

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİNOKSALİN OKSİM, AZOBİSKİNOKSALİN
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ İLE
SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Fatma DİNÇER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2004

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİNOKSALİN OKSİM, AZOBİSKİNOKSALİN
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ İLE
SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Fatma DİNÇER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Vefa AHSEN

GEBZE
2004

ÖZET

Bu çalışmada yeni 2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (**5**) ve onun di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin]dipalladyum (II) (**6**) kompleksinin sentezi için genel bir yol tanımlandı. Öncelikli olarak 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(*H*)-one oksim (**4**), 1,2-bis(dodesiloksi)-4,5-diaminobenzen ile mono klor *anti*-glioksimin siklizasyonu ile elde edildi. 1,2-bis(dodesiloksi)-4,5-diaminobenzen'in oksidasyonunu engellemek için reaksiyon argon atmosferinde gerçekleştirildi.

Kobalt II klorür'ün template etkisiyle 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(*H*)-one oksim (**4**) bileşiği 2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (**5**) bileşiğine dönüştürüldü. Bu bileşik ile Pd(CH₃COO)₂ reaksiyonundan di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin]dipalladyum (II) (**6**) bileşiği elde edildi.

Bu yeni bileşiklerin yapıları ¹H ve ¹³C NMR, FT-IR, Kütle ve UV-vis spektrumlarından elde edilen verilerle aydınlatıldı. **4** numaralı bileşiğin sıvı kristal özellikleri Polarize Mikroskop, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve X-Işınları Kırınımı ile incelendi.

Mezofaz davranışı araştırılan 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(*H*)-one oksim (**4**) bileşiği diskotik hegzagonal düzensiz kolonlar (Col_{hd}) mezofaz özellik gösterdiği tespit edildi.

SUMMARY

In this work a general route was described for the synthesis of the new 2,2'-azobis[5,6-bis(dodecyloxy)quinoxaline] (**5**) and di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodecyloxy)quinoxaline]dipalladium (II) (**6**) complex of **5**. Firstly, 5,6-bis(dodecyloxy)quinoxalin-2(1*H*)-one oxime (**4**) was obtained by the cyclization reaction of 1,2-bis(dodecyloxy)-4,5-diaminebenzene and mono chloro *anti*-glyoxime. The reaction was carried out under argon atmosphere in order to avoid oxidation of the 1,2-bis(dodecyloxy)-4,5-diaminebenzene.

5,6-bis(dodecyloxy)quinoxalin-2(1*H*)-one oxime (**4**) was converted into 2,2'-azobis[5,6-bis(dodecyloxy)quinoxaline] (**5**) by the template effect of cobalt (II) chloride and di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodecyloxy)quinoxaline] dipalladium was synthesized by the reaction **5** compound with Pd(CH₃COO)₂.

The structures of the new compounds were identified the data which were obtained from ¹H and ¹³C NMR, FT-IR, MASS and UV-vis spectrums. The liquid crystal properties of **4** compound was investigated by Polarizing Microscope, Differential Scanning Calorimeter (DSC) and X-Ray Diffraction.

Mesomorphic behaviour of 5,6-bis(dodecyloxy)quinoxalin-2(1*H*)-one oxime (**4**) was investigated and this molecule shows discotic hexagonal disordered columnar (Col_{hd}) mesophase at room temperature.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

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

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını ve ilgilerini gördüğüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya bölümündeki başta Yrd. Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ olmak üzere tüm değerli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Kocaeli Üniversitesi Gebze Meslek Yüksekokulu'nda çalışmaya başladığım 2001 yılından şu ana kadar bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇÖL'e teşekkür ederim.

TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü Anorganik Kimya grubu çalışanlarına ve sentezlediğim maddelerin analizlerini büyük bir hoşgörü ile yapmaktan kaçınmayan Enstrümental Analiz Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca benim bugünlere gelmemi sağlayan, benden maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen değerli anneme ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Oksimler	2
2.1.1. Oksimlerin Tanımı	2
2.1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri	2
2.1.3. Oksimlerin Stereokimyaları	3
2.1.4. Oksimlerin Sentezi	4
2.1.4.1. Karbonil Bileşiklerinin Hidroksilaminlerle Reaksiyonu ile Sentezi	4
2.1.4.2. Ketonlar ile Oksijen ve Amonyaktan Doğrudan Sentezi	4
2.1.4.3. İyon Değiştirici Reçine Kullanarak Hazırlanması	5
2.1.4.4. Aktif Metilen Bileşiklerinin Nitroz Asitle Reaksiyonu ile Sentezi	5
2.1.4.5. Primer Aminlerin Nitroso Bileşiklerine Yükseltgenmesi ile Sentezi	5
2.1.4.6. Nitro Bileşiklerinden Sentezi	6
2.1.4.7. Etilenik Bağa Azotoksihalojenür Katılımı ile Sentezi	7
2.1.4.8. Bir Metal-Metil Bağına Nitrozil Grubunun Sokulması ile Oksim Sentezi	7
2.1.4.9. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	8
2.1.4.10. Ditiyo Asitlerin Hidroksiklamin Hidroklorür ile Reaksiyonundan Oksim Sentezi	8

2.1.4.11. Tubingen Fotooksimasyon Reaksiyonu ile Oksim Sentezi	8
2.1.4.12. Alkil Sübstitüe Aromatik ve Heteroaromatik Bileşiklerin Alkil Nitrit ile Reaksiyonundan	8
2.1.4.13. Sübstitüe Fenollerden Başlayarak Oksim Sentezi	9
2.1.4.14. Kromtrikarbonilbenzen Kompleksleri ile Oksim Sentezi	9
2.1.4.15. Benzil Bromürden Başlayarak Oksim Sentezi	10
2.1.4.16. Karbamoil Klorürlerden Başlayarak Oksim Sentezi	10
2.1.4.17. Amidoksim Türevlerinin Sentezi	11
2.1.4.18. Disiyan Di-N-Oksit Katılmasıyla	12
2.1.5. Oksimlerin Kimyasal Özellikleri	13
2.1.5.1. İndirgenme Reaksiyonları	13
2.1.5.2. Yükseltgenme Reaksiyonları	15
2.1.5.3. Çevrilme Reaksiyonları	16
2.1.5.4. Sübstitüsyon Reaksiyonları	18
2.1.5.5. Katım Reaksiyonları	19
2.1.5.6. Hidroliz Reaksiyonları	20
2.1.5.7. Azidrinlerin Oluşum Reaksiyonları	20
2.1.5.8. Halka Kapanması Reaksiyonları	21
2.1.5.9. Diğer Reaksiyonlar	26
2.1.6. Oksimlerin Kullanım alanları	27
2.2. Sıvı Kristaller	30
2.2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi	30
2.2.2. Sıvı Kristal Hal	30
2.2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları	31
2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	33
2.2.4.1. Termotropik Sıvı Kristaller	33
2.2.4.1.1. Yüksek Moleküler Kütleli Sıvı Kristaller (Polimer Sıvı Kristaller)	34
2.2.4.1.2. Düşük Moleküler Kütleli Sıvı Kristaller	35
2.2.4.2. Liyotropik Sıvı Kristaller	41
2.2.5. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu	41
3. KONUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	45
4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	50

5. DENEYSEL KISIM	52
5.1. Başlangıç Maddelerinin [1-3] ve Yeni Oksim ve Azokinoksalin Bileşiklerinin Sentezi	52
5.1.1. Mono Klor <i>Amfi</i> -Glioksim	52
5.1.2. Mono Klor <i>Anti</i> -Glioksim	53
5.1.3. 1,2-Bis(dodesiloksi)benzen (1)	54
5.1.4. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-dinitrobenzen (2)	55
5.1.5. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-diaminobenzen (3)	56
5.1.6. 5,6- Bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-one oksim (4)	57
5.1.7. 2,2'-Azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (5)	58
5.1.8. Di- μ -aseto-2,2'-azobis [5,6-bis(dodesiloksi) kinoksalin] dipalladyum (II) (6)	59
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
6.1. 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-one oksim (4)	62
6.2. 2,2'-Azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (5)	69
6.3. Di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] dipalladyum (II) (6)	75
6.4. 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-one oksim (4) Bileşiğinin Mezomorfik Davranışı	81
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

NaOH	Sodyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit
MeOH	Metanol
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
EtOH	Etanol
CS ₂	Karbon Sülfür
NO ⁺	Nitrozil grubu
AlCl ₃	Alüminyum Klorür
<i>t</i> -BuOK	Potasyum tersiyer bütanolat
LiAlH ₄	Lityum Alüminyum Hidrür
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
CH ₂ Cl ₂	Diklormetan
CHCl ₃	Kloroform
CCl ₄	Karbon Tetraklorür
CH ₃ COOH	Asetik Asit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TFA	Triflora Asetik Asit
THF	Tetrahidrofuran
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
Å	Angstron
Z	Beraber
E	Karşıt
UV	Ultra Morötesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	Fourier Transform Infrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
APT	Bağlı Proton Testi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Ketoksim ve aldoksim yapıları	2
2.2. Etil metil ketoksim Z/E formları	3
2.3. Hidroksilamin ile oksim sentezi	4
2.4. Keton, amonyak ve oksijen ile oksim sentezi	5
2.5. Nitröz asidi ile oksim sentezi	5
2.6. Primer aminler ile oksim sentezi	5
2.7. Nitro parafinlerin indirgenmesi ile oksim sentezi	6
2.8. α , β -Doymamış nitro alkenlerden oksim sentezi	6
2.9. Alifatik nitro bileşiklerinin CS_2 ile indirgenmesi ile oksim sentezi	6
2.10. Alifatik nitro olefinlerin indirgenmesi ile oksim sentezi	7
2.11. Etilenik bağa azotoksihalojenür katılımı ile oksim sentezi	7
2.12. Bir metal-metil bağına nitrozil grubunun sokulması	7
2.13. Ketiminlerden hidroksilamin ile oksim sentezi	8
2.14. Ditiyo asitlerden başlayarak oksim sentezi	8
2.15. Alkan veya sikloalkanların, nitrik oksit ve klor ile oksim sentezi	8
2.16. Alkil nitrit ile oksim sentezi	9
2.17. Fenol bileşikleri ile oksim sentezi	9
2.18. Kromtrikarbonilbenzen kompleksi ile oksim sentezi	10
2.19. Benzil bromürden oksim sentezi	10
2.20. Aromatik ketoksim sentezi	11
2.21. Amidoksim sentezi	11
2.22. Karbamoil amidoksim sentezi	11
2.23. Disiyan-di-N-oksit ile oksim sentezi	12
2.24. Oksimin primer amine indirgenmesi	13
2.25. Aromatik oksimlerin aminlere indirgenmesi	13
2.26. Oksimlerin hidroksilaminlere indirgenmesi	14
2.27. Ketoksimlerin ($HSiMe_2Ph/CF_3COOH$) indirgenme reaksiyonları	15
2.28. Oksimlerin nitro bileşiklerine yükseltgenmesi	15
2.29. Fosforpentaklorür ile oksimlerin amidlere çevrilmesi	16
2.30. Siklik oksimlerde Beckmann çevrilmesi sonucu halka genişlemesi	16

2.31. Oksimlerin anormal Beckmann çevrilmesi	17
2.32. Neber çevrilmesi	17
2.33. Alkil halojenür kullanarak oksim eter sentezi	18
2.34. Oksimlerin açılması	18
2.35. Oksimlerin izosiyanatlarla olan reaksiyonu	18
2.36. Oksimlerin alkil lityum ile reaksiyonları	19
2.37. Oksimlere hidrosiyamik asit katılımı	19
2.38. Oksimlere halojen katılımı	19
2.39. Oksimlerin hidrolizi ile keton sentezi	20
2.40. Nitrozo ara ürünü üzerinden ketonların sentezi	20
2.41. Oksimlerden azidlerin oluşum mekanizması	21
2.42. α -Hidrojeni içeren oksimlerin, LiAlH_4 ile azidlerini oluşturmaları	21
2.43. α , β -Doymamış oksimlerden pirazol <i>N</i> -oksit türevlerinin oluşum mekanizması	22
2.44. 1,3-Dioksimlerin tiyonil klorür ile reaksiyonu	22
2.45. Oksimden pirazolokinolin ve pirazoloizokinolinler	23
2.46. Oksimlerden imidazol türevlerinin oluşum mekanizması	23
2.47. <i>o</i> -Açilaminoasetofenon oksimlerin asit ortamda halka kapanması reaksiyonu	24
2.48. α -Keto oksimlerden <i>N</i> -hidroksipirrolerin oluşum mekanizması	24
2.49. α -Haloketoksimlerden başlayarak izoksal türevlerinin sentezi	24
2.50. α -Keto oksimlerden oksazal <i>N</i> -oksit türevlerinin sentezi	25
2.51. α -Bromoasetofenon oksimden başlayarak süstitüe triazol türevlerinin sentezi	25
2.52. Bromo ketoksimler ile tiyadiazin sentezi	25
2.53. Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yöntemle ketimin oluşumu	26
2.54. Ketoksimlerin diklormetan ile olan reaksiyonu	26
2.55. Oksimlerin nitröz asit ile olan reaksiyonu	26
2.56. Katı hal, sıvı kristal hal ve sıvı halde moleküler düzenlenme	31
2.57. Tipik bir sıvı kristalin molekül yapısı	31
2.58. Bir heterosiklik sıvı kristal molekül yapısı	32
2.59. Sıvı kristal özellik gösteren bir sterol molekül yapısı	32
2.60. Sıvı kristal sistemleri ve alt grupları	33

2.61. Ana zincir sıvı kristal polimerleri için genel bir şablon	34
2.62. Yan zincir sıvı kristal polimerleri için genel bir şablon	35
2.63. Nematik (A), simetik (B ve C) ve kolesterik (D) sıvı kristallerin moleküler düzenlenmeleri	37
2.64. Genel bir diskotik sıvı kristal yapı şablonu	37
2.65. Disk şeklindeki mezogenler: (a) benzen hekza-n-alkanoatlar, (b) trifenilhekza-n-alkanoatlar ve hekza-n-alkoksitriphenil, (c) hekza-n-alkil ve trifenilalkoksibenzoatlar, (d) rufigallol-hekza-n-oktanoat, (e) truksen hekza-n-alkanoatlar, (f) 2,2',6,6'-tetra-arilbipiran-4-ylidenes, (g) uroporfirin I okta -n-dodesil ester, (h) bis(p-n-desilbenzoil) methanat bakır (II)	38
2.66. Rektangular, hekzagonal ve oblik kolomnar faz içerisinde moleküllerin düzenlenmesi	39
2.67. Diskotik hekzagonal düzenli (Col_{ho}) ve düzensiz (Col_{hd}) kolomnar faz yapıları	39
2.68. Diskotik nematik faz (N_D) genel yapısı	40
2.69. Kolomnar nematik faz model yapısı	40
2.70. Liyotropik sıvı kristal faz tipleri ve oluşumları	41
3.1. 2(1H)-kinoksalin-one oksim ve azo türevinin yapısı	45
3.2. 2(1H)-(15-crown)eno[g]kinoksalin one oksim (2) bileşiğinin ve azo türevinin 3 yapısı	46
3.3. Kinoksalin-2(1H)-one oksim, 1,4-benzoksazin-2-one oksim, 1,4-benzotiyazin-2-one oksim ve trans-2,2'-azokinoksalin yapısı	46
3.4. (18-crown-6)bis(kinoksalin-2-one oksim) (2) ve azo türevinin 3 yapısı	47
3.5. 2a-b, 3a-b ve 4b maddelerinin kimyasal yapıları	48
3.6. 7-benzoil-kinoksalin-2(1H)-one oksim, 2,2'-azabis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin), di- μ -kloro-2,2'-azabis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin)diplatin (II) ve di- μ -kloro-2,2'-azabis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin)dipalladyum (II) bileşiklerinin yapısı	49
6.1. 4 Numaralı Bileşiğin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Mozaik Tekstürü (Büyütme X 25)	82

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	50
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	51
6.1. 4 Numaralı Bileşiğin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	68
6.2. 5 Numaralı Bileşiğin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	74
6.3. 6 Numaralı Bileşiğin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	80
6.4. 4 Numaralı Bileşik İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol)	83
6.5. 4 Numaralı Bileşiğin Oda Sıcaklığında X-Işınları Kırınımı Verileri	85

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	Sayfa
6.1. 4 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	62
6.2. 4 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	63
6.3. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)	64
6.4. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (DMSO)	65
6.5. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	66
6.6. 4 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu	67
6.7. 5 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	69
6.8. 5 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	70
6.9. 5 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	71
6.10. 5 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	72
6.11. 5 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu	73
6.12. 6 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	76
6.13. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	77
6.14. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu	78
6.15. 6 Numaralı bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu	79
6.16. 4 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu (İlk Isıtma ve Soğutma)	83
6.17. 4 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu (İkinci Isıtma ve Soğutma)	84
6.18. 4 Numaralı Bileşiğe Ait X-Işınları Kırınımı Spektrumu	85

1. GİRİŞ

Oksimler genel olarak aldehit veya ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları sonucunda oluşan, yapısında karbon azot çifte bağı ($C=N$) taşıyan bileşikler olarak tanımlanırlar [1].

Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligantlardan meydana gelen komplekslerin oluşum mekanizmalarının incelenmesi; kimya, boyar maddeler ve ilaç kimyası gibi birçok alanlarda önem kazanmaktadır [2].

Oksimler; primer amin, süstitüe amid, hidroksilamin, α -aminoalkol, nitron ve nitro bileşiklerinin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar; aziridin, benzizoksazol *N*-oksit, kinazolin 3-oksit, pirazol ve pirazolin 1,2-dioksit gibi heterosiklik bileşiklerin sentezinde ise önemli ara ürünlerdir [3].

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Oksimler

2.1.1. Oksimlerin Tanımı

Oksimler genel olarak aldehit veya ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları sonucunda oluşan, yapısında karbon azot çifte bağı (C=N) taşıyan bileşikler olarak tanımlanırlar. Oksim ismi oksi ve imin kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur (C=NOH) ve eğer aldehitten elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler (Şekil 2.1.) [1].



Şekil 2.1. Ketoksim ve aldoksim yapıları.

2.1.2. Oksimlerin Genel Özellikleri

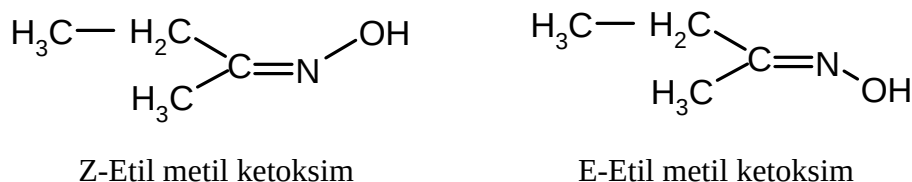
Oksimler oda sıcaklığında sıvı olan bazı alifatik türevleri dışında genellikle katıdırlar. Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptir. Kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar [1]. Örneğin seyreltik sulu NaOH içerisinde çözünürler ve CO₂ ile çökerler. Dioksimlerde asidik özellik daha da artar. Ayrıca anti formları amfi formlarından daha asidiktir [4].

Oksimlerin hidroksil protonundan dolayı dissosiasyon sabitleri $10^{-10} - 10^{-12}$ arasında değişir [5]. Oksimlerin hidrojen bağı yapıları, asitliklerini ve erime noktalarını etkileyen bir faktördür [6]. Oksimler katı fazda genellikle moleküller arası hidrojen bağı yaparlar ve bu bağı genellikle O-H...N şeklinde olmakla birlikte,

N–O....H şeklinde de olabilir. Molekülde α -karbonuna bağlı hidroksil veya amin gruplarının bulunması halinde molekül içi hidrojen bağı da söz konusudur [1].

2.1.3. Oksimlerin Stereokimyaları

Oksimlerde izomerlik ilk olarak 1890 yılında Werner tarafından tanımlanmıştır [7]. Oksimlerde bulunan C=N bağı geometrik izomerliğe neden olur. Çifte bağı uçlarında bulunan atomlara bağlı grupların birbirlerine göre konumlarını belirtmek amacıyla cis-trans ön eklerinin karşılığı olarak *syn* (syn, Yun. sun= ile) ve *anti* (Yun. anti= karşı, karşıt) veya Z (Alm. zusammen= beraber) ve E ((Alm. Entgegen= karşıt) harfleri kullanılır. En yeni isimlendirme olan ve her duruma uygulanabilen E/Z izomerisinde Cahn-Ingold-Prelog sistemi esas alınır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Etil metil ketoksim Z/E formları.

Oksimlerinde diğer bütün geometrik izomerlerde olduğu gibi E/Z izomerleri değişik fiziksel, kimyasal ve sterik özellikler gösterirler; erime noktaları, kaynama noktaları, çözünürlükleri ve hidrojen bağı yapma gibi özellikleri birbirlerinden farklıdır. Örneğin Z izomerlerinin erime noktaları genellikle E izomerlerinden daha düşüktür.

Oksimlerin E/Z izomerlerinin birbirine dönüşümü söz konusudur. Çözücü, sıcaklık ve asitlik gibi çeşitli faktörler bu dönüşüm üzerinde etkilidir [1]. Örneğin metoneldeki çözeltilerinden kuru HCl asidi gazı geçirilmesi veya saf izomerin tekrar kristallendirilmesiyle ters izomere dönüşüm olduğu bildirilmektedir [8].

Arilhalogenoalkil oksim eterler üzerinde çalışan Holan ve arkadaşları hazırladıkları bileşiklerin E/Z izomerlerinin petrol eteri, diklormetan gibi non-polar çözücülerde stabil olduğunu; fakat metanol gibi polar çözücülerde izomer

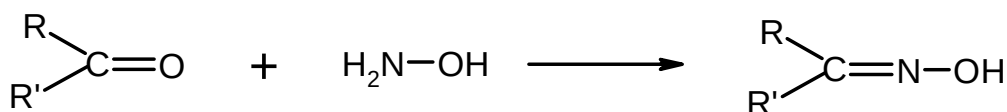
dönüşümünün olduğunu bildirmişlerdir [9]. Yeniden kristallendirme, kromatografi ve numunenin çözelti halinde bekleme süresi gibi faktörler de çözeltideki izomer oranında etkilidir. Örneğin, levonorgestrel asetat oksimin HPLC ile analizinde, taze hazırlanmış MeOH çözeltisinde anti/syn oranı 65:35 iken, çözeltinin birkaç saat bekletilmesi ile bu oranın 40:60'a dönüştüğü gözlenmiştir [10].

Oksim izomerlerinin ayrımı, bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması nedeniyle genellikle fraksiyonlu kristalizasyon, distilasyon ve çöktürme ile yapılabildiği gibi preparatif TLC (İnce Tabaka Kromatografisi), kolon kromatografisi ve HPLC (Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi) gibi kromatografik yöntemler de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.1.4. Oksimlerin Sentezi

2.1.4.1. Karbonil Bileşiklerinin Hidroksilaminlerle Reaksiyonu ile Sentezi

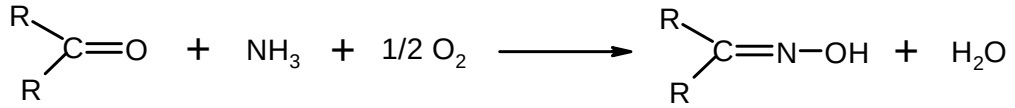
Oksimler, keton veya aldehitlerin bir baz varlığında hidroksilamin hidroklorür veya hidroksilamin sülfatla reaksiyonu ile hazırlanırlar. Reaksiyonda NaOH, Na₂CO₃ gibi inorganik veya pridin gibi organik bazlar; çözücü olarak genellikle su ve EtOH gibi polar çözücüler kullanılır (Şekil 2.3.). Oksimlerin oluşum hızının, substratın yapısına bağlı olan optimum bir pH'da maksimuma ulaştığı gözlenmiştir ve bu pH genellikle 4 civarındadır [1].



Şekil 2.3. Hidroksilamin ile oksim sentezi.

2.1.4.2. Ketonlar ile Oksijen ve Amonyaktan Doğrudan Sentezi

Ketonların, hava ve amonyak karışımı ile yaklaşık 200 °C'de ısıtılması sonucu ketoksimler oluşur: Reaksiyonda katalizör olarak geniş yüzey alanına sahip silika kullanılır (Şekil 2.4.) [11].



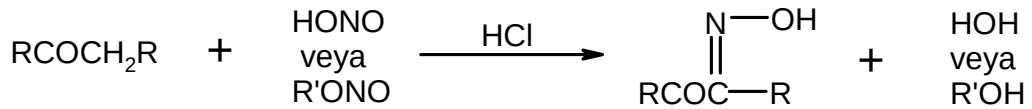
Şekil 2.4. Keton, amonyak ve oksijen ile oksim sentezi.

2.1.4.3. İyon Değiştirici Reçine Kullanarak Hazırlanması

Dokic ve Cakara, karbonil bileşiklerinden oksim elde etmek için asidik veya bazik iyon değiştirici reçine kullanmışlar; reaksiyonun elüsyon sırasında gerçekleştiğini ve veriminin % 90-100 olduğunu bildirmişlerdir [12].

2.1.4.4. Aktif Metilen Bileşiklerinin Nitröz Asitle Reaksiyonu ile Sentezi

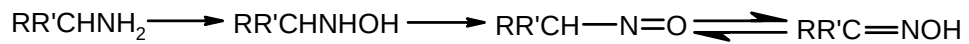
Aktif metilen grubu taşıyan bileşiklerin nitröz asit ile reaksiyonu sonucu oksim bileşikleri oluşur. Reaksiyonda katalizör olarak sodyum etoksit veya hidroklorik asit kullanılır. Güçlülükle reaksiyona giren maddelerin reaksiyona girmelerini kolaylaştırmak için nitröz asit yerine amil nitrit, metil nitrit ve etil nitrit gibi bileşikler kullanılır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Nitröz asidi ile oksim sentezi.

2.1.4.5. Primer Aminlerin Nitroso Bileşiklerine Yükseltgenmesi ile Sentezi

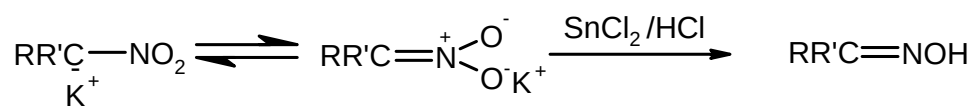
Aromatik primer aminlerin H_2SO_5 (Caro Asidi) veya hidrojen peroksit-asetik asitle yükseltgenmesi sonucu ara ürün olarak oluşan hidroksilaminler nitroso bileşiklerine oksitlenir; α -hidrojeni taşıyan nitroso bileşikleri de oksime tautomerize olur (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Primer aminler ile oksim sentezi.

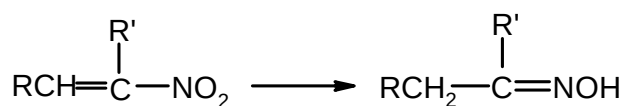
2.1.4.6. Nitro Bileşiklerinden Sentezi

Oksimlerin, nitro parafinlerin indirgenmesi ile elde edilmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Primer ve sekonder nitro bileşiklerinin potasyum tuzlarının, kalay klorürle indirgenmesi sonucu oksimler elde edilir. Reaksiyon alkali metal tuzunun kalay klorürün hidroklorik asit çözeltisine eklenmesiyle gerçekleşir (Şekil 2.7.). İndirgenmede, sodyum amalgam, çinko tozu-sodyum hidroksit veya sodyum alkoksit gibi maddeler de kullanılabilir.



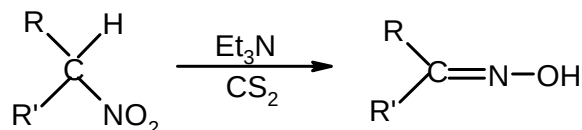
Şekil 2.7. Nitro parafinlerin indirgenmesi ile oksim sentezi.

α,β -Doymamış nitro alkenlerin, Na_2SnO_2 (sodyum stannit), bor, sodyum borhidrür, kalay klorür gibi çeşitli maddelerle reaksiyonu sonucu ketoksimler kolaylıkla hazırlanırlar (Şekil 2.8.) [1].



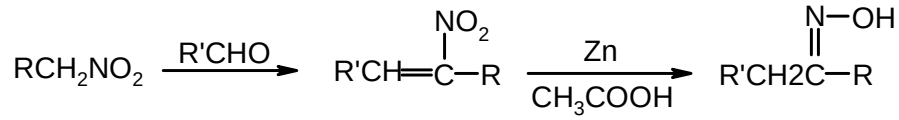
Şekil 2.8. α,β -Doymamış nitro alkenlerden oksim sentezi.

Barton ve arkadaşları, alifatik nitro bileşiklerinin trietilamin varlığında, karbonsülfür ile indirgenmesi ile oksimleri elde etmişlerdir (Şekil 2.9.) [13].



Şekil 2.9. Alifatik nitro bileşiklerinin CS_2 ile indirgenmesi ile oksim sentezi.

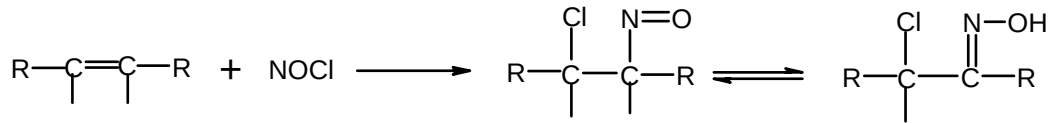
Nitroparafinlerin bir aldehitle kondenzasyonu sonucu hazırlanan alifatik nitro olefinlerin çinko ve asetik asit ile indirgenmesi de oksimleri verir (Şekil 2.10.) [14].



Şekil 2.10. Alifatik nitro olefinlerin indirgenmesi ile oksim sentezi.

2.1.4.7. Etilenik Bağa Azotoksihalojenür Katılımı ile Sentezi

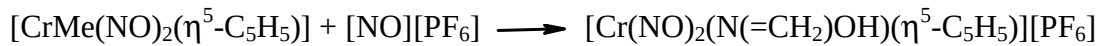
Çifte bağa azotoksihalojenür katılımı β -halo nitroso bileşiklerini verir. Nitroso bileşiği azota komşu karbon üzerinde hidrojen olmadığı durumlarda kararlıdır: Eğer bu karbon hidrojen taşıyorsa nitroso bileşiği oksime tautomerize olur (Şekil 2.11.). Reaksiyon basit bir elektrofilik katılım reaksiyonudur ve Markovnikov kuralına uyan katılım reaksiyonu genellikle *anti* ürünü verir. Pozitif nitrozonyum iyonu daha fazla hidrojen içeren karbon atomuna bağlanır. Ancak *syn* ürün oluşan reaksiyonlar da vardır [15].



Şekil 2.11. Etilenik bağa azotoksihalojenür katılımı ile oksim sentezi.

2.1.4.8. Bir Metal-Metil Bağına Nitrozil Grubunun Sokulması ile Oksim Sentezi

Bir metal-karbon bağına nitrozonyum iyonunun ilavesinin ilk örneği 1986 da P. Legzdins ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir.

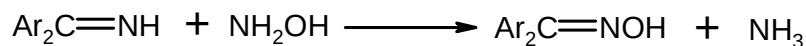


Şekil 2.12. Bir metal-metil bağına nitrozil grubunun sokulması.

Şekil 2.12. de görülen ürünün yapısı tek kristal X-ışını kırınımı ile doğrulanmıştır. Metal-karbon bağlarına NO^+ girdiği mekanizma yolu diğer formaldoksim bileşiklerinin hazırlanması için oldukça ilginç bir yol olabilir. Bununla birlikte şimdiye kadar bu yöntemle sadece bir örnek ele geçmiştir [16].

