ÖZET

Doktora tezi

DİSKOTİK MAKROMOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Özcan KOÇYİĞİT
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER
2009, 194 sayfa
Jüri:
Prof. Dr. H.İsmet UÇAN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Doç. Dr. Fatma KARİPÇİN
Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER

Bu çalışmanın birinci bölümümde çıkış maddesi olarak, 1,2-dimetoksibenzen (veratrol) kullanıldı. Veratrol, susuz demir(III)klorür ve diklormetanlı ortamda literatürde verilen metoda göre trimerizasyon reaksiyonuna tabi tutuldu ve 2,3,6,7,10,11- hekzametoksitrifenilen sentezlendi. Bu bileşiğe daha sonra BBr_3 ile muamele edilerek 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitrifenilen sentezlendi. Sentezlenen trifenilen çekirdek ile; etilbromoasetat, metil(4-bromometil)benzoat, metil 5-bromovalereat ve metil 6-bromovalereat sıvı kristal özellik gösterebilen liganları elde edildi.

Sentezlenen bu ligandlar HCl ile etkileştirilip, daha sonra etanollü ortamda $[\{Fe(Salen)\}_2O]$, $[\{Cr(Salen)\}_2O]$, $[\{Fe(Saloph)\}_2O]$, $[\{Cr(Saloph)\}_2O]$ köprü kompleksleri ile reaksiyona tabi tutularak yeni Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edildi. Ayrıca bu trifenilen çekirdeğe 2-[(2-Kloroetilimino)metil]fenol Schiff bazı bağlanarak sentezlenen liganda, etanollü ortamda Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek bu ligandların renkli kompleksleri elde edildi.

Bu çalışmanın ikinci bölümümde çıkış maddesi olarak 1,3,5-tris(bromometil)benzen kullanıldı. 1,3,5-Tris(bromometil)benzen K_2CO_3 ve asetonitrilli ortamda 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyona girerek, 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen (TRIPOD) elde edildi. Bu bileşiğin benzer literatürlerden faydalanarak çeşitli aminler ile kenetlenme reaksiyonu verdirilmesi sonucu Tripodal Schiff bazları sentezlendi. Tripodal Schiff bazlarının sentezi için 5-aminoisoftalikasit, 4-aminobenzoikasit ve 4-nitroanilin molekülleri kullanıldı. Daha sonra etanollü ortamda [{Fe(Salen)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Fe(Saloph)}$_2$ O], [{Cr(Saloph)}$_2$ O] köprü kompleksleri ile reaksiyona tabi tutularak yeni Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edildi.

Sonuç olarak trifenilen çekirdekli beş, tripod çekirdekli üç toplam sekiz farklı ligand ve kompleksleri izole edilerek, elementel analizleri, FT-IR, ^{1}H-NMR, manyetik süsseptibilite ve TGA/DTG spektrumları alınarak yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Trifenilen, Sıvı kristal, Schiff baz, Tripod, Salen, Saloph

ABSTRACT

Phd Thesis

THE SYNTHESIS OF DISCOTIC MACROMOLECULERS AND INVESTIGATION OF THEIR METAL COMPLEXES

Özcan KOÇYİĞİT

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER

2009, 194 pages

Jury;

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

Prof. Dr.Emine ÖZCAN

Asist. Prof. Dr. Fatma KARİPÇİN

Asist. Prof. Dr. Ersin GÜLER

In the first part of this study, 1,2-dimethoxybenzene (veratrole) was used as an initial reagent. According to the literature, 2,3,6,7,10,11-hexamethoxytriphenylene was synthesized by the trimerisation reaction of veratrol and nonaqueous iron(III)chloride in dichloromethane medium. This compound was then treated with BBr_3 and the resulting 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene compound was obtained. That triphenylene compound was reacted with each of the ethylbromoacetate, methyl(4-bromomethyl)benzoate, methly 5-bromovalerate and methyl 6-bromovalerate reactants ligands which show liquid crystal property were synthesized.

After the esteric ends of these ligands were acidified, in ethanol medium, new complexes of Fe(III) and Cr(III) were obtained by the reaction of ligands and these following bridged complexes; $[\{Fe(Salen)\}_2O]$, $[\{Cr(Salen)\}_2O]$, $[\{Fe(Saloph)\}_2 O]$, $[\{Cr(Saloph)\}_2 O]$. Additionally, 2-[(2-chloroethylimino)methyl]phenol Schiff base

was bonded to that triphenylene compound and in ethanol medium, acetate salts of Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) and Cd(II) were added seperately to that ligand solution to make colorful complexes.

In the second part of this study, 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene was used as an initial reagent. 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene was reacted with 4-hydroxybenzaldehyde in K_2CO_3 and acetonitrile medium to obtain 1,3,5-tris(formylphenoxymethyl)benzene (TRIPOD). According to the literature, as a result of the coupling reactions of that ligands and different amine compounds Tripodal schiff bases were synthesized. 5-Aminoisophtalicacid, 4-aminobenzoicacid and 4-nitroaniline molecules were used for these synthesis. Then, in ethanol medium new complexes of Fe(III) and Cr(III) were obtained by the reaction of that Schiff bases and these following bridged complexes; $[\{Fe(Salen)\}_2O]$, $[\{Cr(Salen)\}_2O]$, $[\{Fe(Saloph)\}_2 O]$, $[\{Cr(Saloph)\}_2 O]$.

As a result, five triphenylene compounds, three TRIPOD compounds, as a total eight different ligands and their complexes were isolated and by using FT-IR, ^{1}H-NMR, magnetic susceptibility and TGA/DTG their elemental analysis were performed.

Key words: Triphenylene, Liquid crystal, Schiff baz, Tripod, Salen, Saloph

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç.Dr. Ersin GÜLER yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan değerli hocam Yrd. Doç.Dr. Ersin GÜLER'e saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Tez konumun belirlenmesinden tezimin tamamlanmasına kadar gecen sürecte hiçbir zaman emeğini esigemeyen saygı deger hocam Prof.Dr. H. İsmet UÇAN' a ayrıca teşekkür ederim. Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komite Üyelerinden Doç.Dr. Fatma KARİPCİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ'e, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Tahsil hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan aileme, evlilik hayatım boyunca bu zorlu dönemi geçirmem de bana sabırla ve özenle yardımcı olan eşime ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Yine tez çalışmama 06101042 proje numarasıyla maddi destek saglayan S.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığına teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **İ**

ABSTRACT ..... **İİİ**

ÖNSÖZ ..... **V**

İÇİNDEKİLER ..... **Vİ**

TABLOLAR DİZİNİ ..... **X**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **X**

DİYAGRAMLAR DİZİNİ ..... **Xİ**

SPEKTRUMLAR DİZİNİ ..... **Xİİ**

KISALTMALAR ..... **XVİ**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Sıvı Kristaller 2

1.1.1. Maddenin Katı, Sıvı, Gaz ve Sıvı Kristal Halleri 3

1.1.1.1. Katı Hal 3

1.1.1.2. Sıvı Hal 4

1.1.1.3. Gaz Hal 4

1.1.1.4. Sıvı Kristal Hal 4

1.1.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması 6

1.1.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller 7

1.1.2.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller 7

1.1.2.1.1.1. Nematik Sıvı Kristaller 8

1.1.2.1.1.2. Kolesterik Sıvı Kristaller 9

1.1.2.1.1.3. Simektik Sıvı Kristaller 10

1.1.2.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller 15

1.1.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller 16

1.1.2.3. Polimer Sıvı Kristaller 18

1.1.3. Sıvı Kristallerin Özelikleri 19

1.1.4. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu 20

1.1.5. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları 20
1.1.5.1. Sıvı Kristal Ekranlar:..... 21
1.1.5.2. Sıvı Kristal Termometreler 22
1.1.5.3. Optik Görüntüleme 22
1.2. Schiff Bazları 23
1.2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri..... 23
1.2.2. Schiff Baz Sentezleri..... 25
1.2.2.1. Aldehit ve Ketonların, Hidrazin ve Fenilhidrazin ile Reaksiyonları..... 25
1.2.3. Schiff Bazı Ligandları 26
1.2.4. Schiff Bazı Reaksiyonları 28
1.2.4.1. R-CH=NR' Schiff Bazlarında Hidrojenin Yerinden Çıkarılması 28
1.2.5. Molekül İçi Hidrojen Bağları 29
1.2.6. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi 30
1.2.7. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri 31
1.2.7.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri 31
1.2.7.2. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri 31
1.2.7.3. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri 32
1.2.7.5. Ligand Özellikli Schiff Baz Metal Kompleksleri 33

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 35

2.1. Literatür Özetleri..... 35
2.2. Çalışmanın Amacı..... 40

3. MATERYAL ve METOT..... 41

3.1. Kullanılan Maddeler..... 41
3.2. Kullanılan Aletler..... 41
3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Adları ve Kod Adları..... 42
3.4. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Yapısı ve İsimleri 46

4. DENEYSEL BÖLÜM 53

4.1. 2,3,6,7,10,11- Hekzametoksitrifenilenin (HMTP) ve 2,3,6,7,10,11-Hekzahidroksitrifenilenin (HHTP) sentezi: 53

4.1.1. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(etoksikarbonilmetoksi)trifenilenin (HECM -TP) sentezi: 54

4.1.2. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin (HCM-TP) sentezi:..... 55

4.1.2.1. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi:..... 55

4.1.2.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O]/ [{Fe(Saloph)}$_2$O] ve Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O]/[{Cr(Saloph)}$_2$O] komplekslerinin hazırlanması: 56

4.1.2.3. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin (HCM-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi: 57

4.1.2.4. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin (HCM-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 58

4.1.3. Ester Türevlerinin Sentezi..... 59

4.1.3.1. Metil (4-bromometil)benzoatın Sentezi: 59

4.1.3.2. Metil 5-bromovalereatın Sentezi:..... 59

4.1.3.3. Metil 6-bromohekzanoatın Sentezi: 59

4.1.4. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(p-metoksikarbonilfenilmetoksi)trifenilenin (HMCPM-TP) Sentezi:..... 60

4.1.5. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(p-karboksifenilmetoksi)trifenilenin (HCPM-TP) Sentezi:..... 60

4.1.5.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(p-karboksifenilmetoksi)trifenilenin (HCPM-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:..... 61

4.1.5.2. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(p-karboksifenilmetoksi)trifenilenin (HCPM-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 63

4.1.6. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilbütoksi)trifenilenin (HMCB-TP) Sentezi:..... 65

4.1.7. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin (HCB-TP) Sentezi:.... 65

4.1.7.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin (HCB-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:..... 66

4.1.7.2. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin (HCB-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 68
4.1.8. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilpentoksi)trifenilenin (HMCP-TP) Sentezi: 70
4.1.9. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin (HCP-TP) Sentezi: . 71
4.1.9.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin (HCP-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi: 72
4.1.9.2. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin (HCP-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 74
4.1.10. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilenin (HSE-TP) Sentezi: 76
4.1.10.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilenin (HSE-TP) Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi: 77
4.2. 1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzenin (TRIPOD) Sentezi: 78
4.2.1. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TDCPIM-TRIPOD) Sentezi: 79
4.2.1.1. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TDCPIM-TRIPOD) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi: 79
4.2.1.2. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TDCPIM-TRIPOD) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 81
4.2.2. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TCPIM-TRIPOD) Sentezi: 83
4.2.2.1. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TCPIM-TRIPOD) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi: 84
4.2.2.2. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TCPIM-TRIPOD) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 86
4.2.3. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TNPIM-TRIPOD) Sentezi: 88
4.2.3.1. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TNPIM-TRIPOD) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi: 88
4.2.3.2. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TNPIM-TRIPOD) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi: 90

5. SONUÇ TARTIŞMA 92

6. LİTERATÜR 142

7. EKLER 148

7.1. Elde Edilen Bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları 148

7.2. Elde Edilen Bileşiklerin FT-IR spektrumları 157

ÖZGEÇMİŞ 179

Tablolar Dizini

Tablo 1.1.1. Sıvı Kristal Fazların Moleküler Bilgilerinin Tablo ile Gösterimi 14

Tablo 5.1. Ligandların ^{1}H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm). 97

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri 105

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları 114

Şekiller Dizini

Şekil 1.1.1. Faz geçişleri 2

Şekil 1.1.2. Maddenin a) Katı b) Sıvı c) Sıvı Kristal Halleri 5

Şekil 1.1.3. Düzenlilik Parametresinin Sıcaklıkla Değişimi 6

Şekil 1.1.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması 7

Şekil 1.1.5. Nematik, Sıvı Kristal Yapısının Tekstürü 8

Şekil 1.1.6. Nematik, Sıvı Kristal Yapısının Model Görünümü 9

Şekil 1.1.7. Kolesterik Sıvı Kristalin Yapısı 10

Şekil 1.1.8. Simektik Sıvı Kristal Yapısı 11

Şekil 1.1.9. Simektik A Sıvı Kristal Yapısı 11

Şekil 1.1.10. Simektik C Sıvı Kristal Yapısı 12

Şekil 1.1.11. 4-oktiloksibenzoikasidin, 4’-siyanobifenil esteri 14

Şekil 1.1.12. Diskotik kristal faz şekilleri 15

Şekil 1.1.13. Bilinen amfibilik moleküllerden sodyum laurat için diagram 16

Şekil 1.1.14. Liyotropik Sıvı Kristaller (a) Sabun (b) Fosfolipid 17

Şekil 1.1.15. Moleküllerin Düzenlenmesi (a) Küresel misel (b) Misel (c) Vesikül 17

Şekil 1.1.16. Çubuk ve disk şeklindeki mesojenik gruplar 18

Şekil 1.1.17. Ana, yan ve bileşik zincirli polimerik sıvı kristaller. 19
Şekil 1.1.18. Sıvı Kristal Display Hücresi 21
Şekil 1.2.1. Metalleri yan yana tutabilen ligand (Comparmental) çeşitleri 27
Şekil 1.2.2. ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazlarına örnekler 27
Şekil 1.2.3. Çeşitli Schiff Baz ligandlarına örnekler. 27
Şekil 1.2.4. Schiff bazının halkalı yapıları. 28
Şekil 1.2.5. Molekül içi H-bağları 29
Şekil 1.2.6. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları 30
Şekil 1.2.7. Metal Salen kompleksi 31
Şekil 1.2.8. $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksi 31
Şekil 1.2.9. Dört dişli Salen köprülü kompleksi 32
Şekil 1.2.10. $[Co(Salen)]_2$ kompleksinin dimerik yapısı 32
Şekil 1.2.11. Schiff bazı yapısı 32
Şekil 1.2.12. Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler 33
Şekil 1.2.13. Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri. 33
Şekil 5.1. HCM-TP ve HCPM-TP'nin FeSalen/Saloph ve CrSalen/Saloph komplekslerinin yapıları. 100
Şekil 5.2. HCB-TP ve HCP-TP ligandlarından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin FeSalen/Saloph ve CrSalen/Saloph komplekslerinin yapıları. 102
Şekil 5.3. HSE-TP ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin yapıları... 102
Şekil 5.4. TDCPIM-TRIPOD ve TCPIM-TRIPOD ligandlarından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin yapıları. 104
Şekil 5.5. TNPIM-TRIPOD ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin yapıları. 104

Diyagramlar Dizini

Diyagram 5.1. HCM-TP'nin TGA-DTG diyagramı 122
Diyagram 5.2. HCM-TP$(FeSalen)_6$'nin TGA-DTG diyagramı 124
Diyagram 5.3. HCPM-TP$(FeSalen)_6$' nin TGA-DTG diyagramı 125
Diyagram 5.4. HCB-TP$(FeSalen)_6$' nin TGA-DTG diyagramı 127

Diyagram 5.5. HCP-TP(FeSaloph)$_6$' nin TGA-DTG diyagramı 129
Diyagram 5.6. HSE-TP(Co(II)$\}_6$'nin TGA-DTG diyagramı 130
Diyagram 5.7. TDCPIM-TRIPOD' un TGA-DTG diyagramı..... 132
Diyagram 5.8. TDCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_6$'nin TGA-DTG diyagramı 134
Diyagram 5.9. TCPIM-TRIPOD' un TGA-DTG diyagramı 135
Diyagram 5.10. TCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$' un TGA-DTG diyagramı 137
Diyagram 5.11. TNPIM-TRIPOD'un TGA-DTG diyagramı 139
Diyagram 5.12. TNPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_3$'un TGA-DTG diyagramı 141

