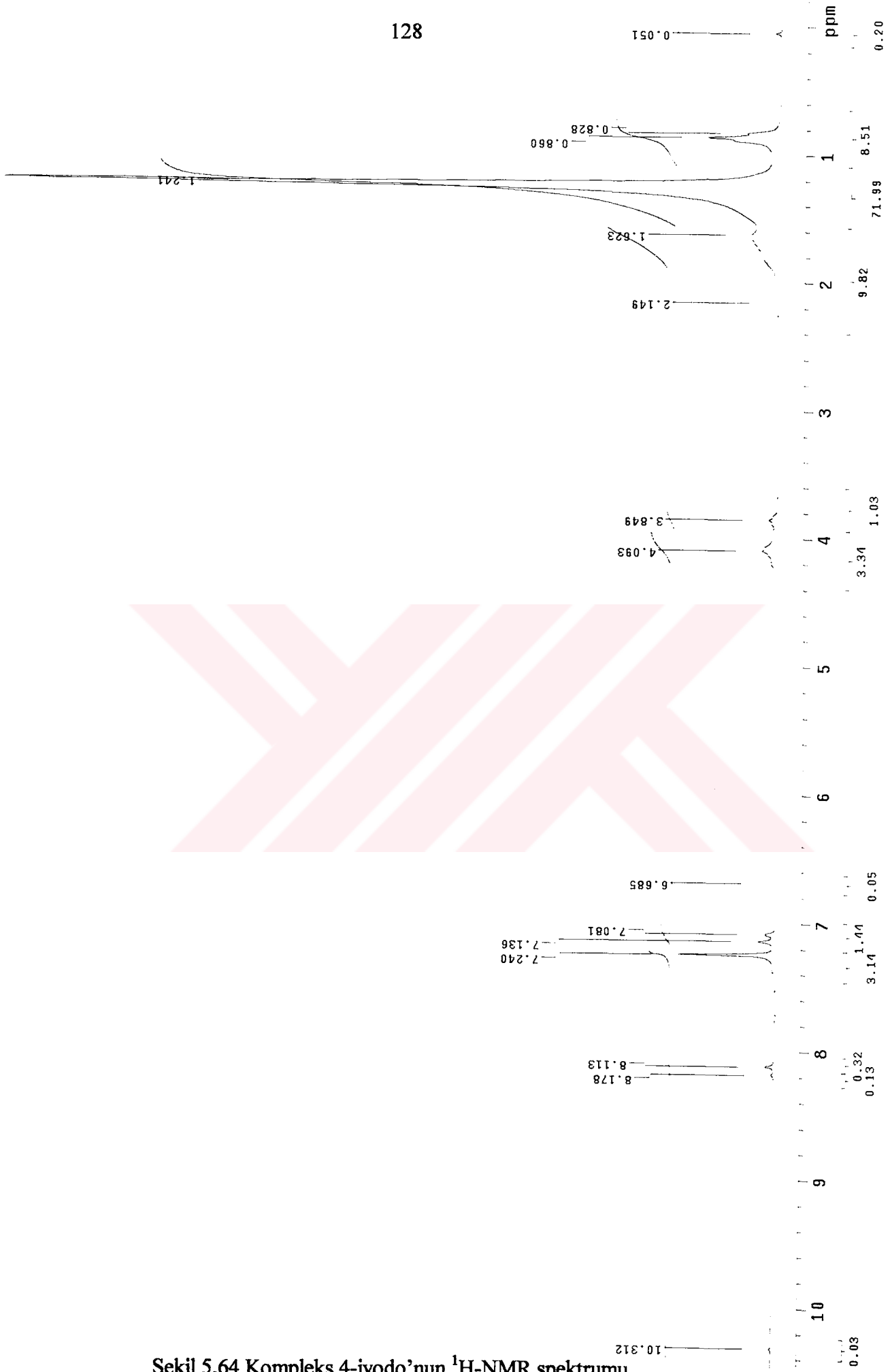
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 172.56 (d; 4 HC=N), 157.21, 156.04, 153.35, 149.35, 137.98, 133.76 (6s; 24 aromatik C), 124.62, 118.12 (2d; 8 ve 4 aromatic CH ), 75.23, 74.23, 69.48 (3t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



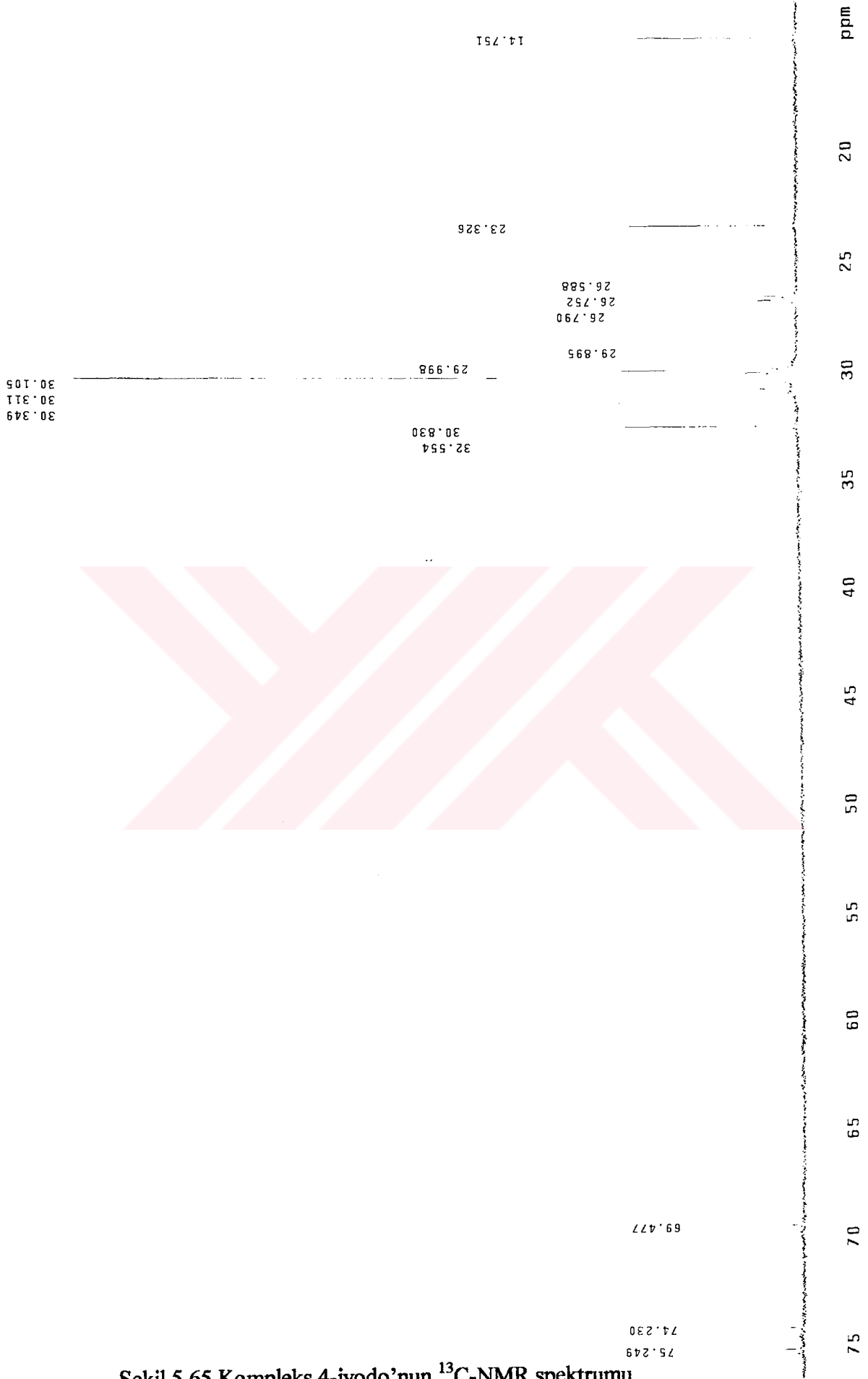
Şekil 5.62 Kompleks 4-kloro ile Kompleks-4 iyodo'nun UV spektrumları



Şekil 5.63 Kompleks 4-iyodo'nun FTIR spektrumu

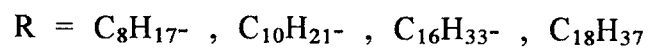
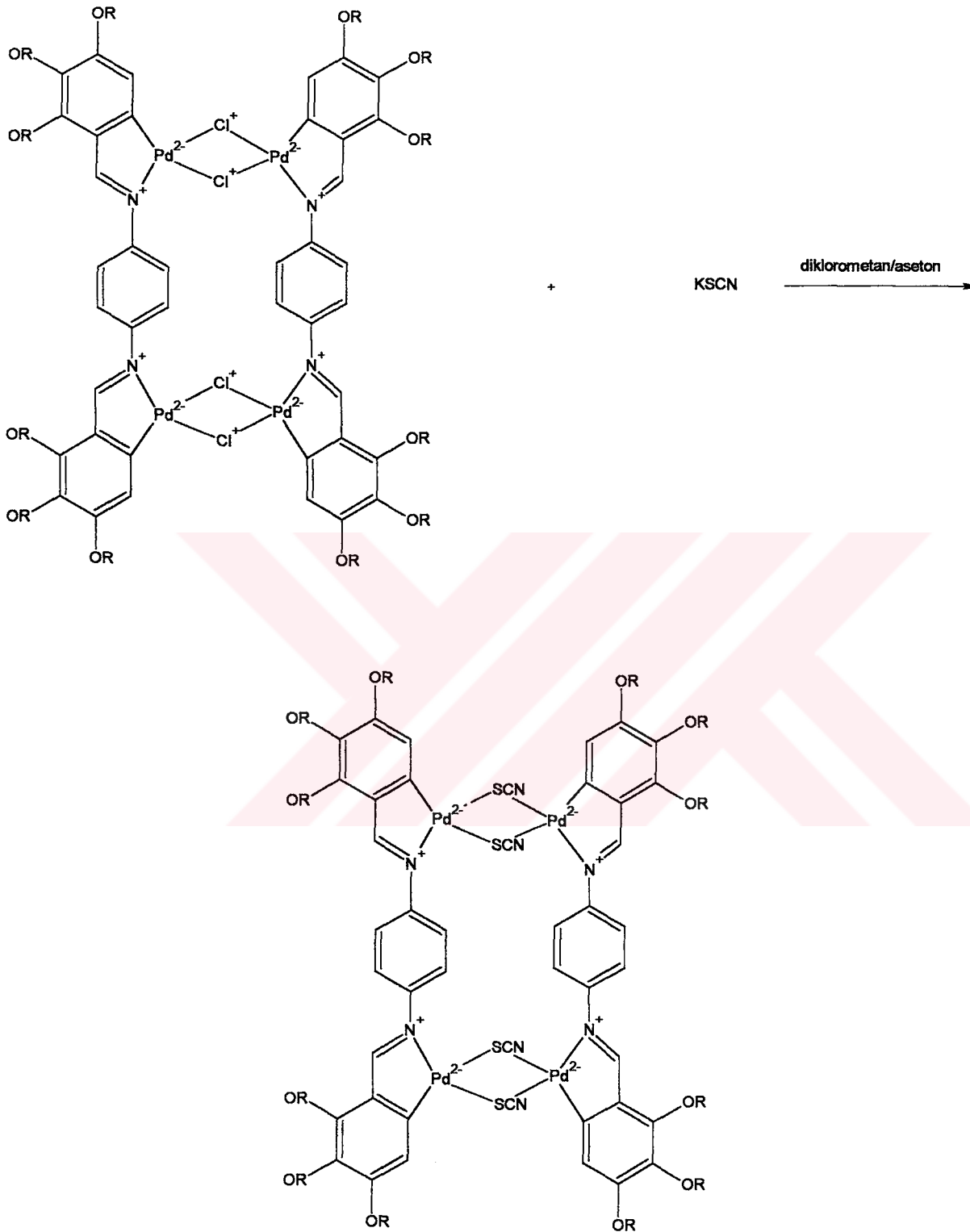


Şekil 5.64 Kompleks 4-iyodo'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.65 Kompleks 4-iyodo'nun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**5.9 [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-SCN)<sub>4</sub>] ( tiyosiyonat köprülü kompleks ) bileşiklerinin sentezi:**



**Reaktifler:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] kompleksleri

KSCN

Aseton

Diklorometan

**Yöntem:**

Uygun miktardaki [L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-Cl)<sub>4</sub>] kompleksi çift boyunlu reaksiyon balonuna alınır. Az miktardaki kloroform ile çözülür. Üzerine uygun miktardaki aseton ilave edilir. (kloroform : aseton oranı 2:1 olmalıdır). Sisteme en son olarak potasyum tiyosiyonat eklenir. Argon gazı ile O<sub>2</sub> ortamdan uzaklaştırılır ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında (22-25°C) karıştırılmaya başlanır.

Reaksiyon 1 hafta (144 saat) devam ettirilir. Süre sonunda süzülür, süzülen kısım balonda toplanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Ham ürün kristallendirmek için ayrılır.

**Kristallendirme işlemi:**

Ham ürün çok az miktarda kloroform içinde çözülür. Asetonun aşırı miktarı ilave edilerek sarı kristaller çöktürülür, süzülerek kurutulur.