2.1.4.9. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

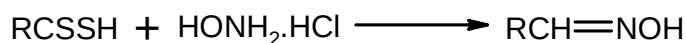
Oksimler; ketonlara oranla, ketiminlerden daha kolay elde edilir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Ketiminlerden hidroksilamin ile oksim sentezi.

2.1.4.10. Ditiyo Asitlerin Hidroksilamin Hidroklorür ile Reaksiyondan Oksim Sentezi

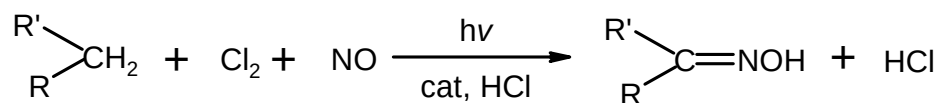
Ditiyo asitlerin hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu da oksim eldesinde kullanılan bir başka yöntemdir (Şekil 2.14.) [5].



Şekil 2.14. Ditiyo asitlerden başlayarak oksim sentezi.

2.1.4.11. Tubingen Fotooksimasyon Reaksiyonu ile Oksim Sentezi

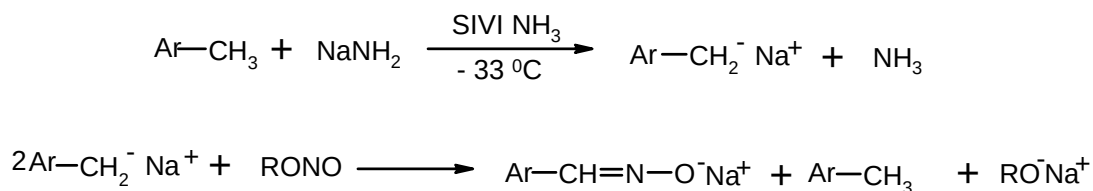
Tubingen fotooksimasyon reaksiyonuna göre, alkan veya sikloalkanlar gaz nitrik oksit ve klorla oksimleri verirler (Şekil 2.15.) [17].



Şekil 2.15. Alkan veya sikloalkanların, nitrik oksit ve klor ile oksim sentezi.

2.1.4.12. Alkil Sübstitüe Aromatik ve Heteroaromatik Bileşiklerin Alkil Nitrit ile Reaksiyonundan

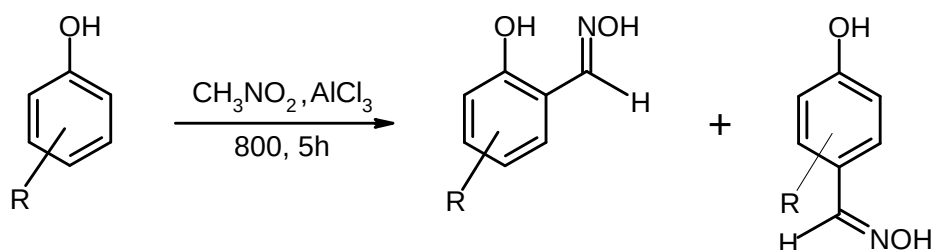
Alkil sübstitüe aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin alkil nitrit ile reaksiyonu sodyum amid varlığında, sıvı amonyak içinde -33 °C' de oksimleri verir (Şekil 2.16.) [18].



Şekil 2.16. Alkil nitrit ile oksim sentezi.

2.1.4.13. Sübstitüe Fenollerden Başlayarak Oksim Sentezi

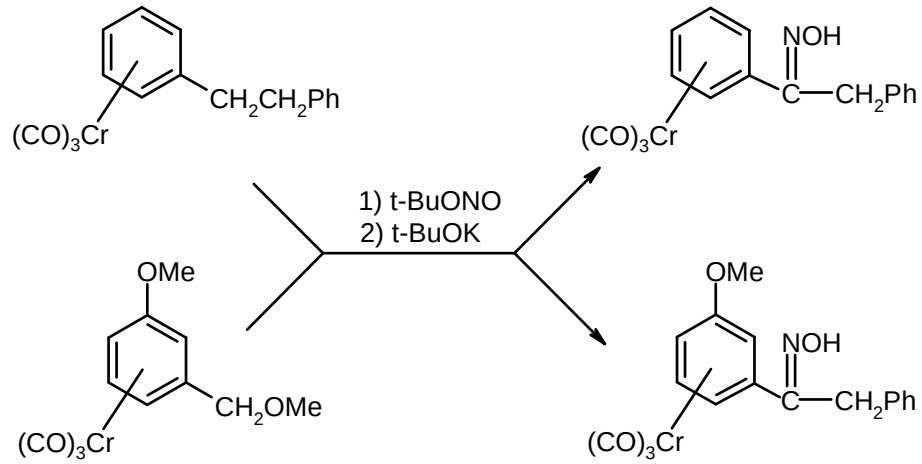
Fenolik oksimlerin sentezi uygun fenollerin AlCl_3 ile nitrometan ortamında ısıtılması ile kolayca gerçekleştirilir. Orto-oksım (%80 verim) sadece E-izomeri olarak elde edilirken para-oksım bileşiği (%85 verim) E ve Z izomerlerinin karışımı halinde elde edilir (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Fenol bileşikleri ile oksim sentezi.

2.1.4.14. Kromtrikarbonilbenzen Kompleksleri ile Oksim Sentezi

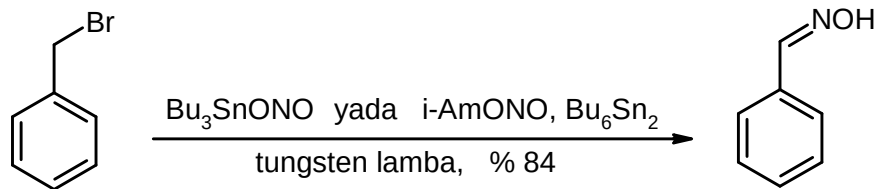
Kromtrikarbonilbenzen kompleksleri ile benzik pozisyonundaki karbon atomları $t\text{-BuONO}$, $t\text{-BuOK}$ ortamında oksimlerin E ve Z izomerlerini yüksek verimlerle verirler (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Kromtrikarbonilbenzen kompleksi ile oksim sentezi.

2.1.4.15. Benzil Bromürden Başlayarak Oksim Sentezi

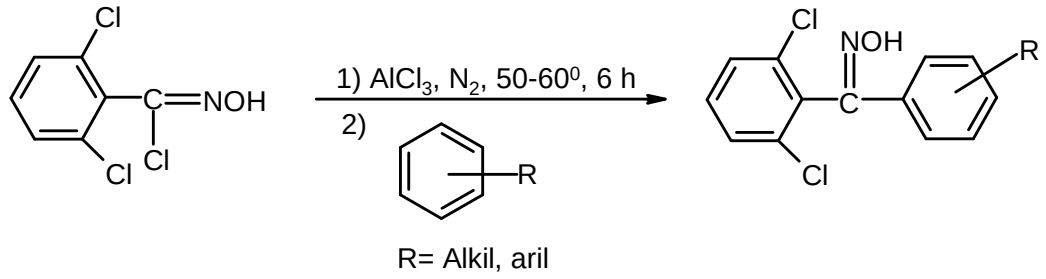
Benzil bromürün izomil nitritle ve hekzabutildikalay ile tungsten lamba altında 5 saat süre ile tutulması sonucunda %85 verimle benzaldoksim oluşur (Şekil 2.19.). Ürünün oluşumu radikal proses üzerinden gerçekleşir.



Şekil 2.19. Benzil bromürden oksim sentezi.

2.1.4.16. Karbamoil Klorürlerden Başlayarak Oksim Sentezi

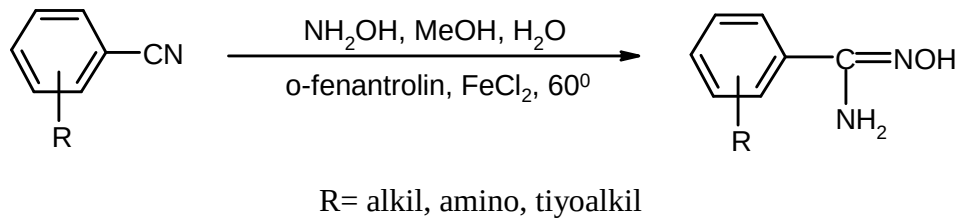
Aromatik ketoksimler Lewis asitleri katalizörlüğünde karbamoil klorürlerin elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonları ile elde edilir. Örneğin; 2,6-diklorobenzohidroksimoil klorür'ün aromatik bileşiklerle reaksiyonu bu bileşiklere karşılık gelen diarilketoksimleri oluşturur (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. Aromatik ketoksim sentezi.

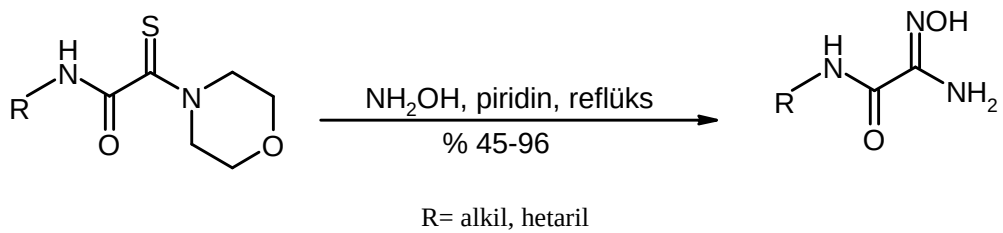
2.1.4.17. Amidoksim Türevlerinin Sentezi

Amidoksimler ara kademeler olarak ilaçların hazırlanmasında kullanılırlar. Örneğin; Benzonitrillerin hidroksilamin solüsyonu ve şelat'ın (o-fenantrolin ve Demir II klorür) su ve metanol karışımı ortamında 60°C'de reaksiyona sokulması amidoksimin yüksek verimle elde edilmesini sağlar (Şekil 2.21.).



Şekil 2.21. Amidoksim sentezi.

Karbamoil amidoksim sentezlemenin metodu N,S-süstitüe edilmiş monotiyooksamidlerin pridine çözölmüş hidroksilamin ile geri soğutucu altında kaynatmaktır. Şaşırtıcı olarak karbamoilamidoksim türevleri reaksiyon yan ürünleri olarak gözlenmez (Şekil 2.22.) [19].

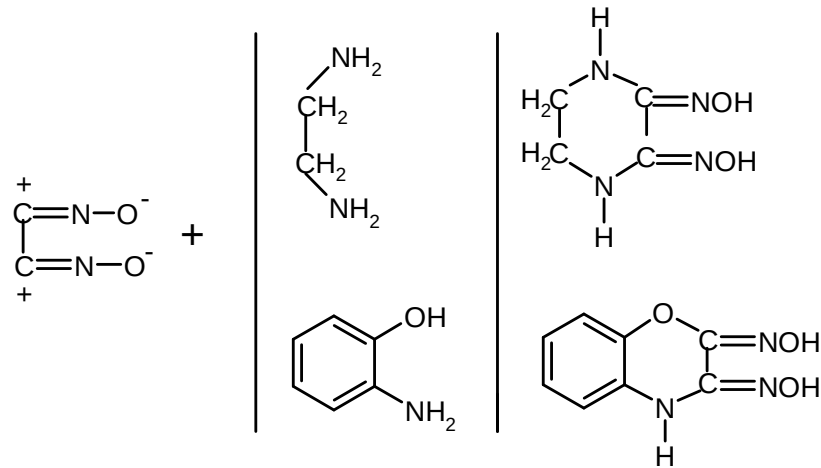


Şekil 2.22. Karbamoil amidoksim sentezi.

2.1.4.18. Disiyan-Di-*N*-oksit Katılmasıyla

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

Diklorglioksimin metilen klorür, kloroform ve toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C'nin altında 1N Na₂CO₃ çözeltisi ile çalkalanması sonucunda elde edilen disiyan-di-*N*-oksit çözeltisi: 0 °C'nin üzerinde patlama tehlikesi göstermesine rağmen, dikkatli çalışmak kaydıyla dioksimlerin elde edilmesi için çok uygun bir yoldur. Her ne kadar siyanojen-di-*N*-oksit ile ilk olarak 1911 yılında W. Steinkopt ve B. Jurgens çalışmış ise de özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda yapılmıştır. Grundmann ve arkadaşları tarafından [20] aminlere ve 1,2-diaminlere siyanojen-di-*N*-oksit katılmasıyla süstitüe amid oksimler elde edilmiştir (Şekil 2.23.) [21; 22].



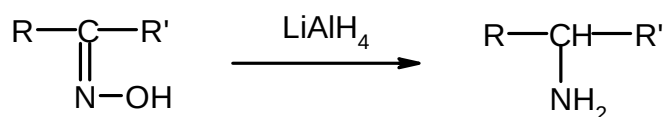
Şekil 2.23. Disiyan-di-*N*-oksit ile oksim sentezi.

2.1.5. Oksimlerin Kimyasal Özellikleri

2.1.5.1. İndirgenme Reaksiyonları

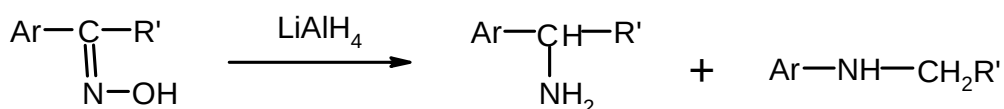
I- Aminlere indirgenme:

Oksimlerin aminlere indirgenmesi birkaç yöntem kullanılarak yapılabilir. Oksim ve oksim eterlerin primer aminlere indirgenmesinde, lityum alüminyum hidrür en yaygın kullanılan bileşiklerden birisidir (Şekil 2.24.). Reaksiyon tetrahidrofuran veya benzeri bir çözücü içinde yapılır. Reaksiyon süresi ısıya ve oksimlerin yapısına bağlıdır.



Şekil 2.24. Oksimin primer amine indirgenmesi.

Oksimlerin özellikle de aromatik oksimlerin reaksiyonu sonucu meydana gelen çevrilme reaksiyonu nedeniyle primer aminlerin yanı sıra sekonder aminler de oluşur. Aromatik halkada elektron veren substituentler varsa, oluşan sekonder amin oranının arttığı bildirilmektedir (Şekil 2.25.). Ayrıca lityum alüminyum hidrürle beraber alüminyum klorür kullanılması da, sekonder amin oluşumunu arttırmaktadır [3].



Şekil 2.25. Aromatik oksimlerin aminlere indirgenmesi.

Ayrıca aromatik oksimler, metanol içinde nikel asetatın yanı sıra bir iyon değiştirici reçine üzerinde desteklenmiş borhidrür'ün kullanılmasıyla % 68-94 verimle aminlere indirgenebilirler.

Oksimlerin o-açıl türevleri sodyumborhidrür ve iyot sistemi kullanıldığında % 64-90 verimle indirgenebilir.

Trifloroasetik asit içindeki çinko aynı zamanda bu reaksiyon için önemli bir ortamdır [23].

Katalitik hidrojenasyon da oksimlerin indirgenmesi için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu amaçla, bakır-karbon, paladyum-karbon, Raney nikeli ve magnezyum-amonyum asetat gibi maddelerin yanısıra çinko-asetik asit de indirgemede kullanılan bir başka maddedir. Oksimlerin, sodyum-alüminyum oksit ile de aminlere indirgendiği Sinhg ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir.

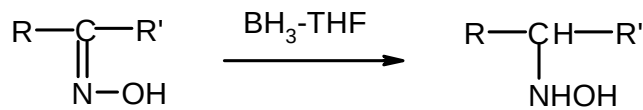
Oksimlerin enantiyoselektif indirgenmesi, ekmek mayası veya çeşitli kiral hidrojenasyon katalizörleri kullanılarak başarıyla yapılabilmektedir [3].

II- Ketonlara indirgenmesi:

Oksimlerin bor triflorür, demir pentakarbonil, krom asetat ve lityum alüminyum hidrür/hekzametilfosforamid gibi bileşiklerle indirgen deoksimasyonu ketonları verir.

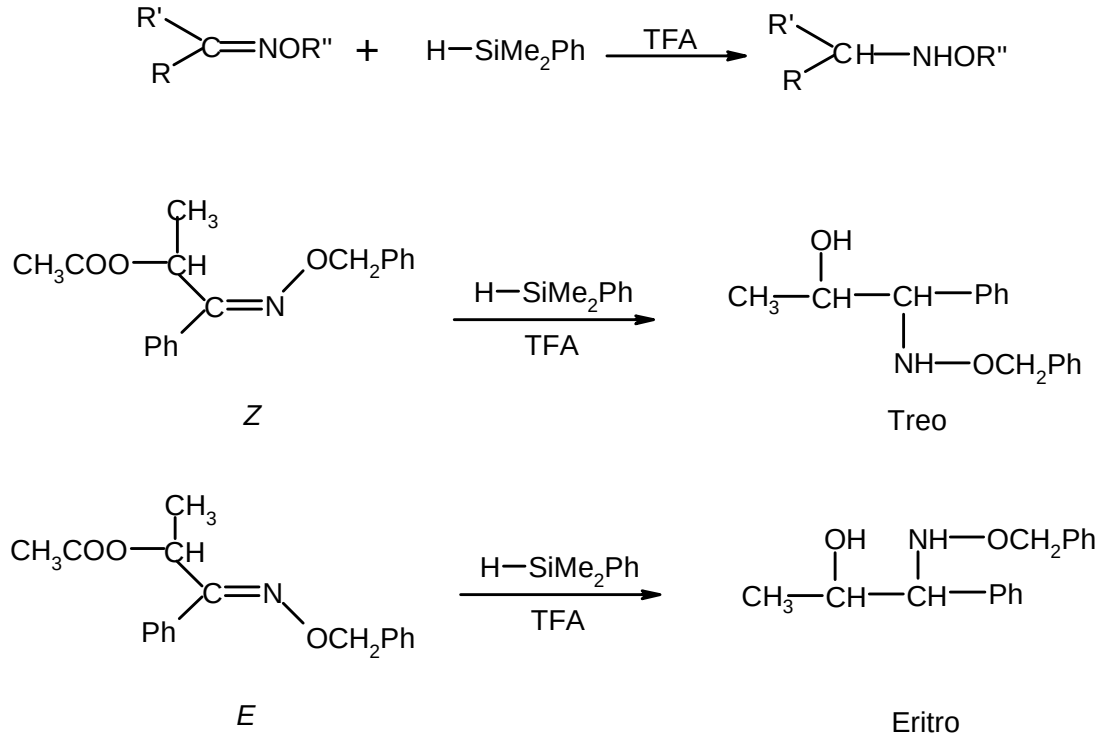
III-Hidroksilaminlere indirgenmesi:

Oksimler genellikle aminlere indirgenmekle birlikte, bir diğer indirgenme ürünleri de hidroksilaminlerdir. Bu amaçla bor ve sodyum siyanoborhidrür kullanılabileceği gibi, sodyum borhidrür ve karboksilik asitler de kullanılabilir (Şekil 2.26.).



Şekil 2.26. Oksimlerin hidroksilaminlere indirgenmesi.

Piridin-boran ile ketoksimler, % 74-92 verimle hidroksilaminleri verir ve molekül üzerinde bulunan ester, nitril, nitro, amid ve halojen gibi diğer fonksiyonel gruplar indirgenmezler. Hidrosilan/H⁺ (HSiMe₂Ph/CF₃COOH) reaktifiyle indirgenme stereospesifiktir. Örneğin, *E*-(2-asetoksi-1-fenil propiliden) benziloksiamin % 99 Eritro-1-fenil-1-benziloksiamino-2-propanol verirken; *Z* formu %76 Treo-1-fenil-1-benziloksiamino-2-propanol verir (Şekil 2.27.) [3].

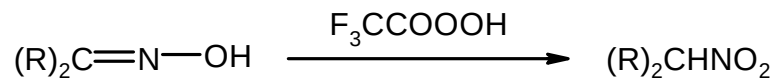


Şekil 2.27. Ketoksimlerin (HSiMe₂Ph/CF₃COOH) indirgenme reaksiyonları.

2.1.5.2. Yükseltgenme Reaksiyonları

I- Nitro bileşiklerine yükseltgenmesi:

Oksimler peroksitrifloroasetik asit ve peroksimonosülfirik asit (Caro asidi) ile nitro bileşiklerine oksitlenir (Şekil 2.28.) [3].



Şekil 2.28. Oksimlerin nitro bileşiklerine yükseltgenmesi.

II- Aldehitler ve ketonlara çevrilme:

Oksimlerden ketonların elde edilmesinde, hidroliz ve redüksiyonun yanı sıra kullanılan bir diğer yöntem de yükseltgenme reaksiyonudur. Bu amaçla potasyum permanganat, potasyum dikromat, ozon, seryum (IV) tuzları ve kurşun tetraasetat kullanılabilir [24].

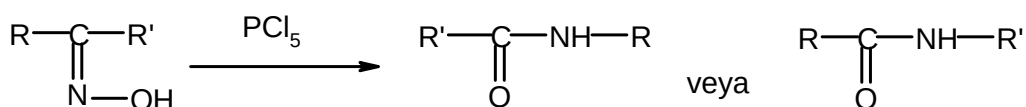
Aldehitlere ve ketonlara oksimlerin dönüşümü, farklı bir ayıraç kullanılarak da yapılmıştır. Silikajel üzerinde desteklenmiş bakır nitrat'ın bu dönüşümde özellikle etkili olduğu gösterilmiştir [23].

Ucuz ve kararlı bir ayıraç olan 3-karboksiyridinyum klorokromat oksimlerin % 97 den fazla verimle uygun karbonil bileşiklerine dönüşümünü gerçekleştirir [25].

2.1.5.3. Çevrilme Reaksiyonları

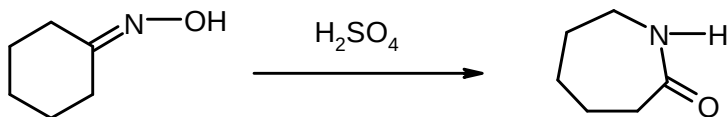
I- Beckmann çevrilmesi:

Oksimler fosforpentaklorür, derişik sülfirik asit, asetik asit, asetik anhidrit, trimetilsilil polifosfat ve polifosforik asit gibi reaktiflerle muamele edildiğinde süstitüe amidlere çevrilir ve reaksiyon **Beckmann çevrilmesi** olarak isimlendirilir.



Şekil 2.29. Fosforpentaklorür ile oksimlerin amidlere çevrilmesi.

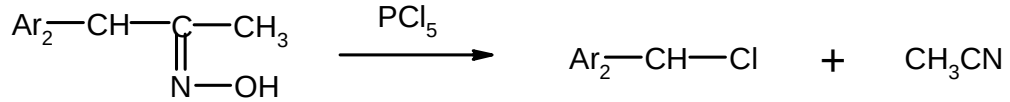
Genellikle göç eden grup hidroksil grubuna trans durumda olındır. Karbona bağlı süstitüentlerin her ikisinin de alkil olduğu oksimlerde ise genellikle iki amidin karışımı elde edilir (Şekil 2.29.). Süstitüentlerden birinin hidrojen olduğu aldoksimlerde hidrojen çok nadir olarak göç eder. Beckmann çevrilmesi fotokimyasal olarak da gerçekleşir. Siklik oksimlerde, Beckmann çevrilmesi sonucu halka genişlemesi ile siklik amidler oluşur (Şekil 2.30.).



Şekil 2.30. Siklik oksimlerde Beckmann çevrilmesi sonucu halka genişlemesi.

II- Ketoksimlerin nitrillere dönüşümü (Anormal Beckmann Çevrilmesi):

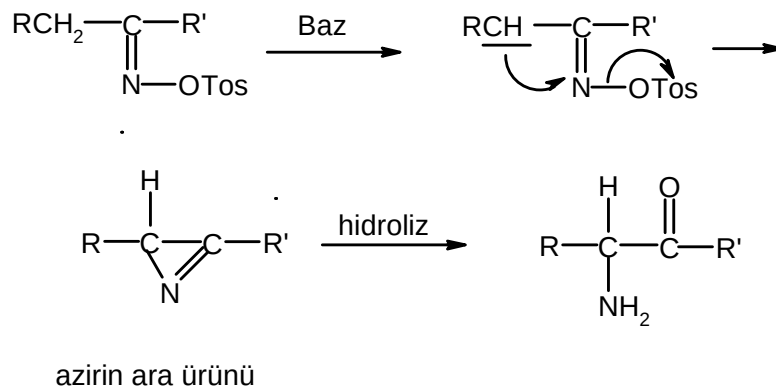
Bazı oksimler özellikle parçalanmaya uygun yapıya sahip ketoksimler, proton veya Lewis asitlerinin etkisiyle, Beckmann çevrilmesine benzer bir mekanizma ile nitrillere dönüşürler. Bu reaksiyon anormal veya 2. derece Beckmann çevrilmesi olarak isimlendirilir (Şekil 2.31.).



Şekil 2.31. Oksimlerin anormal Beckmann çevrilmesi.

III- Neber çevrilmesi:

Oksim tosilatları sodyum etoksit veya pridin varlığında reaksiyona sokulduklarında α -aminoketonlar elde edilir; reaksiyon Neber çevrilmesi olarak bilinir ve azirin ara ürünü üzerinden yürür (Şekil 2.32.). Beckmann çevrilmesinin tersine *syn* ve *anti* ketoksim aynı ürünü verir. Çünkü azot üzerine göç edebilen iki C-H grubu olsa bile, her iki izomerde de daha asidik olan proton kopar ve amin grubu bu tarafa göç eder.

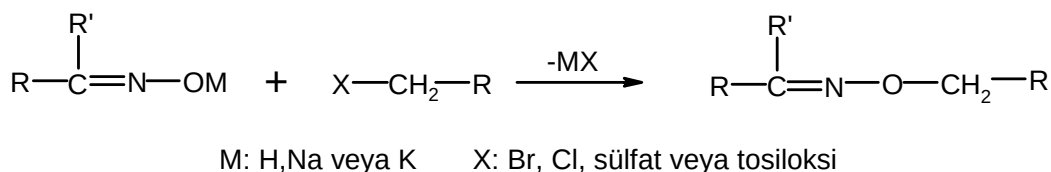


Şekil 2.32. Neber çevrilmesi.

2.1.5.4. Sübstitüsyon Reaksiyonları

I- Alkilasyon:

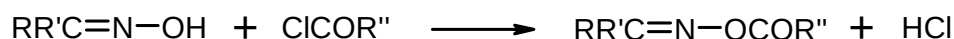
Oksimler polar ve alkali ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar veya tosilatlarla reaksiyona girerek oksim eterleri meydana getirirler (Şekil 2.33.).



Şekil 2.33. Alkil halojenür kullanarak oksim eter sentezi.

II- Açılasyon:

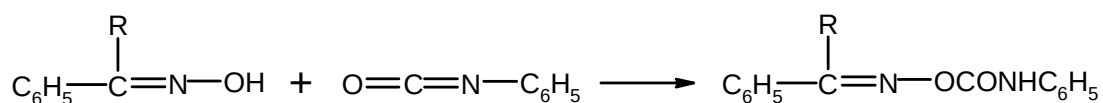
Oksimlerin açıl klorürlerle muamelesi sonucu O-açıl türevleri oluşur (Şekil 2.34.). Eğer reaksiyon, uygun miktarda alkali varlığında meydana gelirse, oksimin orijinal konfigürasyonu değişmez. Açıllanmış ketoksimler, asit veya bazik çözeltilerde kolayca oksim ve asite hidroliz olurlar. Açıllanmış anti formu baz hidrolizi ile nitrile dönüşürken, *syn* formu oksimleri verir.



Şekil 2.34. Oksimlerin açılasyonu.

III- İzosiyanatlarla reaksiyon:

Oksimlerin izosiyanatlarla reaksiyonu karbamik asit türevlerini verir (Şekil 2.35.). İzotiyosiyanatlarla elde edilen tiyokarbamik asit türevleri genellikle kararlı değildir; bunlar kendiliğinden karbamik asit türevine okside olabilir veya nitrile parçalanabilirler.

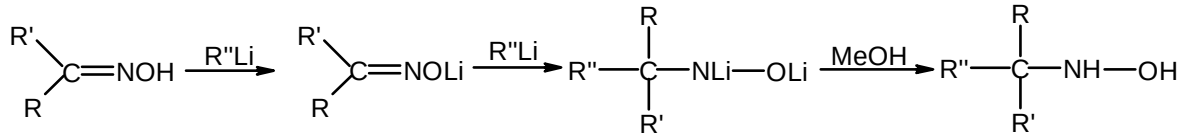


Şekil 2.35. Oksimlerin izosiyanatlarla olan reaksiyonu.

2.1.5.5. Katım Reaksiyonları

I- Organometal bileşiklerin oksimlere katılımı:

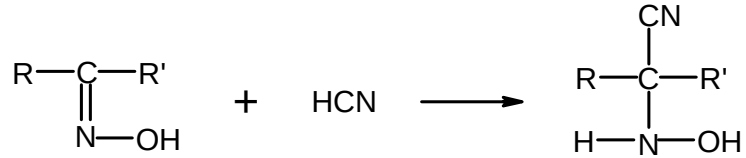
Oksimler, alkil lityum reaktifinin 2 molü ve takiben metanolle muamele edilmesi sonucu katım ürünleri olan hidroksilaminleri verirler (Şekil 2.36.).



Şekil 2.36. Oksimlerin alkil lityum ile reaksiyonları.

II. Karbon-azot çifte bağına hidrosiyanik asit katılımı:

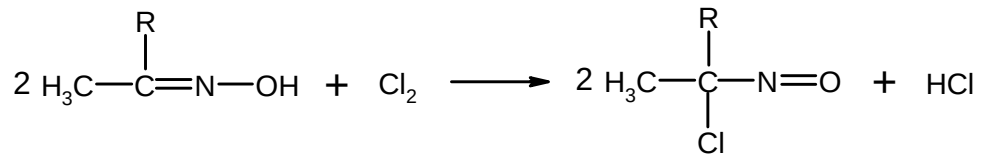
Hidrosiyanik asit oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda α -hidroksi amino nitriller oluşur (Şekil 2.37.).



Şekil 2.37. Oksimlere hidrosiyanik asit katılımı.

III- Halojen katılımı:

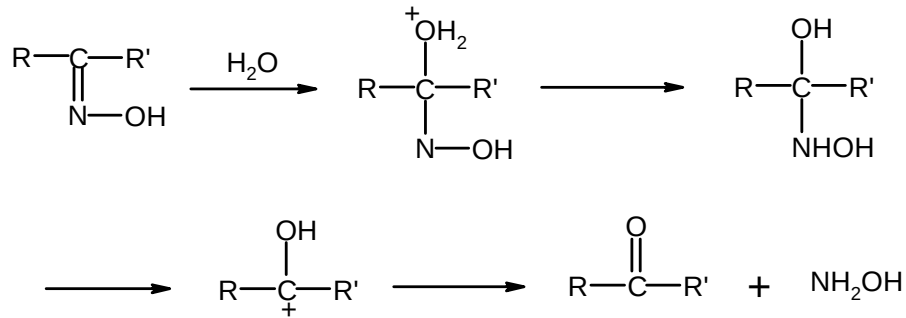
Oksimlerin klorla muamelesi sonucunda *gem*-halonitrozo bileşikleri oluşur.



Şekil 2.38. Oksimlere halojen katılımı.

2.1.5.6. Hidroliz Reaksiyonları

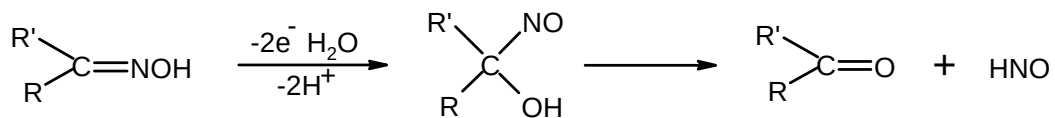
Oksim ve oksim eterler çifte bağdan hidroliz olarak uygun aldehit veya ketonları verirler. Karbon-azot çifte bağının hidrolizi su katılımı ile başlar, bunu azot grubunun eliminasyonu takip eder (Şekil 2.39.).