Spektrumlar Dizini

Spektrum 7.1. HMTP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 148
Spektrum 7.2. HHTP in ^{1}H-NMR spektrumu. 148
Spektrum 7.3. HECM-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 149
Spektrum 7.4. HCM-TPnin ^{1}H-NMR spektrumu. 149
Spektrum 7.5. HMCPM-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 150
Spektrum 7.6. HCPM-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 150
Spektrum 7.7. Metil 5-bromovalereatın ^{1}H-NMR spektrumu. 151
Spektrum 7.8. HMCB-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 151
Spektrum 7.9. HCB-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 152
Spektrum 7.10. Metil 6-bromohekzanoatın ^{1}H-NMR spektrumu. 152
Spektrum 7.11. HMCP-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 153
Spektrum 7.12. HCP-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 153
Spektrum 7.13. 2-[(2-kloroetilimino)metil]fenolün ^{1}H-NMR spektrumu. 154
Spektrum 7.14. HSE-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu. 154
Spektrum 7.15. TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu. 155
Spektrum 7.16. TDCPIM-TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu. 155
Spektrum 7.17. TCPIM-TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu. 156
Spektrum 7.18. TNPIM-TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu. 156
Spektrum 7.19. 2,3,6,7,10,11- Hekzametoksitrifenilenin FT-IR Spektrumu. 157
Spektrum 7.20. 2,3,6,7,10,11- Hekzahidroksitrifenilenin FT-IR Spektrumu. 157
Spektrum 7.21.2,3,6,7,10,11-Hekzakis(etoksikarbonilmetoksi)trifenilenin FT-IR . 158
Spektrum 7. 22. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu. 158

Spektrum 7.23. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 159
Spektrum 7.24. [{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 159
Spektrum 7.25. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 160
Spektrum 7.26. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen] in FT-IR Spektrumu. 160
Spektrum 7.27. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilfenilmetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu. 161
Spektrum 7.28. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu. 161
Spektrum 7.29. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) 162
Spektrum 7.30. [{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 162
Spektrum 7.31. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) 163
Spektrum 7.32. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 163
Spektrum 7.33. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 164
Spektrum 7.34. [{CrSalen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 164
Spektrum 7.35. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 165
Spektrum 7.36. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 165
Spektrum 7.37. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 166
Spektrum 7.38. [{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 166
Spektrum 7.39. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 167
Spektrum 7.40. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 167

Spektrum 7.41. [{Co(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 168
Spektrum 7.42. [{Cu(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 168
Spektrum 7.43. [{Ni(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 169
Spektrum 7.44. [{Zn(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 169
Spektrum 7.45. [{Pd(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 170
Spektrum 7.46. [{Cd(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu. 170
Spektrum 7.47. 1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu. 171
Spektrum 7.48. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu. 171
Spektrum 7.49. [{Fe(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 172
Spektrum 7.50. [{Cr(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi 172
Spektrum 7.51. [{Fe(Saloph)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 173
Spektrum 7.52. [{Cr(Saloph)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 173
Spektrum 7.53. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu. 174
Spektrum 7.54. [{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 174
Spektrum 7.55. [{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 175
Spektrum 7.56. [{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 175
Spektrum 7.57. [{Cr(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen)] in FT-IR Spektrumu. 176

Spektrum 7.58. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu. 176
Spektrum 7.59. [{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil) fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu. 177
Spektrum 7.60. [{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu. 178
Spektrum 7.61. [{Cr(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu. 178

KISALTMALAR

BM	Bohr Manyetosu
BN	Bozunma Noktası
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferential Scanning Calorimetry
DTG	Diferansiyal Termal Analiz
EN	Erime Noktası
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
^{1}H-NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
LC	Liquıd Crystals
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
CH_2Cl_2	Diklormetan
CH_3Cl	Kloroform
TLC	İnce Tabaka Kromotoğrafisi
^{o}C	Derece Santigrad
UV	Ultra Violet
TRIPOD	1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzen
BBr_3	Bortribromür
DMAP	4-Dimethylaminopyridine
HMTP	2,3,6,7,10,11- Hekzametoksitrifenilen
HHTP	2,3,6,7,10,11- Hekzahidroksitrifenilen

1. GİRİŞ

Sıvı kristaller ve uygulamalarının günümüzde birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Son yıllarda, teknolojik uygulamaların yönlendirmesi ile geleneksek sıvı kristallerin özelliklerini, polimerlerin avantajları ile birleştirecek çalışmalar yapılmaktadır. Boyalar, kaplamalar ve ince ekranlar gibi uygulamalarda sıvı kristallerin çözücülerde çözünmüş hallerinden ve sıvı kristal polimer karışımlarından yararlanılır. Bu uygulamaların gelişmesi için bileşenler arasındaki etkileşim hakkında ayrıntılı bilgi gereklidir (Shillcock ve Price, 2003). Sıvı kristal üzerine yapılan araştırmaların son 10 yıldaki geçmişine baktığımızda, ne kadar hızlı bir gelişme gösterdiği anlaşılmaktadır. Özellikle sıvı kristal display (LCD) teknolojisindeki inanılmaz gelişme, bu konu üzerine yapılan çalışmalar sonucunda yeni kullanım alanlarında da uygulamalar başlatılmıştır (Uzunoglu, 2002).

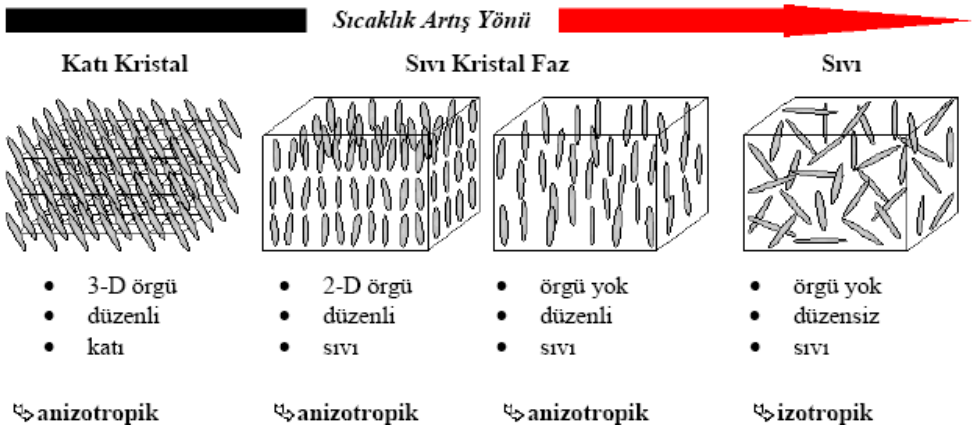
Bu nedenle hedeflenen çalışmada, sıvı kristal sınıfına yeni uygulamalarda katkıda bulunabilecek ligandlar ve kompleksler sentezlemek amacıyla başlatılmıştır. Bu amaçla başlangıç maddesi olarak hegzahidroksitrifenilen sentezlenmiş ve daha sonra bu yapıdaki altı OH grubuna farklı fonksiyonel gruplar bağlayarak sıvı kristal özelliği gösteren farklı yeni ligandlar elde edip bunların Salen/Saloph kapama kompleksleri ve geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Bu yapıların doğruluğu spektroskopik verilerle kontrol edilmiştir.

Ayrıca çalışmanın ikinci bölümünde tripodal yapılı Oksi-Schiff bazları ve Salen/Saloph kapama kompleksleri sentezlenerek yapı tayinleri yapılmıştır. Bu yapıların kompleks vermesi koordinasyon kimyasının yanı sıra biyoinorganik kimya açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Tripodal yapılı moleküllerin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkması ile farmakolojik alanda önemli bir yere sahip oldukları belirlemiştir. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla elde edilmesi mümkün olmayan veya çok az verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ayrıca bu yapıların bazılarınında sıvı kristal özelliğine sahip olması bu konular üzerinde yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur (Tan ve Bekaroğlu 1983; Candlın ve ark. 1968).

1.1. Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerin varlığı ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir. Reinitzer çalışmaları sonucunda sentezlediği "kolesteril benzoat" isimli bir maddenin, iki farklı erime noktası olduğunu tespit etmesiyle başlamıştır. Reinitzer, kolestrol benzeri bir maddeyi eritip sogutmaya başladığında 145 ^{o}C'de bulanık bir sıvıya dönüştüğünü, sıcaklık arttırıldığında bu bulanık sıvının 179 ^{o}C'de berrak bir sıvıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Bu ilk çalışmaları nedeniyle, Reinitzer maddenin bu yeni fazının (sıvı-kristal fazın) kaşifi olarak değerlendirilir (Savcı, 2003).

Reinitzer bu yapıyı aydınlatamamış ve Lehmann'a göndermiştir. Lehmann bu yapının sıvı kristal olduğunu söylemiştir. Daha sonra sentetik nematik sıvı kristal olan p-azoksianisol 1890 yılında Gattermann ve Ritschke tarafından sentezlenmiş ve yine Lehmann tarafından karakterize edilmiştir. Bu tür maddelerin çok bilinen "sıvı kristal" isminden önce 1889'da "akan kristaller", 1890'da "kristal katı" tanımlamaları kullanılmıştır. 1922 yılında Friedel bu tür maddelerin ne gerçek sıvı ne de gerçek kristal olduğunu belirtmiş ve bu halin "mezomorfus" olarak adlandırılmasını önermiştir. Yani sıvı kristaller, ısıtma sırasında erime noktalarından sonra ve çözücü eklenmesiyle, katı kristalden daha düzensiz fakat normal izotropik sıvılardan daha düzenli fazlar oluştururlar. Genellikle çubuksu veya disk şekilli molekül içeren bu bileşikler mezofaz denilen ara bileşiklere sahiptir (Şekil 1.1.1.).



Şekil 1.1.1. Faz geçişleri

Mezofazda moleküller serbestçe hareket edebilirken aynı zamanda mikroskopik akışkan hacimlerinde birbirlerine paralel bir düzen içerisinde de yer alırlar. Sıvı kristaller, tek bir fazda tipik sıvı akışkanlığının yanında katı kristallerin anizotropik özelliklerini de bir arada içerirler (Savcı, 2003).

Tüm sıvı kristal fazları bu yönelimsel düzeni paylaşırlar. Fazların birbirinden farklandırılması moleküler düzenlerine göre gerçekleşir. Friedel bu mezomorfik bileşikleri üç sınıfa ayırmıştır. Birinci sınıf; sabunumsu bir yapı gösteren SİMEKTİK olarak adlandırılmıştır. İkinci sınıf; NEMATİK olarak adlandırılmıştır. Sıvı kristallerin üçüncü sınıfı; kolesterol türevlerine benzerliğinden dolayı KOLESTERİK olarak tanımlanmıştır (Brown ve Wolken, 1979).

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

Bu alandaki araştırmalar ilerledikçe ve yeni uygulamalar geliştirildikçe, sıvı kristaller modern teknolojide daha da önemli rol oynayacaktır.

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

Maddenin üç yaygın hali olan gaz, sıvı ve katı halleri, moleküllerin her bir halde birbirinden farklı sıralanması nedeni ile birbirinden farklıdır.

1.1.1.1. Katı Hal

Kristal (katı) halde moleküllerin rijid sıralanmaları söz konusudur. Moleküller, moleküler vibrasyondan çok az varyasyon gösterirler ve sabit bir pozisyon ve yerleşime sahiptirler. Bu yerleşmeyi sabit tutabilmek için moleküller arası büyük çekim kuvvetlerine ihtiyaç vardır ve bu yüzden katıları deforme etmek zordur.

1.1.1.2. Sıvı Hal

Sıvı halde moleküllerin sabit bir pozisyon ve yerleşimleri yoktur. Moleküller serbestçe rastgele hareket edebilirler ve sıvı hal katı halden daha az düzenlidir. Moleküllerin rastgele hareketleri moleküller arası çekim kuvvetlerinin katılardan daha az olduğunu ve yalnızca molekülleri bir arada tutmaya yetecek kadar olduğunu gösterir. Bu yüzden kolayca deforme edilebilir.

1.1.1.3. Gaz Hal

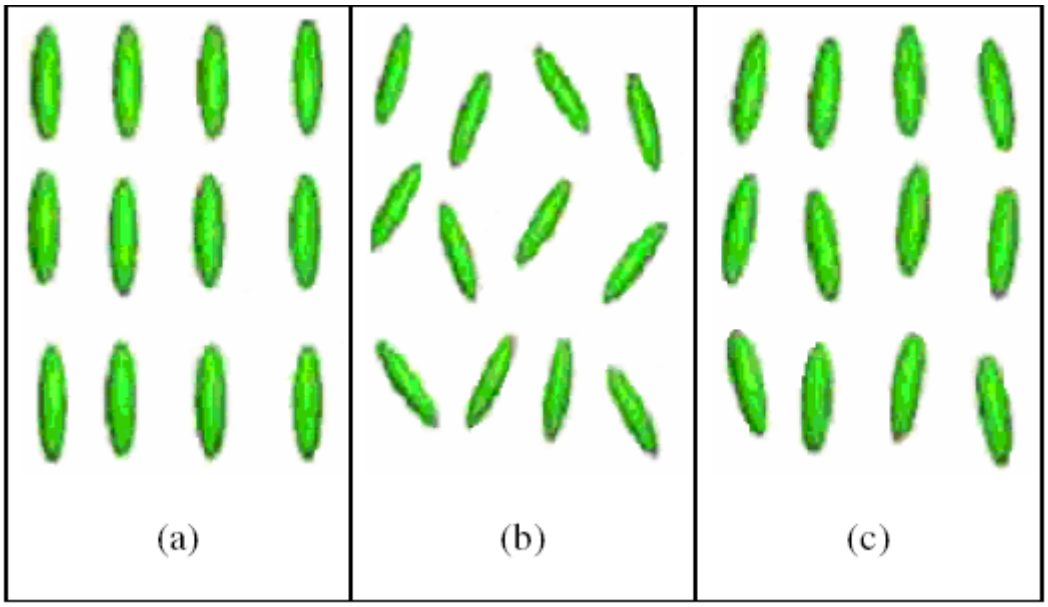
Gaz halde moleküllerin rastgele hareketleri moleküller arası çekim kuvvetlerini yenecek kadar yüksektir ve bu yüzden gaz molekülleri içinde bulundukları herhangi bir kaptan kolayca dışarıya yayılırlar.

1.1.1.4. Sıvı Kristal Hal

Sıvı kristaller genellikle pek çok ortak özellik içerir. Bunların arasında çubuksu moleküler yapı, uzun aksın sertliği, güçlü dipoller ve/veya kolaylıkla polarize olabilen sübstitüentler sayılabilir.

Sıvı kristal halin en belirgin özelliklerinden biri moleküllerin (mesojenler) direktör denilen ortak aks üzerindeki noktaya gösterdikleri eğilimdir. Bu, sıvı fazdaki kendilerine has bir düzeni olmayan moleküllerin tam tersi bir durum teşkil eder. Katı fazda moleküller son derece düzenlidir ve çok az miktarda hareket özgürlüğüne sahiptir. Sıvı kristal fazının alışagelmiş tipik düzeni geleneksel katı ve sıvı fazlarının arasındadır ve bu da sıvı kristal fazı ile eşanlamlı olarak kullanılan “mesojenik faz” teriminin kaynağıdır.

Bir katı ısıtma ile sıvı kristal hal oluştururken, çift kırınımlı ve akıcı olan bulanık bir sisteme dönüşür; kıvamı akışkan sıvıdan macun kıvamına kadar değişir. Bulanık sistem ısıtılmaya devam edildiğinde, izotropik sıvıya dönüşecektir. Bu faz değişikleri şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil 1.1.2.).