**Bis{ $\mu$ -[1,4-fenilenbis[nitrilometilidin(3,4,5-tris(oktiloksi)-2,1-fenilen)]]}tetrakis-  
[ $\mu$ -(tiyosiyonato-N:S)]tetrapaladyum (II) (Kompleks 1-tiyosiyonat)**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 2671.52 , 0.3 mmol (0.801 gr)

Potasyumtiyosiyonat : M<sub>A</sub> = 97.16 , 12 mmol (1.17 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -SCN)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 2694.14

Verim : %63.19 (0,51 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 95°C

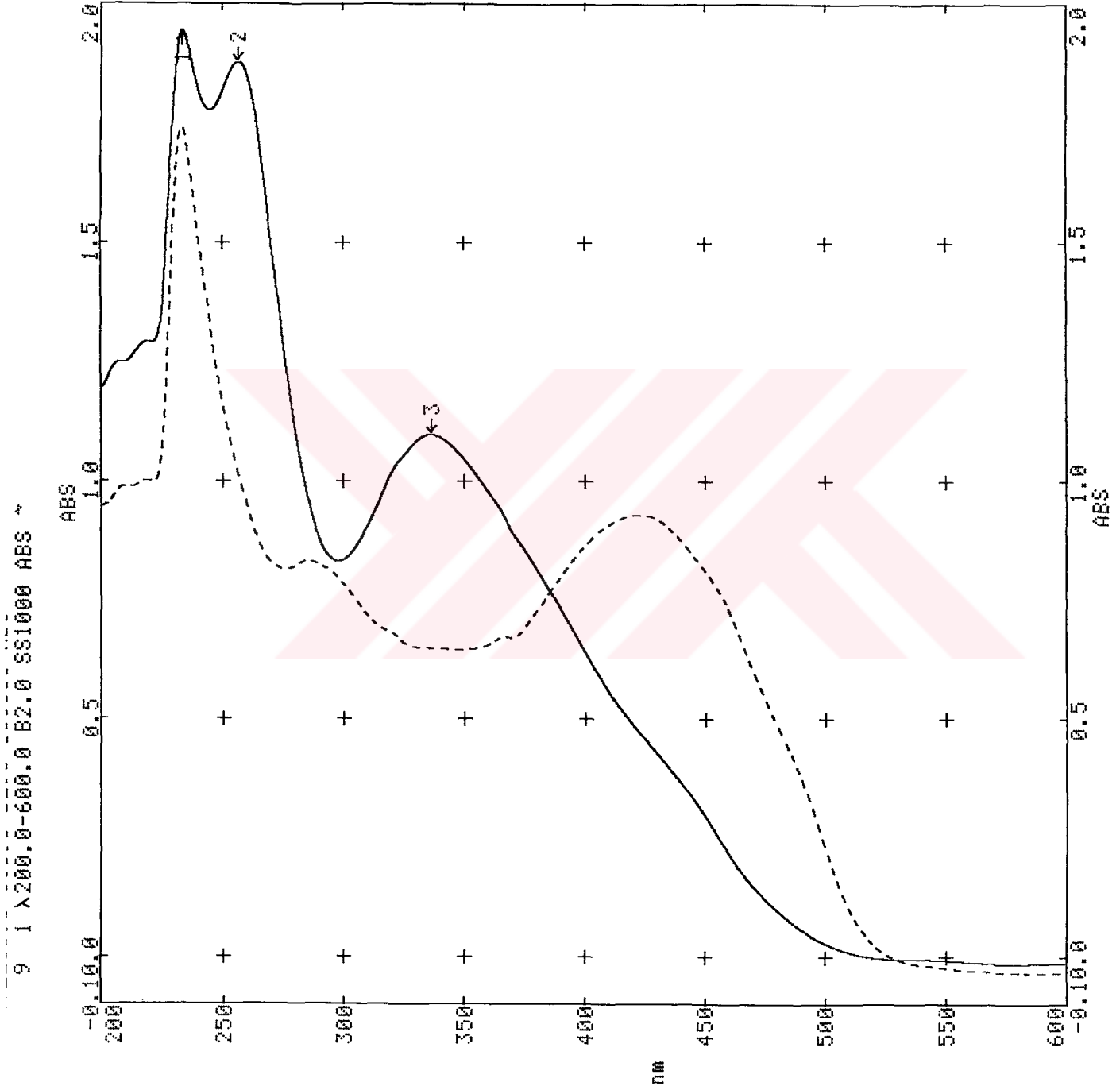
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 232.9 , 285.3 , 422.4 nm

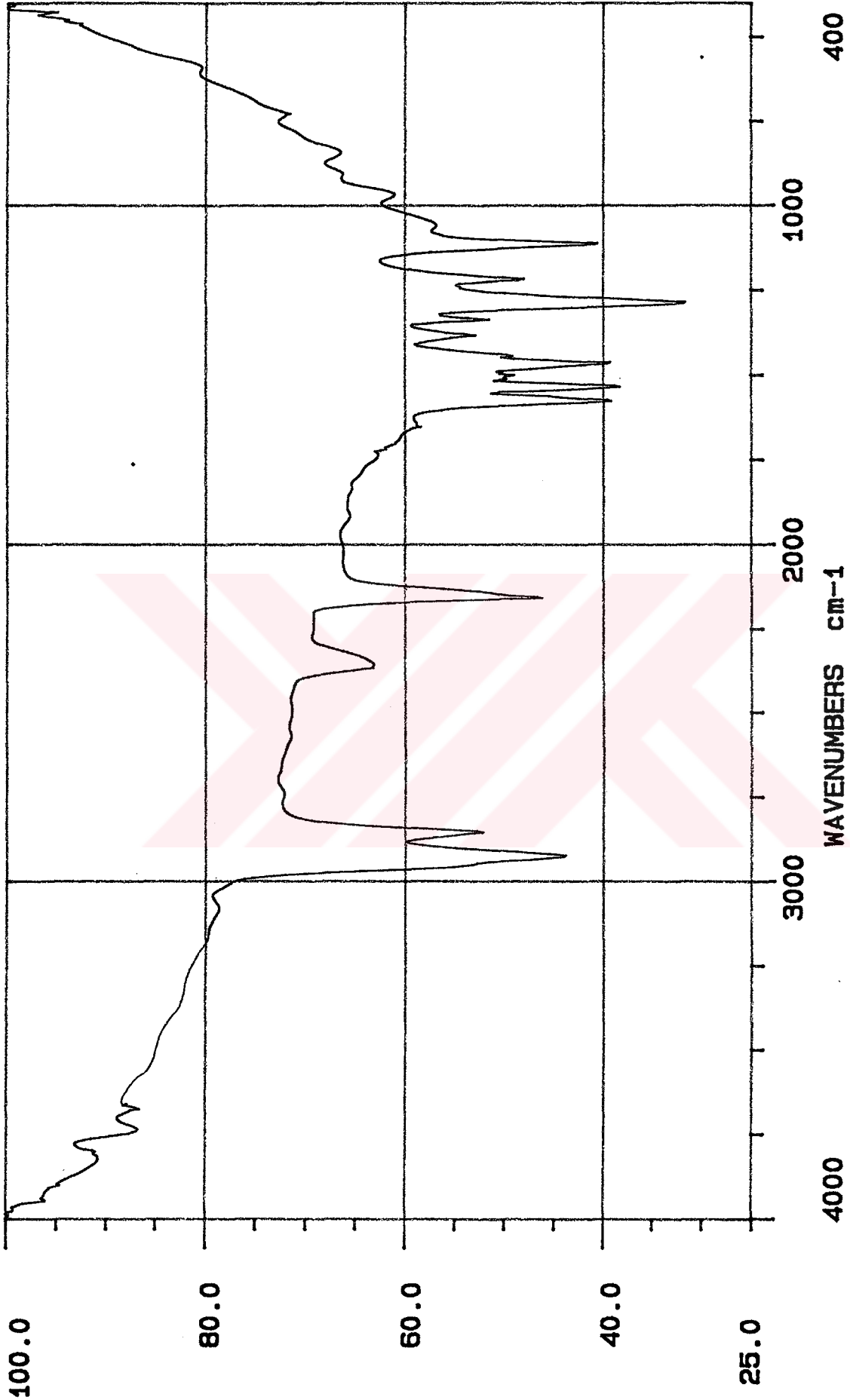
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 2160 (tiyosiyonat (SCN) gerilmesi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 1115 ve 1220 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.11, 8.00 (2s; 4 HC=N), 7.24, 7.13 (2 d, J  $\approx$  8.5 Hz ; 8 arom. Hs; 4,4'-di-N-substitue fenil halkası), 6.68, 6.20 (2s; 4 aromatik H ; benziliden halkası), 4.13-4.03, 3.90-3.84 (2m; 12 OCH<sub>2</sub> ).

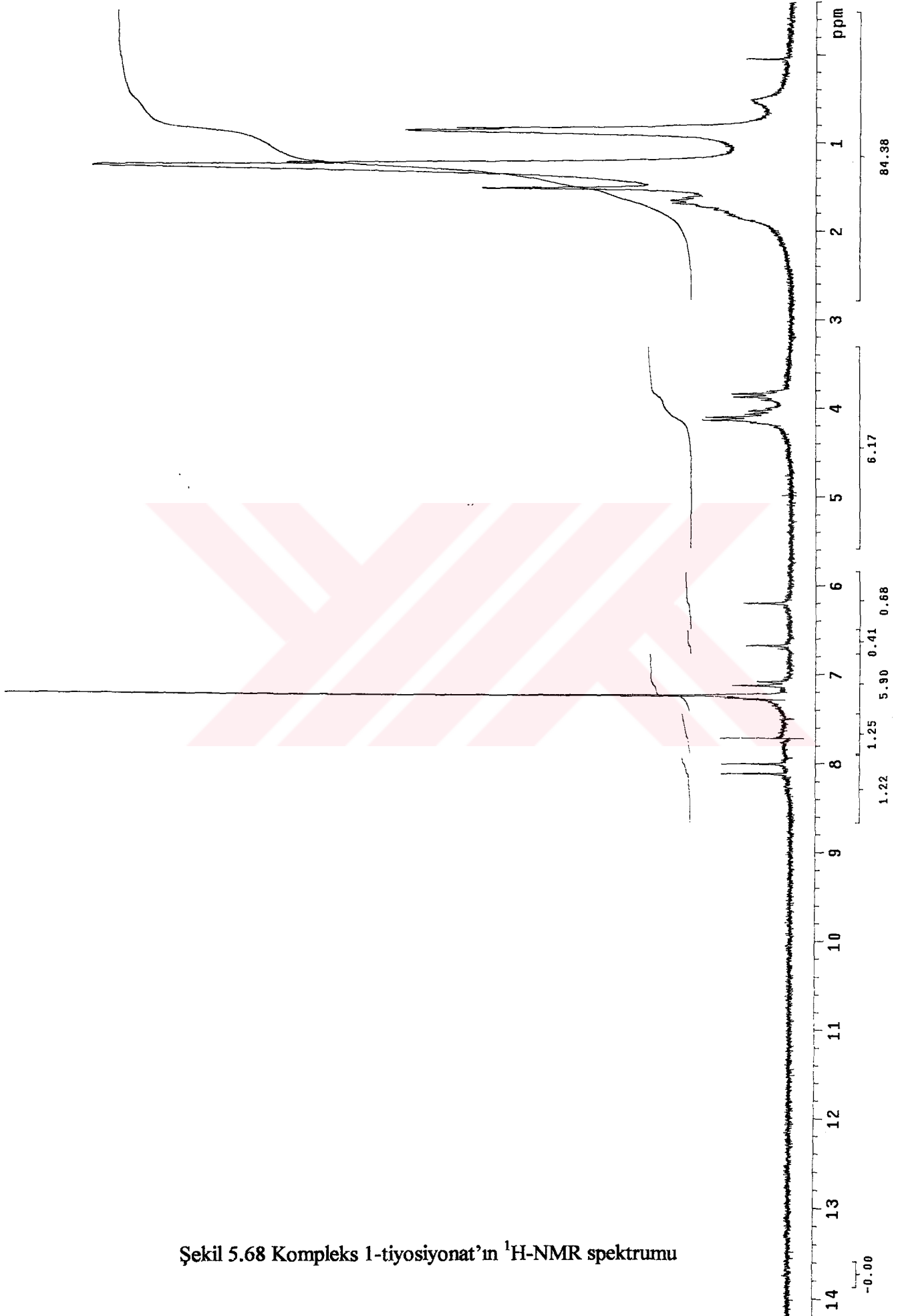
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 174.09, 171.57 (2d; 4 HC=N), 157.78, 156.66, 156.22, 153.56, 153.00, 150.93, 149.10, 148.56, 138.26, 138.22, 134.09, 132.04, 128.48, 127.48 (14 s; 24 aromatik C ve 4 SCN ), 124.15, 123.70, 114.67, 112.50 (4 d; 12 aromatik CH ), 75.13, 74.23, 74.18, 69.54, 69.32 (5 t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



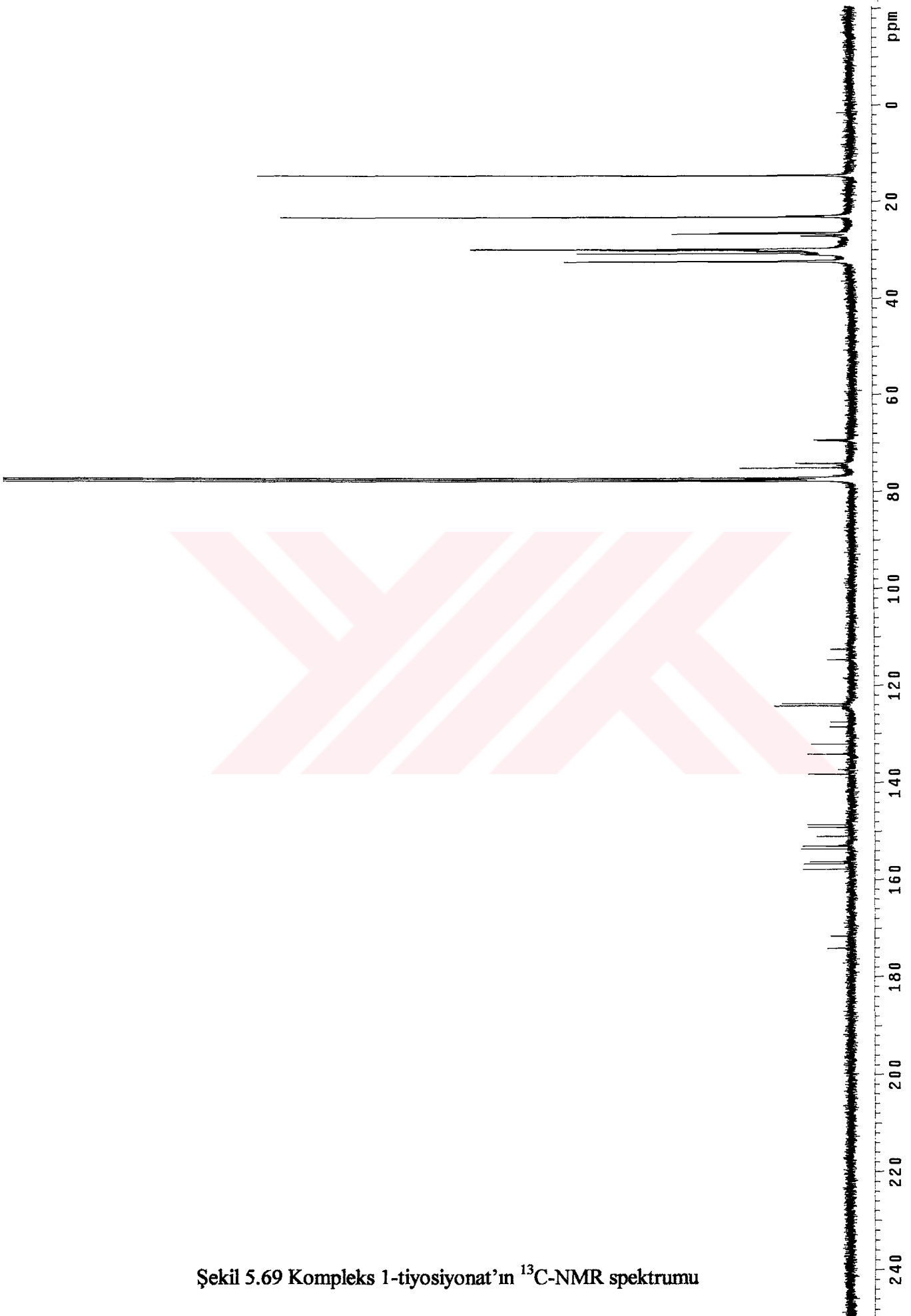
Şekil 5.66 Kompleks 1-kloro ile Kompleks 1-tiyosiyonat'ın UV spektrumları