Şekil 2.39. Oksimlerin hidrolizi ile keton sentezi.

Asidik ve bazik katalizörlerin yanısıra talyum (III) nitrat, asetik asit/titan (III) klorür çözeltisi, sodyum bisülfid çözeltisi, demir pentakarbonil/bor triflorür, izopropil alkol/alüminyum-izopropoksit, kurşun tetraasetat, seryum (IV) iyonları gibi diğer bazı bileşikler de oksimlerin aldehit ve ketonlara hidrolizinde kullanılırlar. Açığa çıkan aldehit veya ketonları elde etmek için, ortama genellikle açığa çıkan hidroksilaminle birleşebilecek aktif bir aldehit eklenir. Formaldehit bu amaçla sıklıkla kullanılırken, levulinik asit de önerilen diğer bir reaktiftir.

De Mark ve Scornavacca ise, ketoksimlerin elektrokimyasal yükseltgen hidrolizi sonucu nitrozo ara ürünü üzerinden ketonları yüksek verimle elde etmişlerdir (Şekil 2.40.).

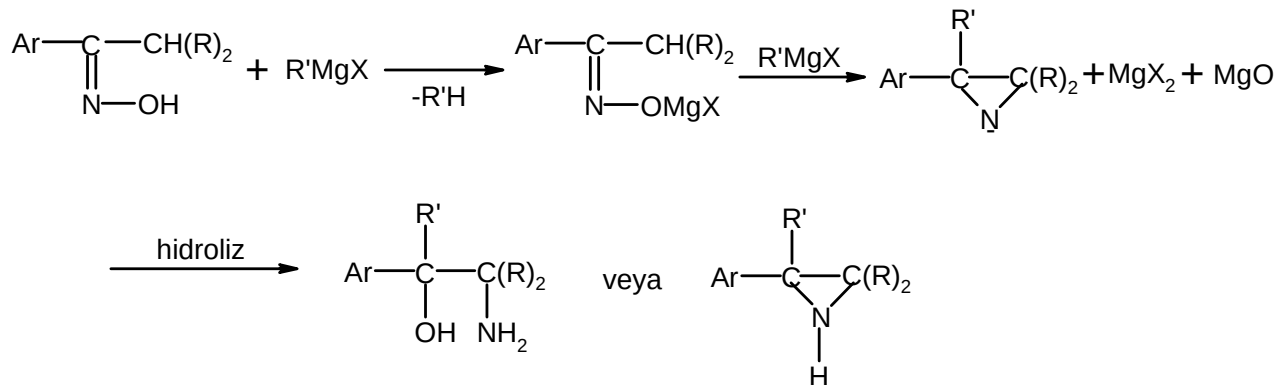


Şekil 2.40. Nitrozo ara ürünü üzerinden ketonların sentezi.

2.1.5.7. Aziridinlerin Oluşum Reaksiyonları

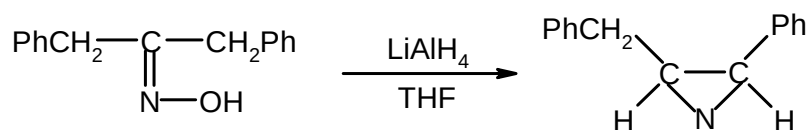
Pek çok oksim Grignard reaktifleri ve lityum alüminyum hidrürle aziridinleri verirler.

α -Hidrojeni içeren arilalkiloksimlerin 2 mol Grignard reaktifiyle reaksiyonları sonucunda, beklenen ürün hidroksilaminlerin yerine, hidroliz yöntemine bağlı olarak aziridinler veya α -aminoalkoller oluşur (Şekil 2.41.).



Şekil 2.41. Oksimlerden aziridinlerin oluşum mekanizması.

Grignard katımına benzer şekilde, α -hidrojeni içeren oksimler lityum alüminyum hidrürle reaksiyona girdiklerinde aziridinleri oluştururlar (Şekil 2.42.) [3].



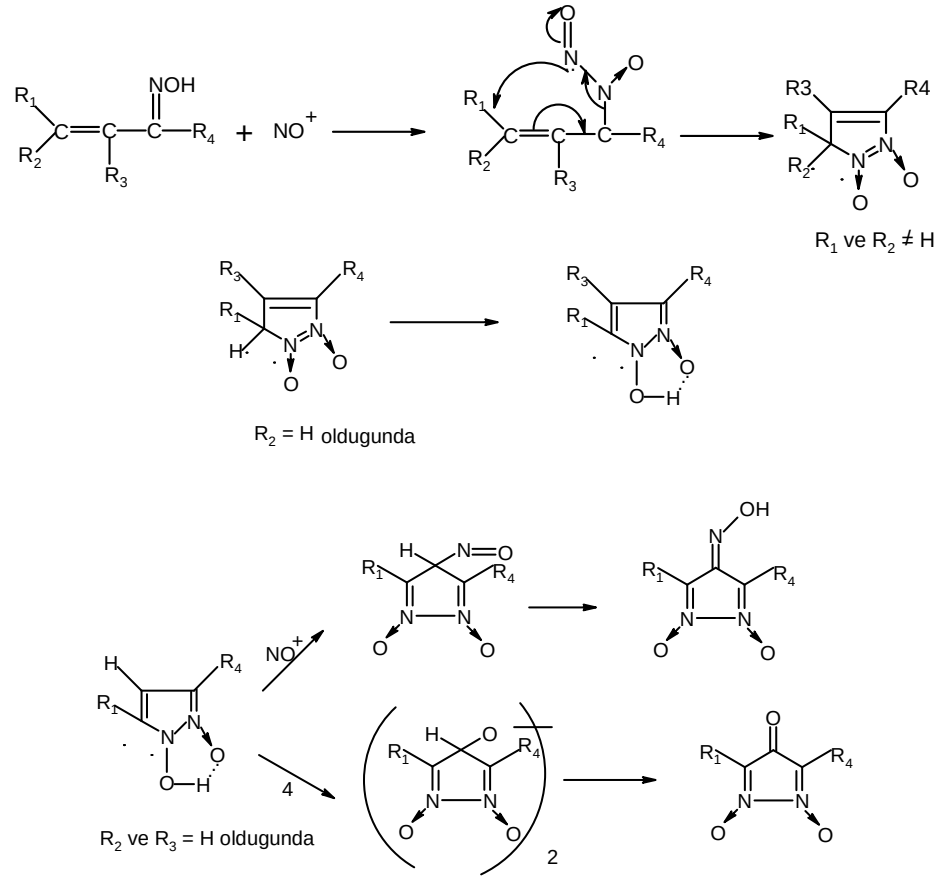
Şekil 2.42. α -Hidrojeni içeren oksimlerin, LiAlH_4 ile aziridinleri oluşturması.

2.1.6.8. Halka Kapanması Reaksiyonları

Çeşitli oksim türevleri, değişik heterosiklik halka sentezlerinde başlangıç maddesi olarak sıklıkla kullanılır.

I- Pirazol ve kondanse pirazol türevleri:

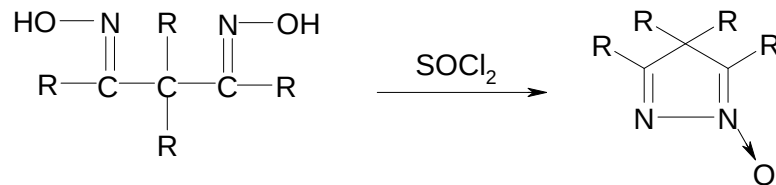
α,β -Doymamış oksimler nitroz asitle (HNO_2) nitrolama reaksiyonu sonucu, oksimin yapısına bağlı olarak çeşitli pirazol *N*-oksit türevleri oluştururlar (Şekil 2.43.) [24].



Şekil 2.43. α,β -doymamış oksimlerden pirazol *N*-oksit türevlerinin oluşum mekanizması.

4 numaralı pozisyonun reaktivitesi 3,4-diazosiklopentadienon türevlerinin oluşumunu açıklayabilir. $R_3=\text{H}$ olduğu zaman ileri bir nitrozolama ile oksim grubu veya oksidasyon ile 4 numaralı pozisyonunda keton grubu oluşur.

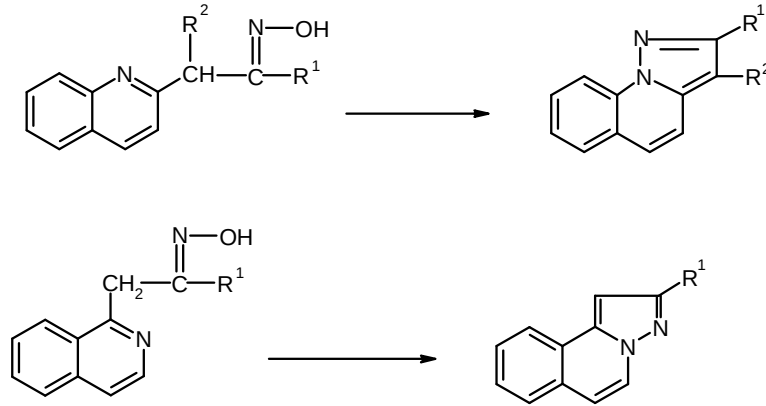
1,3-Dioksimler tiyonil klorür ile pirazolo *N*-oksit yapısını oluştururlar (Şekil 2.44.) [24].



Şekil 2.44. 1,3-Dioksimlerin tiyonil klorür ile reaksiyonu.

Kinolil ve izokinolilmetilketoksimlerin *p*-toluensülfonil klorür ($4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$) veya *o*-mezitilsülfonilhidroksilamin ($2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_2\text{ONH}_2$) ile intramoleküler

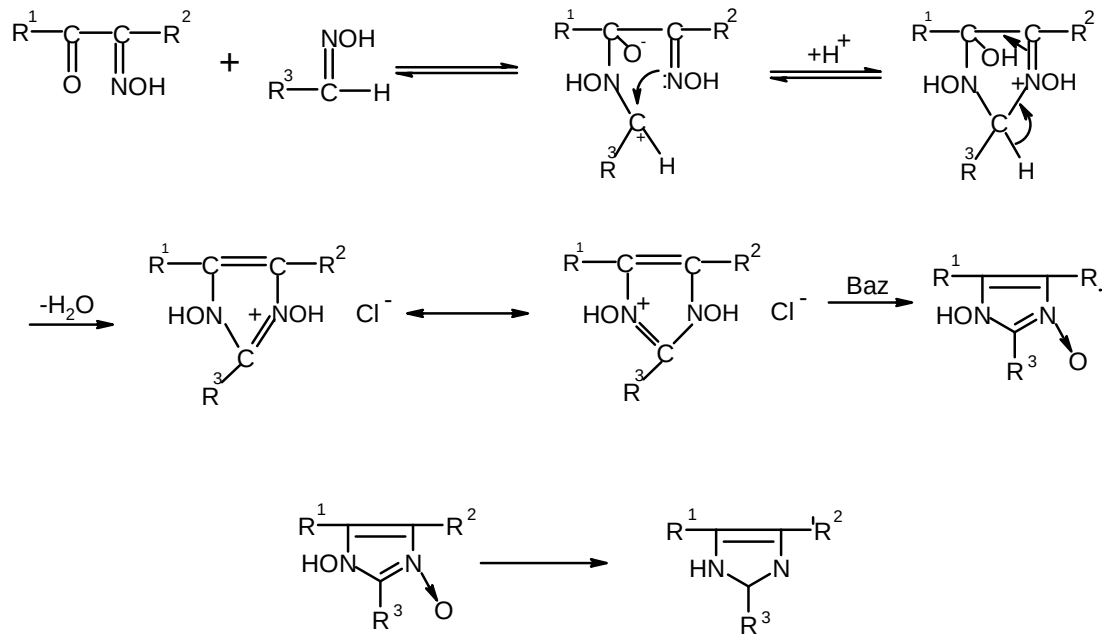
halka kapanması reaksiyonu sonucu pirazolokinolin ve pirazoloizokinolinler oluşur (Şekil 2.45.) [26].



Şekil 2.45. Oksimden pirazolokinolin ve pirazoloizokinolinler.

II- İmidazol ve kondanse imidazol türevleri:

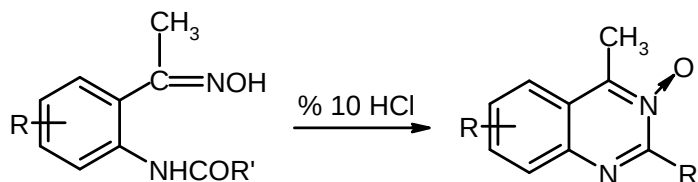
İzonitrozo ketonların etanol içinde derişik hidroklorik asit varlığında aldoksimle kondenzasyonu ile *N*-hidroksi *N'*-oksit yapısında imidazol türevlerine ulaşılır. Bu şekilde elde edilen imidazol *N*-oksidin metanol içinde Raney-nikeli ile oda ısısında indirgenmesi veya fosfortriklorürle soğukta reaksiyonu ile imidazol türevleri elde edilebilir (Şekil 2.46.) [27].



Şekil 2.46. Oksimlerden imidazol türevlerinin oluşum mekanizması.

III-Kinazolin Türevleri:

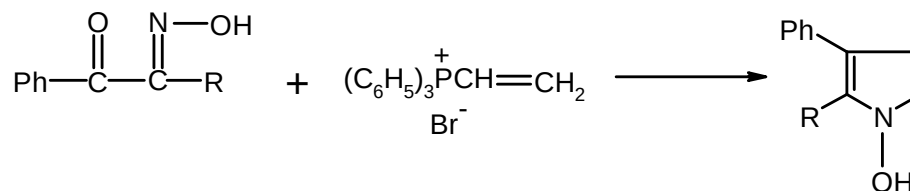
o-Açilaminoasetofenon oksimlerin asit ortamda halka kapanması reaksiyonu sonucu, 4-metilkinazolin-3-oksit yapısında bileşikler elde edilmektedir (Şekil 2.47.) [28].



Şekil 2.47. *o*-Açilaminoasetofenon oksimlerin asit ortamda halka kapanması reaksiyonu.

IV- Pirrol türevleri:

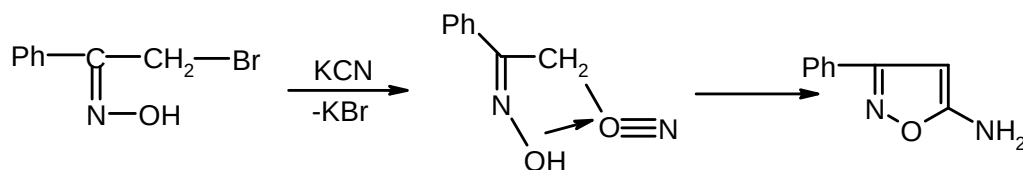
α -Keto oksimlerin viniltrifenilfosfonyum bromürle kondenzasyonu ile *N*-hidroksipirroller oluşur (Şekil 2.48.) [24].



Şekil 2.48. α -Keto oksimlerden *N*-hidroksipirrollerin oluşum mekanizması.

V- İzoksazol türevleri:

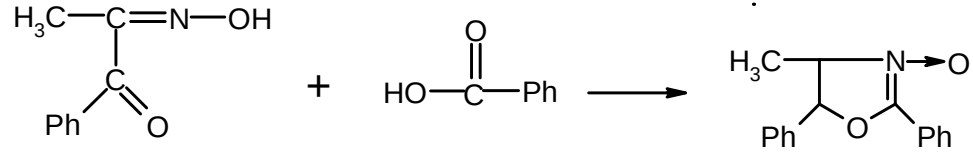
α -Haloketoksimlerin potasyum siyanür ile reaksiyonu sonucu oluşan α -siyanoketoksimler üzerinden halka kapanması reaksiyonu ile izoksal türevleri yüksek verimle elde edilir (Şekil 2.49.) [29].



Şekil 2.49. α -Haloketoksimlerden başlayarak izoksal türevlerinin sentezi.

VI- Oksazol türevleri:

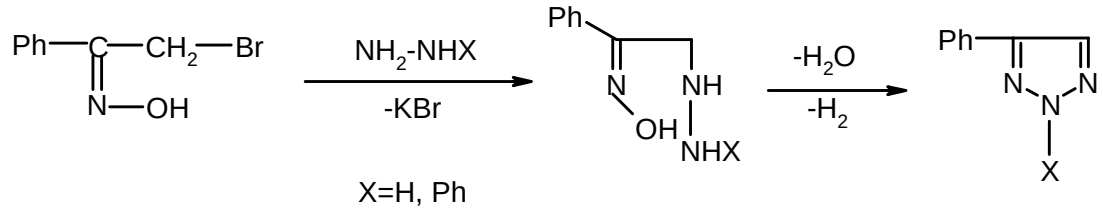
α -Keto oksimler benzoik asitle, asetik asit-hidroklorik asitli ortamda oksazol *N*-oksit türevlerini verirler (Şekil 2.50.) [27].



Şekil 2.50. α -Keto oksimlerden oksazol *N*-oksit türevlerinin sentezi.

VII- Triazol türevleri:

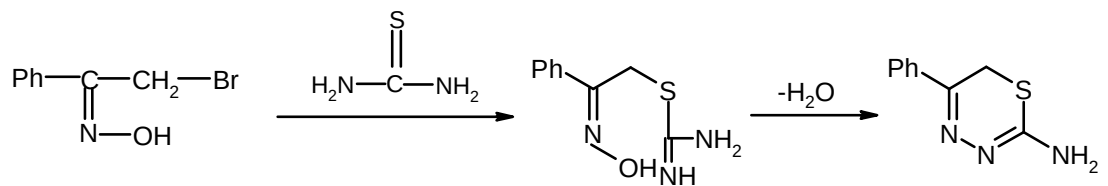
α -Bromoasetofenon oksimin, hidrazin hidrat veya fenil hidrazinle reaksiyonu sonucu süstitüe triazol türevleri elde edilir (Şekil 2.51.) [29].



Şekil 2.51. α -Bromoasetofenon oksimden başlayarak süstitüe triazol türevlerinin sentezi.

VIII- Tiyadiazin türevleri:

Bromo ketoksimlerin tiyoüre ile reaksiyonuyla tiyadiazinler elde edilir (Şekil 2.52.) [29].

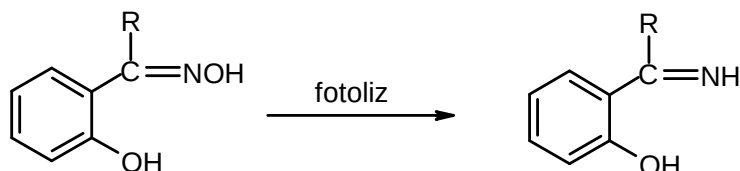


Şekil 2.52. Bromo ketoksimler ile tiyadiazin sentezi.

2.1.5.9. Diğer reaksiyonlar

I- Ketimin oluşumu:

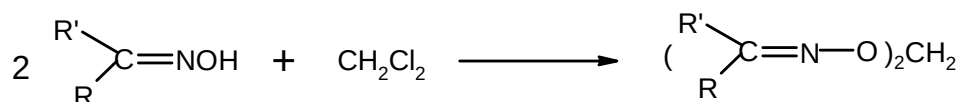
Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yolla ketimin oluşur. Oksimlerin açıl türevleri de bu reaksiyonu verirken oksim eterler vermezler (Şekil 2.53.) [30].



Şekil 2.53. Aromatik ketoksimlerden fotokimyasal yöntemle ketimin oluşumu.

II- Diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları:

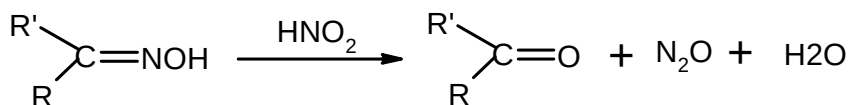
Ketoksimler, diklorometanla kondenzasyon reaksiyonları sonucu metilendioksimleri verirler. Reaksiyonda, palladyum (II) kompleksleri, potasyum süperoksit (KO_2) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizör olarak kullanılır. Alifatik ketoksimlerde potasyum süperoksit, aromatik ketoksimlerde ise potasyum karbonat ile yüksek verim elde edildiği bildirilmektedir (Şekil 2.54.) [31].



Şekil 2.54. Ketoksimlerin diklormetan ile olan reaksiyonu.

III- Deoksimasyon reaksiyonları:

Oksimlerin, nitroz asit varlığında, deoksimasyon reaksiyonları sonucunda ketonlar oluşur (Şekil 2.55.) [24].



Şekil 2.55. Oksimlerin nitroz asit ile olan reaksiyonu.

2.1.7. Oksimlerin Kullanım Alanları

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

I- Fungisid olarak kullanılan oksimler;

- 8-Kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri [32]
- Azolietil oksimino eterler [33]
- Benzoin oksim ve türevleri [34]
- Fenil piridil ketoksimler ve onların O-asetil türevleri [35]
- Piridin ve pirazin türevleri (Özellikle bahçecilik ve çiçekçilik ile ilgili uygulama alanlarında) [36]
- Polihaloaseton oksimler [37]
- Triorganotin oksimleri [38]
- Trikloroakriloil oksim türevleri [39]

II- İnsektisid olarak kullanılan oksimler;

- Alkil-aril keton oksimler [40]
- Hidroksi benzaldoksimler-bis (metil karbomatlar) [41]
- O-Alkilidenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar [42]
- Piridinyum aldoksimler (misel karakterli) [43]
- Sübstitüe oksim eterler, [44]
- Sübstitüe olmuş alkanlar ve alkanonlar [45]

III- Herbisid olarak kullanılan oksimler;

- Fenil ketoksim karbamatlar [46]
- Propiyonik asid ihtiva eden oksimler [47]
- Sübstitüe olmuş piridil-siklohekzandionlar [48]

IV- Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler;

- 4-sübstitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehidin oksimleri [49]
- Doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimler [50]

V- Fosforlu savaş gazlarına ve organofosfor zehirlenmelerine karşı kullanılan oksimler;

- 3,3'-bispiridinyum monooksimler [51]
- Biasetilmonooksim ve piridin-2-aldoksım [52]
- Bispiridinyum türevleri [53]

VI- Deri koruyucu olarak;

- Deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde [54]
- Boyama ve vernikleme işleminde [55]

VII- Tıbbi alanda ilaç olarak kullanılan oksimler;

- 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilsonikotinaldoksım [Piridoksal oksım] Epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır [56].
- Eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır [57]
- Kortizon yapımında kullanılan oksimler [58]
- O-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestejik ve analjezik olarak kullanılırlar [59].
- Radyoaktif izotop olarak Teknesyum kompleksi kullanılır [60]

VIII-Parfüm sanayiinde kullanılan oksimler;

- Isobutilaldehit oksım, 2-metilbutilaldehit oksım ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır [61]

- Propan tetramer ve propen trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır [62].

X- Karbon kağıtlarında kullanılan oksimler;

- Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [63].

XI- Sıvı kristal özellik gösteren oksimler;

- $C_{124}H_{128}N_8O_{12}Ni$ ve $C_{124}H_{128}N_8O_{12}Pd$ [64].
- $[(C_nH_{2n+1}O)_4DPG]_2Ni$ [65].
n= 4,8,12

XII- Deterjan sanayiinde kullanılan oksimler;

- o-polyalkoksilat ve o-polyalkoksilat n-alkonon oksimler deterjan olarak kullanılır [66].
- Triazoller ve tetraazollere NH veya NOH grupları katılarak perborat veya fosfat içeren çözeltilerde korozyon önleyici olarak kullanılırlar.
- Genellikle; biasetil dioksim, benzil dioksim ve sikloheksandion dioksim deterjan sanayiinde kullanılan oksimlerdir [67].

XIII- Biyoloji ve Kimya sektöründe;

- Pirinç parlatici kimyasal solüsyon olarak (diketon oksimler-β-keton oksimler) [68].
- Bitkilerin yüksek verimli olarak yetiştirilmesinde (Triazolil keton oksimler ve dioksimler [69] kullanılırlar.

2.2. Sıvı Kristaller

2.2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

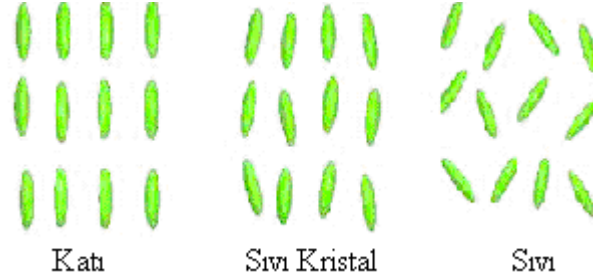
Doğada bazı organik maddeler katı, sıvı ve gaz fazının dışında dördüncü bir faz özelliği gösterirler. Bu faz durumunda bu tip maddeler katı ve sıvı özelliklerinin bir karışımına sahiptir. Maddenin bu ara durumu (sıvı kristal)' nun keşfi 1888 yılında bir Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından yapılmıştır. F. R., bir kolesterol ester olan kolesterol benzoatı hazırlamış ve farklı iki erime noktası gözlemiştir. 145.5 °C de katı kolesterol benzoat bulanık bir sıvıya dönüşmüş ve 178.5 °C'ye kadar ısıtıldığında saydam (berrak) olmuştur. Bu gözlemler kolesterol benzoatın katı, sıvı kristal ve sıvı olmak üzere üç farklı faza sahip olduğunu göstermiştir. İki yıl sonra Gattermann *p*-azoksianisol ve *p*-azoksifenetol adlı maddelerin de aynı davranışı gösterdiğini açıklamıştır. 1904 yılında Lehmann organik bileşiklerin sistematik bir çalışmasını yapmış ve bunların çoğunun kolesterol benzoata benzer özellikler gösterdiğini bulmuştur. Bileşiklerin herbiri optik özelliklerinde katı kristal olarak, mekanik özelliklerinde sıvılar gibi davranmıştır. 1922'de Friedel, bu maddelerin ne gerçek sıvı ne de gerçek kristal olduğundan; sıvı kristal adının yanlış kullanıldığını belirtmiş ve bu halin “mezomorfus” olarak adlandırılmasını önermiştir.

2.2.2. Sıvı Kristal Hal

Sıvı kristaller kendiliğinden anizotropi gösteren kondanse olmuş akışkan olarak tanımlanabilir. Sıvı kristal hali, maddenin katı ve sıvı hal özelliklerinin birleştirildiği bir haldir (Şekil 2.56.) ve özelliklerinin çoğu bu iki hal arasındadır. Sıvı kristaller, akma ve damlacık oluşturma özellikleri ile uzun mesafede moleküller arası düzen oluşturma özelliğini biraraya getirir.

Bir katı ısıtma ile sıvı kristal oluştururken, katı çift kırıcı ve akıcı olan bulanık bir sisteme dönüşür; kıvamı akışkan sıvıdan macun kıvamına kadar değişir. Bulanık sistem ısıtıldığında izotropik sıvıya dönüşecektir.

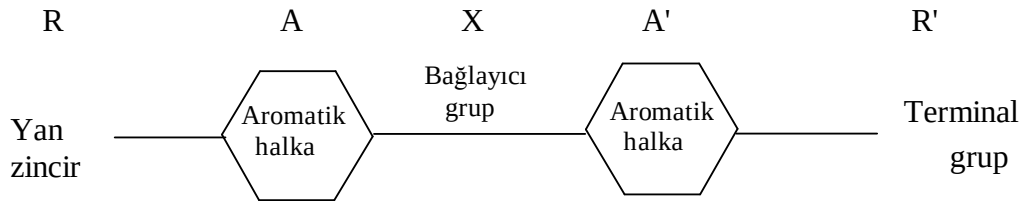
Sıvı kristalin ara fazına *mezomorfik faz* ya da sadece *mezofaz* denilir. Bu ara faz belli organik bileşikler için karakterize edilir. Mezofazı oluşturan bu moleküllere de *mezogen* denir.



Şekil 2.56. Katı hal, sıvı kristal hal ve sıvı halde moleküler düzenlenme.

2.2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Sıvı kristal molekülleri oluşturan en yaygın temel yapı Şekil 2.57’te gösterilmektedir. Bu sıvı kristal moleküller aromatikler ve benzen türevlerini içerirler.



Şekil 2.57. Tipik bir sıvı kristalin molekül yapısı.

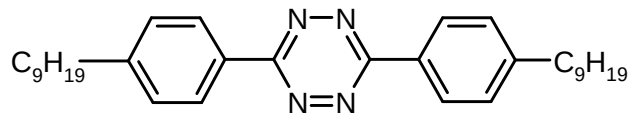
Şekil 2.57’de gösterildiği gibi aromatik sıvı kristal moleküller bir yan zincir (R), bağlayıcı gruplarla (X) bağlanmış iki veya daha fazla aromatik halka (A ve A') ve bir terminal gruptan (R') oluşur.

Yan zincir ve terminal gruplara örnek olarak, alkil (C_nH_{2n+1}), alkoksi ($C_nH_{2n+1}O$), alkil karbonat, alkoksi karbonil, nitro ve siyano grupları verilebilir.

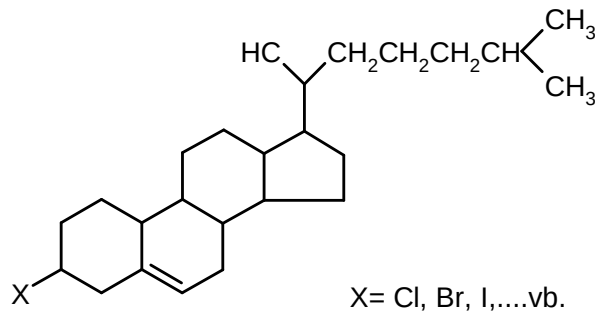
Bağlayıcı gruplar, stilben (- CH= CH-), ester, azoksi (- N=N-), shiff bazı (- CH=N -), asetilen ve diasetilen gibi gruplardır. Sıvı kristalin isimleri bağlayıcı gruptan sonra söylenir (shiff bazı sıvı kristali gibi).

Aromatik halka olarak da doymuş sikloheksan ya da doymamış fenil, bifenil ve terfenil gibi değişik bileşimler de kullanılır.

Sıvı kristallerin büyük çoğunluğu benzen türevidir. Geriye kalanları da organometalikler, steroller ve bazı organik tuzlar ya da yağ asitleri gibi heterosiklik yapılar içerir. Bunların yapıları şekil 2.58 ve 2.59’de görülmektedir.



Şekil 2.58. Bir heterosiklik sıvı kristal molekül yapısı.



Şekil 2.59. Sıvı kristal özellik gösteren bir sterol molekül yapısı.