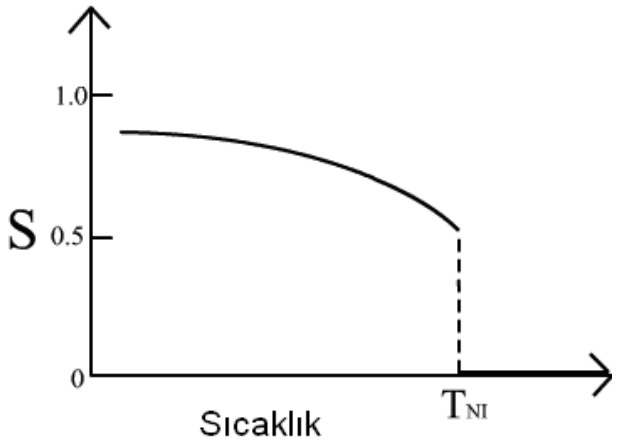


Şekil 1.1.2. Maddenin a) Katı b) Sıvı c) Sıvı Kristal Halleri

Bazen bir maddenin kristal fazda mı yoksa sıvı kristal fazda mı olduğunu ayırt etmek zordur. Kristal maddeler 3 boyutlu uzun periyodik bir diziliş gösterirler. Tanımlarsak bir isotropik sıvının sabit bir yerleşimi yoktur. Katı gibi dizilmemiş olan maddeler hala bir yerleşme derecesine sahiptir ve bu nedenle sıvı kristal olarak adlandırılır. Bir maddedeki sıra miktarını ölçmek için bir "düzenlilik parametresi" tanımlanmıştır. Geleneksel olarak düzenlilik parametresi şöyle açıklanır.

$$S = \left(\frac{1}{2}\right) < 3\cos^2\theta - 1 >$$

Düzenlilik parametresi, teta açısının her molekülün direktör ve uzun aksının arasında olduğu yerdir. Parantezler örnekteki tüm moleküller için bir ortalama belirtir. Bir izotropik sıvıda ortalama kosinüs değeri sıfırdır ve bu nedenle düzenlilik parametresi sıfırı verir. Mükemmel bir kristal için düzenlilik parametre değerleri 0,3 ve 0,9 arasında, kinetik moleküler hareketin neticesi olarak ısının bir fonksiyonu olarak değişir. Bu durum aşağıda bir nematik sıvı kristal üzerinde gösterilmiştir (Savcı, 2003)(Şekil 1.1.3).

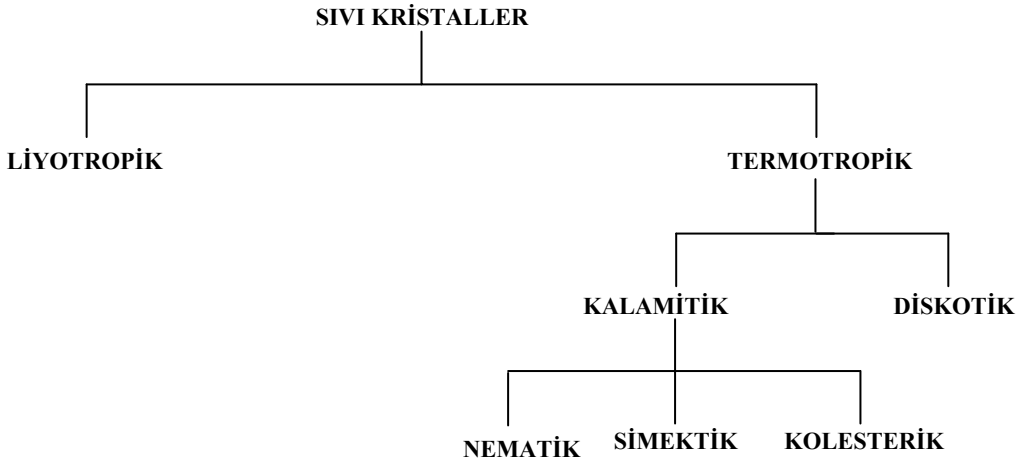


Şekil 1.1.3. Düzenlilik Parametresinin Sıcaklıkla Değişimi

Sıvı kristal moleküller direktör üzerindeki noktaya gösterdikleri eğilim, anisotropi denilen duruma yol açar. Bu terimin anlamı bir maddenin özelliklerinin ölçüldükleri doğrultuya bağlı olması demektir. Sıvı kristallerin anisotropik doğası, ona eşsiz optik özellikler kazandırır ki, bu özellikler bilim adamlarının ve mühendislerin çeşitli uygulamalar için sıvı kristalleri tercih etmesinin başlıca sebebidir (Savcı, 2003).

1.1.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Çok farklı tipte moleküller sıvı kristalik faz oluşturabilmektedir. Hepsinde ortak olan, yapının anizotropik olmasıdır. Bu anizotropi iki şekilde olabilir; ya bir molekül ekseni diğer ikisinden farklı olan moleküler bir yapı söz konusudur ya da moleküllerin farklı kısımları farklı çözünme özelliği gösterirler. Her iki durumda da anizotropik moleküller arasında etkileşimler bazen yönelimsel bazen de konumsal düzeni oluştururlar. Sıvı kristaller genel olarak iki ana gruba ayrılırlar (Şekil 1.1.4) (Eser, 2006).



Şekil 1.1.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

1.1.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Kristal yapı ısıtıldığında izotropik sıvıya doğru olan geçişte tek basamaklı bir geçiş yerine birkaç arafazda oluşuyorsa bu tip kristallere termotropik sıvı kristal denir. Bu arafazın oluşmasının sebebi sıcaklıktır (Colling ve Hird 1997). Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık değerleri arasında kararlı olup bu sıcaklığın altında katı kristal, üstünde izotropik sıvıdırlar. Sıvı kristal bir ortamdaki çubuksu veya disk yapıdaki moleküller, konumsal veya yönelimsel düzenlenmeler sergiler.

Termotropik sıvı kristal moleküllerin merkezinde veya merkez yakınında çoğu zaman yüksek, kenarlarda ise düşük dipol momentleri vardır. Dipoller arasındaki çekim kuvvetleri moleküllerin birbirlerine yakın ve paralel düzenlenmelerine sebep olur. Söz konusu kuvvetler hidrojen bağları veya dağılım (dispersiyon) kuvvetleriyle beraber sıvı kristalik yapının oluşmasını sağlarlar. Termotropik sıvı kristaller hem nematik hem de simektirdir (De Gennes ve Prost 1998).

Termotropik sıvı kristaller genel olarak kalamitik ve diskotik olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

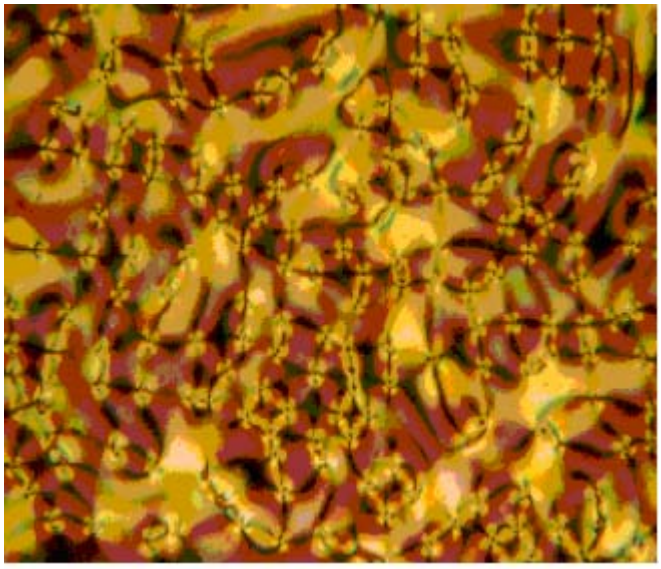
1.1.2.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal tipleri içerisinde en yaygın olanı kalamitik sıvı kristallerdir. Bunlar nematik, simektik ve kolesterik olmak üzere üçe ayrılırlar.

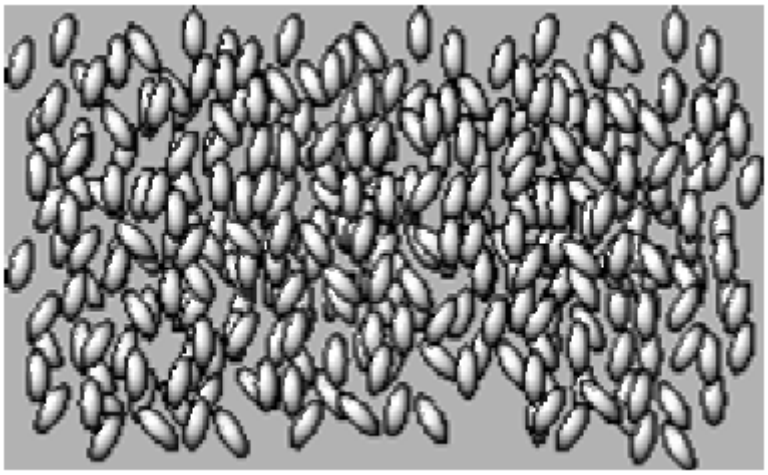
1.1.2.1.1.1. Nematik Sıvı Kristaller

"Nematik" adı, bu tür yapıların polarize mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümden dolayı ilk kez Friedel tarafından iplik anlamına gelen yunanca bir sözcükten türetilmiştir (Gündüz, 1992). Uzun erişimli bir yönlemsel düzen belirtir. Bu düzende moleküller birbirlerine göre rölatif hareketlerinde serbesttirler, böylelikle sıvı özellikleri söz konusu olmaktadır.

Nematik fazda moleküller, uzun moleküler eksen etrafında dönerler. Ortamda bir yönelimsel düzen söz konusudur. Yönelimsel düzene sahip olmaları diğer sıvılara göre ayırt edici bir özelliğe sahip olmalarını sağlar. Simektik yapıdaki molekül demeti katmanlarının bozulup, tüm moleküllerin farklı aralıklar ve farklı yönlerde fakat aynı doğrultuda yönelmesiyle nematik yapı oluşur. Şekil 1.1.5 ve 1.1.6 de nematik fazlar gösterilmektedir. Nematikler, simektikler kadar düzenli bir moleküler yapıya sahip değildir. Şekilde de görüldüğü gibi moleküller uzun eksenleri birbirine paralel olacak şekilde dağılmışlarsa da tabaklara ayrılmamıştır. Bu yüzden simektiklere nazaran daha akıcıdırlar (Refioğlu, 1992).



Şekil 1.1.5. Nematik, Sıvı Kristal Yapısının Tekstürü

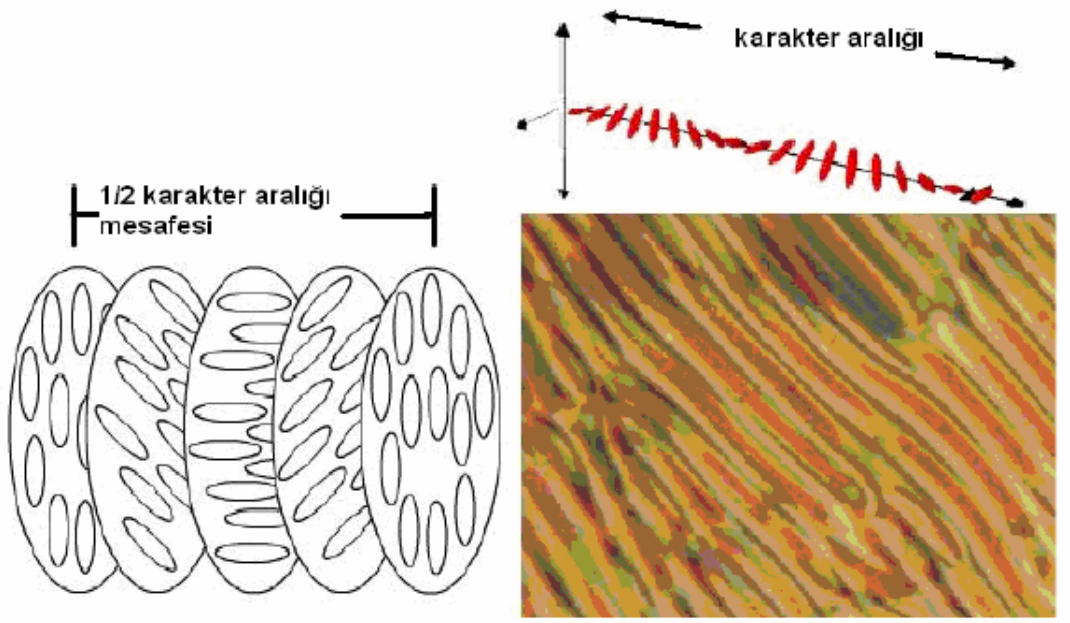


Şekil 1.1.6. Nematik, Sıvı Kristal Yapısının Model Görünümü

Bilinen sıvılara benzer davranışlar gösteren nematik sıvı kristaller, sıvılardan farklı olarak anizotrop özellikler de sergiler. Elektronikte en çok kullanılan sıvı kristaller nematiklerdir. Nematiklerin dinamik kırılım özelliğinden faydalanılarak elektronik saatlerde, hesap makinelerinde olduğu gibi elektronik olarak çeşitli dijital rakamlar yazılabilir (Eser, 2006).

1.1.2.1.1.2. Kolesterik Sıvı Kristaller

"Kolesterik" adı ise bu ara fazın genel olarak kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir. Bunlar kompleks moleküler yapıya sahiptirler. Kolesterik fazda, madde her bir nematik yapıya sahip tabakalardan oluşmaktadır, fakat her bir tabakadaki moleküller normale göre yönelim değişimi göstermektedir. Moleküllerin tabaklar arası geçişi mümkündür ve moleküllerdeki yönelim değişimi madde boyunca helisel burulma göstermektedir (Refioğlu, 1992). Meydana gelen helis adımı ortamdaki sıcaklık ve basınç değişimlerine bağlı olarak, genellikle birkaç angström mertebesindedir. Moleküllerin uzun eksenleri bir önceki tabakaya göre yaklaşık 15 dakikalık bir sapma gösterir. Bu uzunluğun görünür bölgedeki ışığın dalga boyu ile kıyaslanabilir olması nedeni ile kolesterik sıvı kristaller üzerine düşen ışığı yansıtarak bir renk değişimi özelliği gösterirler (Şekil 1.1.7). Kolesterik sıvı kristallerin en belirgin özelliği optik çevirme güçlerinin 6000-7000 ^{o}/mm gibi çok büyük değerde olmasıdır. Oysa diğer bilinen organik kristaller için bu değer en fazla 300 ^{o}/mm kadardır (Gündüz, 1992).



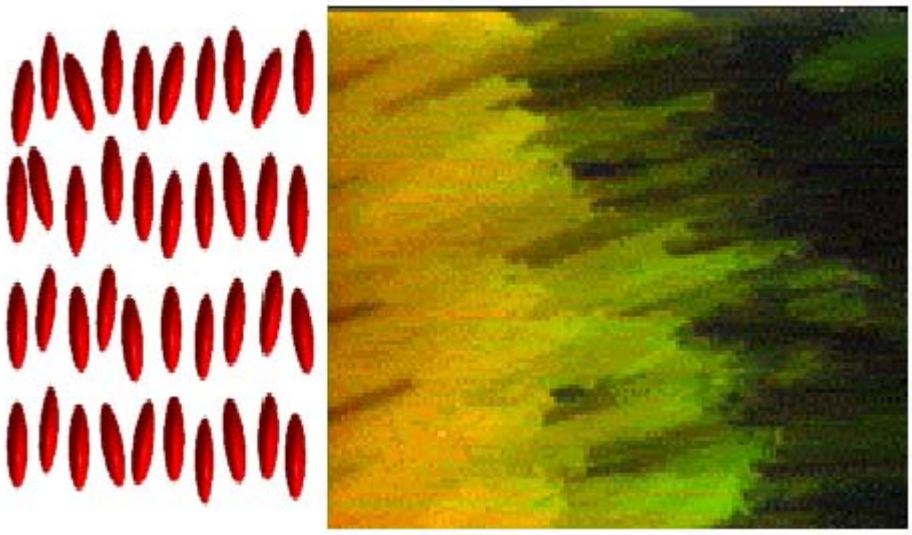
Şekil 1.1.7. Kolesterik Sıvı Kristalin Yapısı

1.1.2.1.1.3. Simektik Sıvı Kristaller

Simektik sözcüğü, Yunanca sabun anlamına gelen bir kelimeden türetilmiştir. En yaygın örnek olarak sabun tabağı altında bulunan kalın kaygan madde verilir. Bu madde aslında bir tip simektik sıvı kristaldir.

Simektik fazı sıvı kristal maddelerin diğer bir farklı mezofazıdır. Bu fazdaki moleküller nematik fazda olmayan geçiş düzenliliği derecesi sergiler. Simektik fazda, moleküller nematik fazda olduğu gibi genel yönlenme düzenliliklerini korurlar, fakat aynı zamanda kendilerini tabaka veya düzlemsel olarak hizalanmaya da eğilim gösterirler. Hareket bu düzlemler arasında sınırlanmıştır ve farklı düzlemlerin birbirleri arasında akış gösterdiği gözlemlenmiştir. Artan dizilerin anlamı simektik fazın, nematikten daha fazla katıya benzediği anlamına gelir.