Şekil 5.67 Kompleks 1-tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu



Şekil 5.68 Kompleks 1-tiyosiyonat'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.69 Kompleks 1-tiyosiyonat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Bis{ $\mu$ -[1,4-fenilenbis[nitrilometilidin(3,4,5-tris(desiloksi)-2,1-fenilen)]]}tetrakis-  
[ $\mu$ -(tiyosiyonato-N:S)]tetrapaladyum (II) (Kompleks 2-tiyosiyonat)**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3007.76 , 0.3 mmol (0.902 gr)

Potasyumtiyosiyonat : M<sub>A</sub> = 97.16 , 12 mmol (1.17 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -SCN)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 3030.38

Verim : %62.77 (0.57 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 68°C

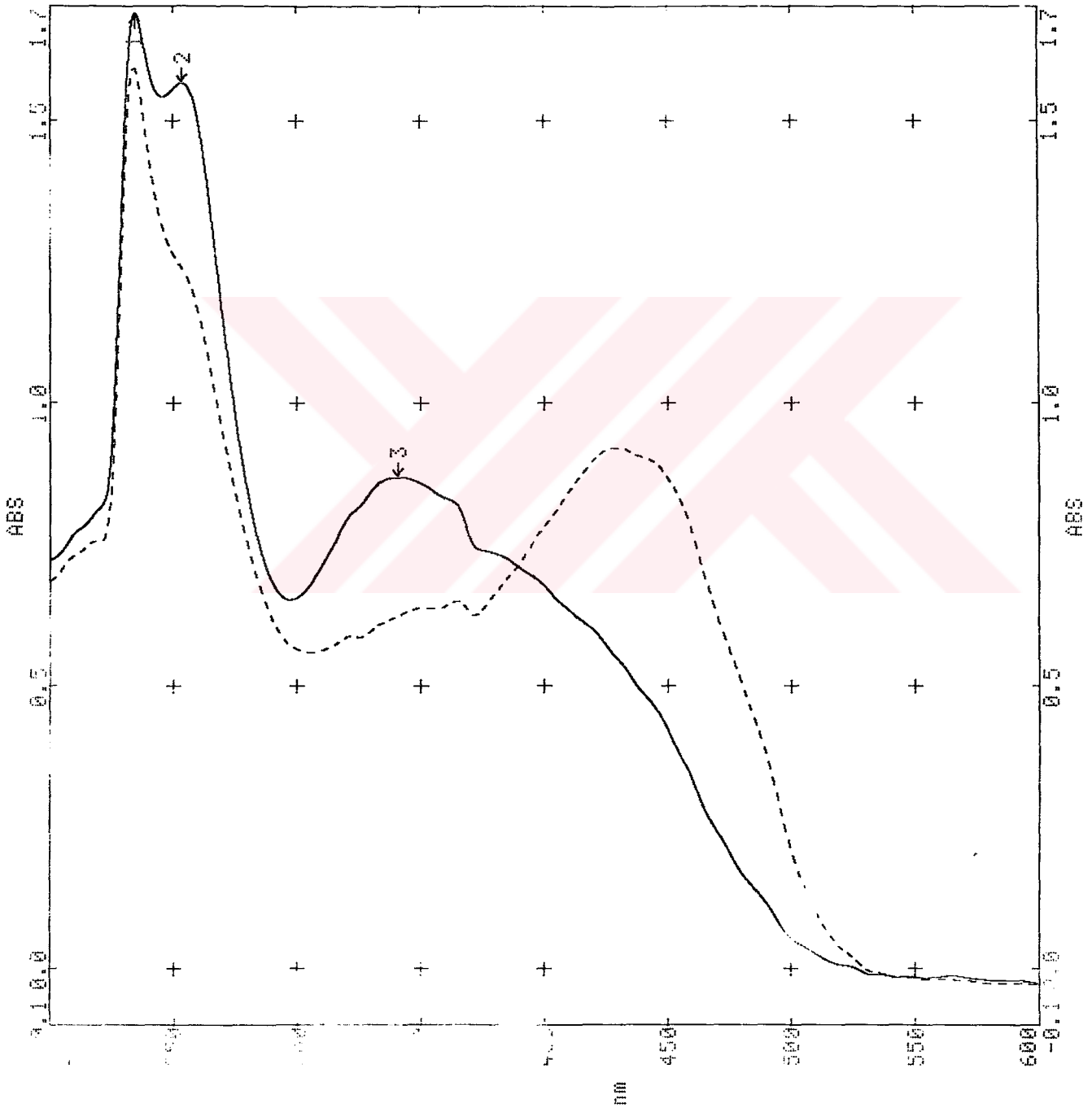
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{max}$  = 234.1 , 365.0 , 429.6 nm

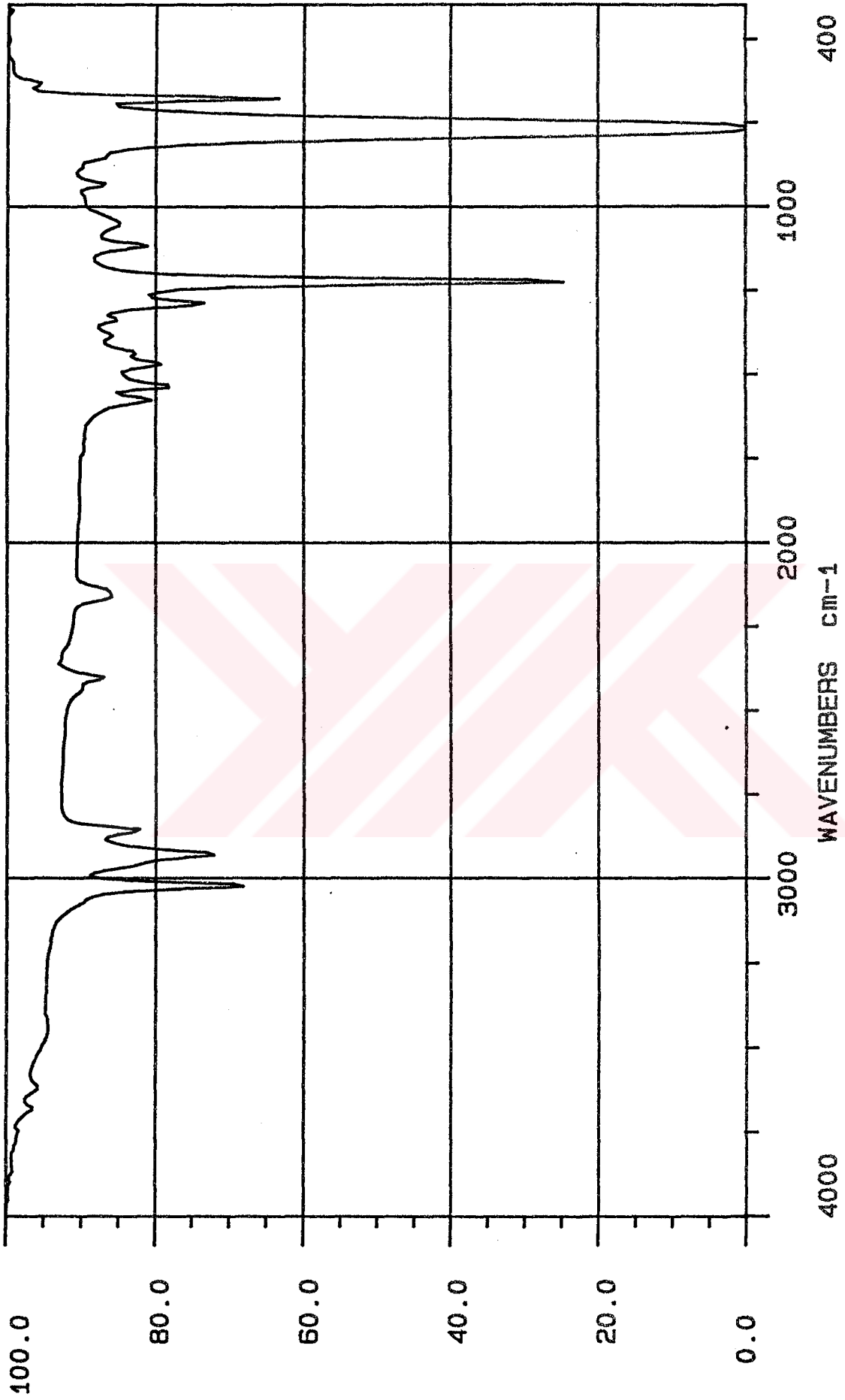
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 2160 (tiyosiyonat (SCN) gerilmesi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 1115 ve 1220 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.11, 8.00 (2s; 4 HC=N), 7.24, 7.13 (2 d, J  $\approx$  8.5 Hz ; 8 aromatik Hs ; 4,4'-di-N-substitue fenil halkası), 6.68, 6.20 (2s; 4 aromatik H ;benzeliden halkası), 4.13-4.04, 3.87-3.84 (2m; 12 OCH<sub>2</sub> groups).

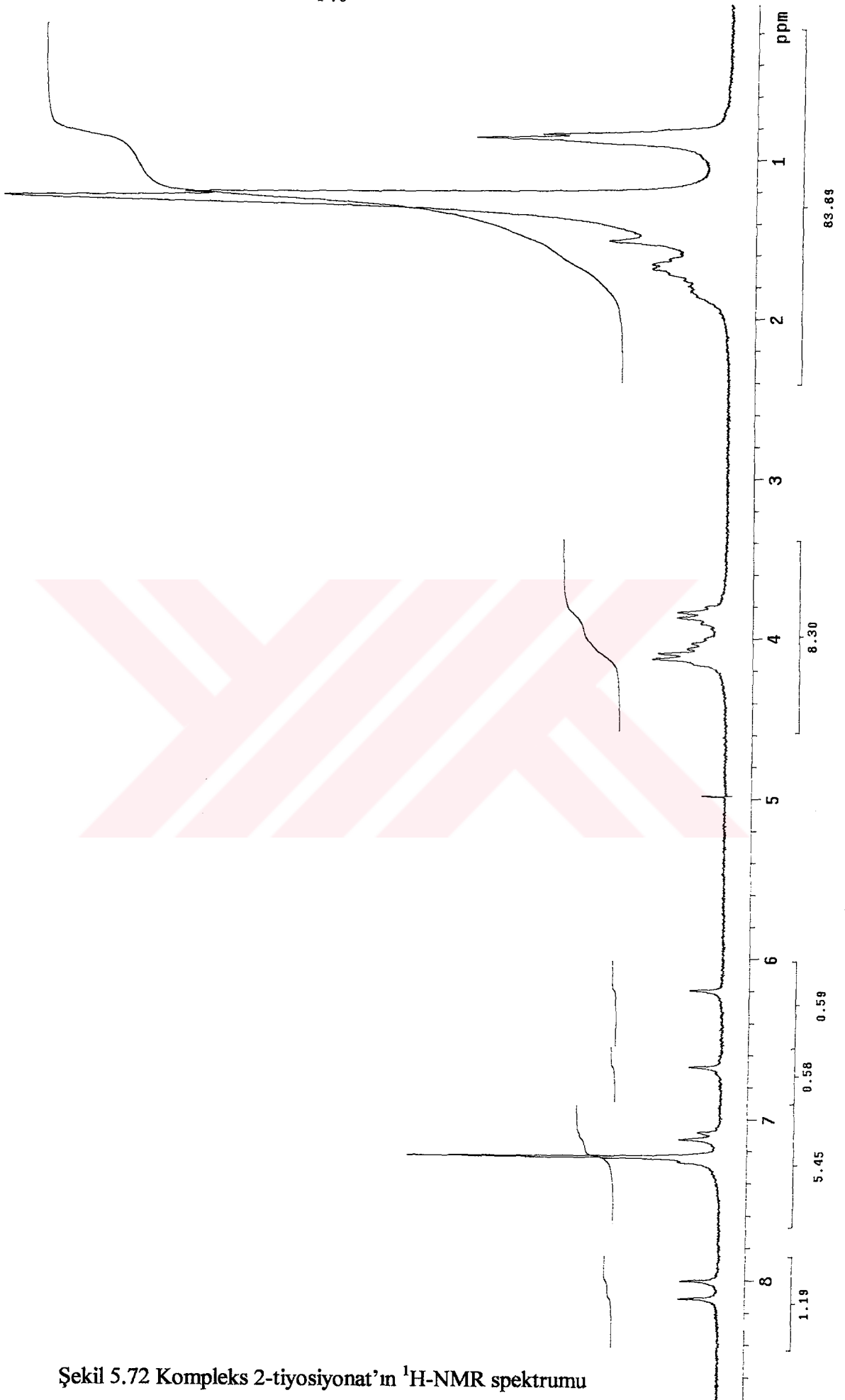
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 173.67, 171.15 (2d; 4 HC=N), 157.34, 156.22, 155.79, 153.12, 152.56, 150.50, 148.65, 148.11, 137.80, 137.76, 133.63, 131.58, 128.02, 127.01 (14 s; 24 aromatik C ve 4 SCN ), 123.70, 123.25, 114.18, 112.01 (4 d; 12 aromatik CH ), 74.65, 73.73, 73.68, 69.03, 68.80 (5 t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