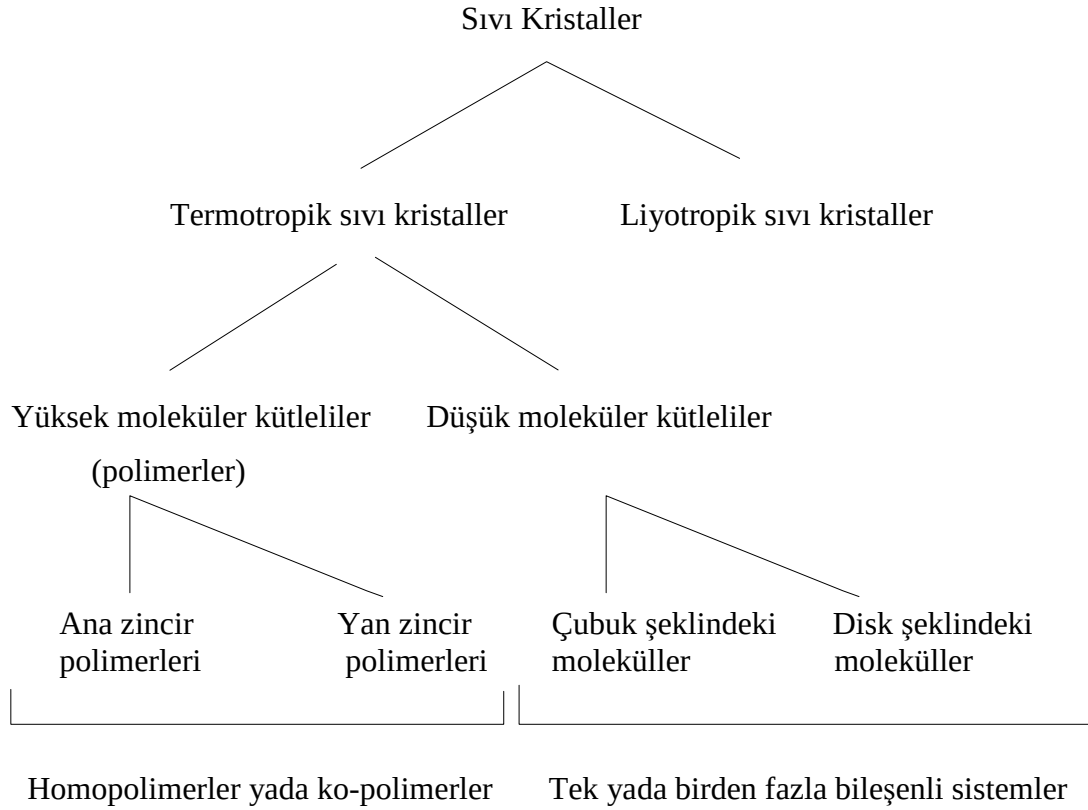
Heterosiklik sıvı kristaller bir piridin, pirimidin ya da diğer benzer grup içeren bir yada daha fazla benzen halkasından oluşmuş, benzen türevlerine benzer yapıdadır.

Sıvı kristallerin optik ve fiziksel özelliklerinin hepsi bileşiği oluşturan grupların özellikleriyle ilgilidir. Dielektrik sabitler, elastik sabitler, viskoziteler, absorbsiyon spektrumları, geçiş sıcaklıkları, mezofazların bulunması, anizotropiler ve optik nonlineariteler bu moleküllerin nasıl oluştuğunun göstergesidir.

Sıvı kristallerin kimyasal kararlılıkları merkezi bağlayıcı gruba bağlıdır. Shiff bazı sıvı kristaller genellikle kararsızdırlar. Ester, azo ve azoksi bileşikler daha kararlıdırlar, fakat neme, sıcaklık değişimine ve ultraviyole radyasyonuna (UV) da oldukça duyarlıdırlar [70].

2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller Şekil 2.60'daki gibi sınıflandırılmaktadır [71].



Şekil 2.60. Sıvı kristal sistemleri ve alt grupları.

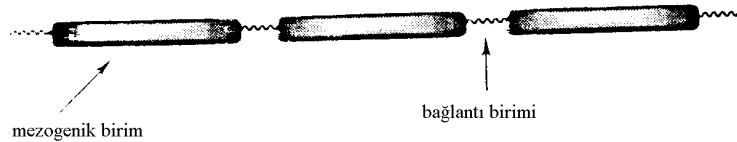
2.2.4.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çeşitli sıvı kristal fazlar sergilerler [70]. Şekil 2.60'de termotropik sıvı kristallerin alt sınıfları görülmektedir.

2.2.4.1.1. Yüksek Moleküler Kütleli Sıvı Kristaller (Polimer Sıvı Kristaller)

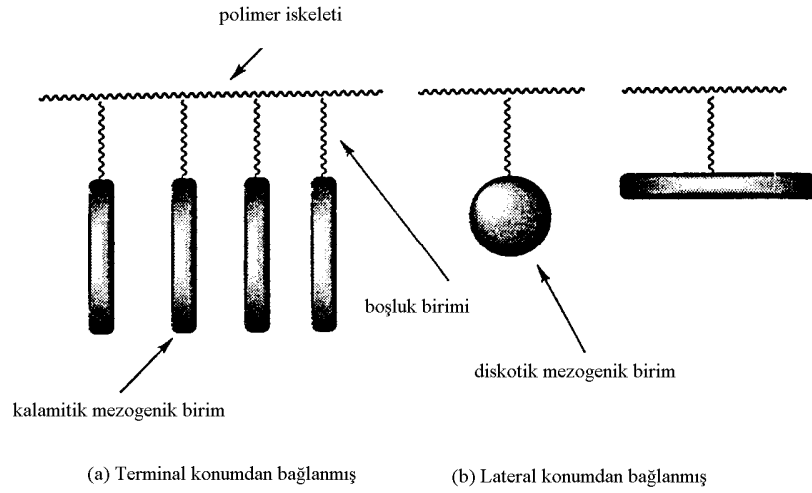
Polimer monomerlerin uç uca bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllerdir. Tekrar eden monomerler bir veya daha fazla çeşitte olabilir ve polimer ipliksi veya ağ yapısında olabilir. Polimerlerde zincir uzunluğu farklı olabilir. Bu zincirlerin boyu ve dağılımı mevcut yapısal ünitelere ve sentezin yöntemine bağlıdır. Temel olarak iki tür sıvı kristal polimer çeşidi vardır; ana zincir ve yan zincir.

Ana zincir sıvı kristal polimerleri tekrar eden mezogenik monomer ünitelerden oluşmuştur (Şekil 2.61.). Eğer bağlantı üniteleri uzun ve esnekse yarı esnek polimer oluşur. Eğer mezogenik üniteler doğrudan bağlanmışsa polimer oldukça rijit olacaktır. Monomer ünite polimerleşmenin ve mezogen oluşumunun mümkün olabilmesi için anizotropik ve bifonksiyonel olmalıdır.



Şekil 2.61. Ana zincir sıvı kristal polimerleri için genel bir şablon

Yan zincir sıvı kristal polimerler, polimer iskelete bağlanmış mezogenik yapısal bölgelerden oluşmuştur (Şekil 2.62.). Kullanılan mezogenik üniteler düşük molar kütleli sıvı kristallere benzerdir, fakat polimer iskeletin yapısal özellikleri çok değişkendir. Mezogenik üniteler (genellikle kalamitik fakat birçok diskotik türler de bulunur) polimer iskeletten uzunca boşluk (spacer) birimleri kullanılarak ayrılır. Bu boşluk birimleri genellikle birkaç metilen ($-\text{CH}_2-$) biriminden oluşur. Bu metilen birimler bağlantı noktalarında çoğunlukla ester ($-\text{CO}_2-$) veya eter ($-\text{O}-$) birimlerine sahiptir. Mezogenik birimlerin bağlanması genellikle terminal pozisyonudadır, birkaç polimer lateral pozisyonda bağlı mezogenik yapılara sahiptir.



Şekil 2.62. Yan zincir sıvı kristal polimerleri için genel bir şablon.

Sıvı kristal polimerler düşük molar kütleli mezogenler ile aynı sıvı kristal fazlara ve mezofazlara sahiptir. Bununla birlikte polimerler tarafından oluşturulan mezofazların tanımlanması daha zordur. Nematikler kolaylıkla tanımlanır, fakat simetrik fazlar genellikle tanımlanamazlar ve basitçe S veya S_x ile gösterilirler. Birçok sıvı kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı gösterir. Camsı geçiş sıcaklığı materyalin daha az rijit ve daha fazla elastiki olduğu sıcaklık olarak tanımlanır [72].

2.2.4.1.2. Düşük Moleküler Kütleli Sıvı Kristaller

Düşük moleküler kütleli sıvı kristalleri molekül yapılarına göre iki gruba ayırmak mümkündür.

I-Kalamitik Sıvı Kristaller (Çubuk Şeklindeki Moleküller):

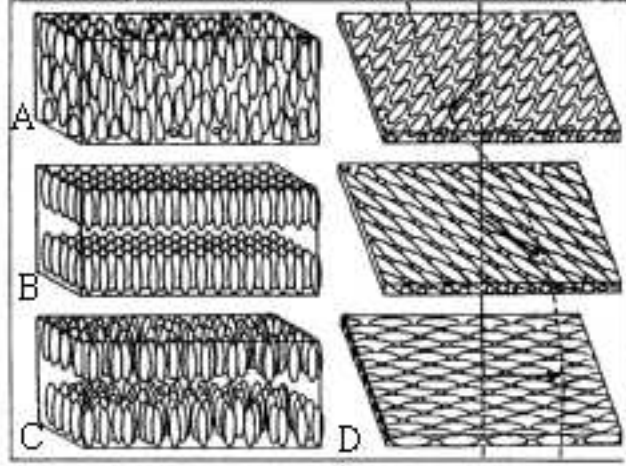
Sıvı kristal tipleri içerisinde en yaygın olanı kalamitik sıvı kristallerdir. Bunlar nematik, simetrik ve kolesterik olarak üçe ayrılır.

“Nematik” adı, bu tür yapıların polarize mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı ilk kez Friedel tarafından iplik anlamına gelen Yunanca bir sözcükten türetilmiştir [73].

Şekil 2.63.A da nematik fazdaki çubuk şeklindeki moleküllerin toplu düzenlenmesi görülmektedir. Bu moleküller rastgele konumlanmıştır ve akışkanlıkları fazladır. Bununla beraber bu moleküllerde yönlenme vardır. Onlar “yön eksen” olarak adlandırılan bir birim vektör (n) ile tanımlanmış bir genel yönde düzenlenirler. Üç yönde de hareketlidirler [70]. Nematik fazda moleküller, uzun moleküler eksen etrafında dönerler [74].

“Smektik” sözcüğü bu tür maddelerin sabunlarınkine benzer özellikler göstermesi nedeni ile sabunumsu anlamındaki Yunanca sözcükten türetilmiştir. Smektik sıvı kristallerde moleküller, tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptir (Şekil 2.63. B ve C). Bunlar farklı tabaka fazları oluşturdukları için nematiklere göre daha büyük bir düzen sağlamaktadırlar. Smektik mezofazlar tamamen viskozdur. Moleküllerin tabaka içindeki yerleşim düzenlenmelerine bağlı olarak farklı tipte smektik sıvı kristaller belirlenmiştir. Tabaka içinde düzenli sıralanış göstermeyen smektik A ve C fazlarını yanında bunların tersine tabaka içinde düzenli faz gösterenler de smektik B, F, G, I, J ve M dir.

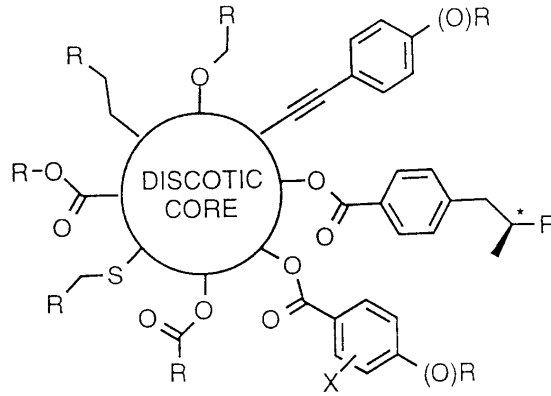
“Kolesterik” adı ise bu arafazın genel olarak kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir. Bunlar kompleks moleküler yapıya sahiptirler. Bunlarda da moleküller, smektiklerdeki gibi tabaka meydana getirirler. Fakat bu tabakalar smektiklere nazaran çok daha incedir. Moleküllerin uzun eksenleri birbirlerine ve içinde bulundukları tabakalara paraleledir. Her tabakada moleküllerin uzun eksenleri bir önceki tabakaya göre yaklaşık 15 dakikalık bir sapma gösterir. Bu sapmalar birbirlerine ilave olarak Şekil 2.63.D’de görüldüğü gibi bir helezon meydana getirir [74]. Kolesterik sıvı kristallerin, bir heliks biçiminde düzenlenme eğilimleri hariç bütün fiziksel özellikleri nematik sıvı kristallere benzer. Bu özellik kolesterik sıvı kristallerin sentezlerinin sonucudur. Onlar bir nematik sıvı kristale bir kiral molekülün eklenmesiyle elde edilirler [70].



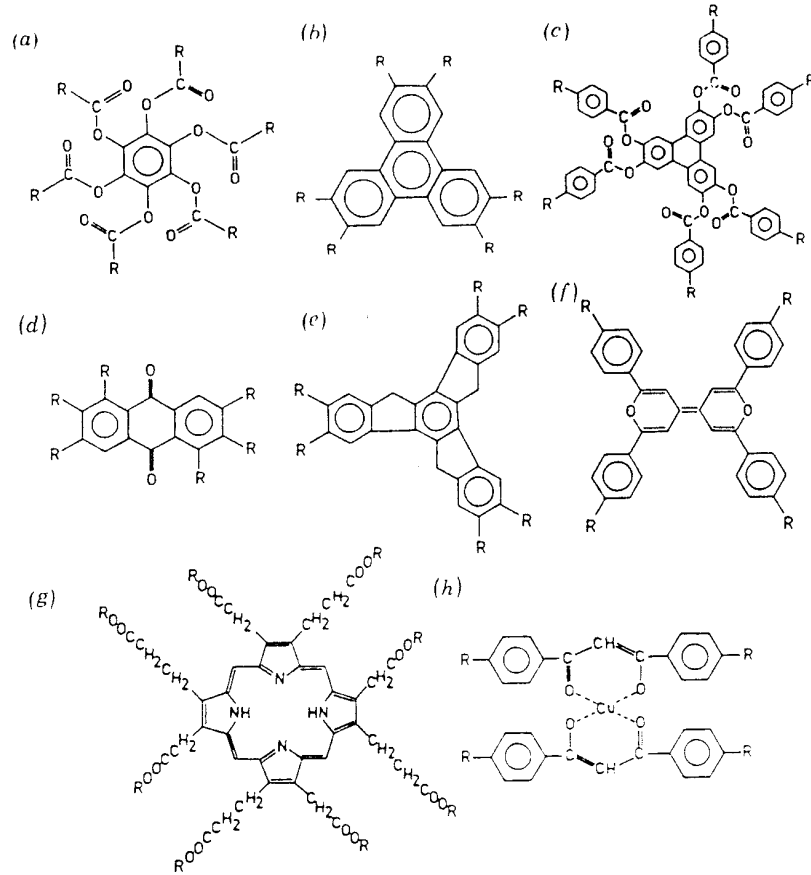
Şekil 2.63. Nematik (A), simektik (B ve C), ve kolesterik (D) sıvı kristallerin moleküler düzenlenmeleri.

II-Diskotik Sıvı Kristaller (Disk Şeklindeki Moleküller):

Diskotik sıvı kristallerin keşfi, Chandrasekhar'ın 1977 yılında [75] yayınlamış olduğu benzen hekzaesterleri üzerine yaptığı çalışmayla başlamıştır. Disk şeklindeki bu yapıların merkezinde benzen, trifenil ve ftalosiyanın gibi poliaromatik yapılar yer alır (Şekil 2.64.).



Şekil 2.64. Genel bir diskotik sıvı kristal yapı şablonu.

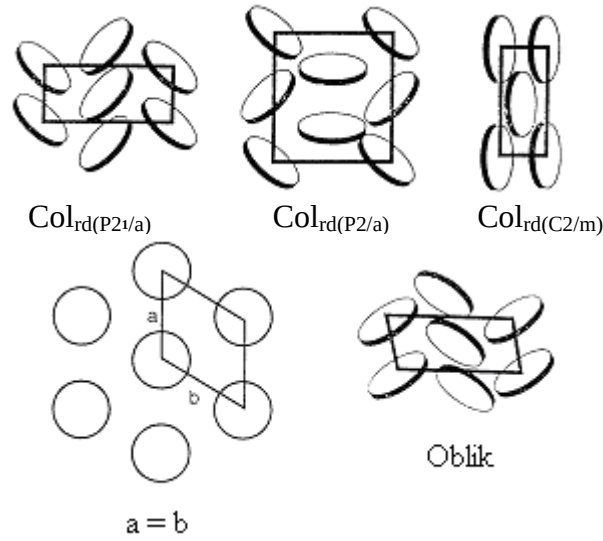


Şekil 2.65. Disk şeklindeki mezogenler: (a) benzen hekza-n-alkanoatlar, (b) trifenil hekza-n-alkanoatlar ve hekza-n-alkoksitrifenil, (c) hekza-n-alkil ve trifenil alkoksibenzoatlar, (d) rufigallol-hekza-n-oktanoat, (e) truksen hekza-n-alkanoatlar, (f) 2,2',6,6'-tetra-arilbipiran-4-ylidenes, (g) uroporfirin I okta-n-dodesil ester, (h) bis(p-n-desilbenzoil)methanat bakır (II).

Diskotik sıvı kristal mezofazları oluşturan bazı disk şeklindeki mesogenlerin kimyasal formülleri Şekil 2.65'de gösterilmiştir. Bu mezogenler şu ana kadar tanımlanmış iki temel diskotik mezofaz olan kolonlar ve nematik faz gösterirler [76].

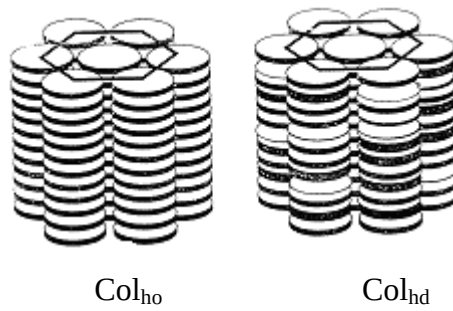
Diskotik materyaller tarafından gösterilen birkaç kolonlar mezofaz çeşidi vardır. Bunlar kolonların iki boyutlu kafesinin farklı simetri sınıflarından ve kolonlar içindeki moleküler istiflenmenin düzeninden veya düzensizliğinden kaynaklanmaktadır.

Disk şeklindeki mesogenlerin oluşturduğu kolomnar faz birkaç çeşitten oluşmaktadır. Bunlar hekzagonal, rektangular ve oblik [72].



Şekil 2.66. Rektangular, hekzagonal ve oblik kolomnar faz içerisinde moleküllerin düzenlenmesi.

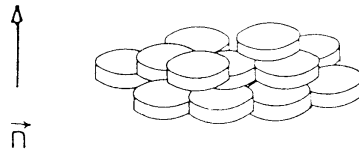
Şekil 2.66.'de hekzagonal kolomnar fazdaki (Col_h) moleküler düzenlenme görülmektedir. Kolomnar dizilişteki moleküller düzenli ise Col_{ho} , düzensiz ise Col_{hd} kullanılır. Molekülün en yakın komşusuna olan kafes mesafesi yöne bağlı değildir ($a=b$). Col_{ho} fazı, diskotik hekzagonal düzenli kolomnar mezofaz olarak ifade edilebilir. Bunun nedeni fazı oluşturan moleküllerin üç boyuttaki uzun mesafe pozisyon düzenidir. Bununla birlikte Col_{hd} fazı gerçek sıvı kristal olarak tanımlanabilir. Bunun nedeni de kolon içindeki moleküllerin aperiyojik düzenlenmesidir (Şekil 2.67.) [72].



Şekil 2.67. Diskotik hekzagonal düzenli (Col_{ho}) ve düzensiz (Col_{hd}) kolomnar faz yapıları.

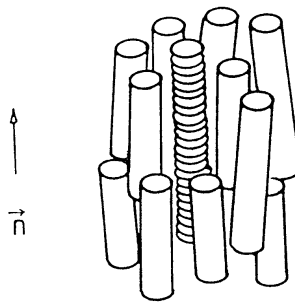
Şekil 2.66.'de rektangular kolomnar fazın (Col_r) moleküler düzenlenmesi görülmektedir. Şu ana kadar tanımlanan sadece düzensiz rektangular kolomnar fazdır (Col_{rd}). Bununla birlikte dört farklı rektangular uzay grupları tanımlanmıştır. En yakın komşu moleküle olan kafes mesafesi yöne bağlıdır. Kolonlarda yığılmış olan madeni paralar çeşitli kolomnar mezofazları modelleme için kullanılabilir.

Diskotik materyaller nematik faz da gösterebilir (N_D). Polarize mikroskop altında bakıldığında N_D fazı kalamitik nematik faz (N) ile benzer optik desen verir. Bununla birlikte iki faz tamamen farklıdır ve karışmazlar. N_D fazının genel yapısı Şekil 2.68. da görülmektedir. Diskler çubuklar gibi anizotropik ve kısa eksenleri birbirlerine ortalama olarak paralel olacak şekilde dizilebilirler. Bozuk paralardan oluşan kolonların devrildiğini ve paraların masa üzerine rastgele dağıldığını düşünün işte N_D fazının yapısı bu şekildedir [72].



Şekil 2.68. Diskotik nematik faz (N_D) genel yapısı.

Son zamanlarda kolomnar nematik faz (N_C) oluşturan disk şeklinde birkaç materyal tespit edilmiştir. Bu faz diskotik nematik istiflenme düzenlemesindeki birkaç molekülden oluşan kısa kolonlardan ibarettir [75]. Disk şeklindeki moleküllerin oluşturduğu kolonların uzun eksenlerinin birbirlerine paralel düzenlenmesiyle kolomnar nematik faz (N_C) oluşur (Şekil 2.69.).

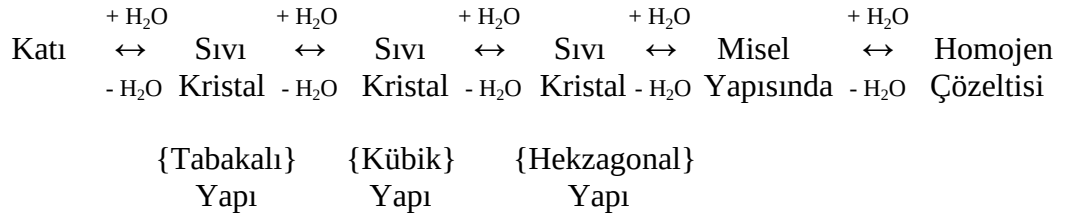


Şekil 2.69. Kolomnar nematik faz model yapısı.

2.2.4.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristal fazlar uygun bir çözücünde amfifilik molekülün çözülmesiyle oluşurlar. Liyotropik sıvı kristallerin de birkaç farklı faz yapıları vardır. Bu farklı tiplerin her biri çözücü içinde moleküllerin farklı boyutta düzenlenmesiyle oluşur. Çözücüdeki materyalin konsantrasyonu, liyotropik sıvı kristal faz gösterilmesini zorunlu kılar. Aynı zamanda materyalin konsantrasyonu, sıcaklık değişimi ile her konsantrasyonda sergilenmiş sıvı kristal faz tipinin değiştirilmesini sağlar.

Liyotropik sıvı kristaller ile sıklıkla hayatın her gününde karşılaşılır. Su ile kullanılan deterjanlardan ve sabunlardan sıvı kristal fazlar elde edilir. Suda sabunun çözünmesiyle sıvı kristal faz oluşur. Biyolojik membranlarda liyotropik sıvı kristal fazların oluşumu önemlidir. Vücuttaki hücre membranları suda fosfolipitlerin çözünmesiyle oluşan liyotropik sıvı kristal fazın bir sonucudur (Şekil 2.70.) [72].



Şekil 2.70. Liyotropik sıvı kristal faz tipleri ve oluşumları.

2.2.5. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Sıvı kristal faz maddenin ayrı bir fazıdır. Sıvı kristallerin çok farklı tipleri vardır. Çeşitli sıvı kristal fazlar ve diğer mezofazlar karakterize edilebilirler ve moleküler düzenlenmelerine göre sınıflandırılırlar. Sıvı kristallerin doğru sınıflandırılmasında birçok analitik teknik ve oldukça fazla tecrübe gerekir. Her bir sıvı kristal faz, birkaç farklı fiziksel teknikle maddenin farklı bir fazı olarak karakterize edilir. Aşağıda bu teknikler kısaca özetlenmiştir.

I-Optik Polarize Mikroskop

Sıvı kristal faz tanımlamasında kullanılan en yaygın tekniktir. Her farklı sıvı kristal fazın bir farklı desene sahip olduğunu gösterir. Bu yöntemde, örnek optik polarize mikroskoba bağlı ısıtma sistemiyle ısıtılır. Yaklaşık $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında çalışılır. Isıtıcı yardımıyla ısıtılan örnekte katı halden sıvı kristal hale, sıvı kristal halden sıvı hale geçiş olup olmadığı tespit edilir. Eğer faz geçişleri olduysa, bu geçiş sıcaklıkları operatör tarafından kaydedilir. Mikroskop bir monitöre bağlıysa veya fotoğraf çekme ünitesi varsa gözlenen desenleri görüntülemek de mümkün olur. Bu şekilde bu teknik sıvı kristallerin tanımlanmasında kullanılır.

II-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, optik polarize mikroskobun bir tamamlayıcısı olarak kullanılır. DSC bir faz geçişi sırasındaki entalpi değişikliğini fark edebilir ve sıvı kristal fazların varlığını ortaya çıkarır. Bununla beraber bu teknik sıvı kristal fazların tipini tanımlamaya yetmez. Fakat entalpi değişim düzeyi moleküler düzenlenme derecesi hakkında bazı bilgiler verir.

Madde eridiğinde katıdan sıvıya bir hal değişimi meydana gelir ve bu erime olayı çevreden enerjiye ihtiyaç duyar. Bir örnek ısıtıldığı ya da soğutulduğu zaman DSC cihazı bu örnek tarafından absorblanan ya da yayınlanan enerjiyi ölçer.

Bir kristal katıdan, sıvı kristal faza ya da izotropik sıvı faza geçiş hali $30\text{--}50\text{ kJ/mol}$ arasında bir entalpi değişimini meydana getirir. Sıvı kristal-sıvı kristal ve sıvı kristal-izotropik sıvı geçişleri çok küçük entalpi değişimleriyle karakterize edilir. Kristal fazdan mezofaza geçiş sıcaklığı aslında yalnızca esnek zincirlerin erimesine tekabül eden sıcaklık olarak yorumlanabilir.

III-X-Işınları Kırınımı

Mezofazların belirlenmesi ve sınıflandırılmasındaki esas teknik X-ışınları kırınımı analizidir. Bir sıvı kristalin X-ışınları kırınımı analizi, faz içindeki

moleküllerin pozisyonlarını ortaya çıkarır. Bu nedenle belirli fazların ait olduğu sınıfları ve faz yapılarını tespit ederiz [72].

Üç boyutlu bir kristalin kafes yapısında kafes köşeleri düzlemlerle birbirine bağlanır. Bu kafes düzlemleri Miller indisleri kullanılarak adlandırılır. Üç boyutlu bir birim hücre için üç indis gereklidir. Bu indisler h, k ve l ile simgelenir ve birer tamsayıdır. Düzlemler d mesafeleri ile birbirinden ayrılırlar ve genellikle d_{hkl} olarak gösterilirler.

Bir toz difraktometresinde kırılmış olan ışınların pozisyonlarını ölçmek için X-ışını dedektörü kullanılır. X-ışınlarının şiddeti detektör açısı 2θ 'nın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [77].

X-ışınları spektrumunda çalışılacak olan dalga boyu, X-ışınları kaynağı olarak kullanılan tübe göre değişen bir sabittir. Genellikle bakır tüp ve ona ait olan dalga boyu $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ kullanılır. Bir X-ışınları kırınımı spektrumundan ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri $\lambda = 2d\sin\theta$ olan Bragg bağıntısında yerine konur. Böylece her θ açısına karşılık gelen d değerleri hesaplanır. Bu d değerleri düzlemler arası mesafeyi ifade eder.

Diskotik sıvı kristallerin X-ışınları kırınımı spektrumundan elde edilen ya da θ açısı kullanılarak bulunan d_{hkl} değerleri yardımıyla hekzagonal sistemde kolonlar arası mesafe (a, kafes sabiti), $a = 2d_0 / \sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Bulunan a ve d değerleri $d = a / \sqrt{4/3(h^2 + k^2 + l^2)}$ formülünde yerine koyulur ve Miller indisleri deneme yanılma yöntemiyle ya da özel geliştirilmiş bilgisayar programları ile hesaplanır.

Pik pozisyonlarının oranları fazların uzun aralıklı düzenlerini ortaya koyar. Dar açılı piklerin d_{hkl} değerleri oranları; $\sqrt{1}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{12}$ olduğu durumda, pikler arasındaki bu oran molekülün hekzagonal kolonlar fazda düzenlendiğini gösterir.

Diskotik hekzagonal düzensiz kolonlar mezofazda kolonlar arası mesafe yaklaşık 28-40 Å'dır. Spektrumdaki geniş bant $2\theta = 20^\circ$ ($d_{hkl} = 4.4-4.7$) civarındadır.

X-ışınları kırınımı spektrumunda 20° civarında kolonlar içinde diskler arasında tekrarlanan bir mesafenin olduğunu gösteren keskin bir yansıma pikinin bulunmayışı moleküllerin Col_{hd} yapısında düzenlendiğini gösterir. Eğer spektrumda 20° civarında keskin bir pik gözlenirse o zaman diskotik moleküllerin Col_{ho} yapıda düzenlendiği söylenebilir.

Diskotik oblik düzensiz kolomnar faz yapısında d_{hkl} değerleri arasındaki oran; 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{2.5}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{9}$ 'dur.

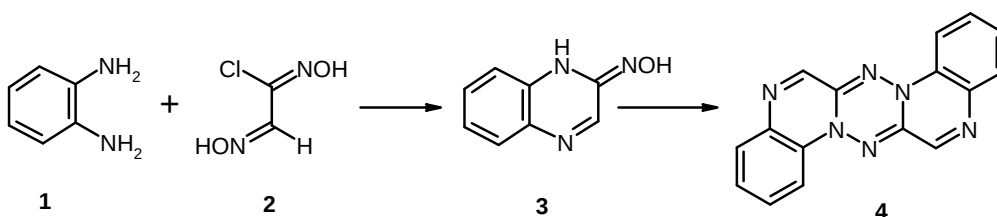
Bir X-ışınları kırınımı spektrumunun değerlendirilebilmesi için en azından 4 tane belirgin pik vermesi gerekir. Ayrıca X-ışınları kırınımı spektrumunun basit olması çalışılan molekülün sıvı kristal özellik gösterdiğini belirtir.

Yapı belirlemede kullanılan diğer teknikler, Nötron Scattering ve NMR (liotropik sıvı kristal fazların analizinde kullanılır) çalışmalarını kapsar.

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen yeni oksim ve azokinoksalin bileşiklerine benzer sentezlenip yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve seçkin dergilerde yayınlanmış bazı çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

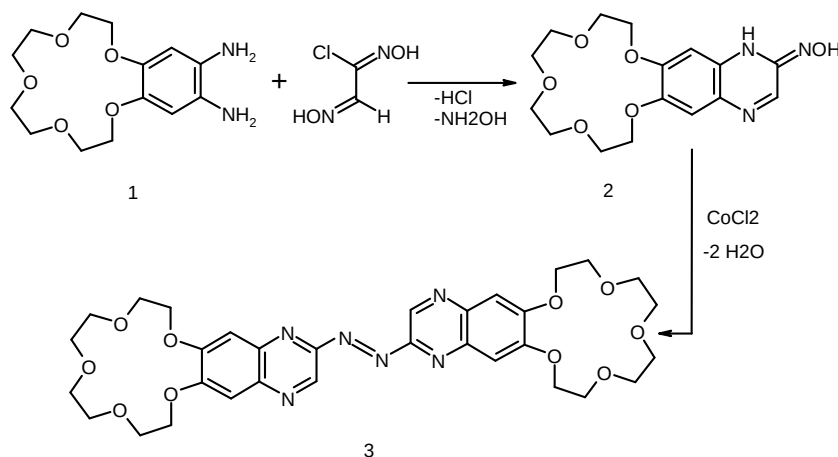
2(1*H*)-kinoksalin-one oksim bileşiği 1,2-diaminobenzen (**1**) ve mono klor *anti*-glioksim'in (**2**) reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu oksim kobalt (II) ve nikel (II) iyonlarının template etkisi ile heterosiklik bir bileşik olan 1,2,4,5-tetrazin [1,6-*a*:4,3*a'*]dikinoksalin (**4**) bileşiğine dönüştürülmüştür (Şekil 3.1.) [78].