Simektik fazı oluşturan moleküller, yönelimsel düzenlerin yanı sıra ek olarak katmanlar halinde düzenlenmiştir (Şekil 1.1.8). Simektik fazların gözlenmesi moleküllerin daha uzun olan aksiyel komponentleri etrafında serbestçe dönmesi engellendiğinde gerçekleşir. Mezofazlar arasında katılara en çok benzeyen simektik fazdır ve yüksek vizkoziteli veya mumsu katı benzeri maddeler halinde oluşur (Sage, 1990).

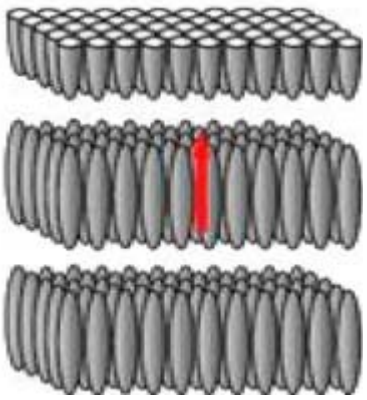


Şekil 1.1.8. Simektik Sıvı Kristal Yapısı

Literatürlerde A'dan başlayarak H'ye kadar sekiz tane simektik yapı isimlendirilmiştir. Son zamanlarda J ve K fazlarıda bulunmuştur.

Simektik A Fazı

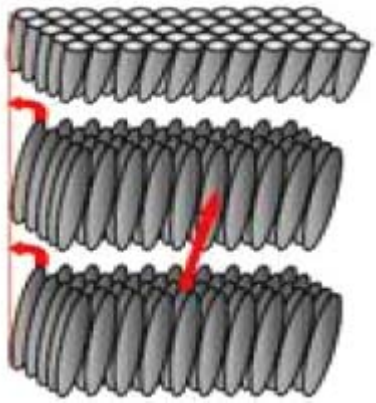
Simektik fazlar içerisinde en düşük moleküler düzen içeren faz, simektik A olarak tanımlanmıştır. Bu faz türünde moleküller iki boyutta rahatça hareket ederler ve diğer simektik fazlara göre daha düzensiz katmanlar oluşturur. Üçüncü boyuttaki hareket katmalar arasında olabilir ancak bu hareket belirli bir enerji düzeyi ile sınırlıdır. S_A fazında moleküllerin büyük aksiyel komponentlerinin yönelimsel düzenleri katmanların düzlemine dik olarak yer almaktadır (Şekil 1.1.9) (Uzunoglu, 2002).



Şekil 1.1.9. Simektik A Sıvı Kristal Yapısı

Simektik C Fazı

Moleküllerin bir tarafa eğilimli olarak yer aldıkları katmanlardan oluşan simektik C fazı (S_C) simektik A fazına benzer (Şekil 1.1.10). Moleküllerin katmanlar arasındaki eğilimleri korolasyon durumundadır ve S_C fazı yapı bakımından biaksialdır (iki eksenli) (Sage, 1990). Simektik C katmanlarında yer alan moleküller konumsal olarak düzensizdirler ve serbestçe hareket ederler. Katmanlar esnektir ve kolayca birbirleri üzerinde hareket edebilirler. Bazı simektik C modifikasyonlarında eğim açısı sıcaklıkla değişim gösterirken diğerlerinde sabittir (Uzunoglu, 2002).



Şekil 1.1.10. Simektik C Sıvı Kristal Yapısı

Simektik B, G ve H Fazları

Simektik B ve H katmanlardaki moleküler düzenli bir yapıya sahip olmaları nedeniyle simektik A ve C den ayrılabilir. X-ışınları fotoğrafları, simektik B sıvı kristalin hekzagonal bir düzenin, moleküllerin uzun aksiyel komponentlerine dik olarak yer aldığını göstermiştir. Hekzatik simektik B fazında (S_B) moleküller katman düzlemine dik olmanın yanı sıra uzun olan aksiyeli komponentin etrafında rahatça dönme hareketi yapabilmektedir. Tüm yapının içerisinde bulunan hekzagonal ağlar sayesinde yapının tamamı daha yüksek bir moleküler düzene sahip olur.

Bu şekilde oluşmuş katmanlar simektik G ve H gibi eğilmemiş moleküller içerebilir. Moleküllerin bu şekilde katmanlar arasındaki düzenleri B ve H fazlarının A ve C fazlarından daha katı olmalarına neden olmuştur. Simektik B fazının üç boyutlu düzeni onun daha çok yumuşak bir katı olarak görülmesine neden olmaktadır (Uzunoglu, 2002).

Simektik D

Sadece birkaç bileşik simektik D fazı oluşturmaktadır. Simektik D fazları optikçe aktiftir ve birçok molekülün misellerinin oluşturduğu kübik bir düzen içerir. Simektik D yapısı katmanlı değildir ve simektik bir faz olarak alınıp alınmayacağı tartışma konusudur (Uzunoglu, 2002).

Simektik E

X-ışınları analiz sonuçları simektik E fazının katmanları arasında yüksek bir moleküler düzen bulunduğunu göstermektedir. Moleküller üç boyutlu düzenli bir yapıda ve katıdır (Uzunoglu, 2002).

Simektik F

Bu faz her ikisinde de eğilimli yapı olmasından dolayı Simektik C' ye benzer fakat hekzagonal olmayan bir düzen gözlenir. Simektik F fazı simektik C'den daha düzenli bir yapıya sahiptir (Uzunoglu, 2002).

Kiral Simektikler

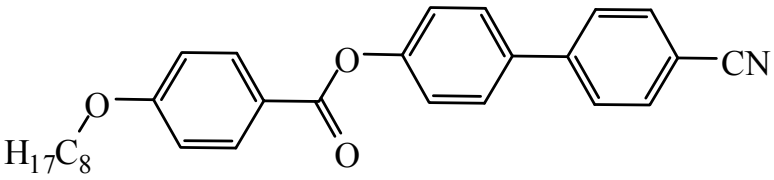
Simektik sıvı kristalin, optikçe aktif bileşenlerinden meydana gelmesiyle, ya da içerisine çok az miktarda kiral molekül katılmasıyla oluşan özel bir durumdur. Bu şekilde oluşan simektik fazlar kolesterik sıvı kristallerden daha kuvvetli optikçe aktif maddelerdir ve nadir şekilde görülmektedir (Uzunoğlu, 2002).

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

Örnek olarak 4-oktiloksibenzoikasit-4'-siyanobifenil esteri (Şekil 1.1.11) sırasıyla;



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



Şekil 1.1.11. 4-oktiloksibenzoikasidin, 4'-siyanobifenil esteri

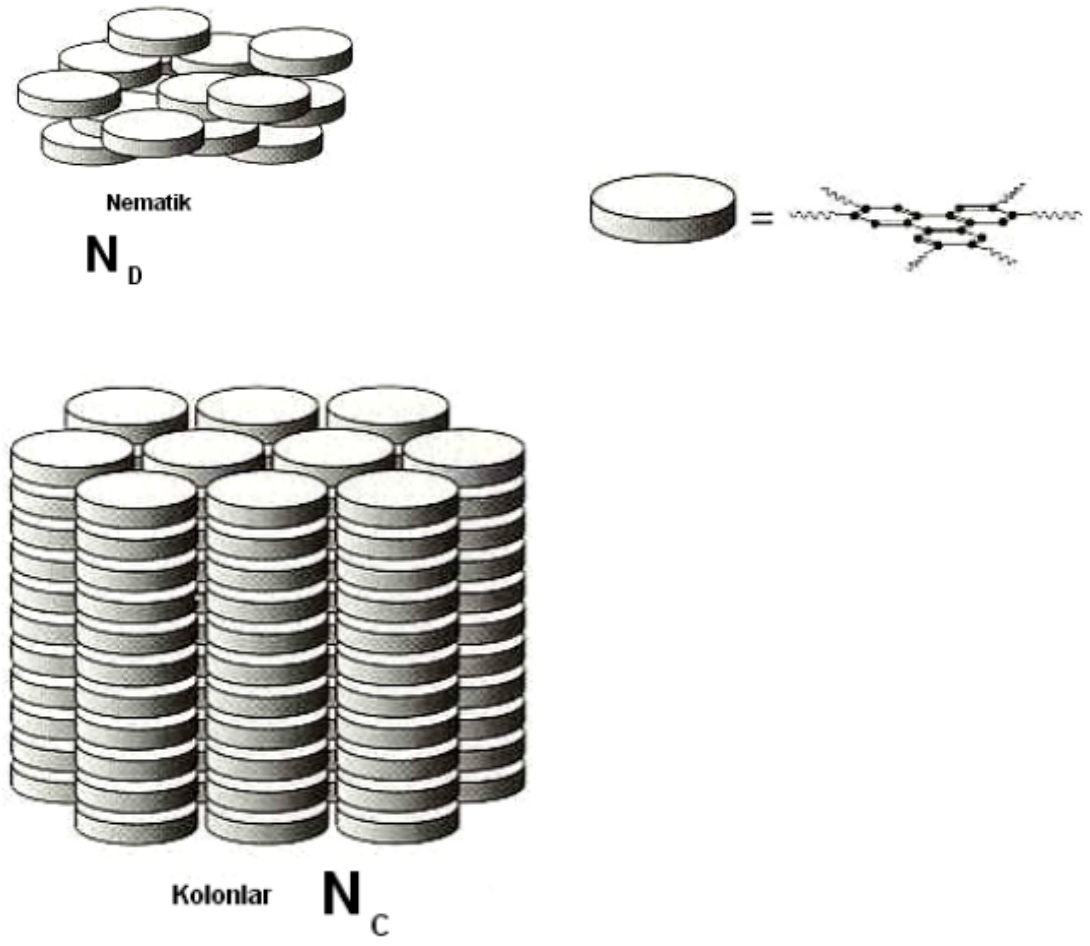
Tablo 1.1.1. Sıvı Kristal Fazların Moleküler Bilgilerinin Tablo ile Gösterimi

Sınıf	**Optik Özellikler**	**Karakteristik Özellikler**	**Molekül Yapısı**
Nematik	Tek eksenli	Planer ipliksi Mermerimsi	Moleküllerin uzun eksenleri birbirine paralel
Kolesterik	Tek eksenli optikçe aktif	Fokal konik	Düzlemlerde Nematik paketleme
Simektik A	Tek eksenli	Fokal konik, Kırık fokal konik, Fan yapı	Tabakalı yapı, Moleküler tabaka düzlemine dik
Simektik B	Tek eksenli	Mozaik, Basamaklı damlacıklar, Planer	Tabakalı yapı, Moleküler tabakalarda hekzagonal paketli
Simektik C	Çift ekseni	Kırık fokal konik, Planer	Tabakalı yapı, Moleküler tabaka normali ile açı yapmakta

1.1.2.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristallerin keşfi, Chandrasekhar'ın 1977 yılında yayınlamış olduğu benzen hegzaesterleri üzerine yaptığı çalışmayla başlamıştır. Disk şeklindeki bu yapıların merkezinde benzen, trifenil ve ftalosiyanin gibi poliaromatik yapılar yer alır.

Disk şeklindeki moleküllerden oluşan en az düzenli (genellikle yüksek sıcaklıkta) mezofaz, nematik fazdır. Diskotik nematik faz, çubuk şeklindeki moleküllerden oluşan nematik faza benzer ve yönlenmelerine göre karakterize edilir. Kalamitik fazların nematik, simektik fazlara ayrılması gibi diskotik sıvı kristallerde nematik (N_D) ve kolonlar (N_C) faza ayrılır (Şekil 1.1.12).



Şekil 1.1.12. Diskotik kristal faz şekilleri

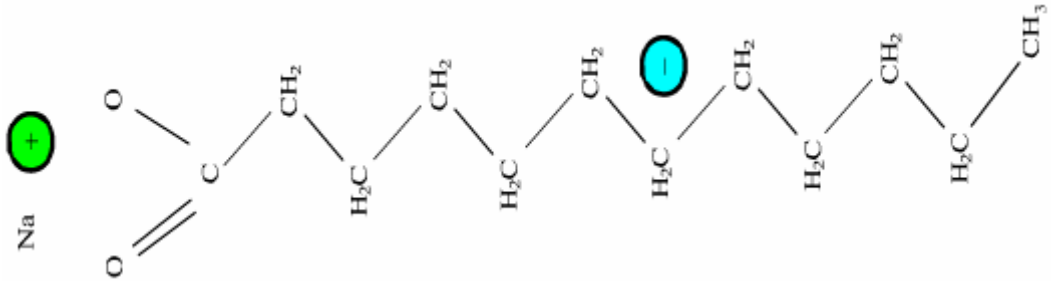
Çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı ile karıştırılmasın diye diskotik nematik fazlar N_D ile gösterilir(Collings ve Patel, 1997). Diskotik nematik fazlarda

uzun aralıklı konumsal düzenlilik yoktur, moleküller kısa eksenler boyunca yönlenirler. Hem çubuk hem de disk şeklindeki moleküllerdeki nematik fazların simetrileri aynı iken, çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı diamanyetiktir ve optik olarak pozitif, disk şeklindeki ise negatiftir.

Diskotik fazların en yaygın hali molekülerin kolonlar halinde üst üste yığılmasıdır (Tschierske, 2002).

1.1.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller sıvı kristallerin ikinci ana grubunu oluştururlar. Bu tür sıvı kristaller bir veya birden fazla bileşiğin karışımından oluşur. Bu grup için faz değişimini sağlayan başlıca fiziksel değişken konsantrasyondur. Örneğin; şekil 1.1.13'de gösterildiği gibi "amfibilik" özellikteki uzun zincirli moleküller polar bir sıvı (genellikle su) içinde belirli konsantrasyonlarda çözündüklerinde liyotropik sıvı kristal arafazlar gösterirler. Termotropik sıvı kristallerden farklı olarak, liyotropik sıvı kristaller yalnızca belirli sıcaklık aralığında değil, aynı zamanda belirli konsantrasyon aralığında da mezamorf özelliklere sahiptirler (Okcan, 2005).

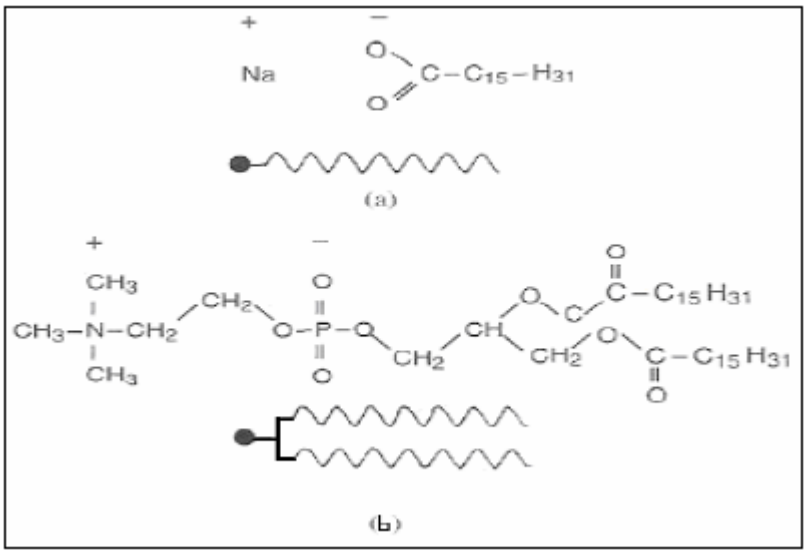


Şekil 1.1.13. Bilinen amfibilik moleküllerden sodyum laurat için diagram

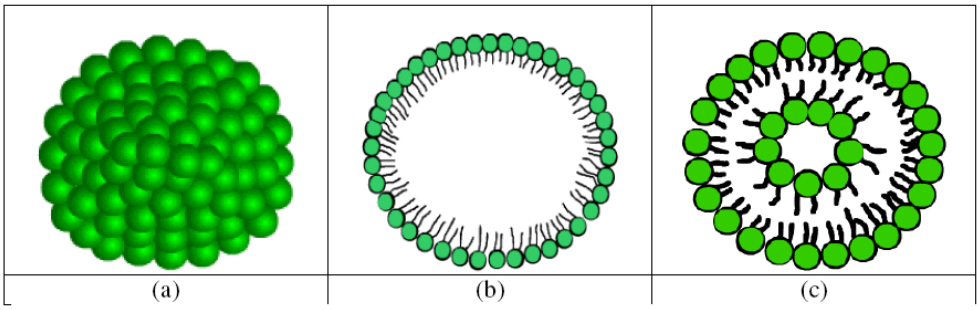
Liyotropik sıvı kristallerin sıcaklıklarının, konsantrasyonlarının, sistem bileşenlerinin sayısının ve türlerinin değişmesinde yüksek duyarlılıkları kuşkusuz bu malzemelerin teknikte kullanılmasına geniş olanak verir. Aynı zamanda liyotropik sıvı kristal yapısının biolojik sistemlerin yapısına benzer olması, insan vücudu gibi canlı organizmalarda oluşan süreçlerin incelenmesinde ve araştırılmasında liyotropik sistemlerin model yapı olarak kullanılmasına yol açar. Bununla birlikte, liyotropik

sıvı kristaller deterjanlar fiziği, çeşitli tıbbi ve biolojik araştırmalar içinde de yerini almıştır(Yılmaz, 2006)

Liyotropik sıvı kristaller bir çözünün eklenmesiyle sıvı kristal fazını meydana getiriler. Bu sıvı kristaller bir uçta bir hidrofobik grupla diğer uçtaki hidrofilik grubu birleştirirler. Liyotropik sıvı kristallerin iki önemli sınıfı sabunlar ve fosfolipidlerdir (Şekil 1.1.14) (Wang ve Zhou, 2004). İki tabakalı bir yapıdan oluşurlar, hidrokarbon zincirler hidrofilik gruplar ile sudan ayrılırlar. Moleküler düzenleme sabunlarda bir "misel" ve fosfolipidlerde bir "vesikül" olarak meydana gelirler (Şekil 1.1.15).