Şekil 5.70 Kompleks 2-kloro ile Kompleks 2-tiyosiyonat'ın UV spektrumları

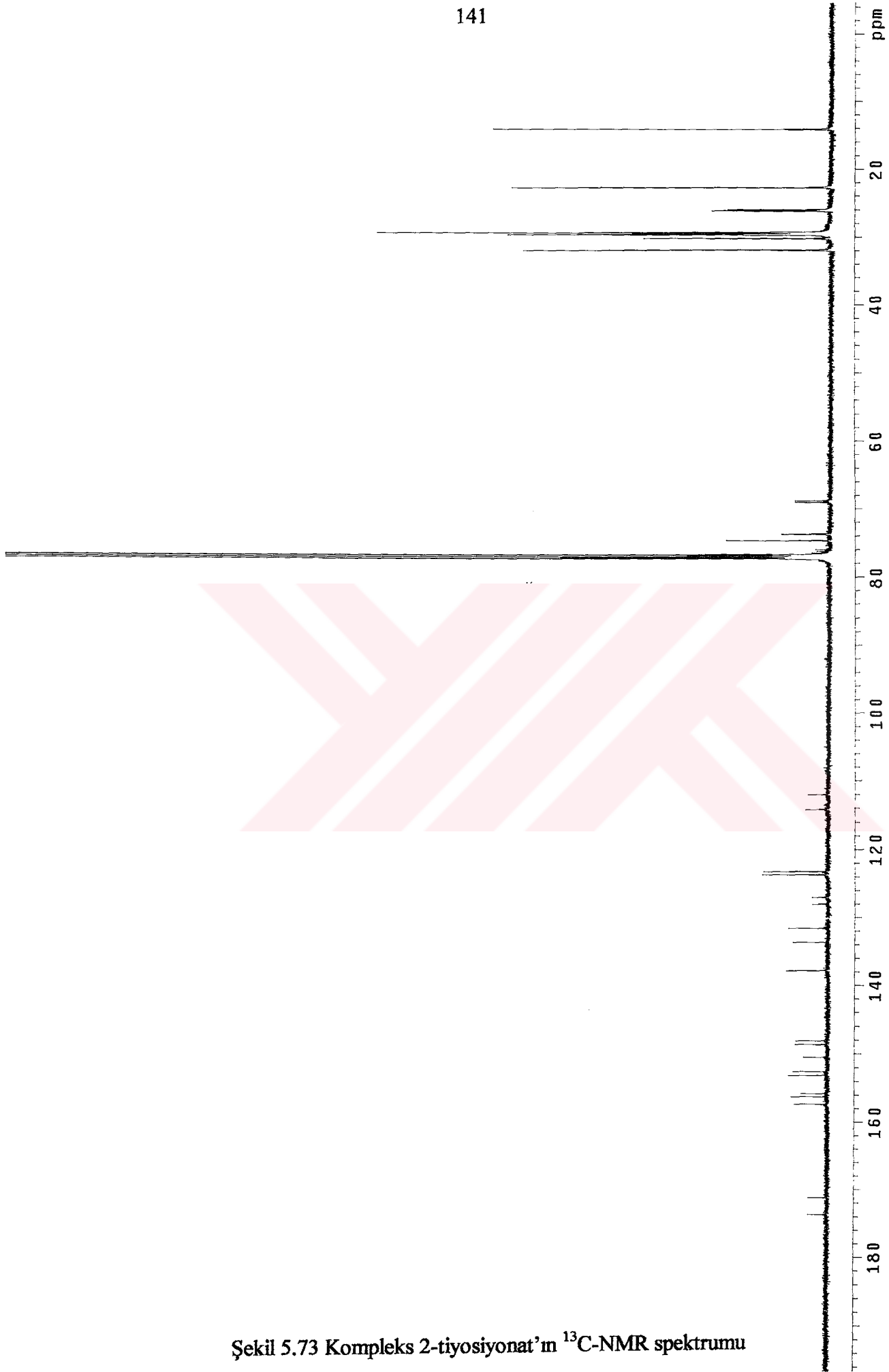


Şekil 5.71 Kompleks 2-tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu



Şekil 5.72 Kompleks 2-tiyosiyonat'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

141



Şekil 5.73 Kompleks 2-tiyosiyonat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Bis{ $\mu$ -[1,4-fenilenbis[nitrilometilidin(3,4,5-tris(hegzadesiloksi)-2,1-fenilen)]]}tetrakis-  
[ $\mu$ -(tiyosiyonato-N:S)]tetrapaladyum (II) (Kompleks 3-tiyosiyonat)**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4016.48 , 0.3 mmol (1.204 gr)

Potasyumtiyosiyonat : M<sub>A</sub> = 97.16 , 12 mmol (1.17 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -SCN)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4039.1

Verim : %72.72 (0.88 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 76°C

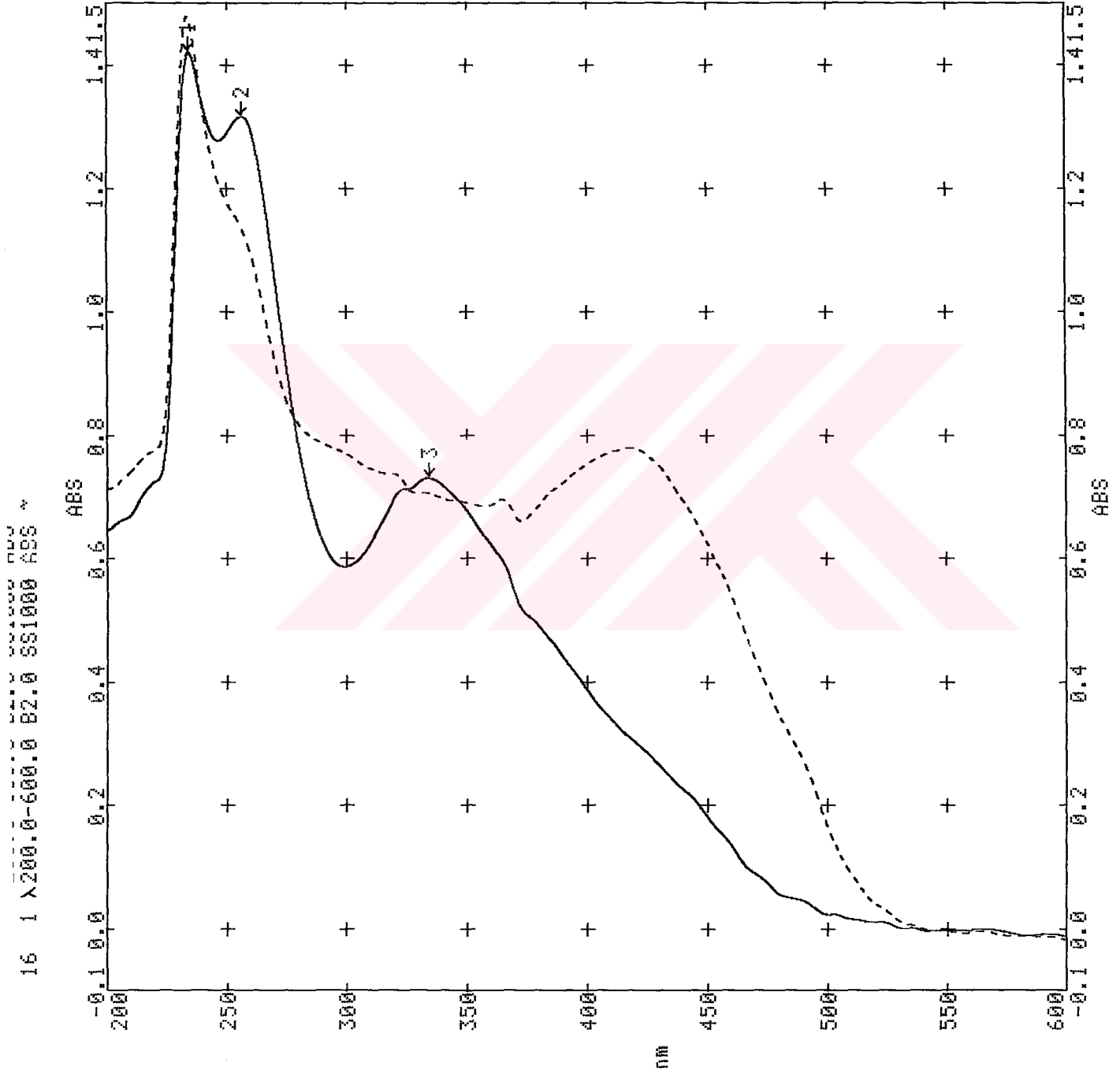
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 233.5 , 364.8 , 417.9 nm

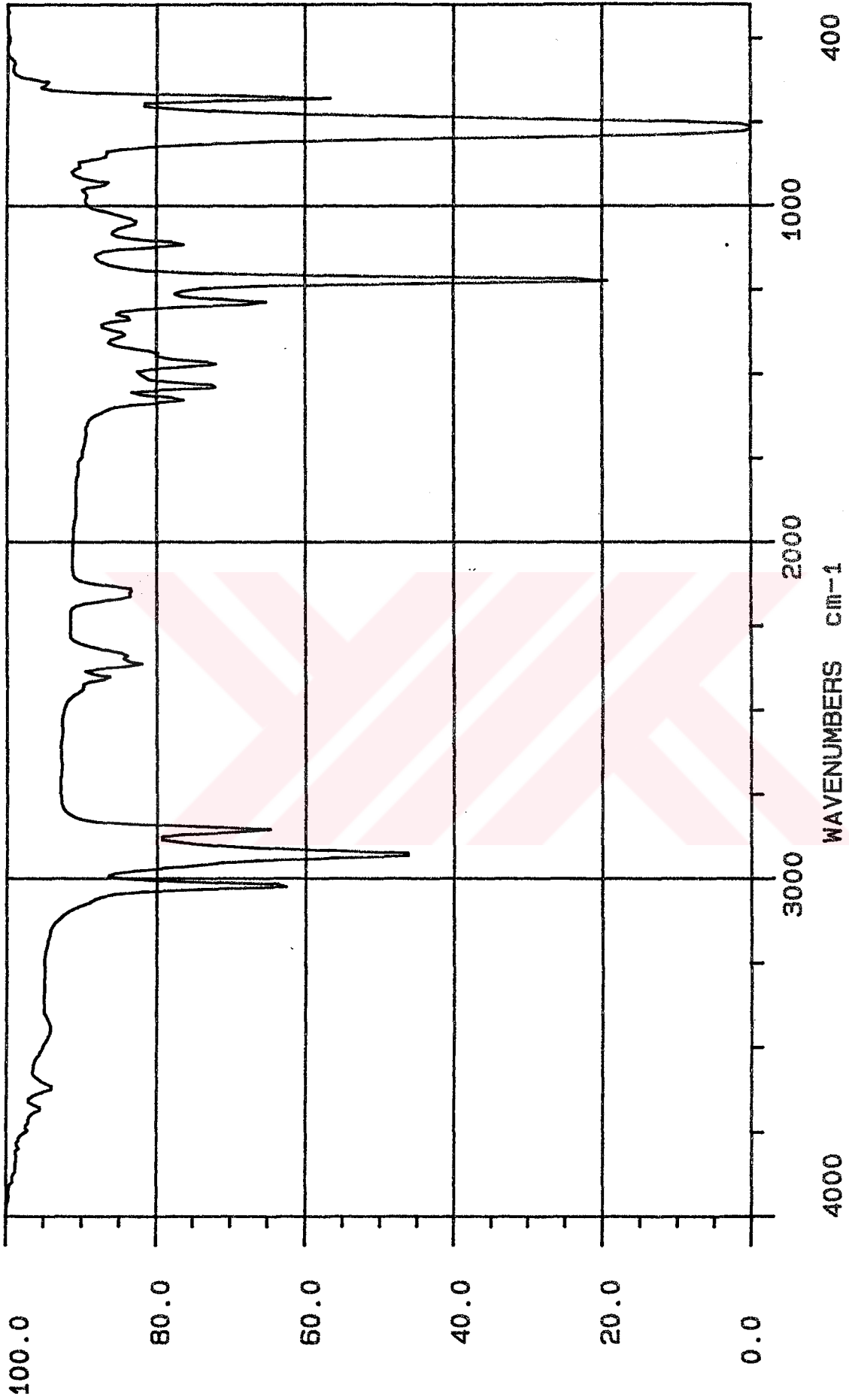
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 2160 (tiyosiyonat (SCN) gerilmesi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 1115 ve 1220 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.11, 8.00 (2s; 4 HC=N), 7.24, 7.13 (2 d, J  $\approx$  8.5 Hz ; 8 aromatik Hs ;4,4'-di-N-substituted fenil halkası), 6.68, 6.20 (2s; 4 aromatik H ;benzeliden halkası), 4.13-4.03, 3.87-3.84 (2m; 12 OCH<sub>2</sub> ).