Şekil 3.1. 2(1*H*)-kinoksalin-one oksim ve azo türevinin yapısı.

2,3-diaminobenzo-15-crown-5 (**1**) ile mono klor *anti*-glioksimin oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu sarı renkli 2 (1*H*)-(15-crown-5)eno[g]kinoksalin one oksim (**2**) sentezlenmiştir.

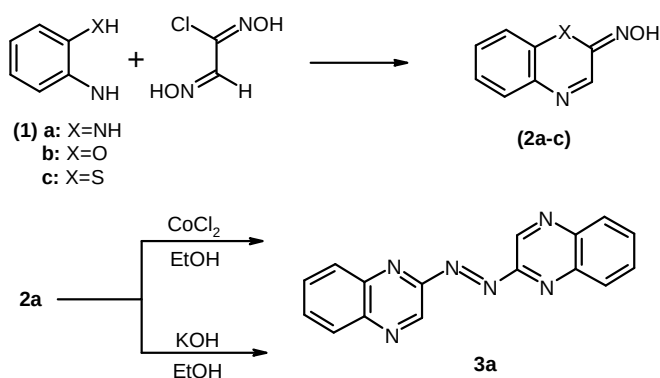
2(1*H*)-(15-crown-5)eno[g]kinoksalin one oksim (**2**) ve kobalt (II) iyonlarının template etkisi kullanılarak kırmızımsı kahverengi 2,2'-azobis[(15-crown-5)eno[g]kinoksalin] (**3**) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.2.) [79].



Şekil 3.2. 2(1*H*)-(15-crown-5)eno[g]kinoksalin one oksim (**2**) bileşiğinin ve azo türevinin **3** yapısı.

1,2-diaminobenzen (**1a**) ve mono klor *anti*-glioksimin reaksiyona girmesi ile kinoksalin-2(*H*)-one oksim (**2a**), ve sırasıyla 1,2-aminofenol (**1b**) ile 1,2-aminotiyofenol (**1c**) maddelerinin sodyum tuzlarının hazırlanıp mono klor *anti*-glioksim ile muamele edilmesinden 1,4-benzoksazin-2-one oksim (**2b**) ve 1,4-benzotiyazin-2-one oksim (**2c**) maddeleri elde edilmiştir (Şekil 3.3.).

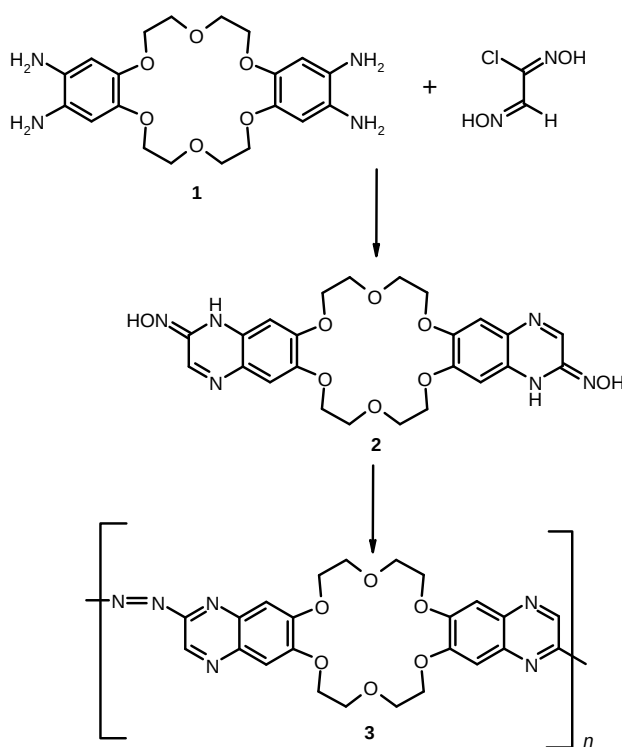
Kobalt (II) klorür veya nikel (II) klorür ile **2a** bileşiğinin reaksiyonundan *trans*-2,2'-azokinoksalin (**3a**) bileşiği elde edilmiştir. Ayrıca **2a** bileşiği KOH gibi kuvvetli bir baz ile muamele edildiğinde bir azo bileşiği olan *trans*-2,2'-azokinoksalin'e dönüşmüştür [80].



Şekil 3.3. Kinoksalin-2(*H*)-one oksim, 1,4-benzoksazin-2-one oksim, 1,4-benzotiyazin-2-one oksim ve *trans*-2,2'-azokinoksalin yapısı.

Tetraaminodibenzo-18-crown-6 (**1**) ile mono klor *anti*-glioksimin reaksiyona sokulmasından sarımsı kahverengi (18-crown-6)bis(kinoksalin-2-one oksim) (**2**) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.4.).

(18-crown-6)bis(kinoksalin-2-one oksim) ile kobalt (II) klorür hekzahidrat'ın kuru DMF de 3 saat geri soğutucu altında karıştırılması ile kahverengi (18-crown-6)-bridged azokinoksalin (**3**) bileşiği sentezlendi. Aynı bileşik (18-crown-6)bis(kinoksalin-2-one oksim) ile KOH'in DMF de oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılması ile de elde edilmiştir [81].



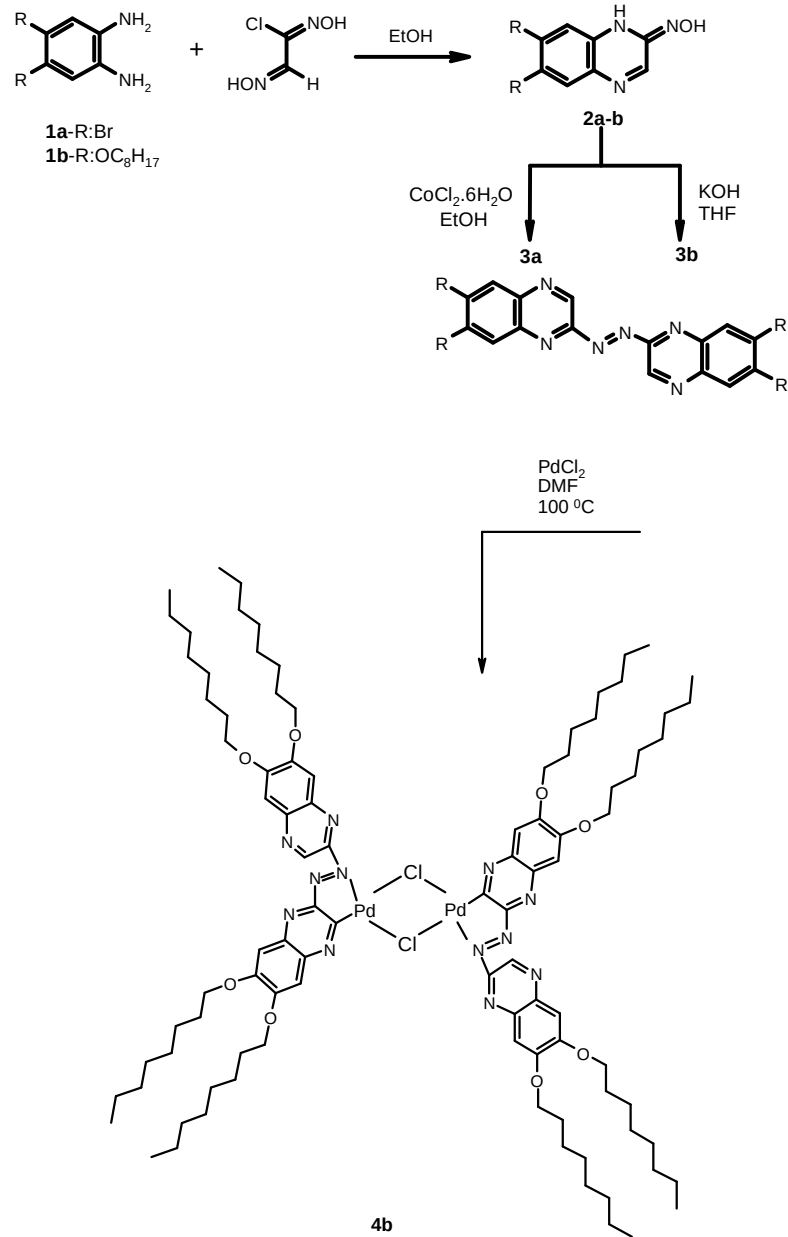
Şekil 3.4. (18-crown-6)bis(kinoksalin-2-one oksim) (**2**) ve azo türevinin **3** yapısı.

Diğer bir çalışmada (Şekil 3.5.) 1,2-diamino-4,5-bis(oktaloksi)benzen ile mono klor *anti*-glioksimin etanol çözeltisindeki muamelesi sonucu parlak sarı renkli 5,6-bis(oktaloksi) kinoksalin-2(1*H*)-one oksim (**2b**) elde edilmiştir.

5,6-dibromokinoksalin-2(1*H*)-one oksim (**2a**), 1,2-diamino-4,5-dibromo benzen ile mono klor *anti*-glioksimin reaksiyonundan elde edilmiştir. **2a** ile kobalt (II) klorür hekzahidrat'ın muamelesinden kırmızımsı kahverengi 2,2'-azobis(5,6-bisbromokinoksalin) (**3a**) elde edilmiştir.

2b ile KOH'ın tetrahidrofuran (THF) içinde muamelesinden portakal renkli 2,2'-azobis[5,6-bis(oktaloksi)kinoksalin] (**3b**) sentezlenmiştir.

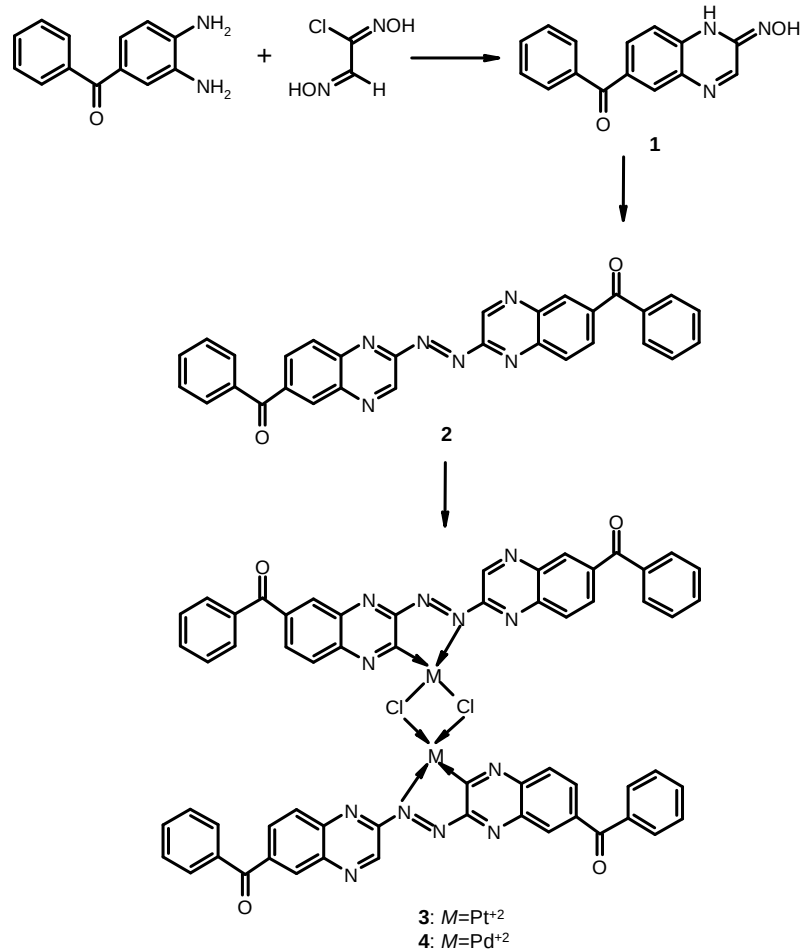
2,2'-azobis[5,6-bis(oktaloksi)kinoksalin]'in 100 °C de DMF içinde paladyum (II) klorür ile muamele edilmiştir. Koyu mavi renkli di- μ -kloro-2,2'-azobis[5,6-bis(oktaloksi)kinoksalin]dipalladyum (II) kompleksi reaksiyon karışımına suyun eklenmesiyle elde edilmiştir. Bu kompleks yaklaşık 200 °C civarında nematik faz oluşturmaktadır [82].



Şekil 3.5. 2a-b, 3a-b ve 4b maddelerinin kimyasal yapıları.

Diğer bir benzer çalışmada (Şekil 3.6.) diaminobenzofenon ile mono klor *anti*-glioksimin siklizasyonu ile 7-benzoil-kinoksalin-2(1*H*)-one oksim (**1**) sentezlenmiştir. Elde edilen **1** nolu bileşik ile cobalt (II) klorür hekzahidrat'ın reaksiyonundan kırmızımsı kahverengi 2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin) (**2**) bileşiği elde edilmiştir.

2 nolu bileşik ile PtCl_2 ve PdCl_2 'ün DMF deki reaksiyonu ile sırasıyla di- μ -kloro-2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin)diplatin (II) (**3**) ve di- μ -kloro-2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin)dipalladyum (II) (**4**) kompleksleri sentezlenmiştir [83].



Şekil 3.6. 7-benzoil-kinoksalin-2(1*H*)-one oksim, 2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin), di- μ -kloro-2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin)diplatin (II) ve di- μ -kloro-2,2'-azobis-(7,7'-bis-benzoil-kinoksalin)dipalladyum (II) bileşiklerinin yapısı.

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hidroksilaminhidroklorür	Fluka	55469	Sentez için
Kloral hidrat	Merck	1.02425	Sentez için
Na ₂ CO ₃	Riedel-de Haen	13418	Sentez için
NaOH	Merck	1.06462	Saf pelet
%98'lik H ₂ SO ₄	Merck	1.00748	Sentez için
Dietil eter	Riedel-de Haen	24005	Sentez için
Na ₂ SO ₄	Riedel-de Haen	13464	Susuz, ekstra saf
%32 HCl	Merck	100319	Sentez için
Katekol	Merck	822261	Sentez için
DMF	Fluka	40255	Saf
K ₂ CO ₃	Riedel-de Haen	12611	Susuz
1-Bromododekan	Merck	8.03268	Sentez için
CHCl ₃	Merck	1.02431	Saf
NaCl	Teknik		
EtOH	Teknik		
CH ₂ Cl ₂	Teknik		
% 100'lük CH ₃ COOH	Merck	1.00056	Saf
%65'lik HNO ₃	Merck	1.00443	Ekstra saf
% 100'lük HNO ₃	Merck	1.00450	Ekstra saf
Aseton	Teknik		
% 10'luk Pd/C	Merck	807104	Sentez için
% 100'lük Hidrazin hidrat	Merck	804608	Sentez için
CoCl ₂ .6H ₂ O	Fluka	60820	Sentez için
Pd(CH ₃ COO) ₂	Fluka	76044	Sentez için
MeOH	Teknik		

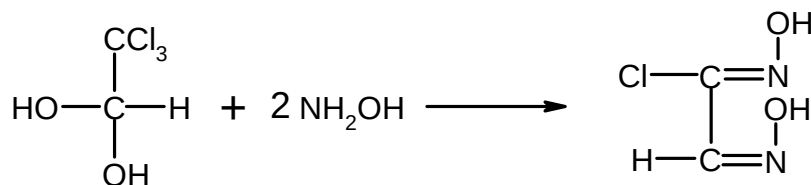
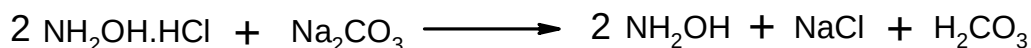
Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Bruker 500 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	LCQ-ion trap (ThermoFinnigan, San Jose, CA,USA)	Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique Grenoble, France
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimaadzu 2101 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
DSC	Mettler Toledo Star Thermal Analysis System/DSC 822	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Işınları Difraktometresi	Rigaku Kristallofle X-ray diffractometer (D _{max} 2200)	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Isıtma Ünites: Linkam TMS 93 Soğutma Ünitesi: Linkam LNP	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

5. DENEYSEL KISIM

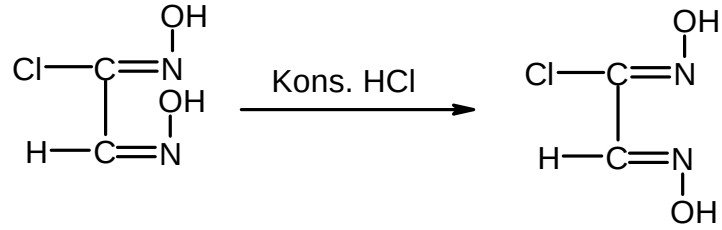
5.1. Başlangıç Maddelerinin [1-3] ve Yeni Oksim ve Azokinoksalin Bileşiklerinin Sentezi

5.1.1. Mono Klor Amfi-Glioksim



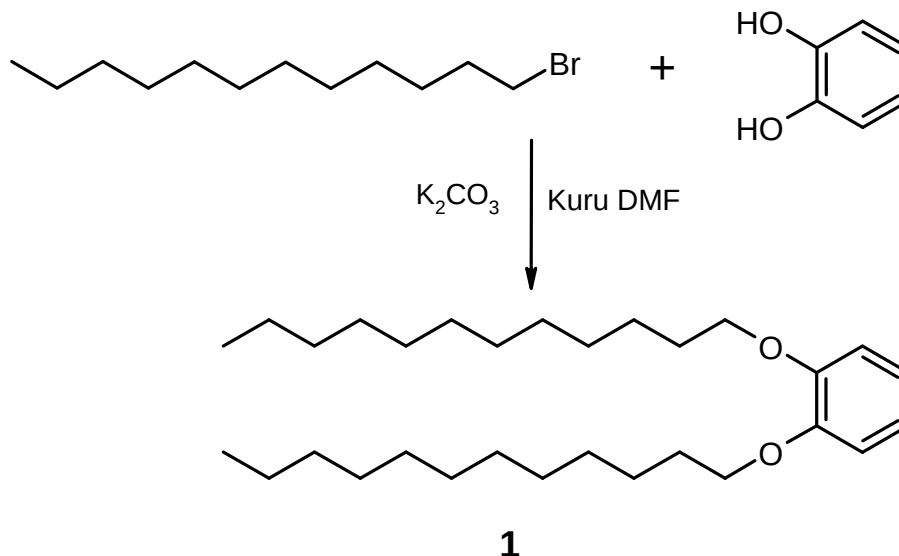
61 g (0,877 mol) hidroksilaminhidroklorür 125 ml suda çözüldü. Bu çözeltiye 48g (0,453 mol) susuz sodyum karbonat spatülle yavaş yavaş eklendi ve mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sodyum karbonat ekleme işlemi tamamlandıktan sonra 50g (0,302 mol) kloral hidrat yine yavaş yavaş karışıma ilave edildi. Elde edilen karışım buzdolabında 1 gece bekletildi. Kıvamlı bir hale gelen karışıma 54g (1,35 mol) Na OH'in 100 ml sudaki çözeltisi iç sıcaklık -5 °C'yi geçmeyecek şekilde damlatıldı. Bu ilavenin sonunda çözeltinin rengi beyazdan sarıya döndü. Daha sonra karışıma 32-35 ml H₂SO₄ yine iç sıcaklık-5 °C'nin altında olacak şekilde yavaş yavaş damlatıldı. Bu kez çözeltinin rengi beyaza döndü. Karışım yarım saat daha soğukta karıştırıldıktan sonra süzüldü. Çökelti süzgeç kağıdında açıkta kurutuldu ve eterle 5-6 kez ekstrakte edildi. Eter fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulayarak çekildi. Bu sırada banyo sıcaklığı 35 °C'yi geçmemelidir. Tüm eter çekildikten sonra bej rengi kristaller halinde mono klor amfi-glioksim elde edildi. Bileşiğin kapalı formülü: C₂H₃ClN₂O₂, erime noktası: 150 °C olup ulaşılabilen verim 16.4 g (% 44.3)'dir [84; 85].

5.1.2. Mono Klor *Anti*-Glioksim



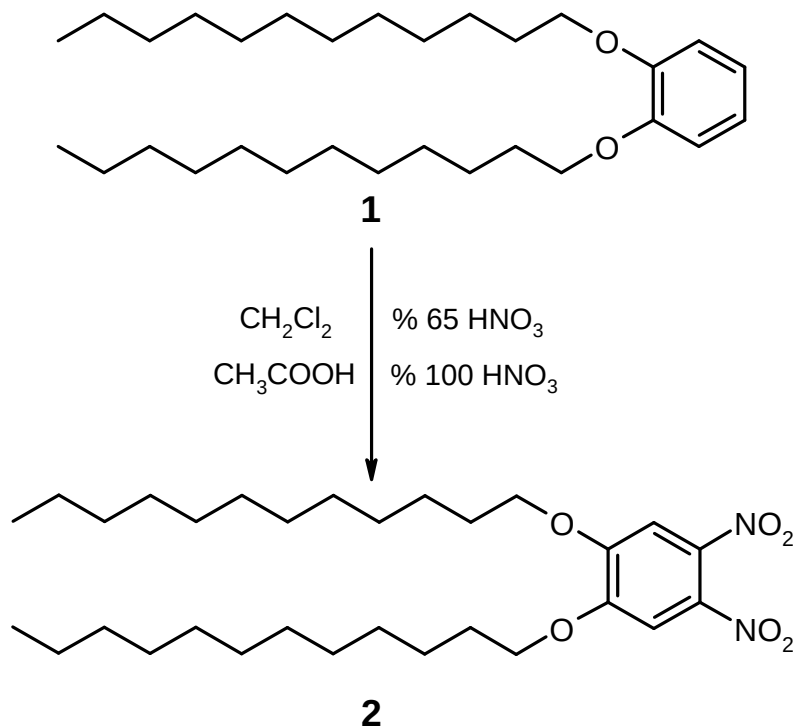
16.4 g (0.134 mol) mono klor *amfi*-glioksim havanda iyice öğütüldü ve 23 ml % 32'lik HCl ile yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu esnada karışımın rengi bejden beyaza döndü. Böylece *amfi* formundan *anti* formuna dönüşümün tamamlandığı anlaşıldı. Oluşan beyaz renkli ince çökeltiler süzüldü, filtre üzerinde asidi iyice vakumda emdirildi ve desikatörde kurutuldu. Bileşiğin kapalı formülü: $C_2H_3ClN_2O_2$, erime noktası: 169-170 °C olup ulaşılabilen verim 8.32 g (%50.7)'dir [85].

5.1.3. 1,2-Bis(dodesiloksi)benzen (1)



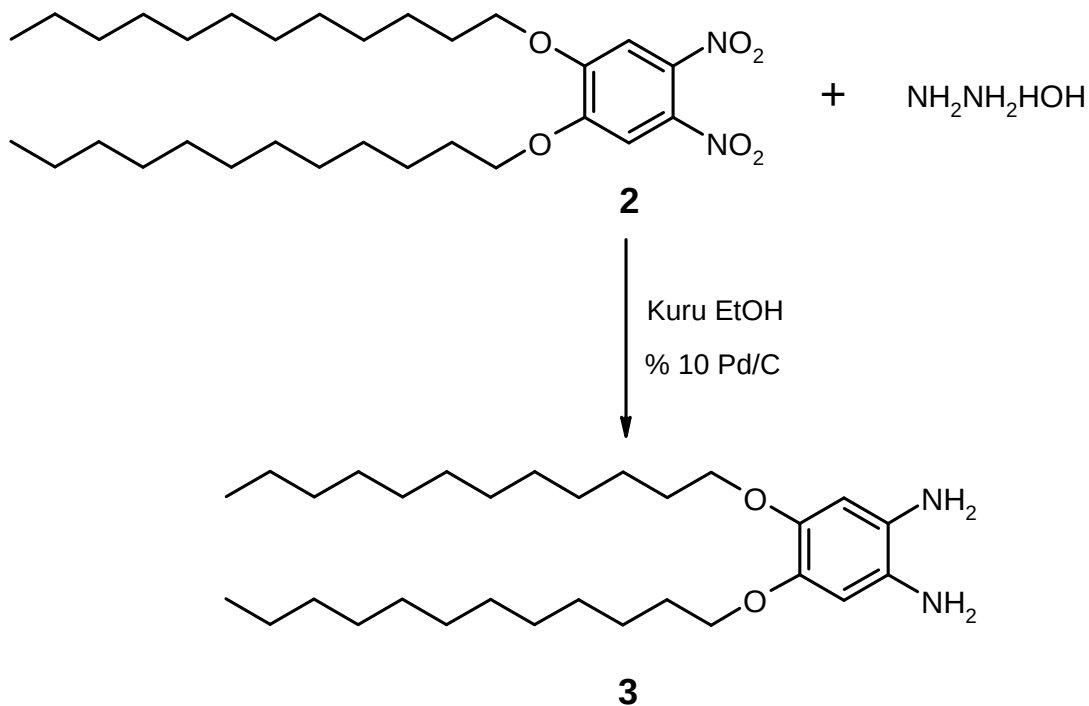
9 g (0.082 mol) katekol üç boyunlu 250 ml'lik balona konuldu. Üzerine 50 ml kuru DMF (N,N- dimetilformamid) ilave edildi ve argon atmosferinde birkaç dakika karıştırılarak katekolün çözünmesi sağlandı. Katekol tamamıyla çözüldükten sonra elde edilen çözelti içine 44.2 g (0.32 mol) K_2CO_3 ilave edildi. 5-10 dakika daha karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 50 ml daha kuru DMF ilave edildi. 39.8 g (0.16 mol) 1-bromododesil damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon argon atmosferinde üç gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Üç gün sonunda balondaki karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra soğuk suya döküldü ve bir saat karıştırıldı. Ham ürün süzülerek su fazından ayrıldı. Ürün kloroform ile ekstrakte edildi. Toplanan organik fazlar NaCl çözeltisi ile yıkandı ve susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Kloroform kuruluğa kadar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün EtOH içerisinde aktif karbon ile kaynatıldı ve süzüldü. Oluşan beyaz renkli kristaller EtOH ile yıkandı, kurutuldu ve TLC tekniği kullanılarak (silikajel; 1:1; n-Hekzan: CH_2Cl_2) saflığı kontrol edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $C_{30}H_{54}O_2$, erime noktası: 38-39 °C olup ulaşılabilen verim: 32.25 g (% 88.2)'dir [82].

5.1.4. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-dinitrobenzen (2)



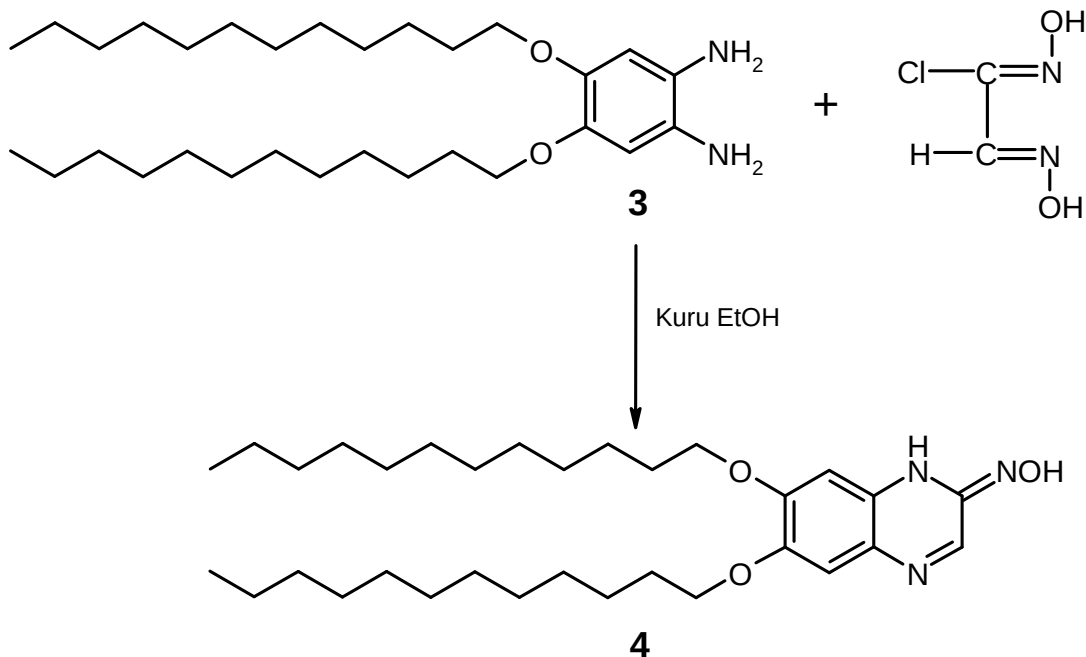
20 g (0.045 mol) **1** maddesi 200 ml CH_2Cl_2 ve 200 ml CH_3COOH de argon atmosferinde çözüldü. Karışım 17 °C ye soğutuldu ve 56.3 ml % 65'lik HNO_3 (Nitrik asit) damlatma hunisinden yavaş yavaş karışıma ilave edildi. Karışım berraklaştıktan sonra yarım saat 40 °C de kaynatıldı. Bu süre sonunda karışım 20 °C ye soğutuldu. Daha sonra 140.6 ml % 100'lük HNO_3 yavaş yavaş reaksiyon karışımına ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında üç gün karıştırıldı. Karışım bu süre sonunda buzlu suya döküldü ve organik fazı alındı. Organik faz Na_2CO_3 çözeltisi ile nötrleştirildi ve daha sonra toplanan organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. CH_2Cl_2 kuruluğa kadar çekildi. Ham ürün aseton ile kristallendirildi. Ele geçen sarı renkli kristaller süzüldü aseton ile yıkandı, kurutuldu ve TLC tekniği kullanılarak (silikajel; 1:1; n-Hekzan: CH_2Cl_2) saflığı kontrol edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$, erime noktası: 83 °C olup ulaşılabilen verim 20.31 g (% 84.2)'dir [86].