Şekil 1.1.14. Liyotropik Sıvı Kristaller (a) Sabun (b) Fosfolipid



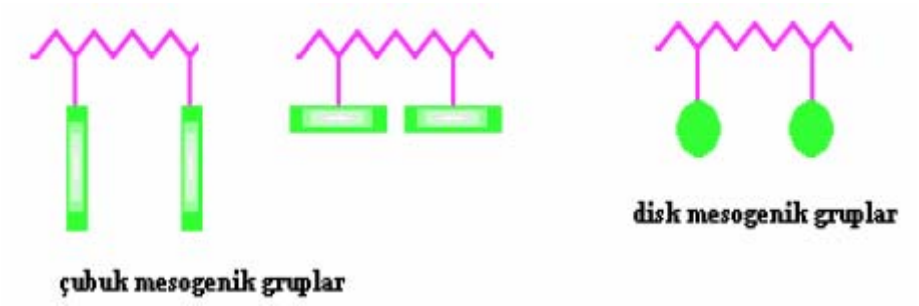
Şekil 1.1.15. Moleküllerin Düzenlenmesi (a) Küresel misel (b) Misel (c) Vesikül

1.1.2.3. Polimer Sıvı Kristaller

Polimerler ile sıvı kristallerin özelliklerini bir arada taşır. Esnek sıvı kristal özellik gösteren polimerlerin disk veya çubuk şeklindeki mezojenik birimlerin polimer zincirine bağlanmasıyla olur. Mezojenik grupların polimerdeki konumu polimerik sıvı kristalin tipini belirlemektedir. Bunlar ikiye ayrılır (Lenzoff, 1989).

Mezojenik grubun ana zincirin bir parçası olduğu polimerik sıvı kristallere ana zincir polimerik sıvı kristal adı verilmektedir. Yapı bu şekilde mezojenik birimler içeren monomerlerin tekrarlanmasıyla polimerik iki yapı oluşur. Mezojenik grupların bağ kuvvetleri ve bağ uzunluklarına göre polimerik sıvı kristallerin kuvvetleri belirlenir. İkinci tür polimerik sıvı kristal ise dallanmış mezojenik gruplar içerir. Mezojenik gruplar uzun gruplarla polimer ana zincirine bağlanmıştır. Bu gruplar metilen, ester, eter grupları olabilmektedir.

Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerde sıvı kristal özelliğinin gözlenmesinden sorumlu gruplarda vardır. Yapılarındaki kalamitik veya disk şeklinde olabilir. Şekil 1.1.16' da iki farklı düzlemde bağlanmış çubuk mesojenik gruplar ve disk mesojenik gruplar gösterilmiştir.



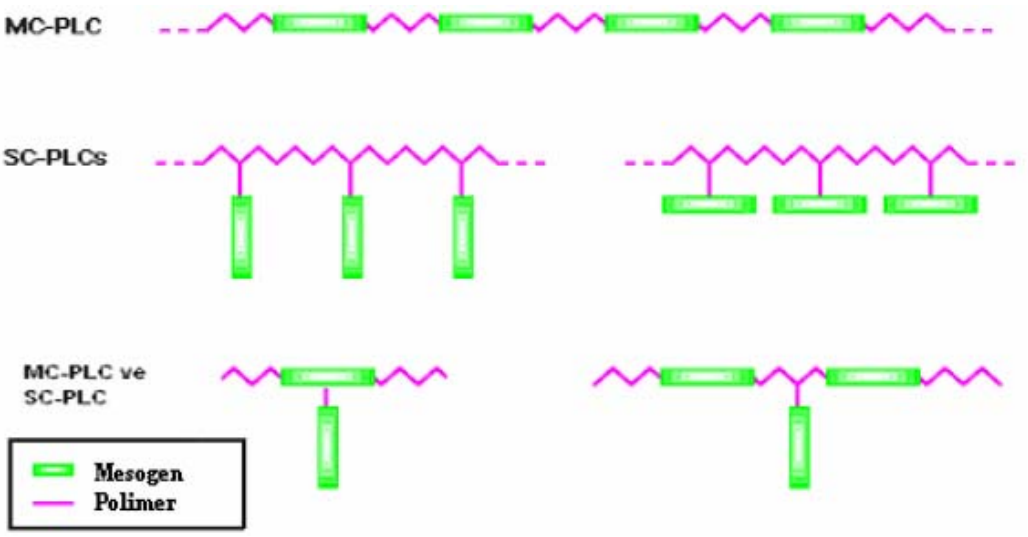
Şekil 1.1.16. Çubuk ve disk şeklindeki mesojenik gruplar

Mesogenlerin zincirdeki yerleri polimerik sıvı kristalin yapısının tayininde önemli rol oynar. Mesojenik gruplar; sıvı kristal polimer zincirinde üç farklı şekilde bağlanır;

- Ana zincir polimerik sıvı kristaller (MC-PLC)
- Yan zincir polimerik sıvı kristaller (SC-PLC)
- Birleşik zincirli polimerik sıvı kristaller ((MC-PLC ve SC-PLC)

Şekil 1.1.17 de görüldüğü gibi ana zincir polimerik sıvı kristallerde mesojenik gruplar polimerin ana zincirine bağlanmıştır. Buna karşılık, yan zincir polimerik sıvı

kristallerde mesojenik gruplar polimer zincirine bağlanmıştır. Birleşik zincirli polimerik sıvı kristallerde ise yan zincir mesojenik grup; ana zincire bağlı mesojenik gruptan veya ana zincire bağlı mesojenik gruplar arasındaki polimerlerden bağlanabilir (Shillcock ve Price, 2003).



Şekil 1.1.17. Ana, yan ve bileşik zincirli polimerik sıvı kristaller.

1.1.3. Sıvı Kristallerin Özelikleri

Aşağıdaki parametreler sıvı kristal yapısını açıklar;

- Pozisyonal diziliş
- Orientasyonel diziliş
- Bağ Orientasyonel diziliş

Tüm bu parametreler sıvı kristal örneğinin dizilişinin boyutunu açıklar.

Pozisyonal diziliş ortalama moleküllerin veya molekül grubunun dönüşebilir simetrisinin (kristal madde özelliği) boyutunu açıklar.

Orientasyonel diziliş, yukarda da belirtildiği gibi moleküllerin direktör üzerinde uzun aralıklarla dizilmeye gösterdikleri eğilimin ölçüsünü temsil eder.

Bağ Orientasyonel diziliş, arada düzenli bir boşluk olmaksızın en yakın komşu moleküllerinin merkezlerini birleştiren çizgiyi temsil eder.

Çoğu sıvı kristal bileşikleri polimorfizm veya sıvı kristal durumunda birden fazla faz gözlemlenen durumda bulunurlar. Mezofaz terimi sıvı kristal

materyallerinin altfazlarını açıklamak için kullanılır. Mezofazlar, dizinin bir kısmının bir ya da iki boyuta sokulmasıyla veya moleküllerin geçici diziliş derecesine sahip olmasına izin verilerek oluşturulur (Savcı, 2003).

1.1.4. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Sıvı kristal fazların bazıları tek bir teknik kullanımıyla oldukça basit bir şekilde belirlenebilir. Fakat sıvı kristal faz tipinin daha kesin olarak belirlenmesinde birkaç farklı teknik kullanılır. Sıvı kristal fazların belirlenmesinde kullanılan en yaygın teknik, optik polarize mikroskoptur. Bu her farklı sıvı kristal fazın farklı optik yapıya sahip olduğunu gösterir.

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), optik polarize mikroskobun tamamlayıcısı olarak kullanılır ve faz geçişinde görülen entalpi değişimiyle sıvı kristal faz ve mesofazların varlığını gösterir. Bu teknik sıvı kristal faz tipini belirleyemez, fakat entalpi değişim düzeyi moleküler düzenlenme derecesi hakkında bazı bilgiler verir.

Mezofazların (arafaz) belirlenmesi ve sınıflandırılmasındaki esas teknik X-ışını analizidir. Bir kristalin X-ışını analizi ile mezofaz içindeki moleküllerin pozisyonlarını ayrıntılı olarak belirlemek mümkündür. Yapı belirlemede kullanılan diğer teknikler, Nötron skatterig ve NMR (liyotropik sıvı kristallerin analizinde kullanılır) çalışmalarını kapsar (Eser, 2006).

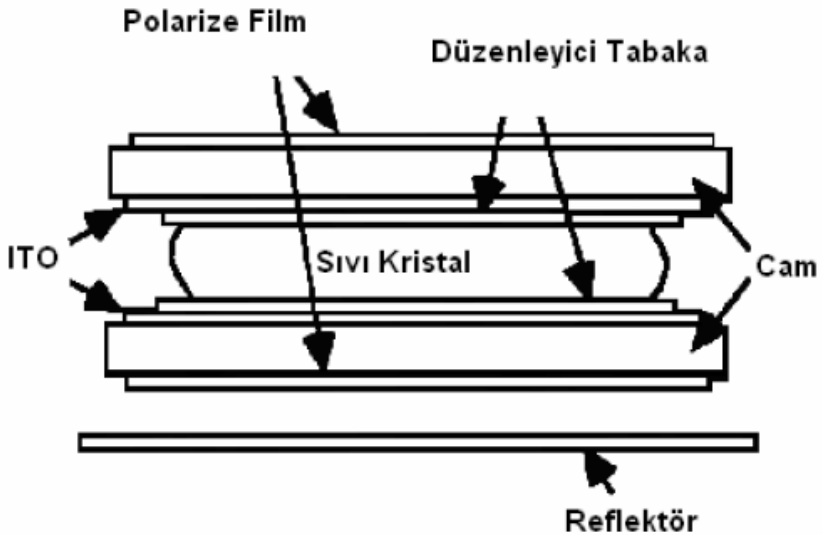
1.1.5. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristaller yaklaşık 100 yıldır biliniyor olmasına karşın, son 25 yılda oldukça büyük ilgi toplamışlardır. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller ekran endüstrisinde yeni bir devrim açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır (Gündüz 1992).

1.1.5.1. Sıvı Kristal Ekranlar:

Sıvı kristal teknolojisinin bilinen en yaygın kullanma sahası sıvı kristal ekranlardır (LCD). Bu sektörde milyar dolarlar mertebesine ulaşılmış ve birçok yeni buluşlara imza atılmıştır (Savcı, 2003).

Bir sıvı kristal ekran elde etmek için birkaç yöntem vardır. En çok bilineni "bükümlü nematik sıvı kristal" yöntemidir. Bu yöntemle nematik sıvı kristal madde iki cam levha arasına konularak bir nematik sıvı kristal hücre (Şekil 1.1.18) elde edilir (Eser, 2006).



Şekil 1.1.18. Sıvı Kristal Display Hücresi

Sıvı kristal organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısıya, havadan ve sudan elde ettiği oksijenden, ışıktan (UV ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Kimyasal bir değişime neden olur ve kristalin bozulmasını, dağılmasını hızlandırır. Bu nedenle kristal sıvı moleküllerine sahip bir ekran; havadan, sudan yüksek sıcaklıklardan ve ultraviyole ışınlarından korunulmak üzere tasarlanmıştır. Ekran paneli iki cam arasına yerleştirilmiş ve iyice izole edilmiş kristal sıvıdan oluşmaktadır; camların iç kısmında elektronlar vardır, dışında ise iki kat olmak üzere polarizatör bulunmaktadır ve camın üstünde yansıtıcı bulunmaktadır. Camın iç tarafında kalan kısım önce indiyum kalay oksit (ITO) ile daha sonra da bir yüzey aktif madde ile kaplanır (Collings and Hird, 1997). Cam levhalardan biri diğerine göre 90^o döndürülür. Bu durumda üst levha yakınındaki

moleküller levhalara paralel, alt levha yakınındakiler ise dik olarak dizilirler. Nematik sıvı kristal hücrenin kalınlığı (20-100μm) optik dalga boylarından çok büyük olduğundan, moleküllerin hücre içinde yönelimsel hareketi sonucu sıvı kristal hücre üzerine düşen polarize ışığın polarizasyon düzlemine 90^o dönmesine neden olur (Eser, 2006).

Sıvı kristal displaylerde kullanılan bir diğer yöntem bazı yönleriyle yukarıdaki olaya benzeyen "kolesterik nematik faz geçişi" olayıdır. Kolesterik bir sıvı kristal hücreye elektrik alanı uygulanır. Uygulanan belirli bir eşik değerini aşması ile kolesterik sıvı kristalin helis adımı değişir ve bu nedenle bir renk değişimi gözlenir (Collings ve Hird, 1997).

1.1.5.2. Sıvı Kristal Termometreler

Kiral nematik (kolestrik) sıvı kristaller ışığı, eşiğe eşit bir dalga boyu ile yansıtırlar. Eşik sıcaklığına bağımlı olduğu için yansıtılan renkte sıcaklığa göre değişkenlik gösterir. Sıvı kristaller sayesinde termometrenin sadece rengine bakarak sıcaklığı öğrenebilmek mümkün hale gelmiştir. Değişik bileşikleri karıştırarak hemen hemen her sıcaklık aralığına uygun termometre yapmak mümkün olmuştur.

Önemli ve pratik uygulamalar daha çok tıp ve elektronik alanlarında gösterilmiştir. İnsan derisine sıcaklık haritasını çıkarmak için özel cihazlar bağlanabilmektedir. Bu çok önemli bir uygulamadır çünkü fiziksel rahatsızlıklar (örneğin tümörler) çevrelerindeki hücrelerden daha farklı sıcaklıklardadır. Sıvı kristal sıcaklık sensörleri elektrik devrelerindeki kötü bağlantıları karakteristik özellik olan yüksek sıcaklığı tespit ederek ortaya çıkarabilir (Savcı, 2003).

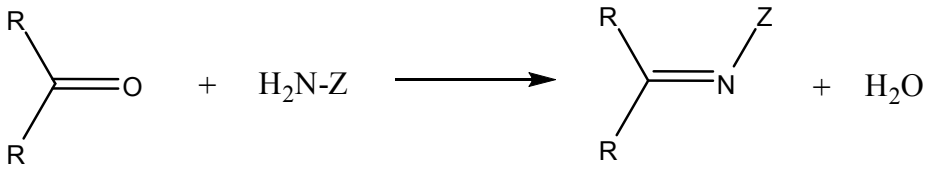
1.1.5.3. Optik Görüntüleme

Sıvı kristallerin güncel olarak araştırılan uygulama alanlarından biride optik görüntüleme ve kaydetmedir. Bu teknolojide bir sıvı kristal hücresi iki foto-iletkenin arasına yerleştirilir. Foto-iletkene uygulanan ışık maddenin iletkenliğini arttırır. Bu, ışığın şiddetine göre sıvı kristalde bir elektrik alanı oluşmasına neden olur. Elektrik modeli bir elektrot yardımı ile transfer edilebilir ve bu görüntü kaydedilebilir. Bu teknoloji sıvı kristal araştırmalarının en çok gelecek vaad eden alanıdır (Savcı, 2003).