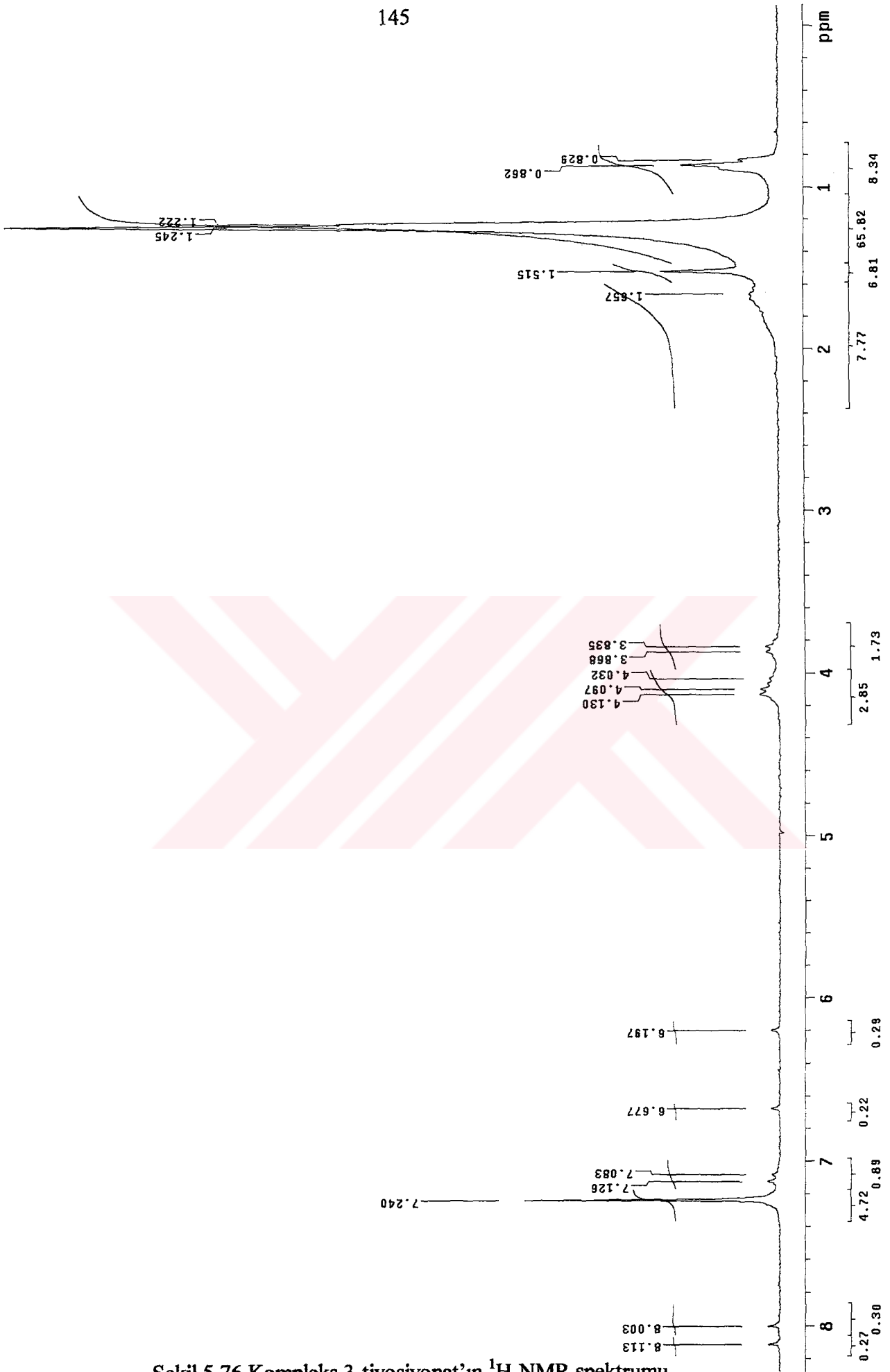
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 173.66, 171.14 (2d; 4 HC=N), 157.33, 156.21, 155.82, 153.11, 152.55, 150.53, 148.65, 148.11, 137.79, 137.75, 133.63, 131.57, 128.01, 127.01 (14 s; 24 aromatik C ve 4 SCN ), 123.69, 123.24, 114.17, 112.00 (4 d; 12 aromatik CH ), 74.63, 73.73, 73.68, 69.02, 68.79 (5 t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



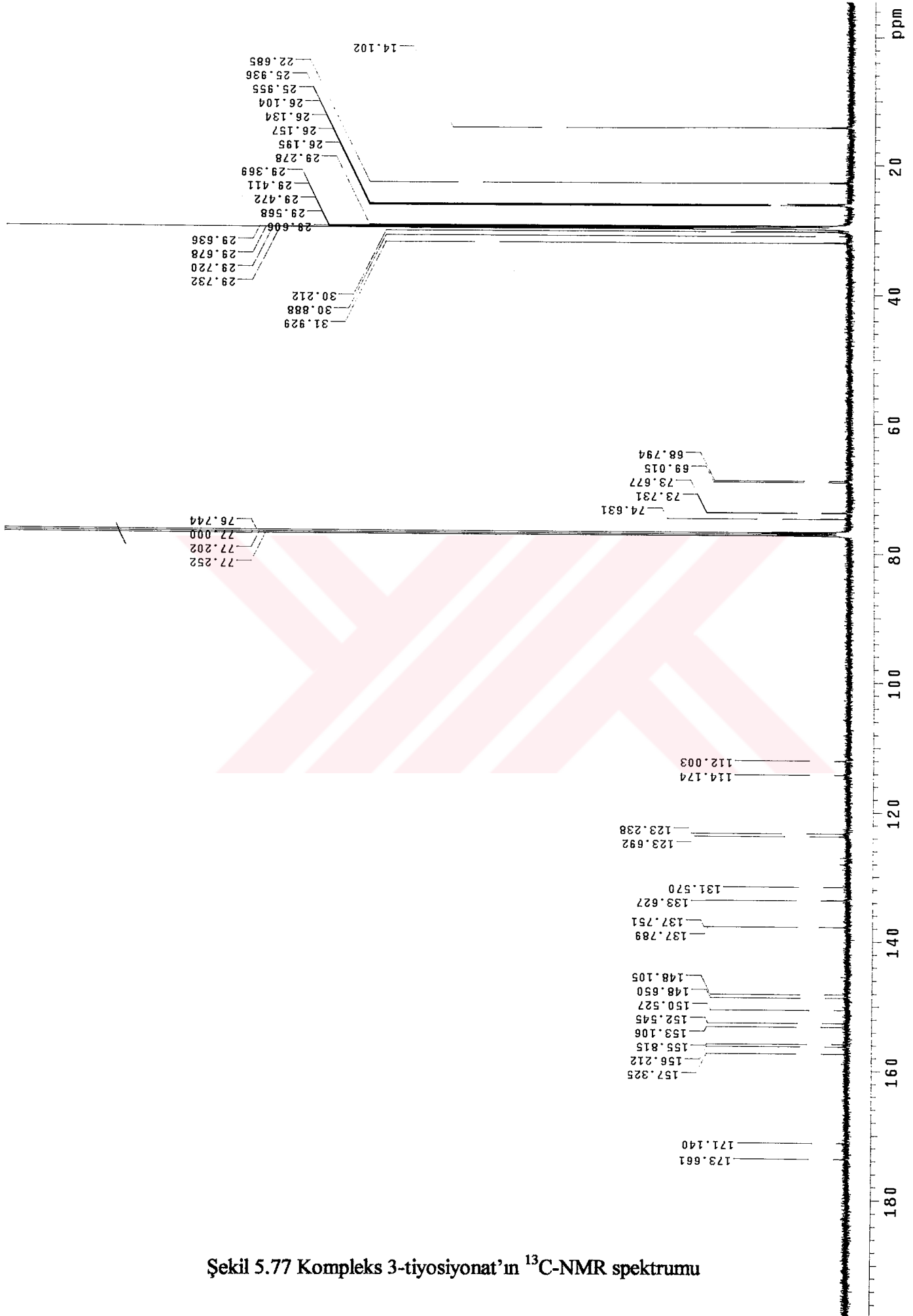
Şekil 5.74 Kompleks 3-kloro ile Kompleks 3-tiyosiyonat'ın UV spektrumları



Şekil 5.75 Kompleks 3-tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu



Şekil 5.76 Kompleks 3-tiyosiyonat'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.77 Kompleks 3-tiyosiyonat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**Bis{ $\mu$ -[1,4-fenilenbis[nitrilometilidin(3,4,5-tris(oktadesiloksi)-2,1-fenilen)]]}tetrakis-  
[ $\mu$ -(tiyosiyonato-N:S)]tetrapaladyum (II) (Kompleks 4-tiyosiyonat)**

**Reaksiyon verimi:**

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4352.72 , 0.3 mmol (1.305 gr)

Potasyumtiyosiyonat : M<sub>A</sub> = 97.16 , 12 mmol (1.17 gr)

Diklorometan : 100 ml

Aseton : 50 ml

[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>( $\mu$ -SCN)<sub>4</sub>] : M<sub>A</sub> = 4375.34

Verim : %59.54 (0.78 gr)

Renk : Sarı, katı madde

Erime noktası : 55°C

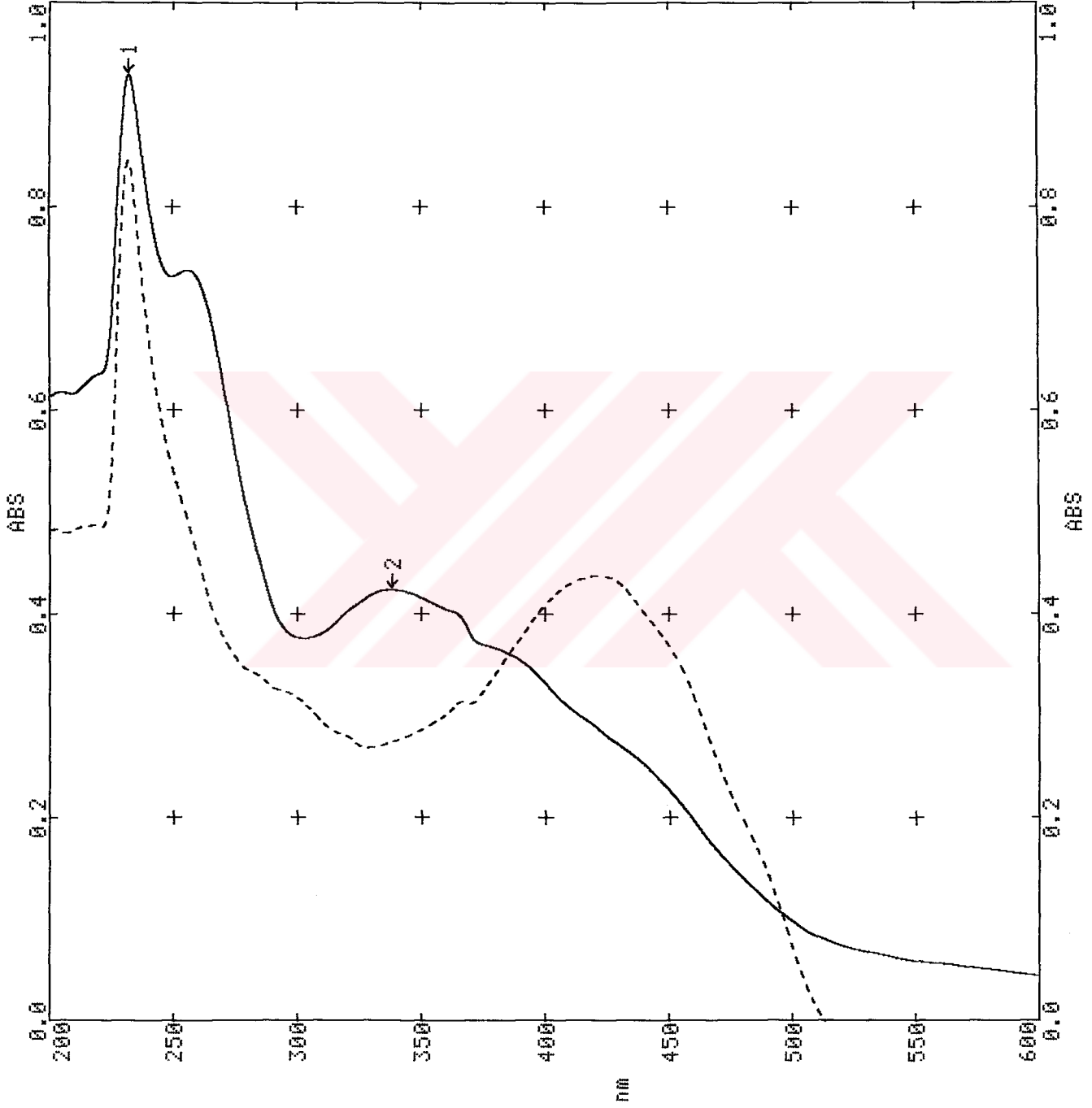
**Spektroskopik analiz verileri :**

**UV (CHCl<sub>3</sub>)** :  $\lambda_{\max}$  = 231.9 , 421.6 nm

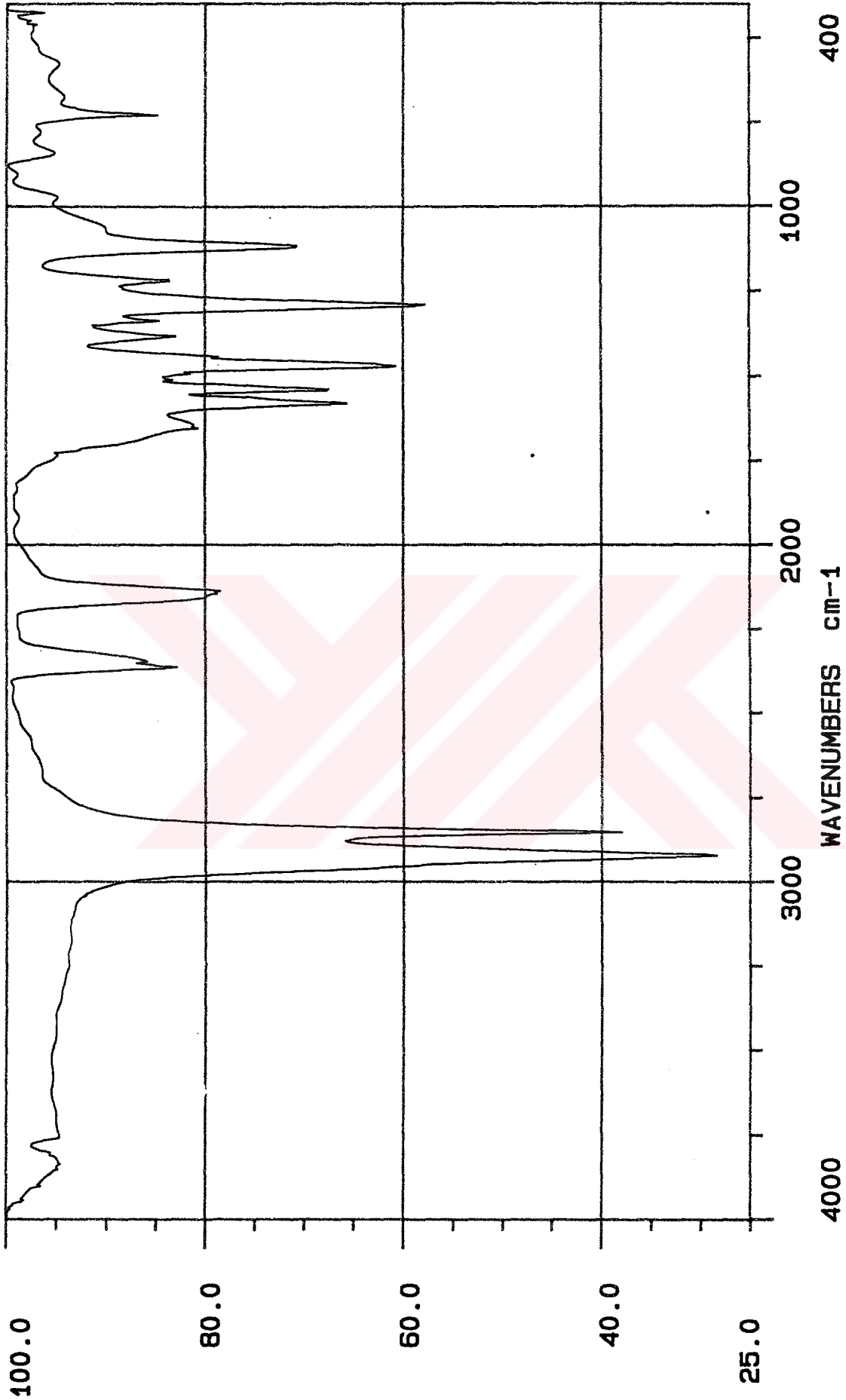
**FTIR (KBr)** : 2927 ve 2851 (alifatik C-H gerilimi), 2160 (tiyosiyonat (SCN) gerilmesi), 1600 (aromatik C=C gerilmesi), 1540 (imin N-H eğilmesi), 1472 ve 1395 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1290 (C-O-C asimetrik gerilmesi), 1115 ve 1220 (aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi), 731 (alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 8.11, 8.00 (2s; 4 HC=N), 7.24, 7.13 (2 d, J  $\approx$  8.5 Hz ; 8 arom. Hs ; 4,4'-di-N-substituted fenil halkası ), 6.68, 6.20 (2s; 4 aromatik Hs ;benzeliden halkası), 4.13-4.03, 3.87-3.83 (2m; 12 OCH<sub>2</sub> ).