5.1.5. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-diaminobenzen (3)



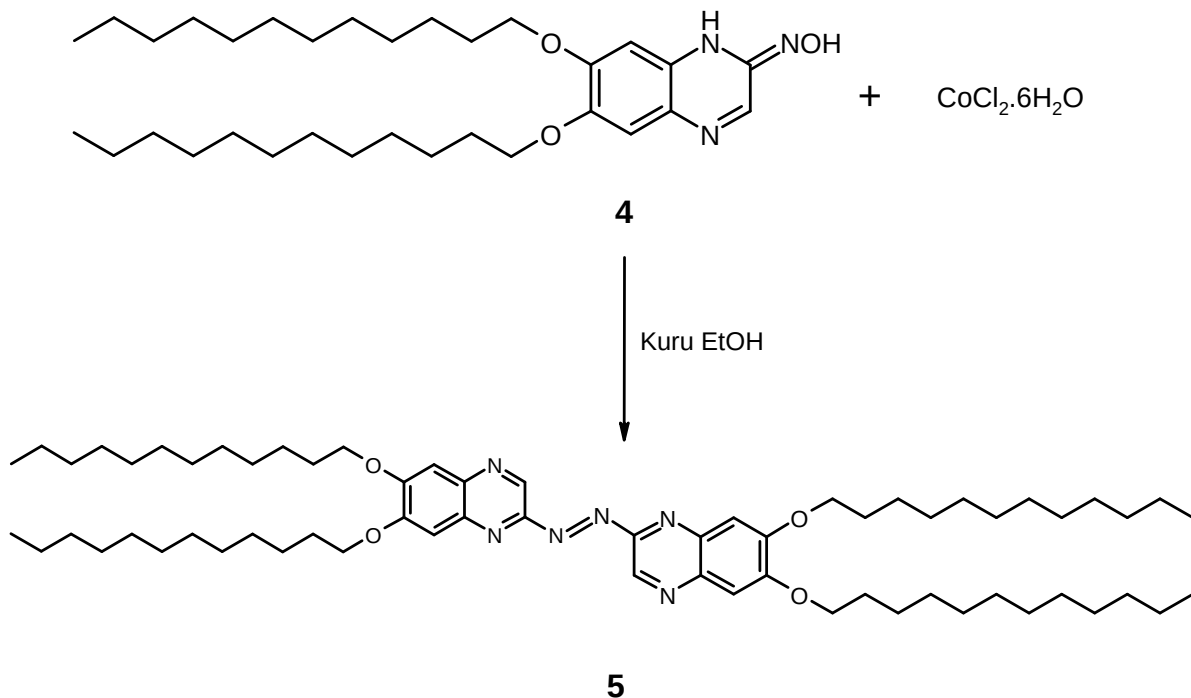
3.3 g (0.0062 mol) **2** maddesi ve 1.21 g % 10'luk Pd/C üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 100 ml kuru EtOH ilave edildi ve argon atmosferinde geri soğutucu kaynatıldı **2** maddesi tamamen çözülde. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra 11.6 ml % 100'lük $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{HOH}$ (Hidrazin hidrat) yavaş yavaş reaksiyon ortamına damlatıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 1 gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sıcak sıcak süzde. Süzdeütünün oda sıcaklığına soğutulmasıyla çökmeye başlayan **3** maddesi, 1 saat buzdolabında bekletildi ve tamamen çökmesi sağlandı. Süzdeütde çöken **3** maddesi filtre edildi ve soğuk EtOH ile yıkandı. Elde edilen ham ürün çabuk bozunması sebebiyle bir sonraki sentez basamağı için bekletilmeden kullanıldı. Açık sarı renkli ürünümüzün TLC tekniğı kullanılarak (silikajel; 25:1; CH_2Cl_2 :MeOH) saflığı kontrol edildi. Bileşiğın kapalı formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$, erime noktası: 73 °C olup ulaşılabilen verim 2.6 g (% 88.1)'dır [86].

5.1.6. 5,6-Bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(1 H)-one oksim (4)



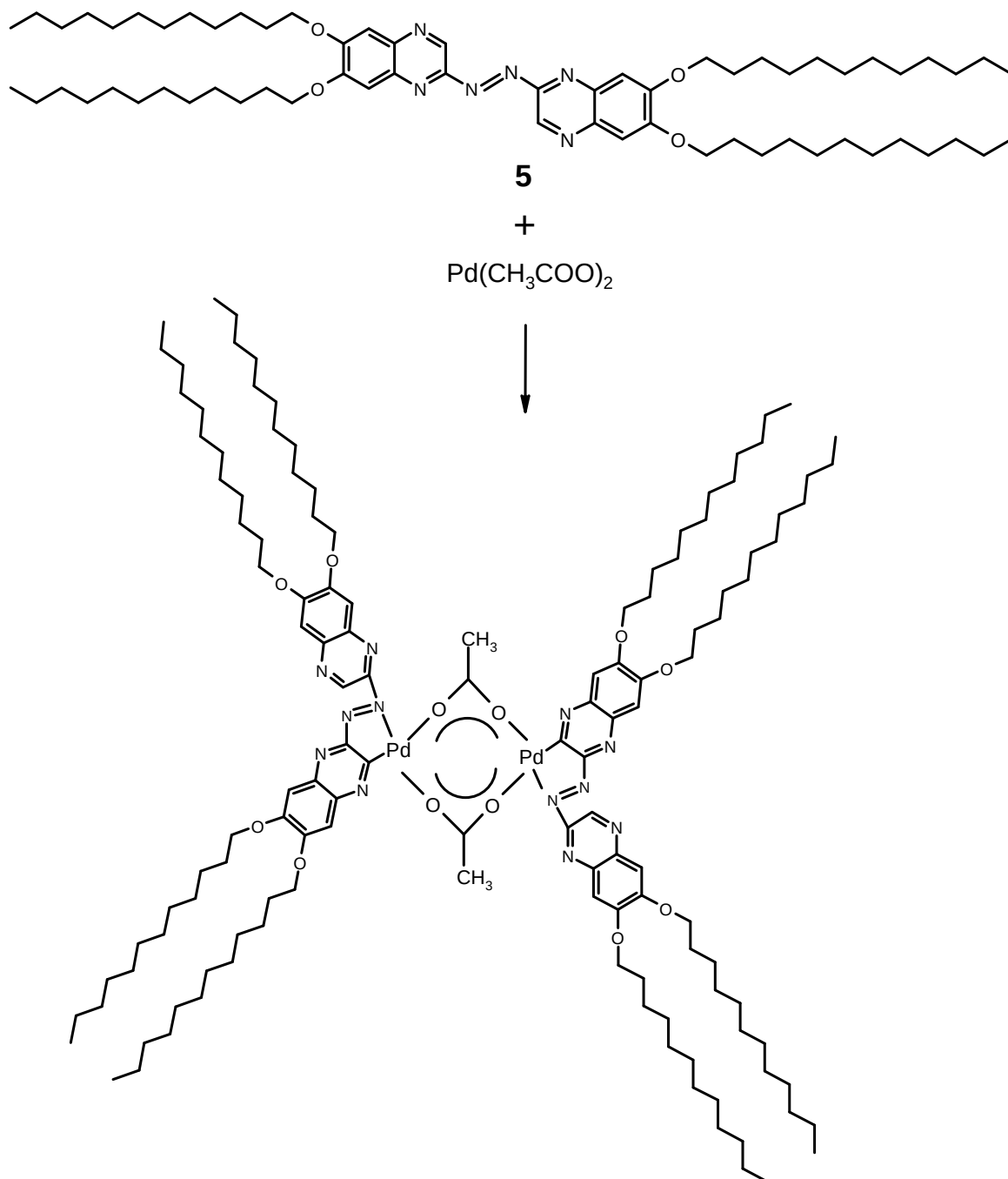
250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna 70 ml kuru EtOH konuldu ve içerisinde argon geçirildi. Çözücü içine taze sentezlenmiş 2,6 g (0.0056 mol) **3** maddesi ilave edildi ve argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. **3** maddesi EtOH içinde dağıldı ve açık sarı renkli reaksiyon karışımı elde edildi. Reaksiyon karışımına 0,686 g (0.0056 mol) mono klor-*anti* glioksimin 50 ml kuru EtOH içindeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyonun rengi açık sarıdan koyu sarıya döndü. Damlatmadan sonra reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda filtre edildi. Elde edilen ürün CHCl_3 ve CH_2Cl_2 da oda sıcaklığında, benzen, DMSO, DMF, 1,4-dioxan, Aseton, Hekzan, EtOH, MeOH ve CCl_4 de sıcakta çözünür. Koyu sarı renkli **4** maddesinin TLC tekniği kullanılarak (silikajel; 25:1; CH_2Cl_2 :MeOH) saflılığı kontrol edildi. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_3$, erime noktası: 99 °C olup ulaşılabilen verim 1.9 g (% 64.1)'dır. [78].

5.1.7. 2,2'-Azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (5)



1,9 g (0,0036 mol) **4** maddesi 100 ml kuru EtOH ile argon atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. **4** maddesi EtOH de tamamiyle çözünmedi. Bu karışım üzerine damlatma hunisi yardımıyla 0,4282 g (0,0018mol) CoCl₂·6H₂O'nun 20 ml kuru EtOH deki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyonun rengi koyu sarıdan kahverengiye döndü. Damlatmadan sonra reaksiyon karışımı 1 gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra sıcak sıcak süzüldü. Elde edilen çökelti saflaştırılmak için CH₂Cl₂ da çözüldü ve asetona damlatılarak tekrar çöktürüldü. Çökeltiiler süzülerek ayrıldı. Turuncu sarı renkli ürün aseton ile yıkandı, kurutuldu ve TLC tekniği kullanılarak (silikajel; 50:1 CH₂Cl₂:MeOH) saflığı kontrol edildi. **5** maddesi CH₂Cl₂ ve CHCl₃ da oda sıcaklığında ve DMSO, DMF, CCl₄, Benzen, 1,4-dioksan, Hekzan ve Piridin de sıcakta çözünür. Bileşiğin kapalı formülü: C₆₄H₁₀₆N₆O₄, erime noktası: 146 °C olup ulaşılabilen verim 1.37 g (% 74.5)'dır. [78].

**5.1.8. Di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin]
dipalladyum (II) (6)**



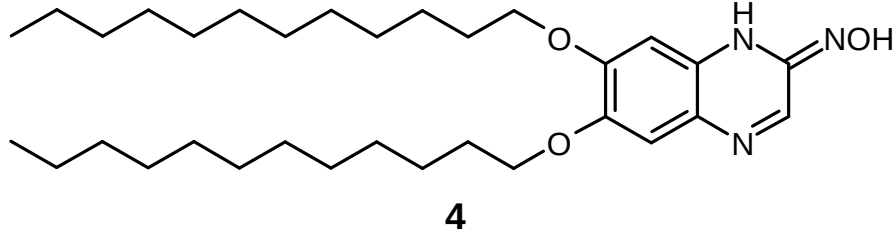
6

0.854 g (0.84 mmol) 5 maddesi 100 °C de argon atmosferinde 115 ml kuru DMF içinde çözüldü. Elde edilen çözeltiye aynı sıcaklıkta 0.189 g (0.84 mmol) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece 100 °C de geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda mor renkli karışım süzüldü ve süzüntü oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra 150 ml suyun süzüntüye eklenmesiyle birlikte süzüntüde mor çökeltiler halinde ürün oluştu. Elde edilen ürün süzüldü, su ve DMF ile yıkandı. Ham ürün silikajel plakta preparatif ayırma yöntemi ile saflaştırıldı. Yürütücü sistem olarak (75:1; CH_2Cl_2 :MeOH) kullanıldı. Mor renkli bileşiğin TLC tekniği ile (silikajel; 10:1; CH_2Cl_2 :MeOH) saflığı kontrol edildi. Bu bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{128}\text{H}_{210}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Pd}_2$, erime noktası: > 300 °C ve verim 0,177 g (% 18.1)'dır [82].

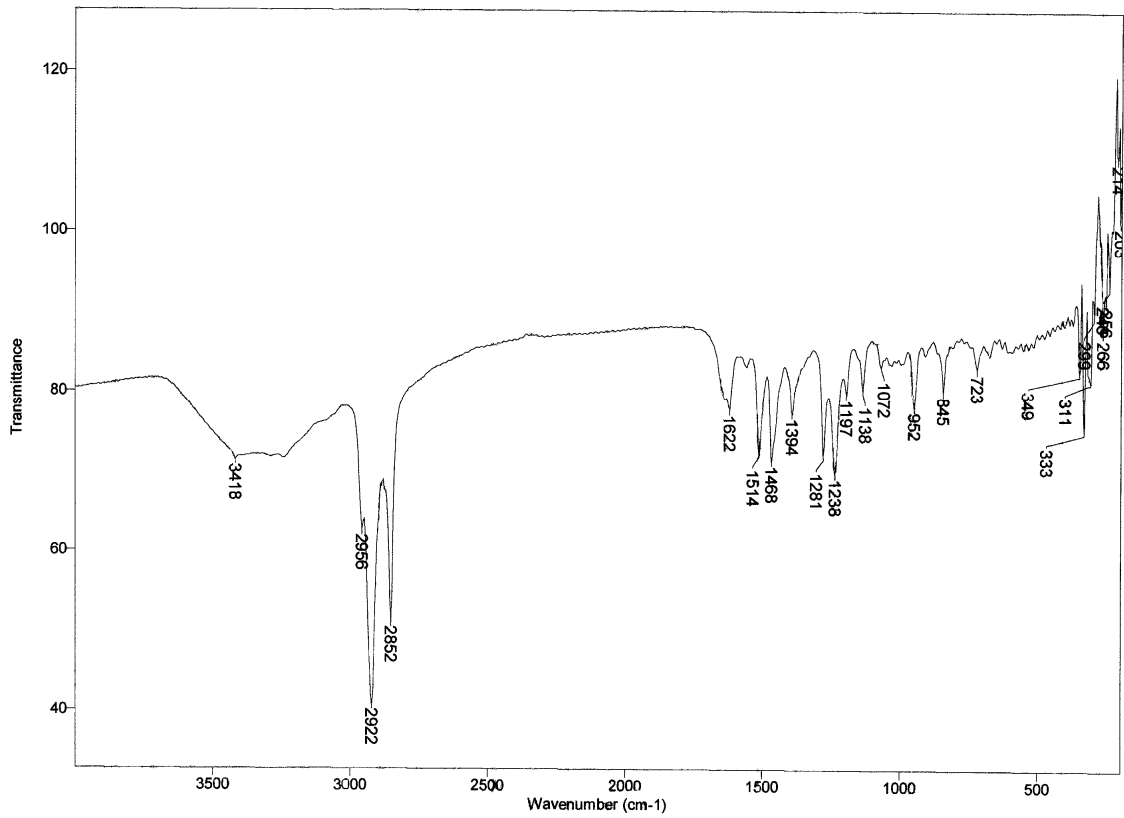
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(*1H*)-one oksim (**4**), 2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (**5**) bileşikleri sentezlendi ve **5** bileşiğinden yola çıkarak DMF içinde Pd(CH₃COO)₂ varlığında di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin]dipalladyum (II) (**6**) elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları UV-vis ve FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, ¹H ve ¹³C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Sıvı kristal özellik gösteren oksim türevinin **4** mezojenik özellikleri Polarize Mikroskop, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve X-Işınları Kırınımı ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

6.1. 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(1H)-one oksim (4)

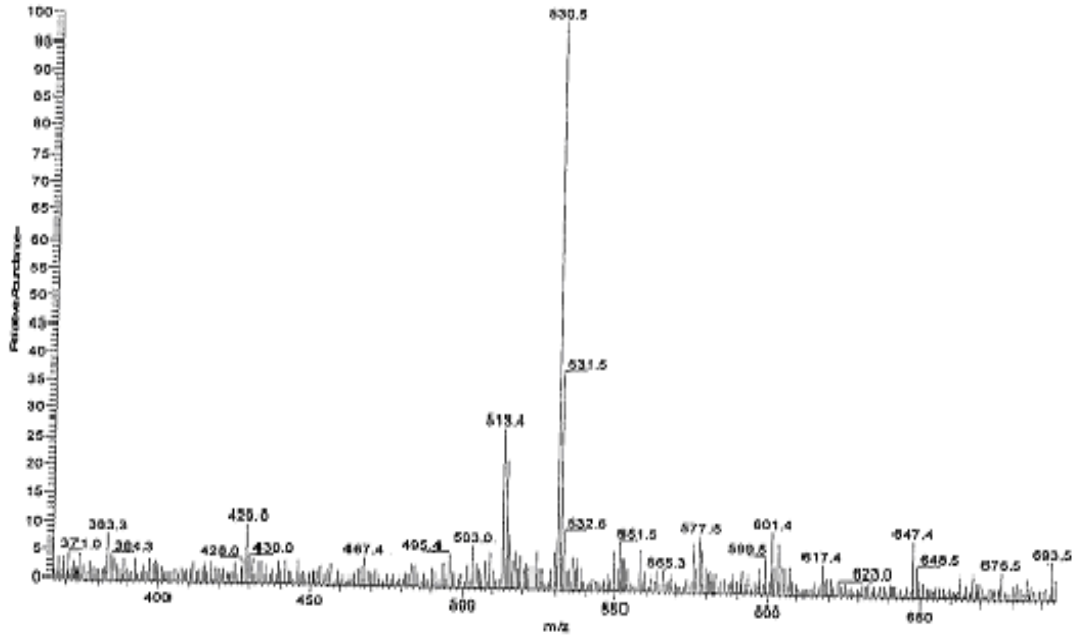


4 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometrisi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometrisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



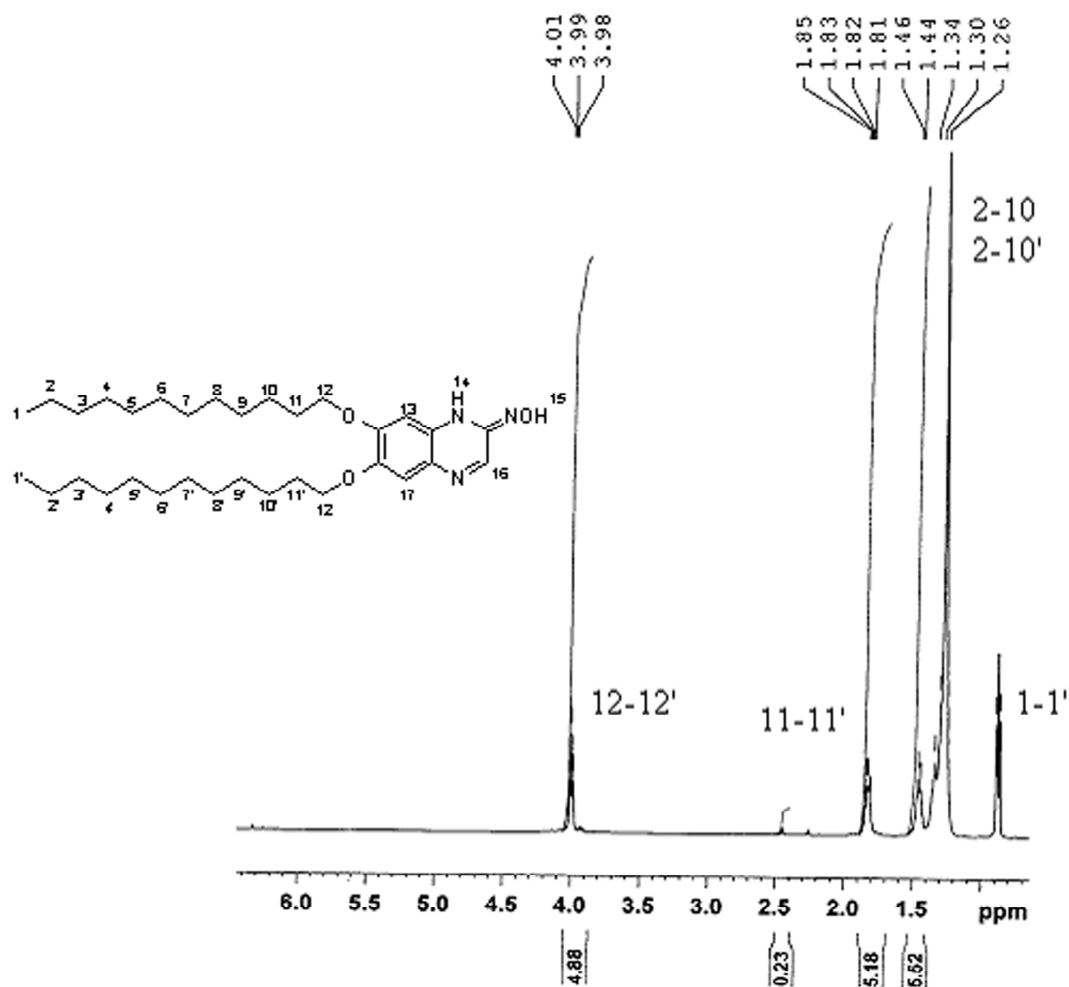
Spektrum 6.1. 4 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3419 (N-H gerilmesi); 3330 (O-H gerilmesi); 2956, 2852 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1622 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi); 1514 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1281-1238 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 952 (N-O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.1.).

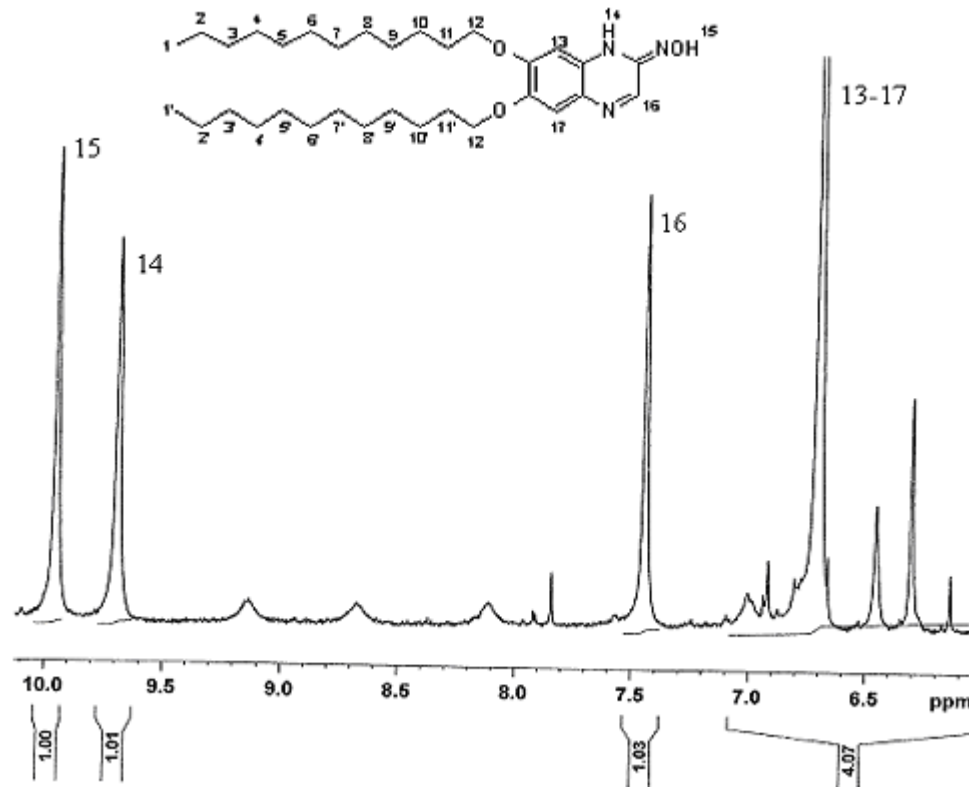


Spektrum 6.2. 4 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu.

Kütle Spektrumu (ES): % 100 bağıl bollukta 530.5'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin görülmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca hidroksit kaybı sonucunda 513.4'de $[\text{M}-\text{OH}]^+$ piki gözlenmektedir. (Spektrum 6.2.).



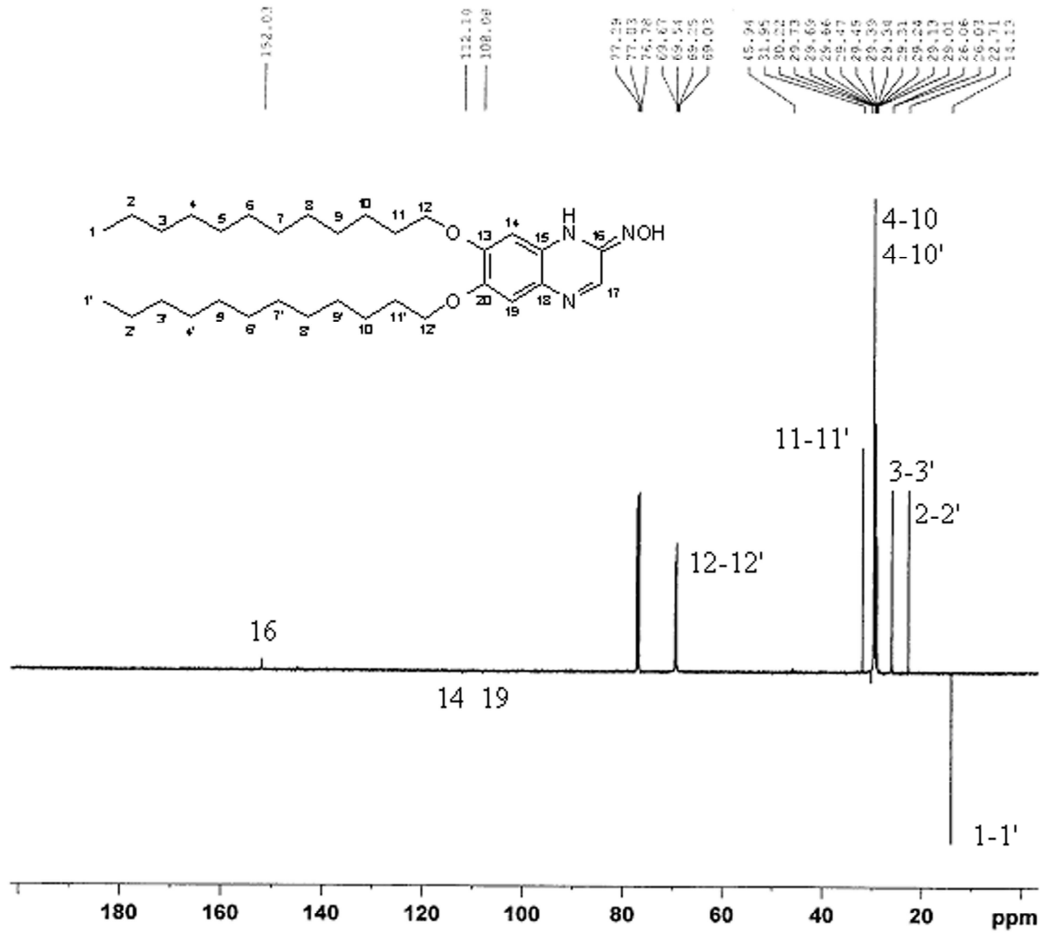
Spektrum 6.3. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).



Spektrum 6.4. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu (DMSO).

^1H -NMR Spektrumu: (500MHz), δ (ppm), CDCl_3 ve DMSO: Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.3 ve Spektrum 6.4), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [78,79,81,82,83] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.88 ppm’de 1 ve 1’ numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.46-1.26 ppm’de 2-10 ve 2’-10’ numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.85-1.81 ppm’de alkil zincirindeki 11 ve 11’ numaralı $\beta\text{-CH}_2$ protonlarına ait çoklu pik, 4.01-3.98 ppm’de 12 ve 12’ numaralı OCH_2 protonlarına ait üçlü bir pik bulunmaktadır (Spektrum 6.3.). 4 numaralı bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Spektrum 6.3.) 13-17 numaralı aromatik CH protanlarına ait pikin solvent piki ile çakıştığı için gözlenemediği düşünülmektedir. Bu nedenle 4 numaralı bileşiğin DMSO içinde de ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.4.) alınmış ve bileşiğin aromatik bölgesi ile ilgili yorumlar spektrum 6.4. üzerinden yapılmıştır. 6.7 ppm’de 13-17 numaralı aromatik CH protonlarına ait tekli bir pik, 7.45 ppm’de 16 numaralı N=CH protonuna ait tekli bir pik, 9.7 ppm’de 14 numaralı NH protonuna ait tekli bir pik ve 9.98 ppm’de 15 numaralı OH protonuna ait tekli bir pik gözlenmektedir. Elde edilen bu bulgular

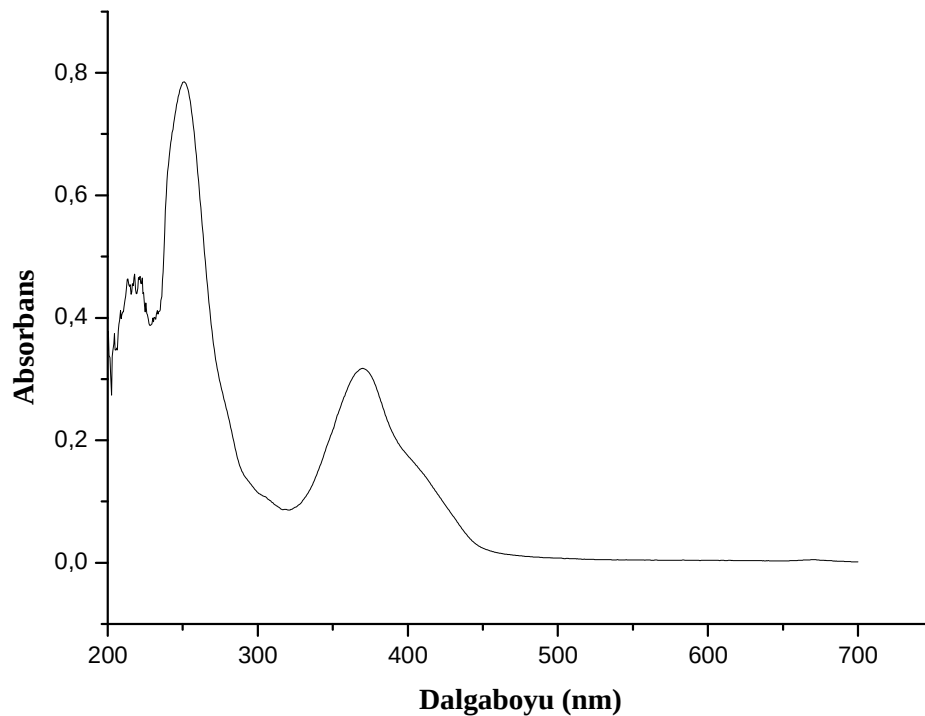
mono klor *anti*-glioksimin **3** numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir (Spektrum 6.4).



Spektrum 6.5. 4 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.5), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [64] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.13 ppm'de 1 ve 1' numaralı CH_3 karbonuna ait pik, 22.71 ppm'de 2 ve 2' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonuna ait pik, 26.03 ppm'de 3 ve 3' numaralı CH_2 karbonuna ait pik, 26.06-30.22 ppm'de 4-10 ve 4'-10' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 31.95 ppm'de 11 ve 11' numaralı β - CH_2 karbonuna ait pik ve 69.67-69.03 ppm'de 12 ve 12' numaralı OCH_2

karbonuna ait pikler gözlenmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 108.08 ppm’de 19 numaralı CH karbonuna ait pik, 112.10 ppm’de 14 numaralı CH karbonuna ait pik ve 152.03 ppm’de 16 numaralı kuaterner C=NOH karbonuna ait pik gözlenmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında mono klor *anti*-glioksimin **3** numaralı bileşik ile süstitüe olduğu görülmektedir (Spektrum 6.5.).



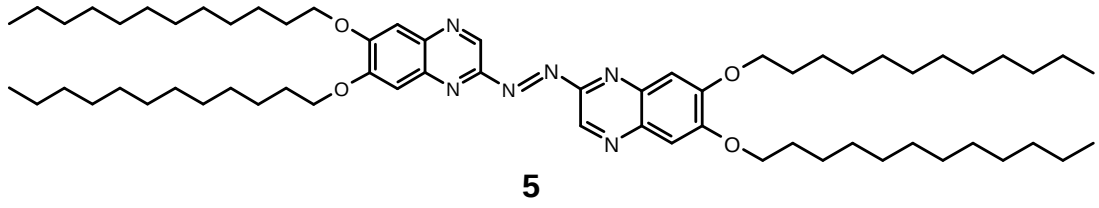
Spektrum 6.6. 4 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{max} /nm: 4 numaralı bileşiğin kloroform içerisinde $2.8 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.6) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.1’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde daha önce sentezlenmiş benzer yapıdaki kinoksalin one oksimlerle [78,79] bu çalışmada elde edilen 4 numaralı bileşiğin benzer dalga boylarında absorpsiyon yaptıkları görülmektedir. 4 numaralı bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde (Spektrum 6.6.) 218 nm’de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi le oluşan benzene ait E_2 bandı, 251 nm’de $n \rightarrow \sigma^*$ geçişine karşılık gelen bir band ve 370 nm’de $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait band görülmektedir. Bu durum beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.6.).