1.2. Schiff Bazları

1.2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

Schiff bazları, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin grubu adı verilir.



(R: alkil veya aril, Z: alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacısı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932). Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikleri kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu olmuştur.

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine, aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli sübstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Gündüz ve Kılıç 1986, Gündüz ve ark. 1989). Sübstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de sübstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki sübstitüentlerden az veya çok etkilenir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanılma alanlarını daha da genişletecektir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayisinde, boya

endüstrisinde ve plastik sanayiinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Marc, 1980). Bunların kullanımı ile ilgili literatürdeki çalışmalardan birkaçı şöyle özetlenebilir.

—Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazolün verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmasıyla ilgili patentli bir çalışma bulunmaktadır (Bader, 1975).

—Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değişiminin incelenmesi. Nitro grubu bulunduran on tane Schiff bazının biyolojik aktivitesinin incelenmesi (Sul'dın, 1976).

—Çeşitli azometin metal komplekslerinin pigment olarak kullanılmasıyla ilgili bir çalışma (Rothkopf, 1978).

—Selüloz triasetat filmlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığının gösterildiği bir diğer çalışma (Studzinkii, 1984).

—Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmesi (Csaszor ve ark. 1987).

Yedi veya daha yüksek koordinasyon numaralı metal kompleksleri çoğu zaman daha az ilgi bulmuşlardır. Fakat 6 dişli ligand ihtiva eden kompleksler daha nadirdir. Metal iyonları ve apikal 3'lü azot atomları arasında tris (2-aminoetil)amin (tren) bağlı tripodal aminlerden türetilen Schiff bazlarının farklı geçiş metalleri için zayıf olduğu bulunmuştur. İlgili tren esaslı Schiff bazları ile lantanitlerin çalışması da belirtilmiştir ki, Yb(III) ile koordinasyon yapan bir tripodal Schiff bazın 4 azot atomu ile kompleks yaptığı zaman oldukça kararsız ve daha hassas metal- iyon bağı oluşturarak imin C=N bağlarının hidrolizi artmaktadır.

Bu problemin önlenebilmesi için son yıllarda birkaç amino fenol ligandları ve onların lantanit kompleksleri belirtilmiştir ve burada ligandlar reaksiyon şartlarına bağlı olarak ya üç dişli kafes veya 6 dişli koordinasyon şeklinde kapsüllemek suretiyle oluşmaktadır.

Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve bir miktar enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen atomunun köprülüğü iki metal merkezleri arasında yakın ilişkinin sağlanması ile (ancak bağ olmaksızın yakınlığı) belirleştirmeyi kolaylaştırmaktadır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri model komplekslerde

avantajlıdır ve bu köprüler büyük çok dişli ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Robson Schiff Baz ligandları bir tür fenol-köprülü sınıfındadır ve çok dişli ligandlar, makrosiklik olmayan formlarıda her bir metal için üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonunu vermekte olduğu geliştirilmiştir (Pilkington ve ark,1970).

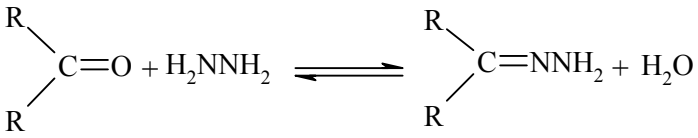
Ar—CH=N—Ar tipindeki bileşikler son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküllerin FT-IR spekturumları incelendiğinde 1637-1626 cm^{-1} bölgesinde frekans verir.

1.2.2. Schiff Baz Sentezleri

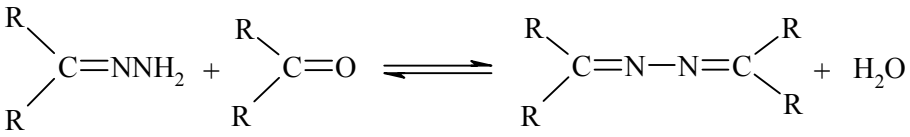
1.2.2.1. Aldehit ve Ketonların, Hidrazin ve Fenilhidrazin ile Reaksiyonları

Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon (kondensasyon) reaksiyonlarına girerler (Oskay, 1998).

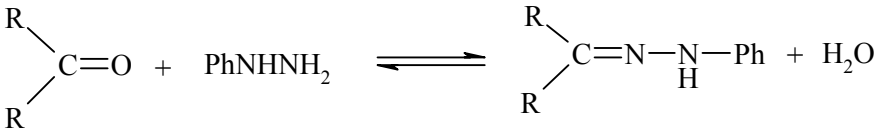
Genel reaksiyonlar;



Hidrazin Hidrazon



Hidrazon Azin

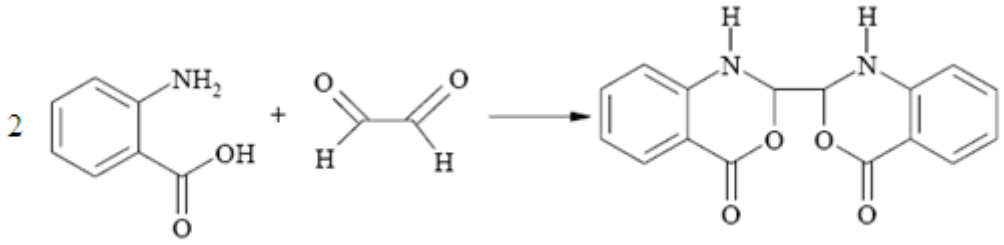


Fenilhidrazin Fenilhidrazon

Bu türevler katı olduğundan, aldehit ve ketonların tanınmasında yararlıdır. Bütün mekanizmalar aynı olduğundan dolayı sadece fenilhidrazon oluşum mekanizması gösterilecektir (Oskay, 1998).

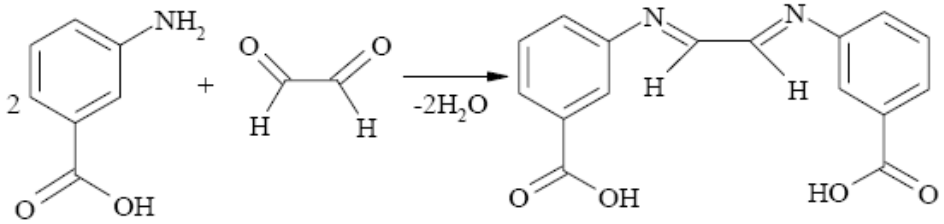
1.2.3. Schiff Bazı Ligandları

Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna –orto durumunda –OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3 gibi gruplar bulunduranlardır. Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir.



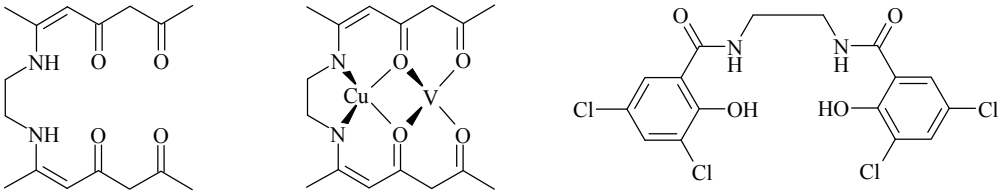
o-aminobenzoikasit diketon 2,2-bis(1,2-dihidro–4-okso–3,1-benzoksazin)

OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3 gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir.



En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu bir asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir liganddır. Diğer Schiff bazları mono, di veya tetra fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton ve Wilkinson, 1988).

Schiff baz ligandları Mn(II), Mn(II) ya da Mn(II), Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri "Comparmental" olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5 triketonların α,ω alkandiaminlerle kondenzasyon elde edilebilir (Şekil 1.2.1).

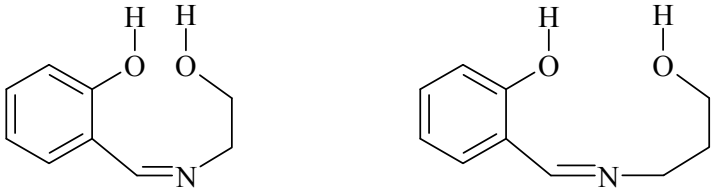


(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.2.1. Metalleri yan yana tutabilen ligand (Comparmental) çeşitleri

Oksidasyona oldukça dayanıklı ve dolayısıyla yüksek oksidasyon basamaklı metallerle [Ru(VI)] gibi komplekslerinin yapılmasında oldukça kullanışlı olan bir ligand türü de şekil 1.2.1 (c) de gösterilmiştir.

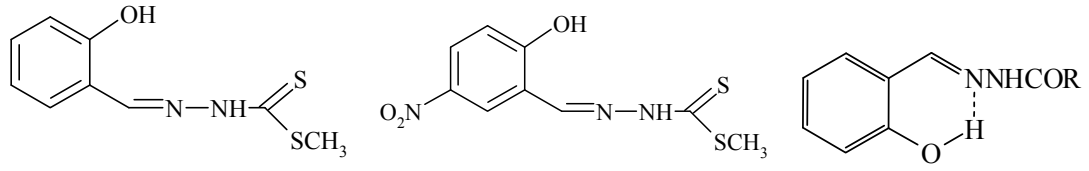
Binükleer Schiff baz komplekslerinin birçoğu, ONO ya da ONS donör atomları içeren üç dişli Schiff bazları tarafından hazırlanmaktadır. Bu Schiff bazları; salisilaldehit ya da asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller'in kondenzasyonundan elde edilirler. Bu ligandların yapısal formülleri şöyledir (Şekil 1.2.2).



(a) **(b)**

Şekil 1.2.2. ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazlarına örnekler

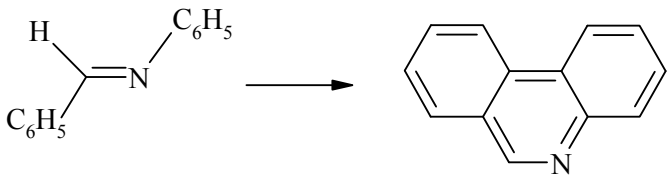
Salsilaldehit (veya asetilaseton) ile S-metilditiyokarbazit'in ve mutlak etanolde arilhidrazon'un kondensasyonu görülmektedir (Patai, 1970) (Şekil 1.2.3).



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.2.3. Çeşitli Schiff Baz ligandlarına örnekler.

Schiff bazının halkalı yapılarına örnek aşağıda verilmiştir (Şekil 1.2.4);



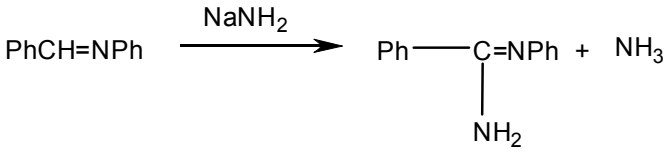
N-benzildinanilin Fenantridin

Şekil 1.2.4. Schiff bazının halkalı yapıları.

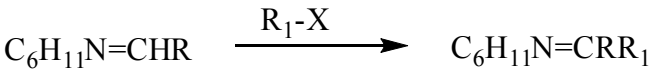
1.2.4. Schiff Bazı Reaksiyonları

1.2.4.1. R-CH=NR' Schiff Bazlarında Hidrojenin Yerinden Çıkarılması

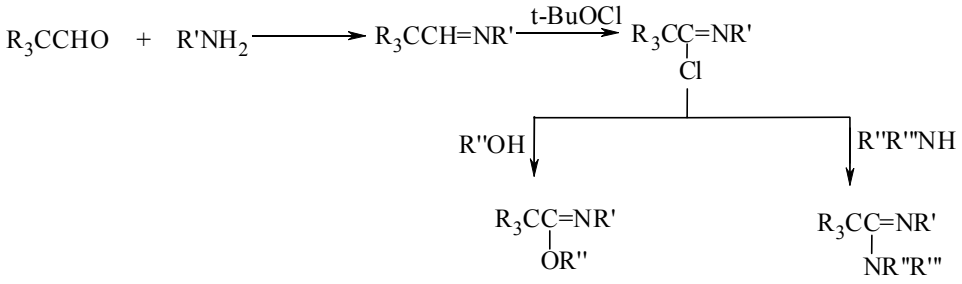
Azometinlerin karbonundan 120 ^{o}C' de kuru toluen ve sodyum amid ile hidrojen çıkarılır. N-fenilbenzamidin ve amonyak ile N-benzilidianilin ürünü meydana gelir.



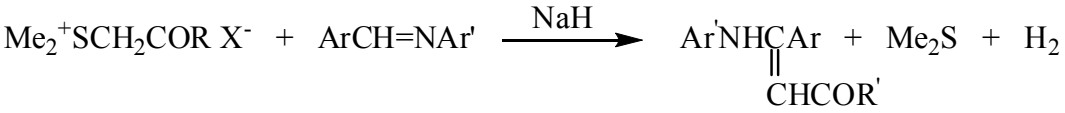
N-alkil dienin bir alkil grubu ile hidrojeni çıkarılabilir.



Ter-bütil hipoklorit, trimetil asetaldehit veya benzaldehit ve aminlerden Schiff Bazı hazırlanmasında hidrojen bir klorla yer değiştirebilir. Ortada imidil kloritler alkoller ile N-sübstitüe imitler veya sübstitüe amit yapısındaki aminler ile reaksiyon verir (Patai, 1970).



Hidrojen 3-arilaminosiyanamit ve 3-arilamino siyanamid için yeniden düzenlendikten sonra kurşun karbonil stabilizeri sülfonyum yilidler kullanılarak yer değiştirilebilir.



R = OEt, NH_2

R' = OEt, NEt_2

1.2.5. Molekül İçi Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları, moleküller arası olabildiği gibi aynı molekülün atomları arasında da olabilir. Örneğin salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu gözlenir (Şekil 1.2.5).

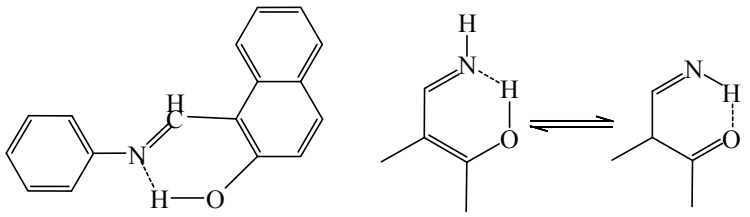


Salisilaldehit o-nitrofenol

Şekil 1.2.5. Molekül içi H-bağları

Molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün

olduğunu açıklamıştır. Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH/OH tautometrik dengesi önemli oranda çevrenin etkisi olduğu yorumlanmıştır (Patai, 1970) (Şekil 1.2.6).



Şekil 1.2.6. Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları

NH formunda, cis-trans izomeri, yüksek ve geniş dalga boylarının görünmesi çözücü etkisine işaret edebilir

Hidroksi grubu, çözücü değişimi oluşmaması üzerine metoksi grubu tarafından tekrar yer değiştirilebilir. Diğer taraftan böyle değişimler p-hidroksi türevlerini gösterirken, m-hidroksi türevlerini göstermez. Bunların tautometrik formlarını tekrar incelemek gerekir.

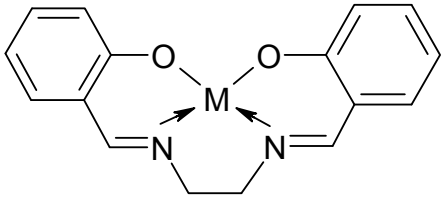
1.2.6. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi

Yapı reaktivite ilişkisi hususunda, imin bileşiğinin hidrolizi ve yapının denge eşitliğine değinilebilir. Fakat nükleofilin özelliği azdır. İlave edilen oran nükleofilin etkisinin temel özelliklerine oldukça bağlıdır. İlave edilen OH iyonunun oranı Schiff bazının hidrolizindeki su moleküllerinden daha büyük olduğu tahmin edilmektedir.

Gerçekte Schiff bazının hidrolizinde, C=N grubunun reaksiyonları bunların Schiff bazının yapısı içindeki C=O grubundan, sübstitüentlerinin polar etkisine daha az duyarlıdır (Azot, oksijenden daha az elektronegatif olduğundan). Her ne kadar protonlanmış adım içeren reaksiyonun $C=N^+$ yapısında bulunan grup daha elektrofiliktir.