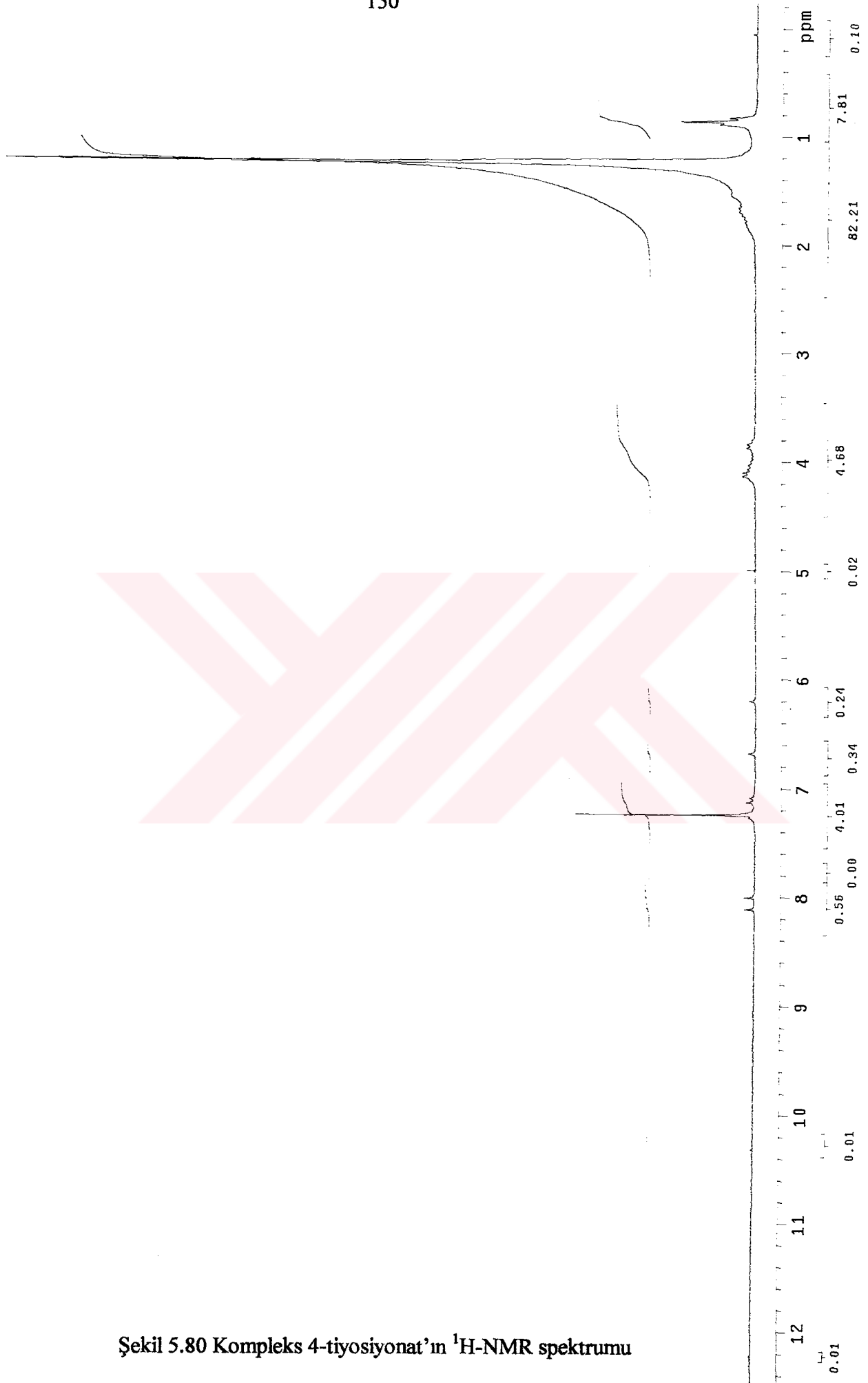
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 174.01, 171.50 (2d; 4 HC=N), 157.73, 156.62, 156.22, 153.51, 152.95, 150.94, 149.07, 148.53, 138.23, 138.19, 134.07, 132.03, 128.48, 127.48 (14 s; 24 aromatik C ve 4 SCN ), 124.16, 123.70, 114.68, 112.52 (4 d; 12 aromatik CH ), 74.18, 74.29, 74.23, 69.59, 69.36 (5 t; 12 OCH<sub>2</sub> ).



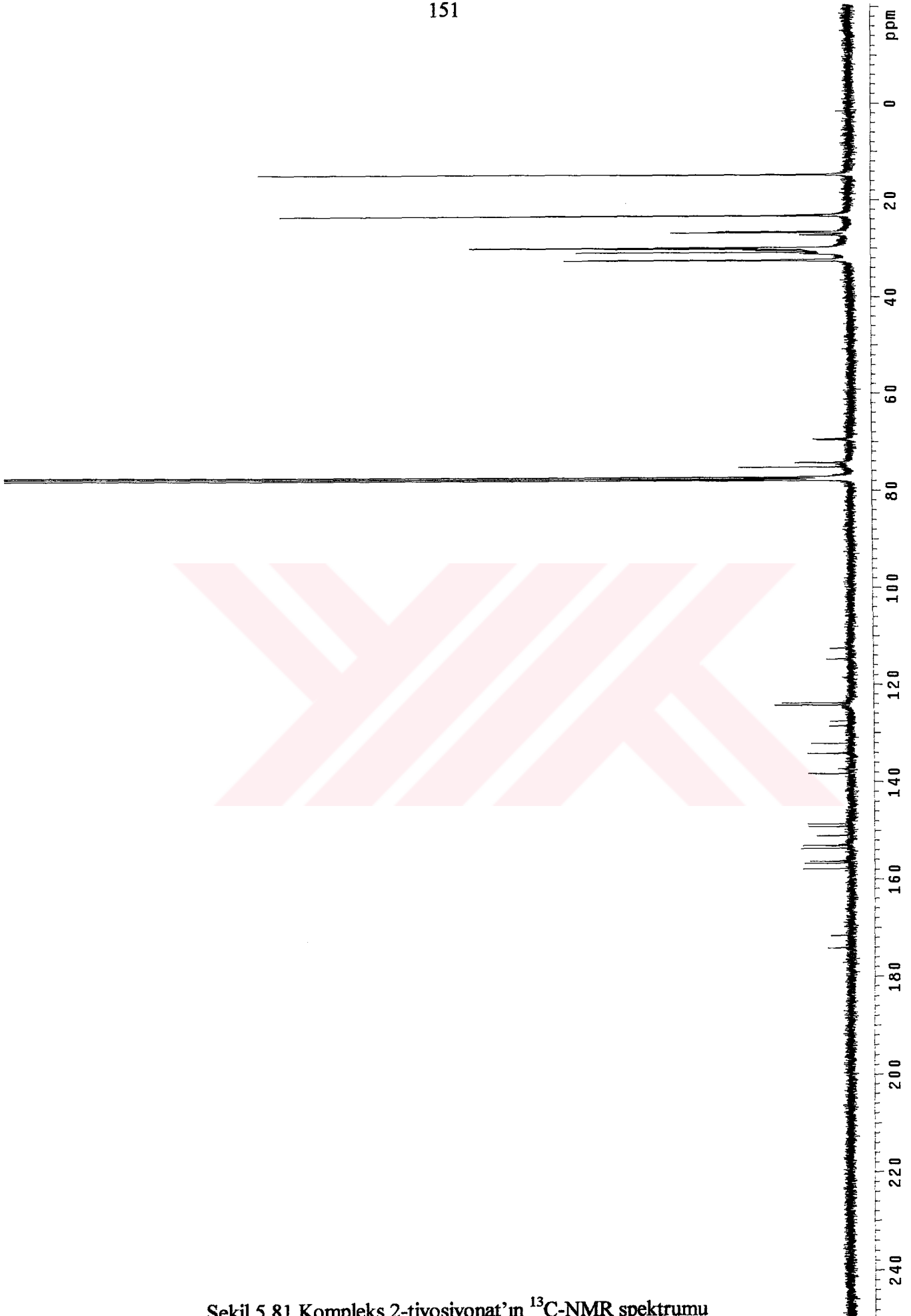
Şekil 5.78 Kompleks 4-kloro ile Kompleks 4-tiyosiyonat'ın UV spektrumları



Şekil 5.79 Kompleks 4-tiyosiyonat'ın FTIR spektrumu



Şekil 5.80 Kompleks 4-tiyosiyonat'ın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

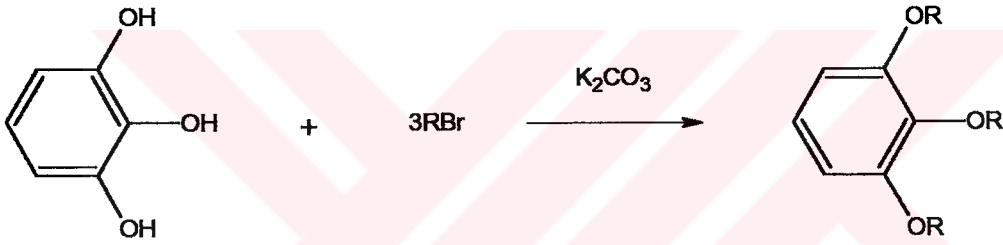


Şekil 5.81 Kompleks 2-tiyosiyonat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sıvı kristal maddelerin kullanımının artmasıyla birlikte son yıllarda yapılan araştırmalarda da belirgin bir artış gözlenmektedir. Özellikle sıvı kristal displeylerinde yaygın olarak kullanımı ve diğer alanlarda uygulamalara başlanması, sıvı kristal özellik gösteren yapıların önemini arttırmıştır.

Literatür taramasını takiben yaptığımız incelemelerimizin sonucu olarak bu tür bileşiklerin sınıfına katkıda bulunmak amacıyla başlatılmış olan bu araştırmada; ilk olarak pirogallol ve alkil halejenürler kullanılarak trieter yapıları sentezlenmiştir. Alkil grupları olarak  $R = C_8H_{17}$ -,  $C_{10}H_{21}$ -,  $C_{16}H_{33}$ -,  $C_{18}H_{37}$ - yapıları, katalizör olarak da  $K_2CO_3$  kullanılmıştır.



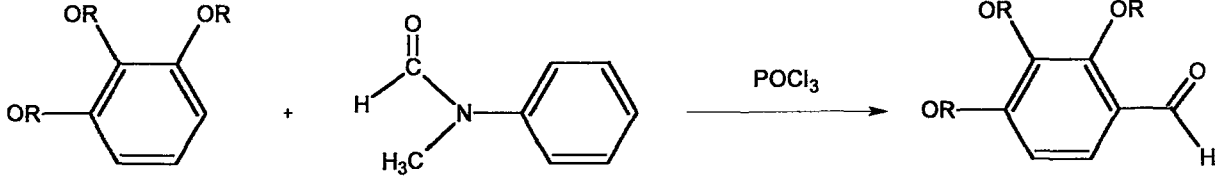
Oluşan trieter yapılarının IR spektrumlarını incelediğimizde  $1290\text{ cm}^{-1}$  de C-O-C asimetric gerilme piki gözlenmiştir. Hidroksil pikinin de gözlenmemiş olması tüm OH gruplarının alkil gruplarıyla yer değiştirdiğini doğrulamaktadır.

UV spektrumu sonucu ise trieter yapılarının maksimum dalga boyları  $\lambda_{\text{max}} = 232.1, 269.0$  nm olarak saptanmıştır.

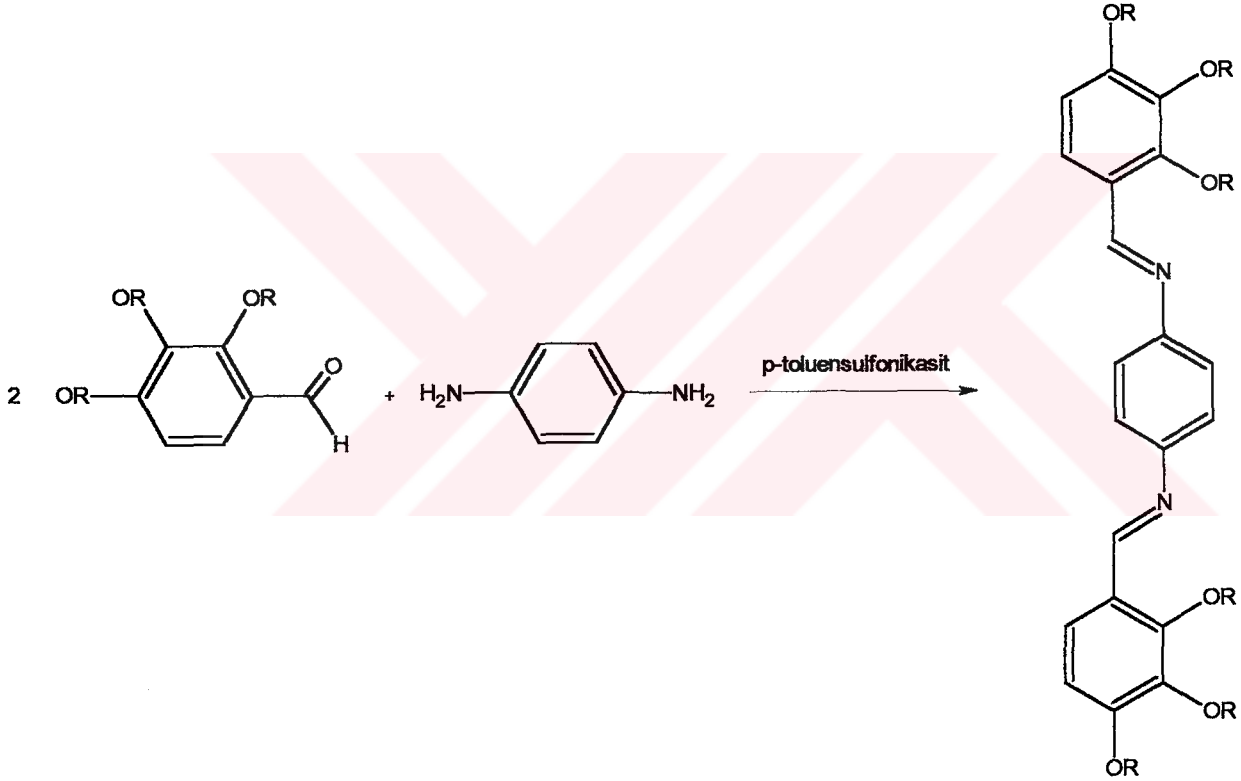
İkinci aşamada ise trieter ve N-metilformanilid kullanılarak, trialkiloksibenzaldehit sentezlenmiştir.