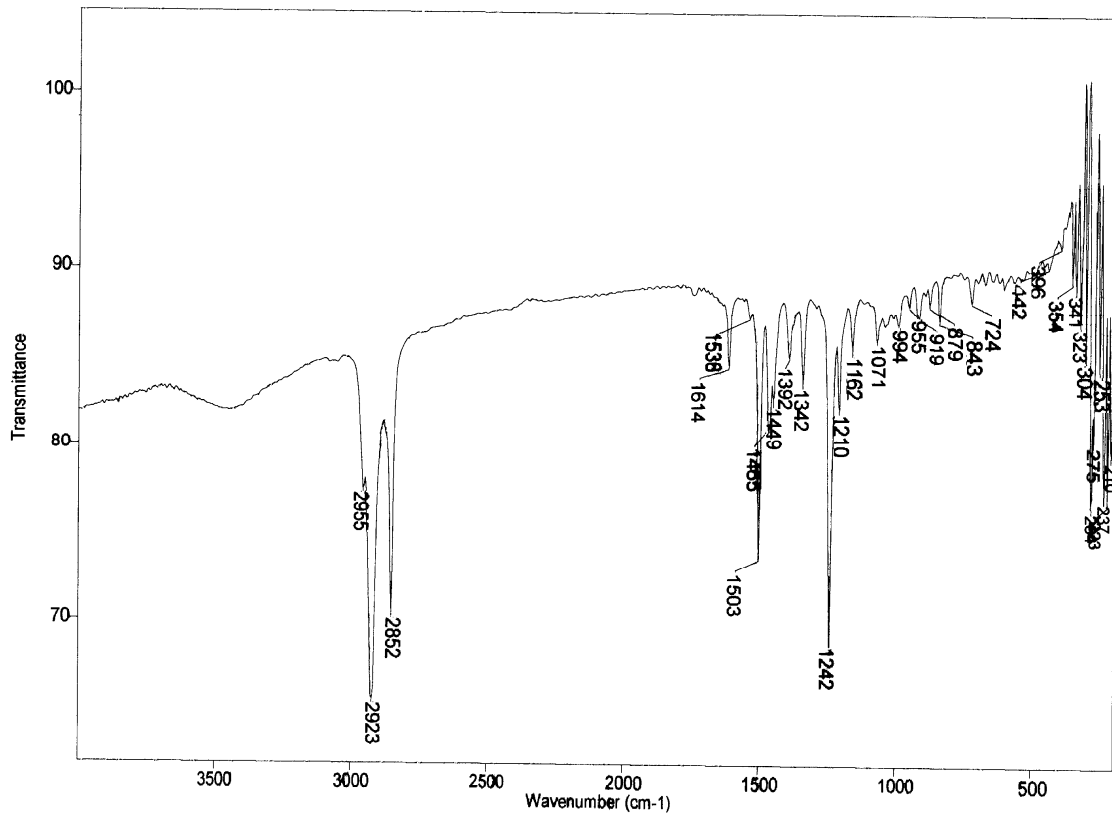
Tablo 6.1. 4 Numaralı Bileşiğin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}] \times 10^4$
4	370	1.13
	251	2.80
	218	1.68

6.2. 2,2'-Azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] (5)

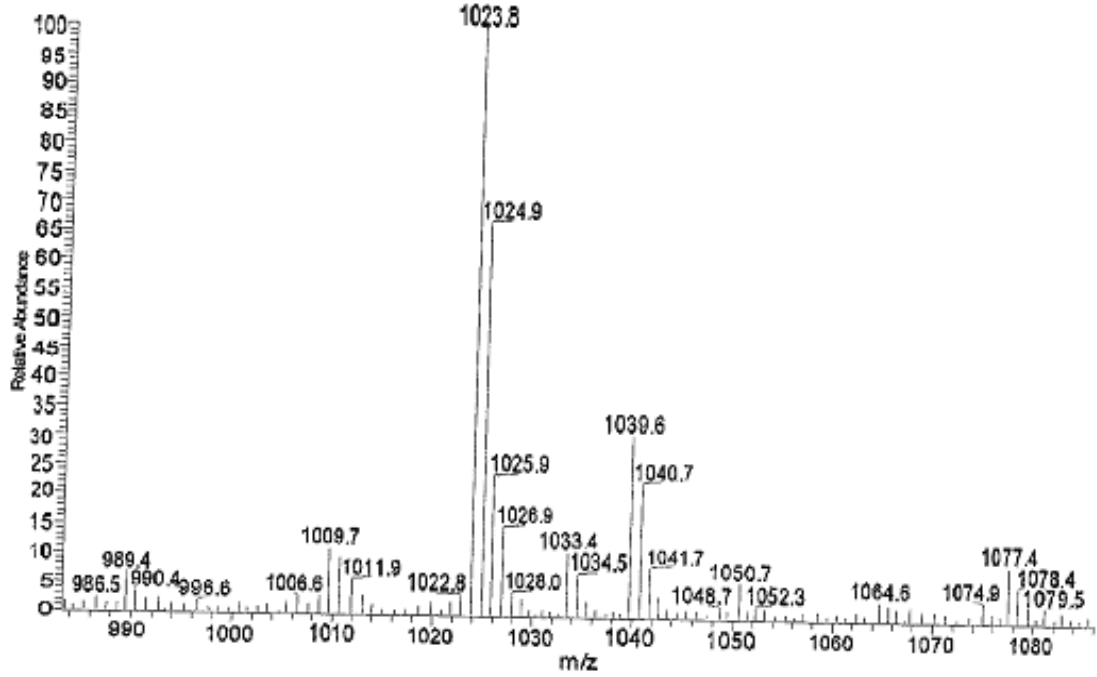


5 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometrisi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometrisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



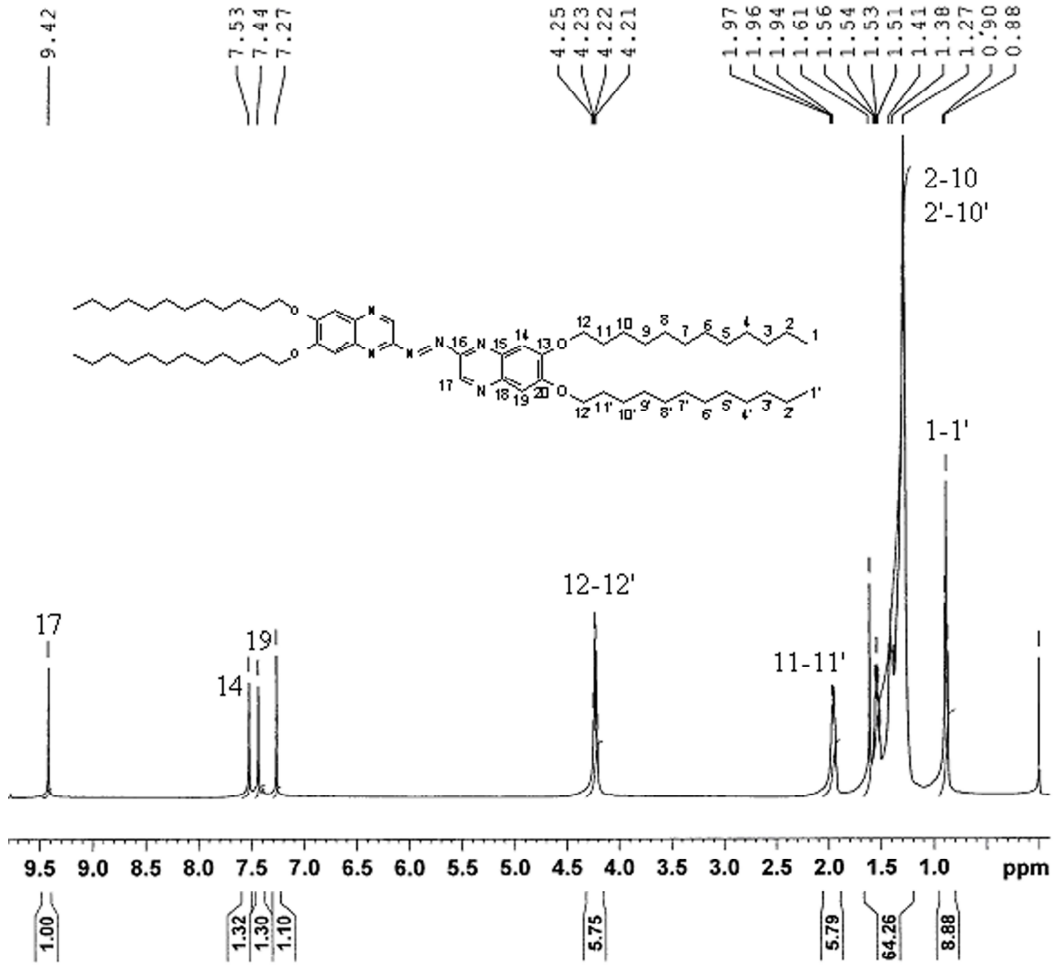
Spektrum 6.7. 5 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet: 2955, 2852 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1614 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi); 1538 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1503 ($\text{N}=\text{N}$ gerilmesi); 1242-1210 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması ve **4** numaralı bileşik yapısındaki N-H ve O-H gerilmelerinin kayboluşu beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.7.).



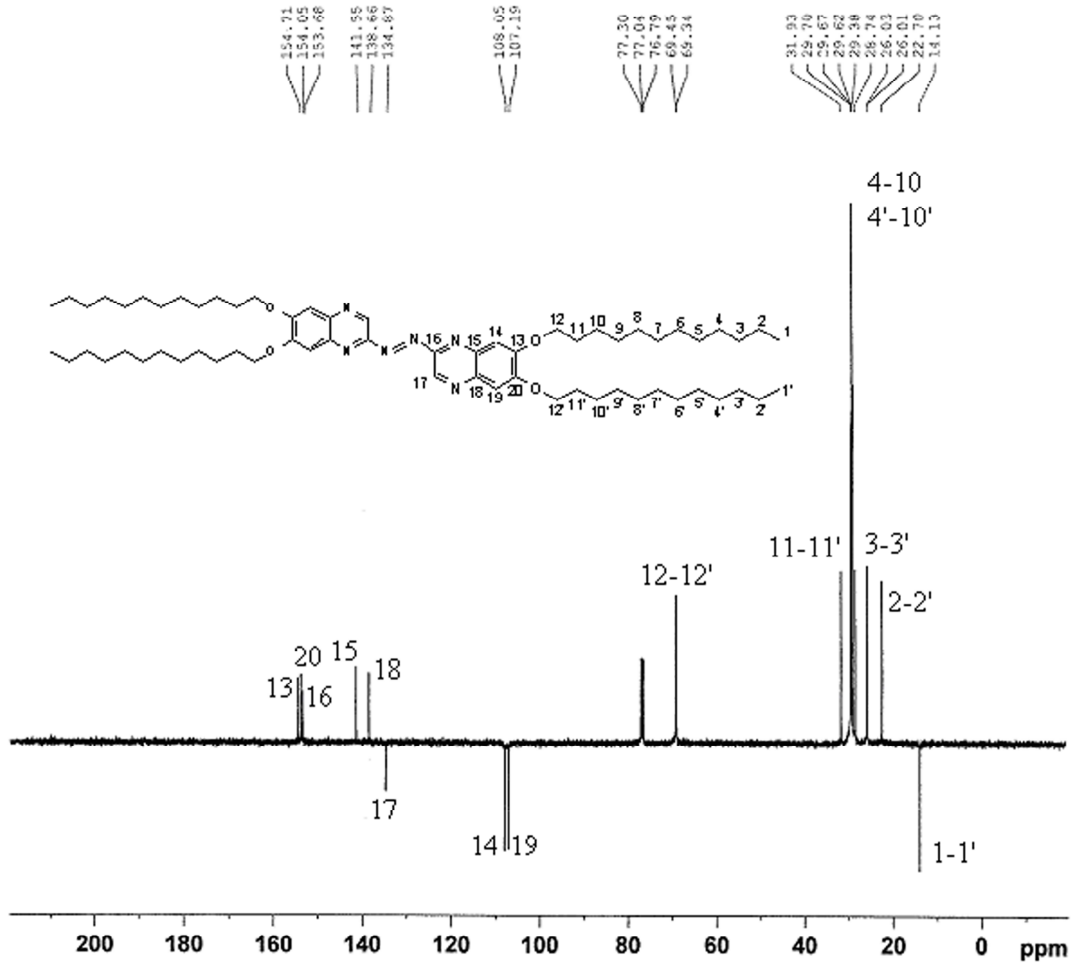
Spektrum 6.8. 5 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu.

Kütle Spektrumu (ES): 5 numaralı bileşiğin kütle spektrumunda % 100 bağlı bollukta 1023.8'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 6.8.).



Spektrum 6.9. 5 Numaralı Bileşiğe Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

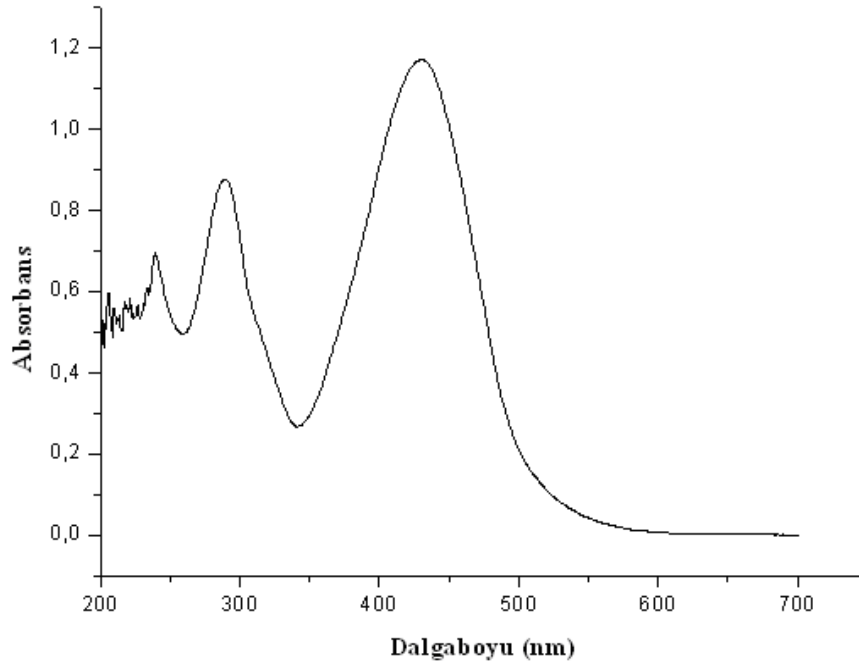
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz), $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.9), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [78,79,81,82,83] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.88 ppm'de 1 ve 1' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.61-1.27 ppm'de 2-10 ve 2'-10' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.97-1.94 ppm'de alkil zincirindeki 11 ve 11' numaralı $\beta\text{-CH}_2$ protonlarına ait üçlü bir pik, 4.25-4.21 ppm'de 12 ve 12' numaralı OCH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 7.44 ppm'de 19 numaralı aromatik CH protonlarına ait tekli bir pik, 7.53 ppm'de 14 numaralı aromatik CH protonuna ait tekli bir pik ve 9.42 ppm'de 17 numaralı N=CH protonuna ait tekli bir pik gözlenmektedir. Elde edilen bu bulgular 4 numaralı bileşik ile $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın reaksiyonunun gerçekleştiğini ve 5 numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 6.9.).



Spektrum 6.10. 5 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C -APT NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlarına ait pikler ise spektrumun üst kısmında yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.10), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (87) dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.13 ppm'de 1 ve 1' numaralı CH_3 karbonuna ait pik, 22.70 ppm'de 2 ve 2' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonuna ait pik, 26.01 ppm'de 3 ve 3' numaralı CH_2 karbonuna ait pik, 26.03-28.74 ppm'de 4-10 ve 4'-10' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 31.93 ppm'de 11 ve 11' numaralı $\beta\text{-CH}_2$ karbonuna ait pik ve 69.40 ppm'de 12 ve 12' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik gözlenmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 107.19 ppm'de 19 numaralı CH karbonuna ait pik, 108.05 ppm'de 14 numaralı CH karbonuna ait pik, 134.87 ppm'de 17 numaralı

C=NH karbonuna ait pik, 138.66, 141.55, 153.68, 154.05 ve 154.71 ppm’de sırasıyla 18, 15, 16, 20 ve 13 kuaterner karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında **4** numaralı bileşikten hareketle **5** numaralı bileşiğin elde edildiği görülmektedir (Spektrum 6.10.).



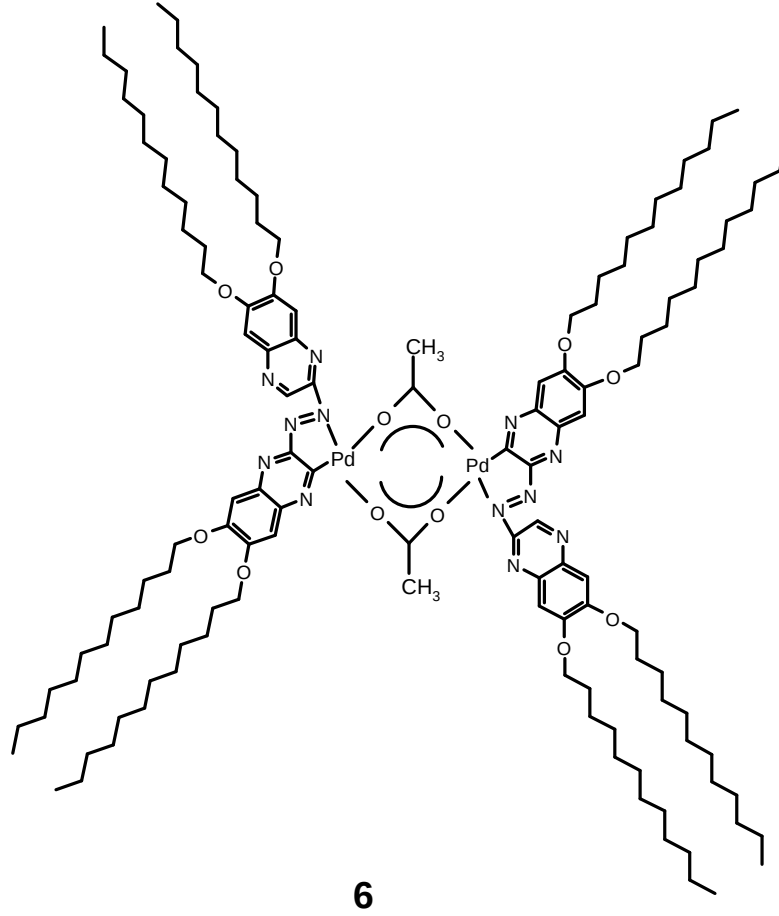
Spektrum 6.11. 5 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{max} /nm: 5 numaralı bileşiğin kloroform içerisinde $2.9 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.11) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.2’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde daha önce sentezlenmiş benzer yapıdaki azokinoksalinlerle [78,79] bu çalışmada elde edilen **5** numaralı bileşiğin benzer dalga boylarında absorpsiyon yaptıkları görülmektedir. **5** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde (Spektrum 6.11.) 239.5 nm’de π - π^* geçişi ile oluşan benzene ait E_2 bandı, 289.5 nm’de n - σ^* geçişine karşılık gelen bir band ve 430.5 nm’de (-N=N-) grubuna ait konjugasyonla kırmızıya kaymış n - π^* geçişine karşılık bir band görülmektedir. Bu durum beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.11.).

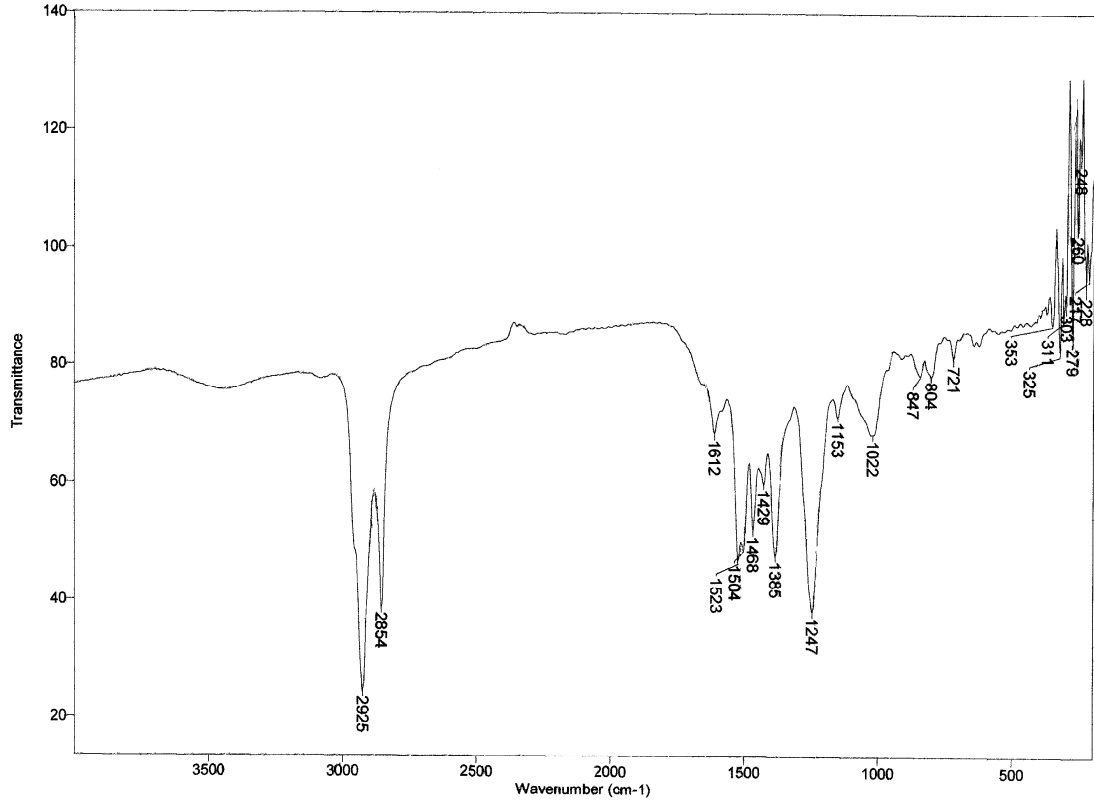
Tablo 6.2. 5 Numaralı Bileşğin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon [\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]\text{X}10^4$
5	430.5	4.04
	289.5	3.02
	239.5	2.39

6.3. Di- μ -aseto-2,2'-azobis[5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin] dipalladyum (II) (6)

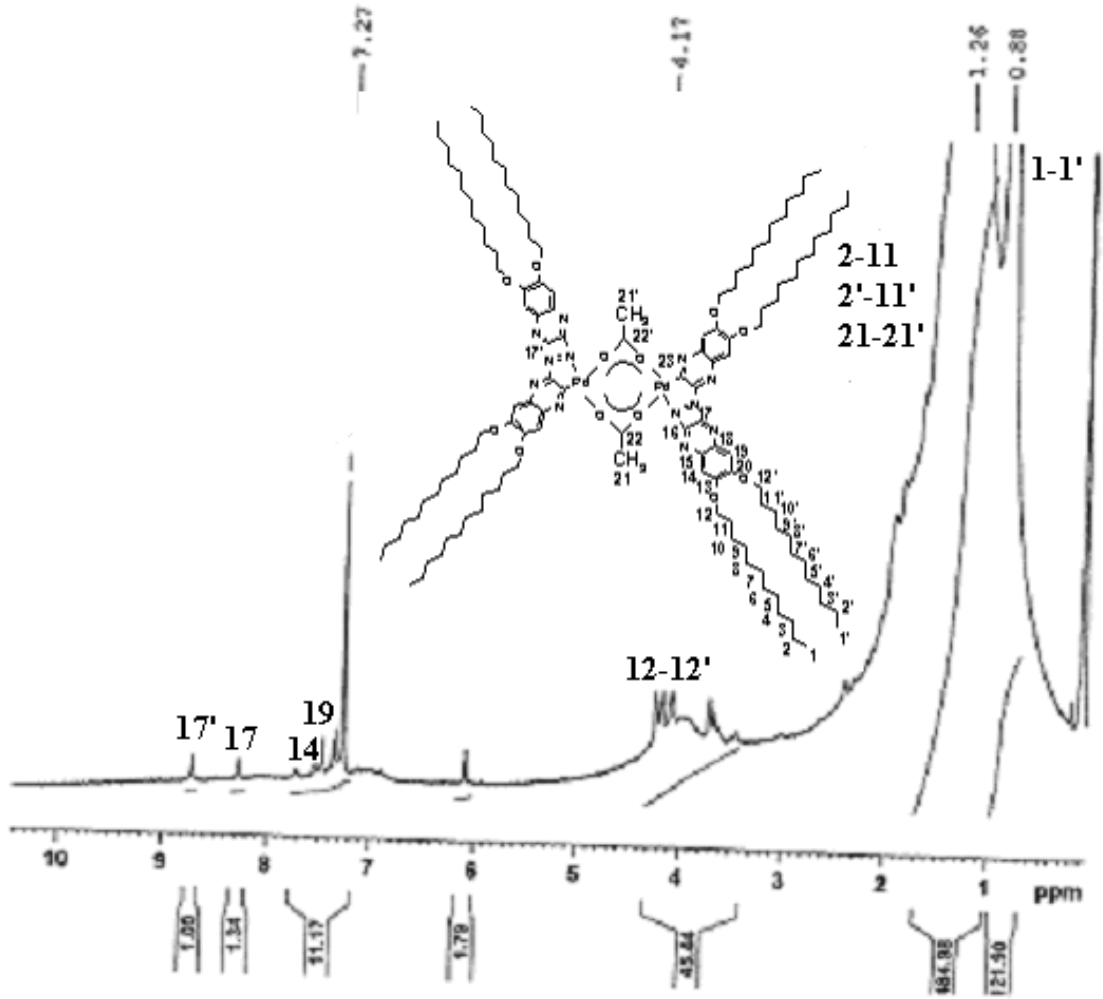


6 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometrisi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometrisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir



Spektrum 6.12. 6 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu.

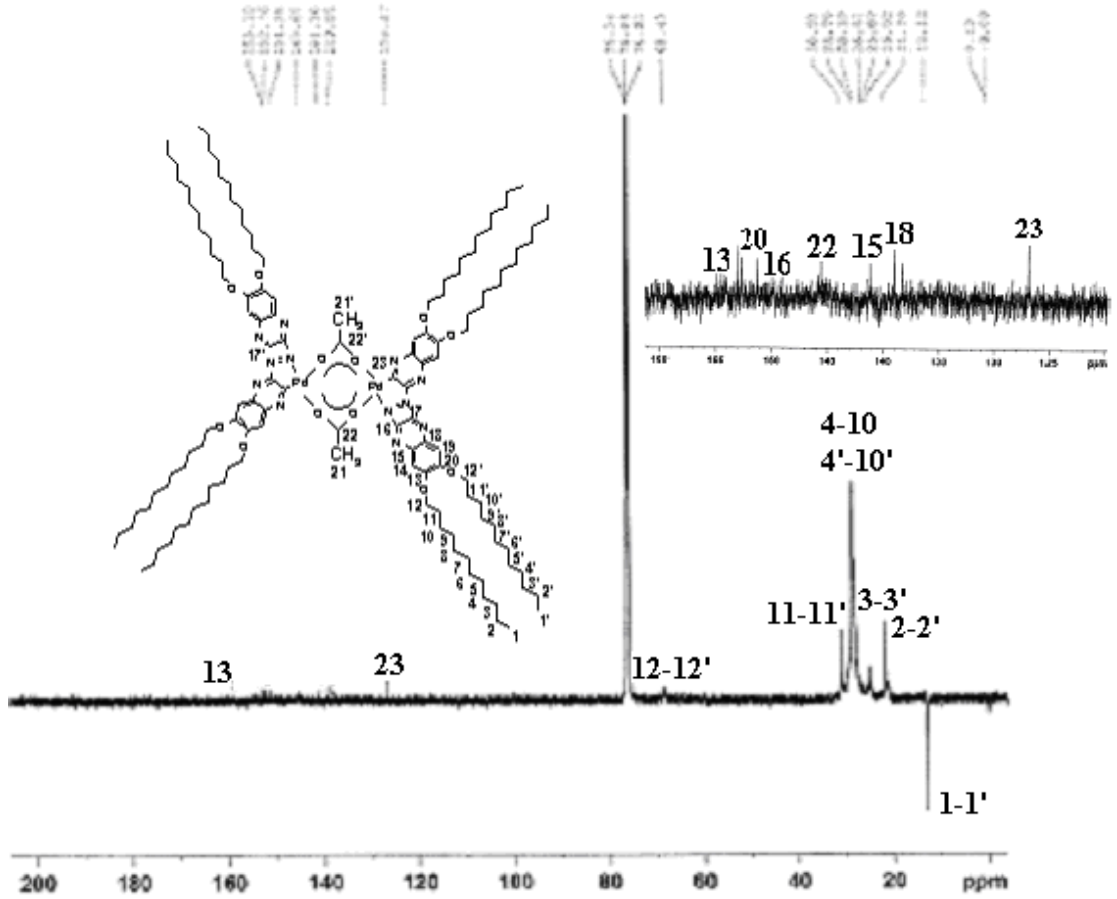
FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), KBr tablet: 2925, 2854 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 1612 (C=N gerilmesi); 1523 (C=C gerilmesi); 1504 (N=N gerilmesi) piklerinin bulunması, 1247'de (C_{ar}-O-C gerilmesi) ve asetat grubuna ait (C-O gerilmesi)'nin üst üste gelmesi ile geniş bir pikin oluşması 5 numaralı bileşiğin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında asetat köprülerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu durum beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.12.).



Spektrum 6.13. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu.

^1H -NMR Spektrumu: (500MHz), δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (Spektrum 6.13.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [78,79,81,82,83,88,89,90] dikkate alınarak yorumlanmıştır.

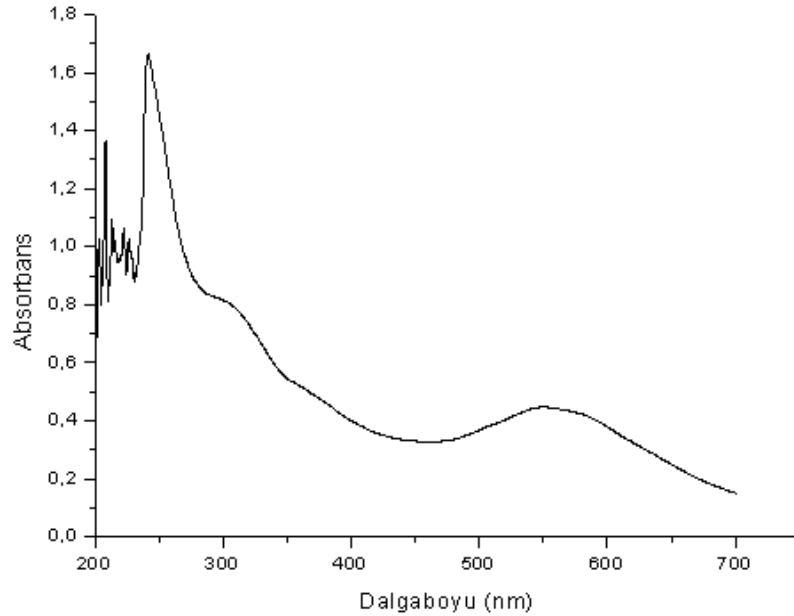
0.88 ppm’de 1 ve 1’ numaralı CH_3 protonuna ait bir pik, 1.26 ppm’de 2-11 ve 2’-11’ numaralı alkil zincirindeki CH_2 protonlarını ve asetat köprülerindeki 21-21’ numaralı $\text{CH}_3\text{-COO}$ protonlarını kapsayan geniş çoklu bir pik, 4.17 ppm’de alkil zincirindeki 12-12’ numaralı OCH_2 protonlarına ait üçlü bir pik, 7.35 ppm’de 19 numaralı aromatik CH protonuna ait tekli bir pik, 7.45 ppm’de 14 numaralı aromatik CH protonuna ait tekli bir pik, 8.72 ve 8.28 ppm’de sırasıyla 17 ve 17’ numaralı N=CH protonlarına ait tekli bir pik bulunmaktadır. Elde edilen bu bulgular 5 numaralı bileşiğin $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile süstitüe olduğunu göstermektedir (Spektrum 6.1



Spektrum 6.14. 6 Numaralı Bileşiğe Ait ¹³C-APT NMR Spektrumu.