1.2.7. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri

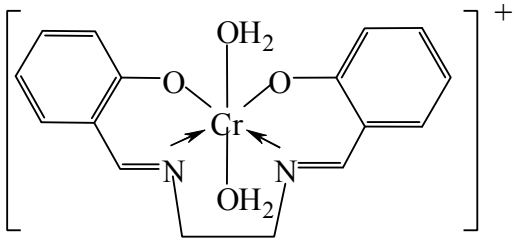
Schiff Bazların metal kompleksleri 19. Yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk misal N,N'-etilen bis(salisilideniminato)(Salen) verilebilir (Şekil 1.2.7).



Şekil 1.2.7. Metal Salen kompleksi

1.2.7.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.2.8).

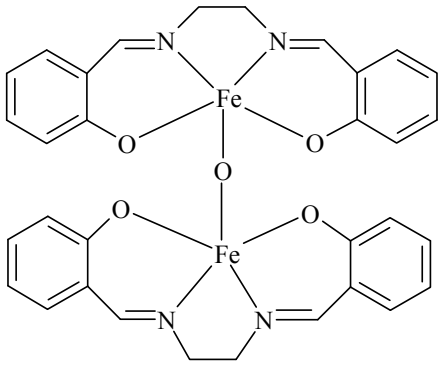


Şekil 1.2.8. $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksi

$[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.2.7.2. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri

$[Fe(Salen)]_2O$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Kopel ve ark. 1998) (Şekil 1.2.9).

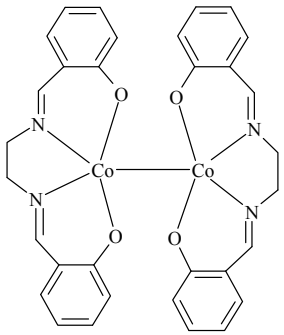


Şekil 1.2.9. Dört dişli Salen köprülü kompleksi

Burada kareçiftpiramit yapıda bozulma meydana gelmiştir (Beşli koordinasyon).

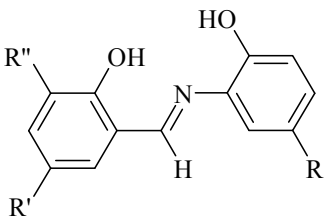
1.2.7.3. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri

$[Co(Salen)]_2$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark. 1999) (Şekil 1.2.10).



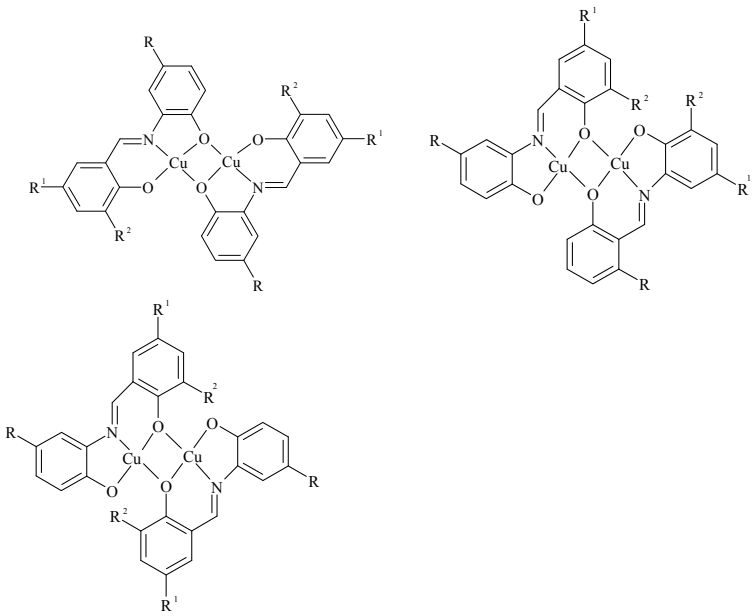
Şekil 1.2.10. $[Co(Salen)]_2$ kompleksinin dimerik yapısı

Salisilaldehit ve o-aminofenol türevlerinin etkileşimiyle elde edilen Schiff bazı şekil 1.2.11' de gösterilmiştir.



Şekil 1.2.11. Schiff bazı yapısı

Geçiş metalleri ile bu Schiff bazının üç izomer yapısında binükleer kompleksler oluşur (Şekil 1.2.12).

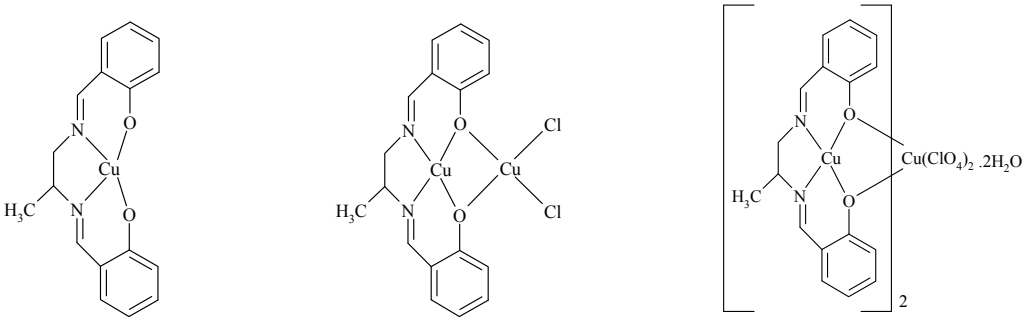


(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.2.12. Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler

1.2.7.5. Ligand Özellikli Schiff Baz Metal Kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin Şekil 1.2.13 (a) daki bakır klorür ile reaksiyonundan, Şekil 1.2.13 (b) deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden Şekil 1.2.13 (c) de görülen bileşik elde edilmiştir (Şekil 1.2.13).



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.2.13. Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.

Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift dişli ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (b) ve (c) kompleks (a)'in mono ve bis şelat türevleridir (Uysal, 2008).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Kumar ve Manicman (1997) demir(III)klorür ve organometalik kimyasallar kullanarak simetrik olmayan ve düşük dereceli substituentlere sahip hegzahidroksitrifenilenler sentezlemiş ve asit kullanmadan yüksek verimlerde farklı trifenilen türevleri elde etmişlerdir.

Narrmann ve arkadaşları (1993) 2,3,6,7,10,11- hekzametoksitrifenileni oda sıcaklığında 24 saat içinde demir(III)klorür / %70'lik sülfürikasit ile 1,2-dimetoksibenzeni karıştırarak hemen hemen kantitatif miktarda geniş bir ölçekte sentezlemişlerdir. Elde ettikleri ürün oldukça saf ve erime noktası 316-318 ^{o}C'dir.

Boden ve arkadaşları (1993) 2,3,6,7,10,11- hekzametoksitrifenilen elde edilmesi için kullanılan demir(III)klorür kullanımı modifiye ederek farklı asitler kullamışlardır. Fakat kullanılan asitler içerisinde en uygun olanının demir(III)klorür olduğunu görmüşler ve diğer sentez yöntemlerine göre hem hızlı hem de kolay bir biçimde geniş miktarlarda ürün sentezlemişlerdir. Daha sonrada döteryum değişimlerini incelemişlerdir.

Krebs ve arkadaşları (1997) 2,3,6,7,10,11- hekzametoksitrifenilenin elde edilmesinde Narrmann ve Boden'in sentez yöntemleriyle kendi yöntemlerini karşılaştırmışlar ve onlara göre yan ürün olarak pentametoksitrifenileni fazla bulmalarına rağmen diğer hiçbir yan ürün bulmadıklarını göstermişlerdir.

Zniber ve arkadaşları (2002) hekzasubstituentli trifenilen bir çekirdeğin pentametildisiloksan pentant grublu bir mesogen temeline dayalı yeni bir disk şeklindeki mesogenin mesomorfik özellikleri, sentezi ve tasarımını yapmışlar ve daha sonra bunların DCS, X-ray ve polarize optik mikroskop ile sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir. İlk olarak 1,2-dimetoksibenzen'den çıkılarak 2,3,6,7,10,11- hekzametoksitrifenileni sentezlemişler ve sonra BBr_3 ile hekzahidroksitrifenileni elde etmişlerdir. Buradan da dec-9-enoic asid ve DMAP kullanarak 2,3,6,7,10,11-hekzakis(non-8-enylcarbonyloxy)trifenileni sentezlemişler ve bununla da çeşitli siloksanlar kullanarak 2,3,6,7,10,11-hekzakis[(10-(pentamethyldisiloxanyl)decanoylxy)]trifenileni elde etmişlerdir.

Beattie ve arkadaşları (1992) hekza-*n*-alkilsiklohekzanottrifenilen'in bir serisi pridin varlığında çeşitli 4-*n*-alkilsiklokarbonil klorürler ile hegzahidroksitrifenilenin estifikasyonuyla hazırlamışlar ve sentezledikleri materyallerin sıvı kristal faz davranışlarını X-ray, DSC ve termal polarize ışık mikroskobuyla araştırmışlardır. Bütün bileşiklerin hepsinin hegzagonal simetriye sahip tek bir diskotik mesofaz sergilediğini bulmuşlardır. Hekzagonal columnar fazın bu serilerde aromatik analoglar için gözlemlenenden çok daha geniş sıcaklık aralığında oluştuğunu bulmuşlardır.

Cooke ve arkadaşları (2000) çalışmalarında ferrosenil-hekza alkoksitrifenilenler ve tetrathiafulvalenyl trifenilenlerin ilk örneklerini sentezlemişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Bu tip subramoleküllerin formülizasyonu özellikle termotropic diskotik sıvı kristal faz sergileyebilen ve uygun fonksiyonellendirilebilen türevlerinin mümkün olması sebebiyle oldukça ilgi çekici olmuştur.

Malıszewskyj ve arkadaşları (1999) geniş hacimde sıvı kristal kolumnar fazda oluşturabilen bir disk-şeklindeki molekül olan 2-(3-hydroksipropil)oxy-3,6,7,10,11- pentapentiloksitrifenilenin Lagmuir-Blodgett filmini çalışmak için atomik güç mikroskopi ve X-ray metodunu kullanmışlardır. Isıtmayla, faz geçişinin düşük simetrili kristal düzenin yüksek sıcaklıkta sıvı kristal düzene geçtiğini gözlemlemişlerdir. 2,3,6,7,10,11-hekzaalkoksitrifenilenler genel olarak geniş hacimde hegzagonal kolumnar faz oluşturur. Anizotropik faz transferleriyle fotoiletkenliklerini çalışmışlardır. Bu türevlerin özellikle hidrofilik yan zincirlerle (OH veya karboksilik gruplar gibi..) fonksiyonelleştirildiğinde onların yüzey üzerinde iyi bilenen bir yönelme ile hava-su ara yüzeyinde kararlı Langmuir monolayerlar oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Bunun için 2 pozisyonunda mono fonksiyonlu C_3H_6OH gruplu 2,3,6,7,10,11-hekzaalkoksitrifenileni çalışmışlardır.

Cui ve arkadaşları (2006) asimetrik trifenilen imidazol tuzlarını C_5, C_8 ve C_{11} uzunluklarında başarıyla sentezlemişlerdir. Bu katyonik diskotik lipitler ile DNA kompleksi sulu çözeltilerinde trifenilen imidazol tuzları ile DNA' yı karıştırarak elde etmişlerdir. Komplekslerin moleküler bileşimini kantitatif olarak FT-IR spektroskopisi kullanarak tanımlamışlardır. Kolumnar sıvı kristal morfolojisi polarize ışık mikroskopisi, X-ray ve elektron mikrsokopisi kullanılarak karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak çeşitli uzunluklardaki asimetriktrifenilen imidazol tuzları ile DNA arasındaki supramoleküler kompleksleşmeyi başarmışlardır.

Mao ve arkadaşları (2007) bir diskotik trifenilen molekül ve makromolekül arasındaki reaksiyon esnasında oluşan bir trifenilen dimeri trifenilenin esnek subsitientleri üzerindeki iki hidroksil uç grupları ve bir 1,4-fenilendisiyanat arasındaki bir reaksiyon esnasında oluşan fenilkarbamat halkası yoluyla iki trifenilen bölümü birlikte bağlayarak hazırlamışlardır. Dimer iyi bir film yapma özelliği sergilemiştir. Onun sıcaklığa bağlı faz geçişleri polarize optikal mikroskop ve DSC kullanılarak araştırmışlardır. Dimerin oda sıcaklığındaki mikro yapısını X-ray ile analiz etmişler ve trifenilen dimerin yük taşıma kabiliyetini de ölçmüşlerdir. Işık yayan sandevic şeklinde bir alet kullanarak trifenilen dimerin taşıyıcı bir boşluk materyali olarak umut verici aday olduğunu göstermişlerdir.

Kearly ve arkadaşları (2003) hekzametoksitrifenilen üzerinde farklı çalışmalar yapmışlar ve bu yapının 370 K'da 7,3 ve 0,1 ps'lik bir zaman aralığında moleküler hareketini quasicelastic netron taramasıyla ölçmüşlerdir. Metoksi gruplarının döterolanması trifenilen çekirdeğin hızlı hareket etme yönünde ısrar eden sinyallerinin olmasına rağmen yavaşlatıcı hareket sinyalleri yok etmiş olduğunu görmüşlerdir. Çalışma daha çok fiziko kimyasal olup, ilk olarak hekzametoksitrifenileni sentezleyip daha sonra metoksi gruplarındaki protonları dötero değişimi sağlamış ve molekülün hareket özelliğini incelemişlerdir.

Kumar ve Varshney (2000) yeni bir ajan olarak $VOCl_3$'ü kullanarak dibenzopyren türevleri ve çeşitli trifenilen türevlerin hazırlanması için etkili bir sentez prosedürü geliştirmişlerdir. Simetrik olarak subsitituentlenmiş hekzaalkoksitrifenilenler yüksek verimlerde $VOCl_3$ kullanarak *o*-dialkoksibenzenlerden elde etmişleridir.1,2-dialkoksibenzen ve 3,3',4,4'-tetraalkoksibifenilenin oksidatif bağlanmasıyla veya 1,2,3-trialkoksibenzenler simetrik olmayan trifenilen türevlerini meydana getirmişlerdir. Daha önce kullanılan $FeCl_3$ ve H_2SO_4 yerine oksidant olarak chloranil ve molibden(V)klorür, vanadyum oksitriklorür kullanmanın daha yüksek verimlerde ürün elde edilmesine katkıda bulunacağını belirtmişlerdir.

Goldmann ve arkadaşları (1998) 2,4,6-tris(3,4-didesikloksifenil-1-amino)-1,3,5-triazin ile benzoik asit türevlerinin n-hekzanda molar oranlarda karışımı sonucu elde edilen sıvı kristal özelliği gösteren mezofazlar sentezlenmiş ve bu sentezlenen yapıların kimyasal yapı analizleri X-ray, FT-IR gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Stracke ve arkadaşları (2000) bu çalışmada, azobenzen grupları içeren bir sıvı kristal melamin türevinin sentezlemişler ve bu bileşiğin optik özellikleri incelenmiştir.

Schulte ve arkadaşları (1998) yeni (η6- alkoksitrifenilen) $CrCO_3$ komplesleri çeşitli alkil zincir kollarıyla (C_5H_{11} ile C_9H_{19}) bağlı olan bir uç aril halkasına krom trikarbonil ile hazırlanmıştır. Farklı kalorimetre taramaları, optik polarize mikroskobu ve X-Ray komplekslerin isotropik erime davranışlarını sergilemesini göstermiştir.

Xu ve arkadaşları (2003) iki seri diskotik molekülün bütün davranışları karşılaştırılıp, n- alkoksi yerine geçen stilbenoid bileşikler (E,E,E)-1,3,5- tris[2-(3,4,5 trialkoksifenil)etilen]benzen (n TEB, n= 12,14,16 ve18) ve n-alkoksi yerine geçen trifenilenler 2,3,6,7,10,11- hegzakisalkoksitrifenilenler (HnT n=9,12,14,16,18 ve 20) tünel mikroskop tarayıcısı kullanılarak grafit yüzeyini çok iyi bir şekilde yönlendirilmesi sağlanmıştır.

Bakboord ve arkadaşları (2000) ftalosiyanürlerin özellikleri ve sentezinde, benzer uçlu üç benzoid halkası vardır. Hâlbuki dördüncü farklı bir uç heteroaromatik bir halkayla yerdeğiştirmiştir. Bu bileşikler 701 ve 600 nm'de Q absorbsiyon bandı göstermiştir.