Yapılan IR spektrumları sonucunda  $1702\text{ cm}^{-1}$  de aldehit C=O piki gözlenmiştir.

UV spektrumları incelendiğine ise trieter bileşiklerine göre dalga boylarının belirgin bir şekilde kaydığı gözlenmiştir.



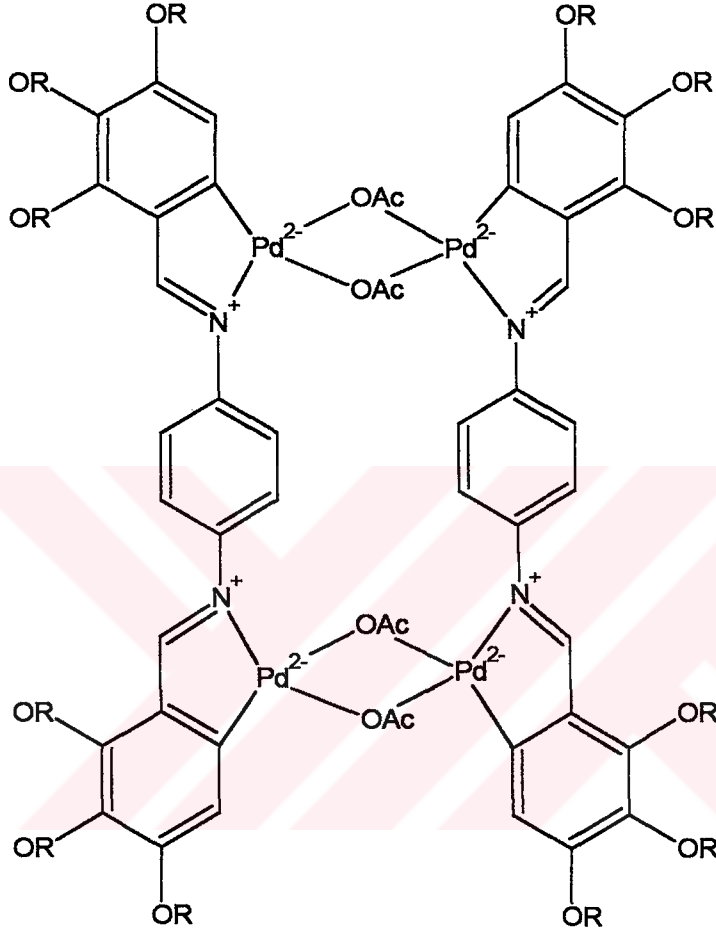
Üçüncü aşamada ise 1,2,3-trialkiloksibenzaldehit ile fenilendiamin reaksiyonu sonucu bisimin ligantları sentezlenmiştir. Katalizör olarak p-toluensulfonik asit kullanılmıştır.



Yapılan IR spektrumları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $1523\text{ cm}^{-1}$  de imin N-H eğilme piki gözlenmiştir.  $1600\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C piki,  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenmesi gereken (C=NH) imin pikini perdelemiştir.

UV spektrumları incelendiğine ise trialkiloksibenzaldehit bileşiklerine göre dalga boylarının belirgin bir şekilde kaydığı gözlenmiştir.

Sentezlenen dört seri ligantın, Paladyum asetat ile, buzlu asetik asit ortamındaki reaksiyonu sonucu asetat köprülü kompleksler elde edilmiştir. Bu ürün klor köprülü komplekse geçişte bir ara ürün olduğu için ve saflaştırmada yaşanan problemler nedeniyle yapı aydınlatılması yapılmamıştır.

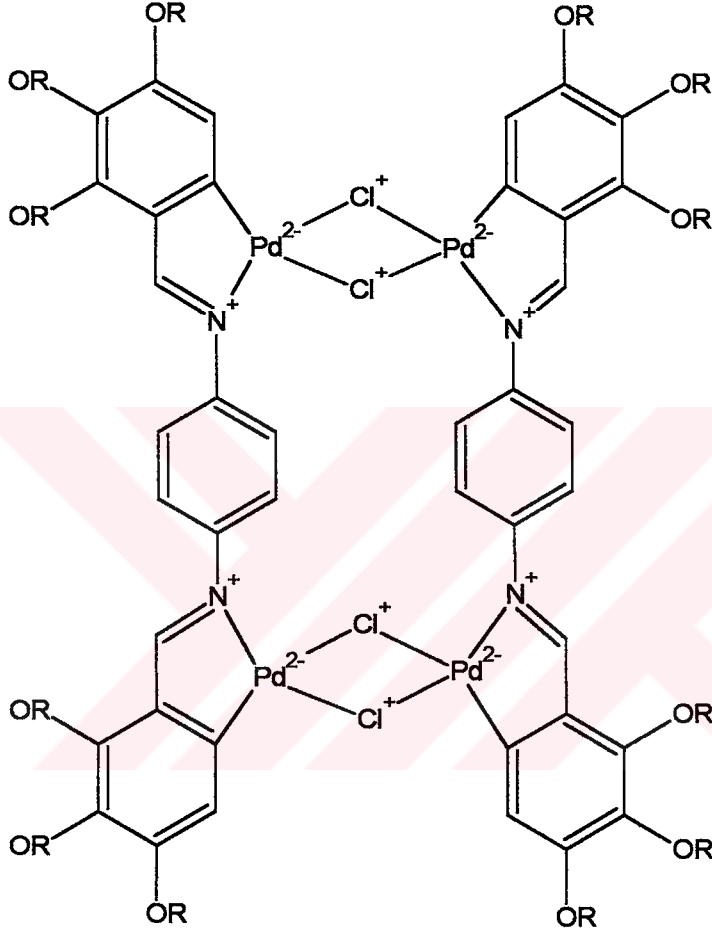


Asetat köprülü ( $L_2Pd_4(\mu-OAc)_4$ ) kompleksler ile lityum klorürün reaksiyonu sonucu kloro köprülü ( $L_2Pd_4(\mu-Cl)_4$ ) kompleksler elde edilmiştir.

Yapılan IR spektrumları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $1523\text{ cm}^{-1}$  de imin N-H eğilme piki gözlenmiştir.  $1600\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C=C piki,  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenmesi gereken (C=NH) imin pikini perdelemiştir.

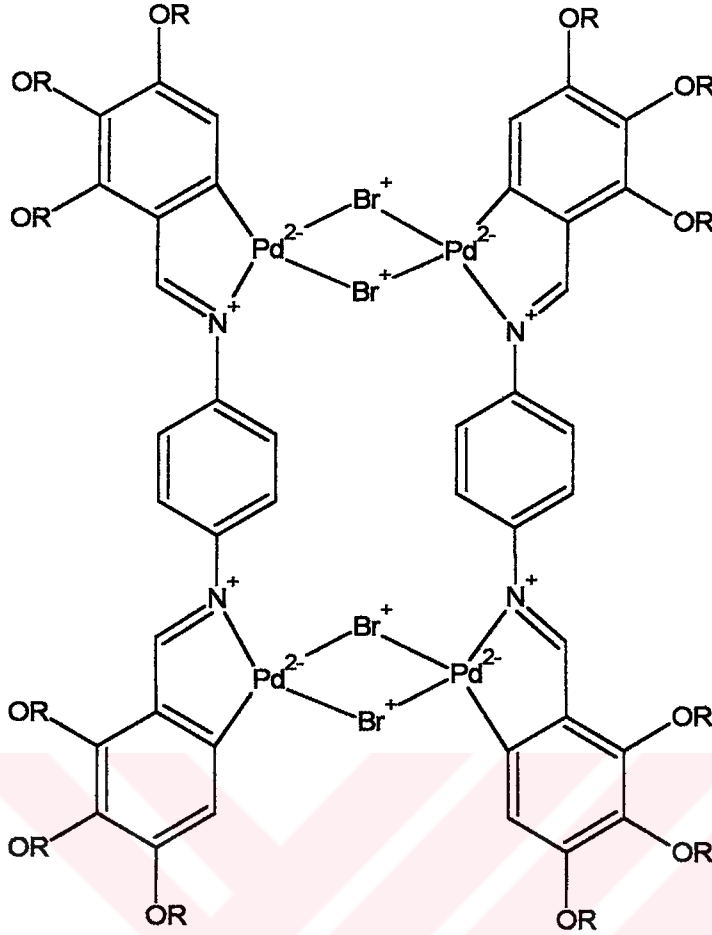
UV spektrumları incelendiğine ise bisimin ligantlarına göre dalga boylarının belirgin bir şekilde kaydığı gözlenmiştir.

$^1\text{H-NMR}$  çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 7.99$  (s; 4 HC=N), 7.18, 6.66 (2s; 8 ve 4 aromatik H, sırasıyla), 4.11, 4.06, 3.85 (3t,  $J \approx 6.5$  Hz ; 4 OCH<sub>2</sub> ) pikleri gözlenmiştir.



Dört seri içinde sentezlenen  $\text{L}_2\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_4$  komplekslerini kullanarak bromo, iyodo ve tiyosiyonat köprülü kompleksler sentezlendi.

Bromo köprülü ( $\text{L}_2\text{Pd}_4(\mu\text{-Br})_4$ ) kompleksler, potasyum bromür kullanarak aseton/diklorometan içerisinde  $\text{L}_2\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_4$  ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.



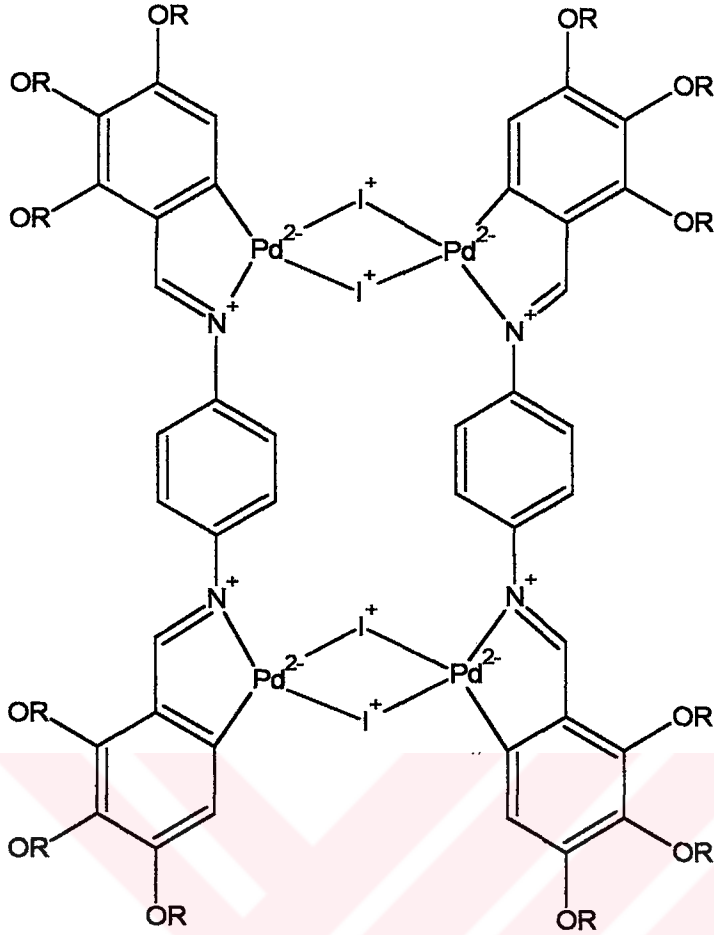
$^1\text{H-NMR}$  çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 8.02$  (s; 4 HC=N), 7.16, 6.82 (2 s; 8 ve 4 arom. H, sırasıyla), 4.10, 4.06, 3.85 (3t,  $J \approx 6.5$  Hz ; 4 OCH<sub>2</sub>) pikleri gözlenmiştir.

$^{13}\text{C-NMR}$  çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 171.51$  (d; 4 HC=N), 155.95, 152.46, 152.06, 147.71, 137.63, 132.50 (6s; 24 aromatik C), 123.95, 114.26 (2d; 8 ve 4 aromatik CH), 74.63, 73.70, 68.84 (3t; 12 OCH<sub>2</sub>) pikleri gözlenmiştir.

İyodo köprülü ( $\text{L}_2\text{Pd}_4(\mu\text{-I})_4$ ) kompleksler, lityum iyodür kullanarak aseton/diklorometan içerisinde  $\text{L}_2\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_4$  ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$  çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 8.12$  (s; 4 HC=N), 7.14, 7.08 (2 s; 8 ve 4 arom. H, sırasıyla), 4.10, 4.08, 3.85 (3t,  $J \approx 6.5$  Hz ; 4 OCH<sub>2</sub>) pikleri gözlenmiştir.