¹³C-APT NMR Spektrumu: (500MHz) δ(ppm), CDCl₃: ¹³C-APT NMR spektrumunda CH₃, CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH₂ ve kuaterner karbonlarına ait pikler ise spektrumun üst kısmında yer almaktadır. Bu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (Spektrum 6.14.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler (91) dikkate alınarak yorumlanmıştır. 13.12 ppm'de 1 ve 1' numaralı CH₃ karbonuna ait pik, 21.70 ppm'de 2 ve 2' numaralı alkil zincirindeki CH₂ karbonuna ait pik, 25.02 ppm'de 3 ve 3' numaralı CH₂ karbonuna ait pik, 25.87-28.70 ppm'de 4-10 ve 4'-10' numaralı alkil zincirindeki CH₂ karbonlarına ait pikler, 30.93 ppm'de 11 ve 11' numaralı β-CH₂ karbonuna ait pik ve 68.43 ppm'de 12 ve 12' numaralı OCH₂ karbonuna ait pik gözlenmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 126.87, 139.05 ve 141.16 ppm'de sırasıyla 23, 18 ve 15 numaralı kuaterner karbon atomlarına ait pikler, 145.65 ppm'de 22 numaralı asetat köprüsündeki kuaterner karbon atomuna ait bir pik, 151.36 ppm'de 16 numaralı kuaterner atomuna ait bir pik, 152.76 ve 153.10 ppm'de 13 ve 20

numaralı kuaterner karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. Asetat köprüsündeki 21 numaralı CH_3 karbonunun teorik hesaplamalar neticesinde 22.2 ppm civarında bir pik vermesi beklenirken spektrumda böyle bir pik gözlenememiştir. Alifatik zincirde bulunan CH_2 karbonlarına ait yukarıya doğru olan piklerin, aşağı doğru çıkması beklenen 21 numaralı CH_3 karbonuna ait piki yukarı doğru çektiği düşünülmektedir. Bu sebepten dolayıda 21 numaralı karbona ait pik spektrumda gözlenememiştir. Ayrıca aşağı doğru çıkması beklenen 14-19 numaralı aromatik CH karbonlarına ve 17 numaralı $\text{N}=\text{CH}$ karbonuna ait piklerin gürültü piklerine karıştığı için spektrumda gözlenmediği düşünülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 5 numaralı bileşikten hareketle 6 numaralı bileşiğin elde edildiği görülmektedir (Spektrum 6.14).



Spektrum 6.15. 6 Numaralı Bileşiğe Ait UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{max} /nm: 6 numaralı bileşiğin kloroform içerisinde $2.1 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.15) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.3’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde daha önce sentezlenmiş benzer yapıdaki köprülü dipalladyum kompleksi ile [83] bu çalışmada elde edilen 6 numaralı bileşiğin benzer dalga boylarında absorpsiyon yaptıkları görülmektedir. 6 numaralı bileşik incelendiğinde yapıda aşırı konjugasyon

olması nedeniyle $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerinde kırmızıya kayma görülmektedir. Spektrum 6.15. incelendiğinde 549.5 nm’de bu geçişlere ait bir band görülmektedir. Bu durum beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.15.).

Tablo 6.3. 6 Numaralı Bileşiğin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

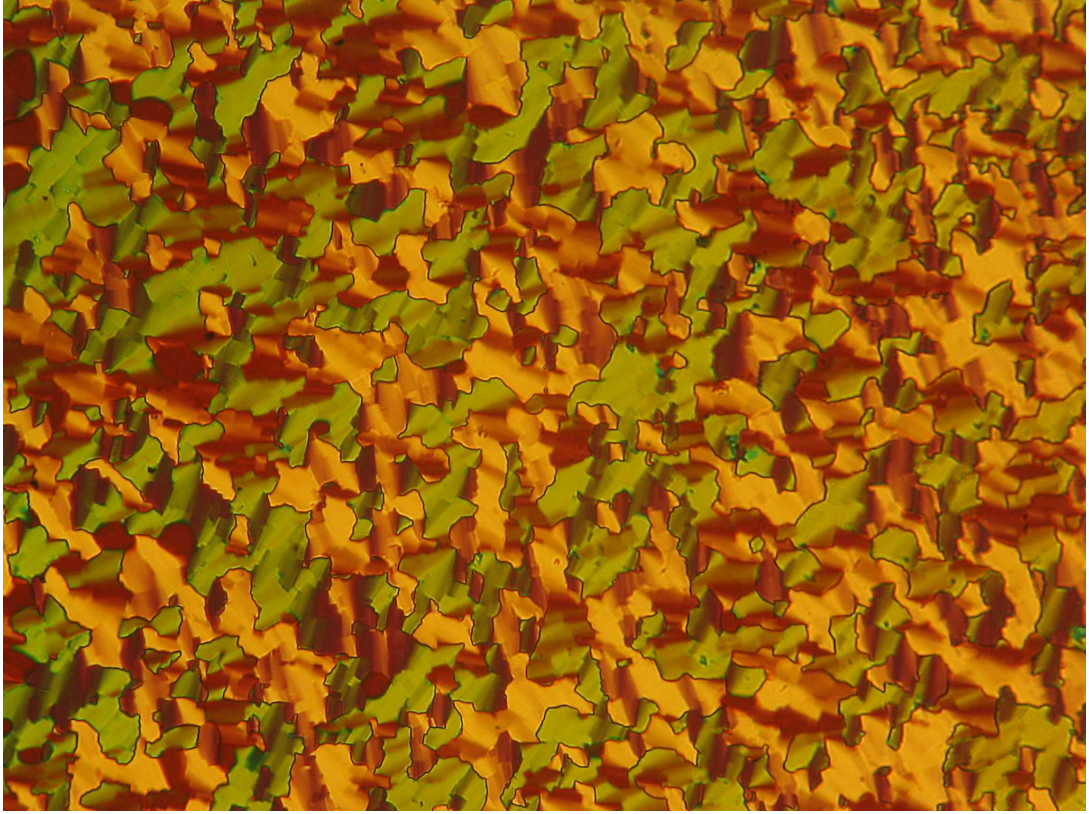
Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) \times 10^4]$
6	549.5	2.13
	241.5	7.91
	213.0	5.20

6.4. 5,6-bis(dodesiloksi)kinoksalin-2(1*H*)-one oksim (4) Bileşiğinin Mezomorfik Davranışı

4 numaralı bileşiğin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop, DSC ve X-ışınları ile incelendi. Elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmektedir.

Polarize Mikroskop ölçümleri

Polarize mikroskop incelemelerinde 4 numaralı bileşiğin, mikroskoba bağlı ısıtma ünitesi yardımıyla 10 °C/dak. ısıtma hızı ile belirli sıcaklığa kadar ısıtılıp soğutularak mezomorfik davranışı gözlenmeye çalışılmıştır. İlk ısıtmada madde 72 °C’de katı halden sıvı kristal faza geçti ve ısıtmaya devam edildiğinde 99 °C’de tamamem izotropik sıvıya dönüştü. 110 °C’ye kadar ısıtıldı. Daha sonra soğutmaya geçildi. Soğutma esnasında 67.2 °C’de sıvı kristal faz oluştu. 25 °C’ye kadar soğutulmaya devam edildi ve madde bu sıcaklıkta da sıvı kristal özelliğini korudu. 25 °C’den başlayarak ikinci ısıtma işlemi uygulandı. İkinci ısıtma esnasında madde 77.5 °C’de sıvı kristal fazdan izotropik faza geçti. 110 °C’ye kadar ısıtıldı ve soğutma işlemine geçildi. Soğutma esnasında 74 °C’de tekrar 4 numaralı bileşik sıvı kristal faz gösterdi. 4 numaralı bileşiğin sıvı kristal tekstürlerinin mozaik yapısında olduğu gözlemlendi (Şekil 6.1.).



Şekil 6.1. 4 Numaralı Bileşiğin 25°C’de Polarize Mikroskop Altındaki Mozaik Tekstürü (Büyütme X 25)

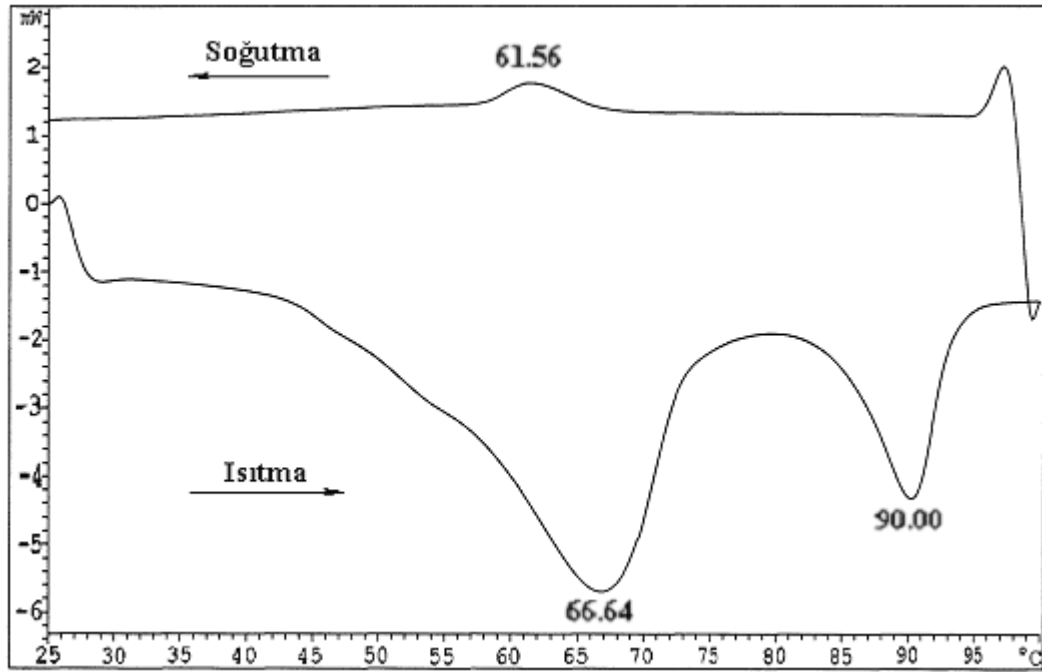
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile Ölçümler

4 numaralı bileşiğin 3.70 mg miktarından 10°C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumları (Spektrum 6.16.ve Spektrum 6.17.) incelendiğinde gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim ΔH (kJ/mol) değerleri Tablo 6.4.’de verilmiştir. Bileşik DSC fırını içerisinde ilk ısıtıldığında 66.64 °C’de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde 90 °C’de berraklaşarak izotropik sıvı haline geçmektedir. İlk soğutma sırasında 61.56 °C’de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken 25 °C’ye kadar soğutmaya devam edildiğinde 4 numaralı bileşik sıvı kristal özelliğini korumuştur (Spektrum 6.16.). İkinci ısıtma esnasında bileşik 71.77 °C’de sıvı kristal halden izotropik sıvı haline geçmektedir. İkinci kez soğutulduğunda ise 62.39 °C’de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken 25 °C’ye kadar soğutmaya devam edildiğinde ilk soğutmada olduğu gibi 4 numaralı bileşik sıvı kristal özelliğini korumuştur (Spektrum 6.17.). Bu bileşiğin polarize mikroskopta gözlemlenen ikinci ısıtma ve soğutma kademelerine

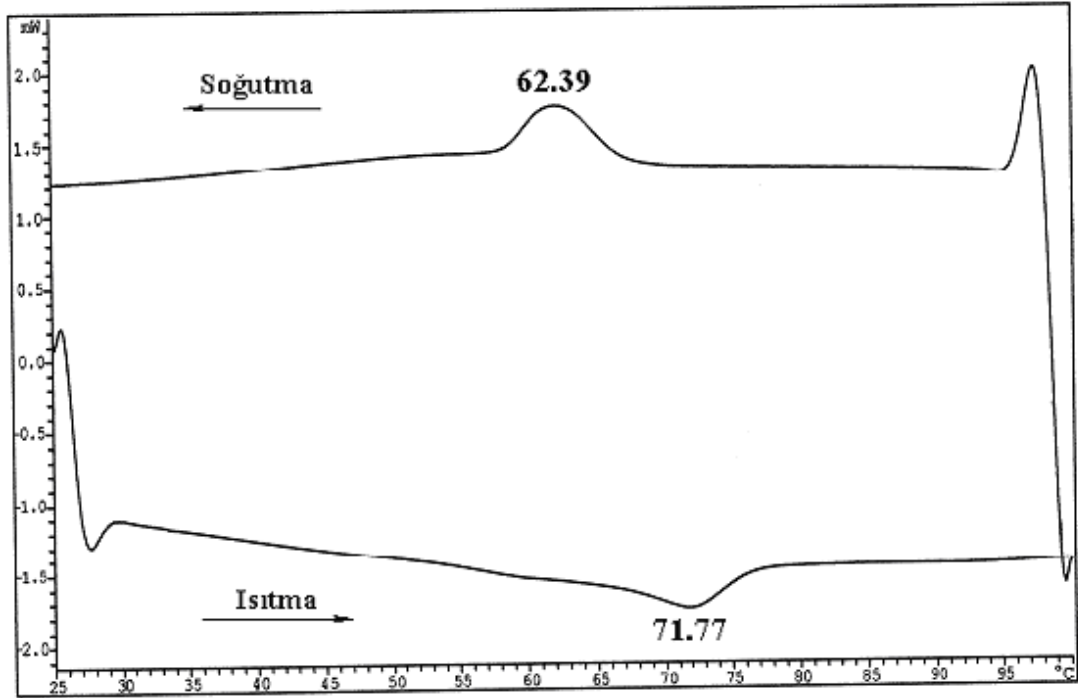
ait termotropik geçişleri DSC spektrumdan (Spektrum 6.17.) elde edilen faz geçiş sıcaklıklarına benzerlik göstermektedir.

Tablo 6.4. 4 Numaralı Bileşik İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol).

	Katı $\xrightleftharpoons[^{\circ}\text{C}]{} \text{Sıvı Kristal}$	ΔH (kJ/mol)	Sıvı Kristal $\xrightleftharpoons[^{\circ}\text{C}]{} \text{Sıvı}$	ΔH (kJ/mol)
1. Isıtma	66.64	51.87	90.00	13.11
1. Soğutma	-	-	61.56	1.74
2. Isıtma	-	-	71.77	1.66
2. Soğutma	-	-	62.39	1.84



Spektrum 6.16. 4 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu (İlk Isıtma ve Soğutma).



Spektrum 6.17. 4 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu (İkinci Isıtma ve Soğutma).

X-Işınları ile Ölçümler

Bu bileşiğin X-ışınları kırınımı spektrumu (Spektrum 6.17.), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [64,65] dikkate alınarak yorumlanmıştır.

Spektrum 6.17 incelendiğinde 5 tane dar açılı pik ve alkil zincirlerinin erimesine tekabül eden $2\theta = 20.046^\circ$ ($d = 4.42 \text{ \AA}$) de geniş bir band gözlenmektedir.

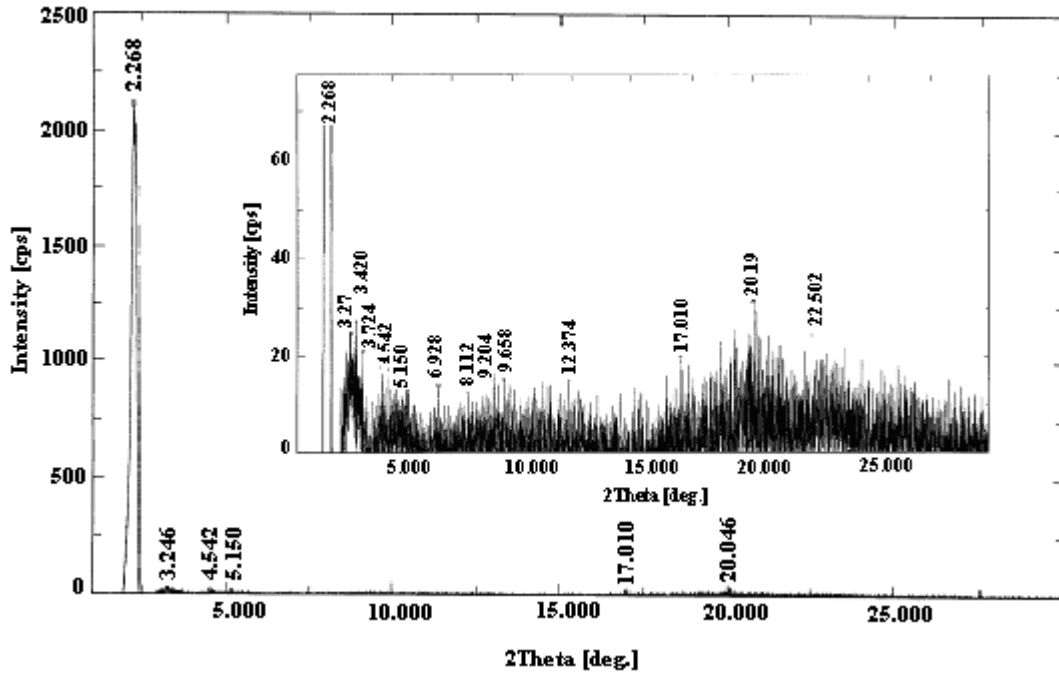
X-ışınları spektrumundan elde edilen d_0 değeri yardımıyla hekzagonal sistemde kolonlar arası mesafe (a , kafes sabiti), $a = 2d_0/\sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Buna göre 4 numaralı bileşik için kafes sabiti (a);

$$a = 2d_0/\sqrt{3}$$

$$a = 2.(38.92)/\sqrt{3}$$

$$a = 44.9 \text{ \AA} \quad \text{bulunur.}$$

4 numaralı maddenin oda sıcaklığında alınan X-ışınları kırınımı spektrumundan (Spektrum 6.18) elde edilen veriler Tablo 6.5.'de verilmiştir.



Spektrum 6.18. 4 Numaralı Bileşiğe Ait X-Işınları Kırınımı Spektrumu.

Tablo 6.5. 4 Numaralı Bileşiğin Oda Sıcaklığında X-Işınları Kırınımı Verileri.

Bileşik	Diskler Arası Mesafe(d)			Miller İndisleri	Kafes Sabiti (a)
	$d_{bulunan}$	$d_{hesaplanan}$	Oran		
4	38.92	38.92	1	100	$a = 44.9 \text{ Å}$
	23.70	22.47	$\sqrt{3}$	110	
	19.43	19.46	$\sqrt{4}$	200	
	15.54	14.71	$\sqrt{7}$	210	
	12.74	12.97	$\sqrt{9}$	300	
	4.42	-	-	-	
	3.94	-	-	-	

4 numaralı bileşğin dar açılı piklerinin d değerleri oranları; $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}$ olduğu görülmüştür. Pikler arasındaki bu oran moleküllerin hekzagonal kolomnar fazda düzenlendiğini göstermektedir. Ayrıca $2\theta = 20.046^\circ$ de geniş bir bandın gözlenmesi moleküllerin kolonlar içerisinde düzenli yerleşmediğini gösterir.

Optik polarize mikroskop, DSC ve X-ışınları kırınımı ile mezofaz davranışı incelenen **4** numaralı bileşik diskotik hekzagonal düzensiz kolomnar faz (Col_{hd}) gösterir ve termotropik sıvı kristaldir.

KAYNAKLAR

1. Karakurt A. and Dalkara S., *FABAD J. Pharm. Sci.*, 1999, 24, 143-156
2. Bambenek M. A. and Pelaum R. T., *Inor. Chem.*, 1963, 2, 21.
3. Karakurt A. and Dalkara S., *FABAD J. Pharm. Sci.*, 1999, 24, 157-169
4. Chakravorty A., *Coord. Chem. Rev.*, 1974, 13, 1-46
5. Miglichian V., *Open-Chain Saturated Compounds, Org. Synth.*, New York, Reinhold Pub. Corp., 1957, 703-707
6. Jerslev B., *Crystal Structure of Oximes, Nature*, 1957, 180, 1410-1412
7. Werner A., *Chem. Ber.*, 1890, 23, 2336-2339
8. Tegye Z. and Matkovics B., *Magy. Kem. Foly.*, 1968, 74(3), 116-119. *Ref: C. A.*, 1968, 69, 2780c.
9. Holan G., Johnson WMP., Rihs K., and Virgona CT., *Pestic. Sci.*, 1984, 15, 361-368.
10. Matlin SA, Jiang LX, Roshdy S., and Zhou RH., *J. Liquid Chromatography*, 1990, 13(17), 3455-3463.
11. Armor J. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102(4), 1453-1454.
12. Dokic S. and Cakara M., *Chem. Ind.*, 1964, 13(4), 261-266. *Ref: C. A.*, 1964, 61, 10545c
13. Barton DHR., Fernandez I., Richard CS., and Zard SZ., *Tetrahedron*, 1987, 43(3), 551-558.
14. Wagner RB., Zook HD., *Synthetic Org. Chem.*, New York, John Wiley and Sons Inc, 1953, 739-745.
15. March J., New York, *Mc Graw-Hill Book Company*, 1977.
16. Kukushkin V. Y., Pombeiro A. J. L., *Coord. Chem. Rev.* 1999, 181, 147-175
17. Müller E., *Pure Appl. Chem.*, 1968, 16(1), 67-153.
18. Forman S. E., *J. Org. Chem.*, 1964, 29(II), 3323-3327.
19. Ābele E. and Lukevics E., *Org. Prep. and Proc. Int.*, 2000, 32(3), 235-264.
20. Grundmann C., Mini V., Dean J. M., and Frommeld H. D., *Annalen Chem.*, 1965, 687, 191-214.
21. Grundmann C., *Forschr. Chem. Forsch.*, 1966, 62, 711.
22. Alexandrou N. E. and Nicolaides D. N., *J. Chem. Soc.*, 1969, 17, 2319.

23. Adams J. P., *Contemporary Org. Synth.*, 1997, 4 (183), 517-543.
24. Freeman J.P., *Chem Rev.*, 1973, 73(4), 283-292
25. Baltork I. M. and Poranshirvani, *Synth. Commun.*, 1996, 26, 1.
26. Gnichtel H. and Möller B., *Liebigs. Ann. Chem.*, 1981, 10, 1751-1759.
27. Bodendorf K. and Towliati H., *Arch. Pharm.*, 1965, 298(5), 293-297. *Ref: C.A.* 1965, 63, 5629c.
28. Kövendi A. and Kircz M., *Chem. Ber.*, 1965, 98, 1049.
29. Mohareb R. M., Habashi A., Hafez E. A. A., and Sherif S.M., *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 1987, 320, 776-780.
30. Grellmann K. H. And Tauer E., *Tetrahedron Lett.*, 1974, 42, 3707-3710.
31. Hosokawa T., Ohta T., Okamoto Y., and Murahashi S. I., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 1259-1260.
32. Tibor Z., *C.A.*, (Vol:55, 13749f) *Biochem.Pharmacol.*, 7, 195-220, (1961).
33. Stetter J., Buechel K. H., Reinecke P., Brandes W., and Frohberger P. E., *C. A.* (1984, Vol: 100, 6525e). *Ger.Offen*, 1983, 3, 208, 194.
34. Haken P., Appleton R. F., and Armitage B. P., *C. A.* (1980, Vol:93, 94994x). *Eur.Pat.*, 1980, 6, 254.
35. Massolini G., Kitsos M., Gandini C., and Coccialanza G., *C. A.*, (1989, Vol: 111, 110906t) *Pestic.Sci.*, 1989, 26(2), 209-214.
36. Dorn F., *C.A.*, (1982, Vol:97, 163017c). *Eur. Pat.*, 1981, 49, 854.
37. Chi-tung H., *C. A.*, (1987, Vol: 106, 66751j). *Eur. Pat*, 1986, 198, 687.
38. Gustav W., *C. A.* (1967, Vo1:66, 28891c). *U. S. Patent.*, 1966, 3,282,672.
39. Yamada Y., Saito J., Gotoh T., Katsumata O., and Sakawa S., *C. A.* (1984, Vol:101, 21074w). *Eur.Pat.*, 1984, 112, 524.
40. Bull M. J., Davies J. H., Searle R. J. G., and Henry M., *Pestic. Sci.*, 1980, 11 (2), 249- 256.
41. Lorenz W. and Hamman I., *C. A.*, 1972, 76, 33961m.
42. Gutman A. D., *C. A.*, (1972, Vol: 76, 25422w). *Ger.Offen.*, 1971, 2, 116, 369.
43. Epstein J. and Bodor N. S., *C. A.* (1981, Vol: 95, 62009e). *U. S. Patent.*, 1981, 4, 263, 305.
44. Nishioka T., Maehara A., Mizutani M., Itaya N., Nakayama I., and Hirano, *C. A.* (1980, Vol:92, 198103b). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho.*, 1979, 19, 138, 532.

45. Karrer F., C. A. (1987, Vol:106, 101739k). *Eur. Pat.*, 1986, 200, 686.
46. Searle R. J. G., Haddock E., and Hopwood W. J., C. A., (1971, Vol.74, 42185x).
British Patent., 1971, 1, 207, 788.
47. De Silva W., C.A., (Vol:98, 160421q) *U.S. Patent.*, 1983, 4,365,981.
48. Markley L. D., C. A., (1991, Vol: 115, 114366x) *U. S. Patent.*, 1991, 5,013,352.
49. Acton E. M., Lerom M. W., and Stone H., C. A. (1979, Vol: 90, 70801u).
U.S.S.R., 1978, 632, 689.
50. Unterhalt B. and Ghorri M. Z., *Lebensm.-Unters. Forsch.*, 1980, 170 (1), 34-35.
51. Sikder A. K., Pandey K. S., Jalswal D. K., and Dube Shaski, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1992, 44(12), 1038-40.
52. Edery H. and Schatzberg, Parath G., *Science.*, 1958, 128, 1137-1138.
53. Inns R. H. and Leadbeater L., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1983, 35(7), 427-433.
54. Mathias G., *Double Liaison*, 1965, 113, 47-51.
55. Zbigniew J., and Andrzej G., *Polimery.*, 1963, 8(7-8), 287-90.
56. Pham H. C., Chanvattey S., Azum M. C., and Duch K. P., *Therapie.*, 1970, 25(3), 539- 552.
57. Pliva T., C. A. (1971, Vol:74, 142295b). *Brit. Pat.*, 1971, 1, 221.088.
58. Brooks S.G., Evans G. F. H., Green J. S., and Wyman L. J., *J. Chem. Soc.*, 1958, 4614-4628.
59. Kurihara T., Takeda H., and Ishizawa F., C. A., (Vol: 95, 186153s). *Annu. Rep. Tohoku Coll. Pharm.*, 1980, 27, 145-152.
60. Steinmetz H. J. and Schwochou K., C. A. (1993, Vol:119, 130418d). *Ger. Offen.*, 1992, 4,128,181.
61. Toyoda T., Nohara I., Miyasaka M., and Dezuki H., C. A. (1993, Vol:118, 175541j). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.*, 1993, 05, 09, 493.
62. Hercules Inc., C. A., (1982, Vol:96, 40744j). *Neth. Path.*, 1981, 80,01,748.
63. Yoshioka Y., C. A., (1987, Vol:107, 178314w). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.*, 1987, 62, 22, 871.
64. Gümüş G. and Ahsen V., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (2000), 348, 167-178,
65. Ohta K., Hasebe H., Moriya M., Fujimoto T. and Yamamoto I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, 208, 43-54.

66. Kuntschik L. F., and Edwards R. S., C. A. (1971, Vol:72, 80662s).*Ger. Offen.*, 1970, 1,930,711.
67. Unilever N. V., C. A. (1961, Vol:35, 15966c). *Ger. Offen.*, 1959, 1,059,631.
68. Alikina N. A., Korolkova L. V., and Nakostik V. L., C. A. (1988, Vol:110, 119604e). *U.S.S.R.*, 1988, 1,440,954.
69. Rentzea C., Sauter H., Spiegler W., and Jung J. C. A., (1985, 102, 113508q). *Ger. Offen.*, 1984, 3,321,183.
70. Khoo I. C., *Liquid Crystals; Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, New York, 1995.
71. Gray G. W., The Chemistry of Liquid Crystals, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1983, A 309, 77-92.
72. Collings P. J., and Hird M., *Introduction to Liquid Crystals; Chemistry and Physics*, 1997.
73. Gündüz E., *Bilim ve Teknik*, Eylül 1992, 43-44.
74. Refioğlu İ. H., *Bilim ve Teknik*, 11-15.
75. Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A., Liquid Crystals of Disc-like Molecules, *Pramana*, 1977, 7, 471-480.
76. Chandrasekhar S., Liquid crystals of disc-like molecules, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1983, A 309, 93-103.
77. Weller M. T., *Inorg. Mater. Chem.*, 1994
78. Koçak A., and Bekaroğlu Ö., *Helv. Chim. Acta*, 1984, 67, 1503-1505.
79. Gül A., Okur A. İ., Can Ş., and Bekaroğlu Ö., *Chem. Ber.*, 1986, 119, 3870-3872.
80. Ertaş M., Gürek A., Gül A., and Bekaroğlu Ö., *J. Chem. Research (S)*, 1988,109., *J. Chem. Research (M)* 1988, 1157-1167.
81. Altuntaş Z. and Bekaroğlu Ö., *J. Chem. Research (S)*, 1994, 24-25.
82. Yılmaz İ. and Bekaroğlu Ö., *Paper E/7/08640G*, 1997.
83. Gürsoy S., Koçak M., and Bekaroğlu Ö., *Monatshefte für Chemie*, 2000, 131, 181-185.
84. Houben J. and Kauffmann H., *Ber. Chem. Ges.*, 1913, 46, 2831-2835.
85. Ponzio G. and Baldracco F., *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, 60, 415-429.
86. Antonisse M. M. G., Snellink-Ruël B. H. M., Yigit I., Engbersen J. F. J., and Reinhoudt D. N., *J. Org. Chem.*, 1997, 62(26), 9034-9038.
87. Aiello I., Ghedini M., and Zanchini C., *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 255, 133-137.

88. Aiello I., Crispini A., Ghedini M., Deda M., and Barigelletti F., *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 308, 121-128.
89. Ghedini M., Pucci D., Crispini A., Aiello I., Barigelletti F., Gessi A., and Francescangeli O., *Appl. Organometal. Chem.*, 1999, 13, 565-581.
90. Aiello I., Ghedini M. and Deda M., *J. of Luminescence*, 2002, 96, 249-259.
91. Praefcke K., Bilgin B., Pickardt J., and Borowski M., *J. Organomet. Chem.*, 1999, 592, 155-161.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma DİNÇER, 1978 İstanbul doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli'nin Gebze ilçesinde tamamlamıştır. 2000 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır. 2001 Ekim ayından itibaren Kocaeli Üniversitesi Gebze Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.