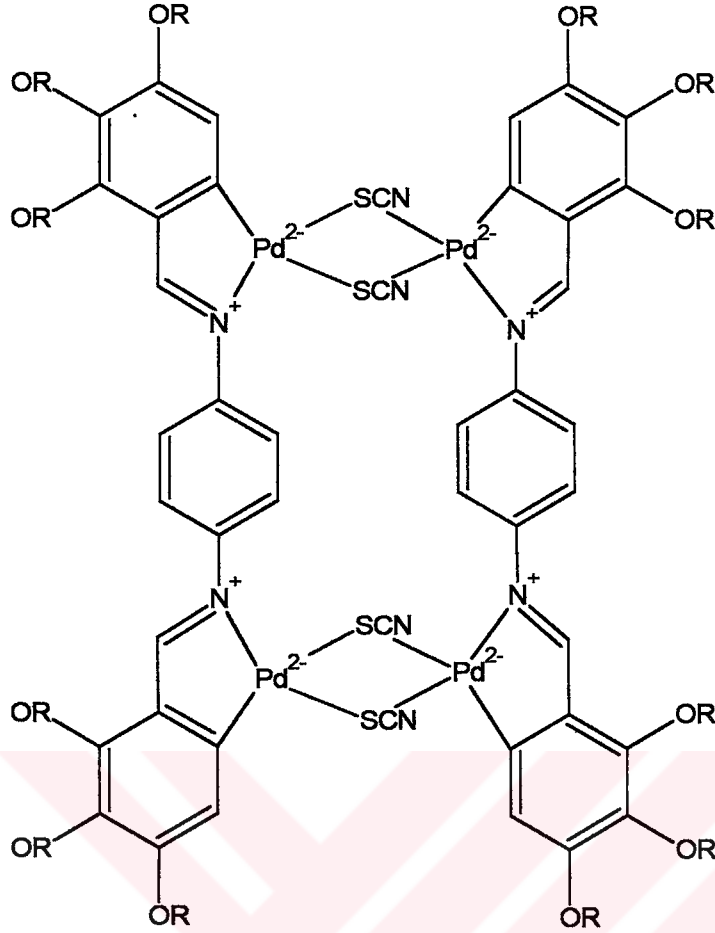
$^{13}\text{C-NMR}$  çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 172.06$  (d; 4 HC=N), 156.70, 155.48, 152.83, 148.84, 137.44, 133.23 (6s; 24 aromatik C), 124.09, 117.59 (2d; 8 ve 4 aromatik CH), 74.67, 73.66, 68.92 (3t; 12 OCH<sub>2</sub>) pikleri gözlenmiştir.



Tiyosiyonat köprülü ( $L_2Pd_4(\mu-SCN)_4$ ) kompleksler, potasyum tiyosiyonat kullanarak aseton/diklorometan içerisinde  $L_2Pd_4(\mu-Cl)_4$  ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Yapılan IR spektrumları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $2160\text{ cm}^{-1}$  de tiyosiyonat grubuna ait SCN piki görülmektedir. Bu pik kloro köprülü kompleksten, tiyosiyonat köprülü komplekse geçişi doğrular.

$^1\text{H-NMR}$  çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 8.11, 8.00$  (2s; 4 HC=N), 7.24, 7.13 (2 d,  $J \approx 8.5\text{ Hz}$ ; 8 aromatik H; 4,4'-di-N-substitue fenil halkası), 6.68, 6.20 (2s; 4 aromatik H; benzeliden halkası), 4.13-4.03, 3.90-3.84 (2m; 12  $\text{OCH}_2$ ).



$^{13}\text{C}$ -NMR çalışmaları sonucunda tüm seriler için aynı olan;  $\delta = 174.09, 171.57$  (2d; 4 HC=N), 157.78, 156.66, 156.22, 153.56, 153.00, 150.93, 149.10, 148.56, 138.26, 138.22, 134.09, 132.04, 128.48, 127.48 (14 s; 24 aromatik C ve 4 SCN ), 124.15, 123.70, 114.67, 112.50 (4 d; 12 aromatik CH ), 75.13, 74.23, 74.18, 69.54, 69.32 (5 t; 12 OCH<sub>2</sub> ).

### Tetrapaladyum Bileşiklerinin Sıvı Kristal Özellikleri

Yeni sentezlenen ve dört farklı alkil çevresine sahip olan serilerin brom, iyot ve tiyosiyonat köprülü üyeleri üzerine polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucu bileşiklerin daha önce sentezlenen analogları (Praefcke, K., 1991) gibi sıvı kristal özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Dört serinin üyeleri Geniş sıcaklık aralığında yüksek viskoziteye sahip bir mezofaz göstermekte ve genellikle izotropik faza geçiş sonunda bozunmaya uğramaktadırlar.

Makroheterosiklik paladyum bileşikleri çok yüksek sıcaklıklarda clear noktası (berraklaşma noktası)'na sahiptirler. Özellikle uzun zincirli üyelerde (C16, C18) izotropik fazın soğutulması sırasında kolumnar fazın tekstürü ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.82 , Şekil 5.83)

Kısa zincirli (C8, C10) üyelerde ısıtma sırasında çok yüksek viskoziteye sahip mezofaz görülmekte ve izotropik faza geçiş hızlı bir bozunma ile gerçekleşmektedir. Bu da bileşiklerin mezofaz özelliklerinin ayrıntılı olarak belirlenmesini güçleştirmektedir. C-10 serisinde de clear noktasından önce kolumnar mezofazın tekstürü gözlenmiştir.

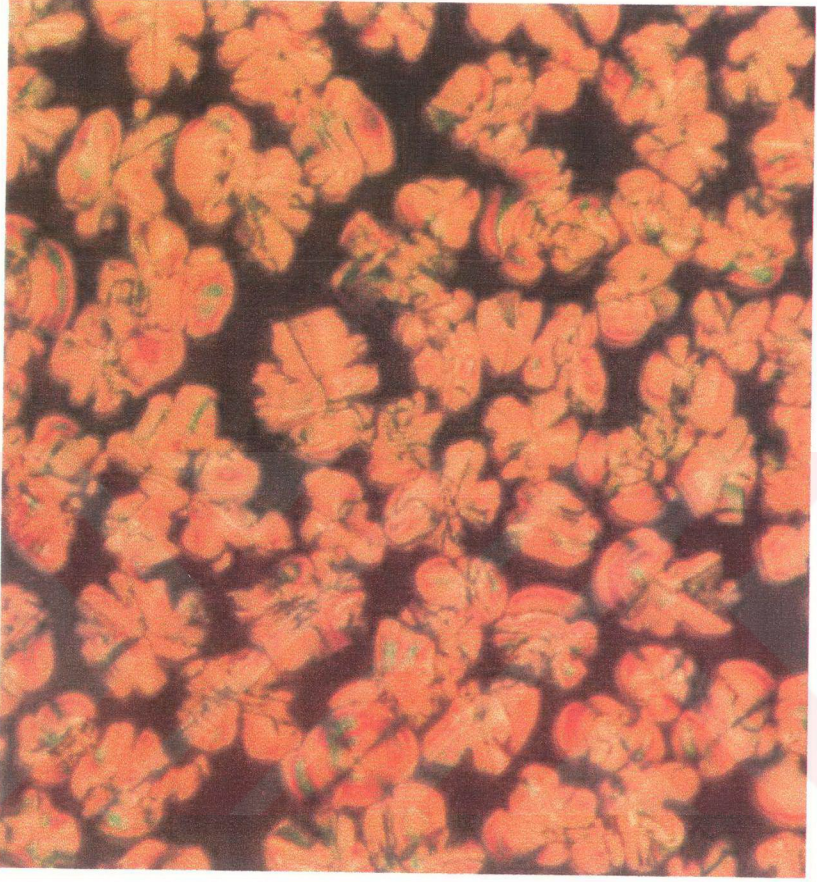
Dört serinin tüm üyeleri enansiyotropik sıvı kristal özelliklere sahiptir. Yani hem ısıtma ve hem de soğutma sırasında mezofaz göstermektedirler.

Her serinin üyeleri kendi içersinde karşılaştırıldıklarında köprü bileşenlerinin değiştirilmesi ile mezofaz özelliklerin de değiştiği gözlenmiştir.

Bileşiklerin yüksek viskoziteye sahip olması mezofaza geçiş sıcaklıklarının (erime noktalarının) hassas olarak belirlenmesini engellemektedir. Bu nedenle geçiş sıcaklıklarının hassas olarak belirlenmesi için gerekli olan Diferensiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile ölçümlere ve mezomorfik özellikler üzerine diğer araştırmalara Martin-Luther Üniversitesi, Halle (Almanya)'da devam edilmektedir.



Şekil 5.82 Kompleks 4-kloro'nun soğutma sırasında 205.7°C'deki tekstürü



Şekil 5.83 Kompleks 3-tiyosiyonat'ın ısıtma sırasında 158.7°C'deki tekstürü

**Komplekslerin mezomorfik geçişleri;****[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-X)<sub>4</sub>] kompleksleri ( R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>- )****Br:** Kristal (120 °C) → Mezofaz (287 °C) → Bozunma**I:** Kristal (108 °C) → Mezofaz (284 °C) → Bozunma**SCN:** Kristal (95 °C) → Mezofaz (278 °C) → Bozunma**[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-X)<sub>4</sub>] kompleksleri ( R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>- )****Br:** Kristal (86 °C) → Kolumnar Mezofaz (319 °C) → İzotropik Faz (bozunma)**I:** Kristal (80 °C) → Kolumnar Mezofaz (317 °C) → İzotropik Faz (bozunma)**SCN:** Kristal (68 °C) → Kolumnar Mezofaz (314 °C) → İzotropik Faz (bozunma)**[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-X)<sub>4</sub>] kompleksleri ( R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>- )****Br:** Kristal (83 °C) → Kolumnar Mezofaz (218 °C) → İzotropik Faz (bozunma)**SCN:** Kristal (76 °C) → Kolumnar Mezofaz (251 °C) → İzotropik Faz (bozunma)**[L<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>(μ-X)<sub>4</sub>] kompleksleri ( R = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>- )****I:** Kristal (70 °C) → Kolumnar Mezofaz (85 °C) → İzotropik Faz (bozunma)**SCN:** Kristal (55 °C) → Kolumnar Mezofaz (190 °C) → İzotropik Faz (bozunma)

**KAYNAKLAR**

- Attard, G., Imrie, C., (1992), Bilim ve Teknik, Temmuz sayısı
- Barbera, J., Espinet, P., Lalinde, E., Marcos, M., Serrano, J.L., (1987), Liquid Crystal, 2:833-842.
- Bruce, D.W., (1993), Journal of Chemical Society, Dalton Trans, 2938
- Casiraghi, G., Casnati, G.,Puglia, G., Sartori, G., Terenghi, G., (1980), Journal of Chemical Society, Perkin Trans, 1:1862-1865
- Ciriano, M.A., Espinet, P., Lalinde, E., Ros, M.B., Serrano, J.L., (1989), Journal of Molecular Structure, 196:327-341
- Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh., K.A, (1977), Panama, 7: 471-480
- Cockburn, B.N., Howe, D.W., Keating, B.F.G, Johnson, J., Lewis, J., (1973), Chemical Society, Dalton Trans, 404-410
- Dalkıran, F.S., Çakır, Z., (1977), Bitirme Tezi, YTÜ Kimya Bölümü, İstanbul
- Dupre, D.B., (1965), Encyclopedia of Chemical Technology-Kirk Othmer, Volume 14.
- Emsley, J.W., Lindon, J.C., (1975), "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents" University of Southampton Pergaman Press, Oxford.
- Espinet, P., Etxbarria, M., Perez, A., Remon, A., Serrano, J.L., (1989), Angew Chemical International Education, England, 28:1065-1066
- Espinet, P., Esteruals, M.A., Oro, L.A., Serrano, J.L., Sola, E., (1992), Coordination Chemistry, 117- 215
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., (1992), Organik Kimya, Güneş Kitap Evi, Ankara.
- Ghedini, M., Pucci, D., (1990), Journal of Organometal Chemistry, 395:105-112
- Giroud, A.M., Müller-Wasterhoff, U.T, (1977), Molecular Crystal Liquid Crystal.
- Giroud-Godguin, A.M., Billiard, J., (1983), Molecular Crystal Liquid Crystal.
- Gündüz, E., (1992) Bilim ve Teknik, Eylül sayısı
- Holm, R.H., G, W.Everett Jr., Chakravorty, (1966), Progres in İnorganic Chemistry, 7: 83-214
- Kaharu, T., Takahashi, S., (1992), Chemistry Letter, 1515-1516
- Koswig, H.D., Flüssige Kristalle, (1985), Aulis Verlag Deubner&COKG, Köln.
- Kuboki, T., Araki, K., Yamada, M., Shiraishi, Chemical Society, Japan, 67: 948-955

Lai, C.K., Serette, A.G., Swager, T.M., (1992), *Journal of American Chemical Society*, 6:2252-2268

March, J., (1985), *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Inter Science Publication.

Marcos, M., Romero, P., Serrano, J.L., Bueno, C., Cabeza, L.A., Oro, (1989), *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 167:123-124

Morcos, M., Ros, M.B., Serrano, Esteruelas, Sola, E., Oro, L.A., Barbera, J., (1990), *Chemistry Materiel*, 2:748-758

Ohta, K., Jiang, G., Yokoyama, S., Kubayashi, S., Mikawa, H., (1981), *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 66:283-284

Ohta, K., Ema, H., Yamomato, I., Matsuzaki, K., (1988), *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 3:1671-1687

Ohta, K., Morizumi, Y., Ema, H., Fujimoto, I., Yamomoto, I., (1991), *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 208:55-63.

Praefcke, K., Singer, D., Gündoğan, B., (1992), *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 223:181-195

Pyzuk, W., Gorecka, E., Krowczyński, A., (1992), *Liquid Crystal*, 11:797-802

Sage, I., (1990), *Ullmann's Encyclopedia*, Volume A15.

Serette, A.G., Swager, T.M., (1994), *Angew Chemistry International Education*, England, 33:2342-2345

Singer, D., Liebmann, A., Pickardt, J., Borowski, M., (1994), *Chemistry in Berlin*, 127:1543-1545

Skoulios, A., Luzatti, (1959), *Nature*, London, 183:1310-1312

Veber, M., Davidson, P., Jallebert, C., Lavelut, A.M., Strzelecka, (1987), *Molecular Crystal Liquid Crystal*, 1-7

Vorlander, D., (1910), *Berlin Detsch Chemistry*, 43:3120-3135

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	: 24.09.1977	
Doğum yeri	: Eyüp/İSTANBUL	
Lise	: 1991-1994	Pertevniyal Lisesi
Lisans	: 1994-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	: 1998-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı
Çalıştığı kurumlar	: 1998-1999	Özalp Ayakkabıcılık Poliüretan bölüm sorumlusu
	: 1999-2001	Çevre ve Endüstriyel Analiz Lab. Enstrumantal Analiz Dept.
	: 2001-Devam ediyor	Procter&Gamble MSG Dept.