Kumar ve Varshney (2001) çalışmalarında diskotik sıvı kristallerin sentezinde önemli bir başlangıç maddesi olan trifenilen sentezini yaygın olarak kullanılan asitli ortamların tersine $MoCl_5$ ve $VOCl_3$ kullanarak yan ürün etkisini ve asidin değişik zararlarını ortadan kaldırmıştır.

Krebs ve arkadaşları (1997) bu çalışmada hexamethoxytriphenylene sentezi ve saflaştırılması, daha sonrada bu madde üzerinde demetilasyon ile hekzahidroksitrifenilen sentezlenmiş ve bunun üzerindeki -OH grupları üzerinden değişik -CN grubları bağlanarak farklı trifenilen türevleri sentezlenmiştir.

Xıao ve arkadaşları (2001) yeni hekzafonksiyonel diskotik bir başlatıcı, 2,3,6,7,11,12-hekzakis(2-bromobutyryloxy)trifenilen (HBTP), 2-bromobutyry klorür ile 2,3,6,7,11,12-hexahydroxytriphenylene nin esterleşmesiyle sentezlenmiştir. Daha sonra atom transfer edilerek polimerleştirilmiştir.

Kumar ve Lakshmi (2005) diskotik mono fonksiyonlu trifenilenin hazırlanması için ilk aşama hazırlanmıştır. Nitrometan da $FeCl_3$ kullanarak ortho-dialkoksibenzenin oksidatif trimerizasyonudur ve çeşitli asitlerin katalitik miktarı ile monohidroksi-pentaalkoksitrifenilene hekzaalkoksitrifenilen ilavesiyle sağlanmıştır.

Toda ve arkadaşları (2000) bu çalışmada hekzahidroksitrifenilen diğer makalelerin aksine sentezini sıvı fazda değil, ultrasonik dalga kullanarak katı fazda sentezlemiştir.

Sasaki ve Tahmassebi (1994) tripodal fenoksi-Schiff bazları benzen içindeki Na_2CO_3 süspansiyonuna kloro-s-triazin ve p-hidroksibenzaldehitin üç molü ilave edilerek bazik ortamda geri soğutucu altında reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonucunda ekstraksiyon ile madde saflaştırılır ve kristallendirilir. Verim %61 ve erime noktası 172 ^oC olarak tespit edilmiştir. Meydana gelen 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD) yani trialdehit oda sıcaklığında aminlerle moleküler sieves kullanarak kolaylıkla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Marks ve arkadaşları (2003) tarafından iki basamakta gerçekleştirilen reaksiyon da ilk basamakta temizlenmiş cam veya Si(100) katı substrat yüzeyi, silanlama vasıtasıyla 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış ve ikinci basamakta iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile klor ucundan bu gruba bağlanarak monolayer yapının büyümesi sağlanmıştır.

Schiff baz ligandlarının geçiş metal kompleksleri yüksek aktivite ve seçiciliğinden dolayı homojen katalizleme de yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ancak bu sınırlı metal komplekslerin katalitik ayrılması genellikle zordur. Bu yüzden gözenekli katı yüzeylere immobilize edilmiştir. Özellikle seçicilik ve reaksiyon ortamından kolay ayrılması çok önemlidir. Schiff baz Ni(II) komplekslerinin literatürde oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarının katalitik aktivitesi tanımlanmıştır. İlk olarak standart metodla metanol içerisinde 4-hidroksisalisialdehit ve etilendiamin geri soğutucu altında kaynatıldı Elde edile N,N-etilen-bis-(4-hidroksisalisilimin) (H_2(4-HOSalen), Ni(II)-asetat ile [Ni(4-HOSalen)] kompleksleri hazırlanmış.

Figueiredo ve arkadaşları (2001) saf olan aktif karbona N_2 ve O_2 karışımı ile 298 K'de okside etmişlerdir. Daha sonra okside edilen aktif karbon NaOH çözeltisinde Soxlet aparatı ile 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Elde edilen ürün 140 ^oC'de fırında kurutulmuş ve sonuç materyali saf siyanürik klorürle Soxlet cihazı ile toluen ortamında 24 saat kaynatılmıştır. Fırında 120 ^oC'de kurutulmuştur. Siyanürik klorür fonksiyonel aktive karbon [Ni(4-HOSalen)] kompleksinin N,N-dimetilformamit içerisinde karıştırarak geri soğutucu altında 100 ^oC'de 16 saat kaynatılmıştır ve silan-Salen kompleksleri elde edilmiştir.

2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı teknolojinin ilerlemesiyle büyük önem kazanan ve çok farklı sahalarda uygulama alanı bulan sıvı kristal özellik gösteren bileşiklerinden, trifenilen halkaya bağlı yeni ligandlar sentezlemektir. Bu amaçla 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitrifenilen' den çıkarak asit uçlu üç farklı ligand elde edilmiştir. Bu yeni ligandlara literatürlerde rastlanmamış ve benzer literatürlerden faydalanılarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu ligandlar daha sonra literatüre uygun olarak sentezlenen Salen ve Saloph Schiff bazları ile FeSalen, FeSaloph, CrSalen, CrSaloph kapama kompleksleri elde edilmiş ve ayrıca bu trifenilen çekirdeğe 2-[(2-kloroetilimino)metil]fenol Schiff bazı bağlanarak sentezlenen liganda etanollü ortamda Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksleri elde edilmiştir.

Çalışmanın diğer bir amacı da, özellikle organik, anorganik ve biyokimyada büyük önem kazanan tripodal yapılı liganlar sentezlemektir. Bu amaçla 1,3,5-tris(bromometil)benzen ile p-hidroksibenzaldehitin reaksiyonu benzer literatürlerden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir(Sasaki ve Tahmassebi 1994). Elde edilen bu üç yönlü trialdehit, çeşitli aminlerle kondensasyon reaksiyonu vermiş ve oksi-Schiff bazları sentezlenmiştir. Bu TRIPODAL oksi-Schiff bazı ligandlarından Salen, Saloph Schiff bazları ile FeSalen, FeSaloph, CrSalen, CrSaloph kapama kompleksleri sentezlenmiştir.

Elde edilen maddelerin yapıları; erime noktaları, FT-IR, ^{1}H-NMR spektrumları, elementel analiz, TGA/DTG ve magnetik süssebtibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu ligand ve komplekslerin isimleri, açık formülleri ve kapalı formülleri materyal ve metod kısmında verilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka, TCI ve Aldrich'ten temin edilmiştir. Etilalkol, metilalkol, diklormetan, toluen, DMF, asetonitril, 2-bütanon, etilasetat, benzen, susuz $FeCl_3$, $CrCl_3$, salisilaldehit, etilendiamin, 1,2-difenilamin, 4-karboksibenzaldehit, 5-aminoisofatalik asit, 4-aminobenzoik asit, 4-nitroanilin, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Pd(CH_3COO)_2.3H_2O$, etilbromoasetat, 6-bromohegzanoik asit, 5-bromovalereik asit, 4-bromometilbenzoik asit, 1,2-dimetoksibenzen, 1,3,5-tris(bromometil)benzen, bortribromür, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3 ve susuz Na_2SO_4, kullanılmıştır. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi.

3.2. Kullanılan Aletler

-FT-IR Spektrofotometresi: Mattson 1000 Atiunicam SERİES FT-IR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-^{1}H-NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Elementel Analiz: TÜBİTAK- Enstrümental Analiz Laboratuarı Beşevler-ANKARA.

-PH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

-Manyetik Süseptibilite: Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süssebtibility, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

TGA/DTG DSC: Setaram SETSYS Evolution TGA/DTG DSC**,** Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Adları ve Kod Adları

No	Bileşiğin Kod Adı	Bileşiğin Adı
1	**HMTP**	2,3,6,7,10,11- Hekzametoksitrifenilen
2	**HHTP**	2,3,6,7,10,11- Hekzahidroksitrifenilen
3	**HECM-TP**	2,3,6,7,10,11-Hekzakis(etoksikarbonilmetoksi) trifenilen
4	**HCM-TP**	2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi) trifenilen
5	**HCM-TP(FeSalen)$_6$**	[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi metoksi)trifenilen)]
6	**HCM-TP(CrSalen)$_6$**	[{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi metoksi)trifenilen)]
7	**HCM-TP(FeSaloph)$_6$**	[{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi metoksi)trifenilen)]
8	**HCM-TP(CrSaloph)$_6$**	[{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi metoksi)trifenilen)]
9	**HMCPM-TP**	2,3,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilfenil metoksi)trifenilen
10	**HCPM-TP**	2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen
11	**HCPM-TP(FeSalen)$_6$**	[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi fenilmetoksi)trifenilen)]
12	**HCPM-TP(CrSalen)$_6$**	[{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi fenilmetoksi)trifenilen)]
13	**HCPM-TP(FeSaloph)$_6$**	[{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi fenilmetoksi)trifenilen)]
14	**HCPM-TP(CrSaloph)$_6$**	[{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi fenilmetoksi)trifenilen)]

3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Adları ve Kod Adları

No	Bileşiğin Kod Adı	Bileşiğin Adı
15	**HMCB-TP**	2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonil bütoksi) trifenilen
16	**HCB-TP**	2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi) trifenilen
17	**HCB-TP(FeSalen)$_6$**	[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi butoksi)trifenilen)]
18	**HCB-TP(CrSalen)$_6$**	[{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi butoksi)trifenilen)]
19	**HCB-TP(FeSaloph)$_6$**	[{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi butoksi)trifenilen)]
20	**HCB-TP(CrSaloph)$_6$**	[{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi butoksi)trifenilen)]
21	**HMCP-TP**	2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonil pentoksi)trifenilen
22	**HCP-TP**	2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen
23	**HCP-TP(FeSalen)$_6$**	[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi pentoksi)trifenilen)]
24	**HCP-TP(CrSalen)$_6$**	[{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11- Hekzakis(karboksi pentoksi)trifenilen)]
25	**HCP-TP(FeSaloph)$_6$**	[{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi pentoksi)trifenilen)]
26	**HCP-TP(CrSaloph)$_6$**	[{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksi pentoksi)trifenilen)]
27	**HSE-TP**	2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi) trifenilen
28	**HSE-TP[Co(II)]$_6$**	[Co(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisilimino etoksi)trifenilen)]

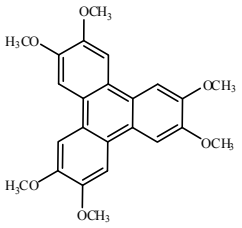
3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Adları ve Kod Adları

No	Bileşiğin Kod Adı	Bileşiğin Adı
29	**HSE-TP[Cu(II)]$_6$**	[Cu(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisilimino etoksi)trifenilen)]
30	**HSE-TP[Ni(II)]$_6$**	[Ni(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisilimino etoksi)trifenilen)]
31	**HSE-TP[Zn(II)]$_6$**	[Zn(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisilimino etoksi)trifenilen)]
32	**HSE-TP[Pd(II)]$_6$**	[Pd (II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisil iminoetoksi)trifenilen)]
33	**HSE-TP[Cd(II)]$_6$**	[Cd(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisil iminoetoksi)trifenilen)]
34	**TRIPOD**	1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzen
35	**TDCPIM-TRIPOD**	1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen
36	**TDCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_6$**	[{Fe(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
37	**TDCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_6$**	[{Cr(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
38	**TDCPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_6$**	[{Fe(Saloph)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5dikarboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
39	**TDCPIM-TRIPOD(CrSaloph)$_6$**	[{Fe(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
40	**TCPIM-TRIPOD**	1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen
41	**TCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_3$**	[{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
42	**TCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$**	[{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]

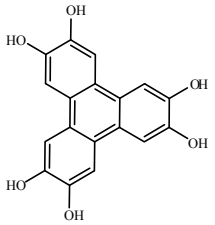
3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Adları ve Kod Adları

No	Bileşiğin Kod Adı	Bileşiğin Adı
43	**TCPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_3$**	[{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
44	**TCPIM-TRIPOD(CrSaloph)$_3$**	[{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifenil iminometil)fenoksimetil)benzen)]
45	**TNPIM-TRIPOD**	1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksi metil)benzen
46	**TNPIM-TRIPOD(FeSalen)$_3$**	[{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofenilimino metil)fenoksimetil)benzen)]
47	**TNPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$**	[{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofenilimino metil)fenoksimetil)benzen)]
48	**TNPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_3$**	[{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofenilimino metil)fenoksimetil)benzen)]
49	**TNPIM-TRIPOD(CrSaloph)$_3$**	[{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofenilimino metil)fenoksimetil)benzen)]

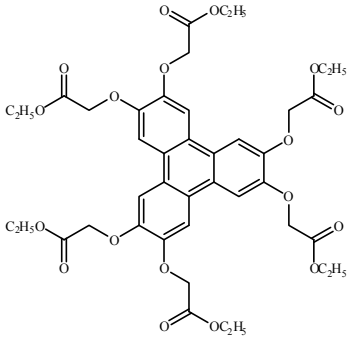
3.4. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kimyasal Yapısı ve İsimleri



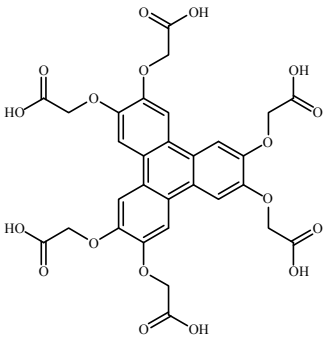
HMTP



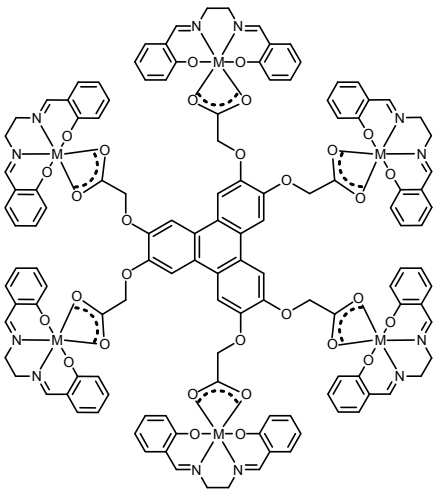
HHTP



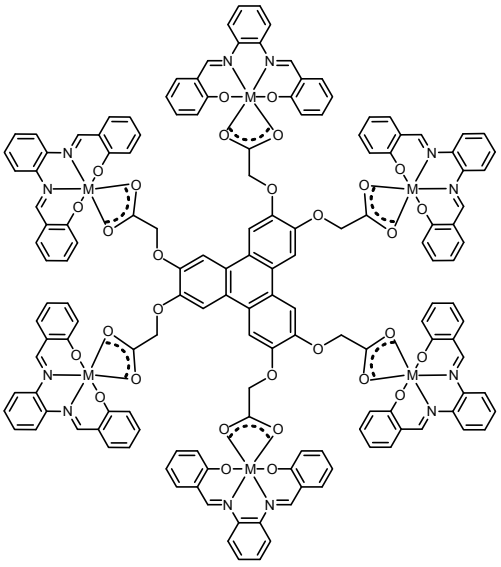
HECM-TP



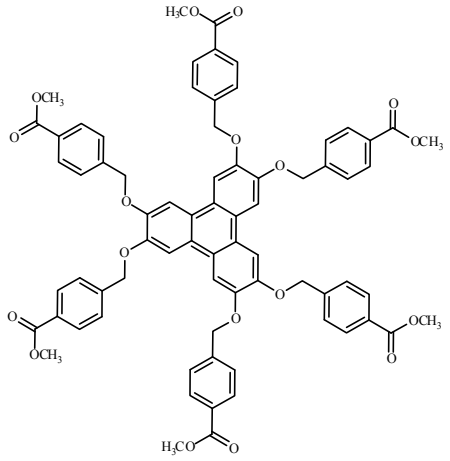
HCM-TP



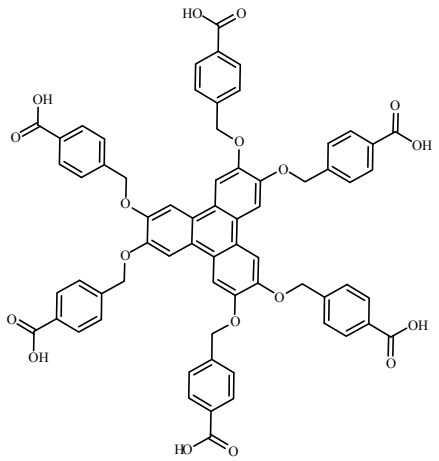
HCM-TP(MSalen)$_6$ M = Fe(III), Cr(III)



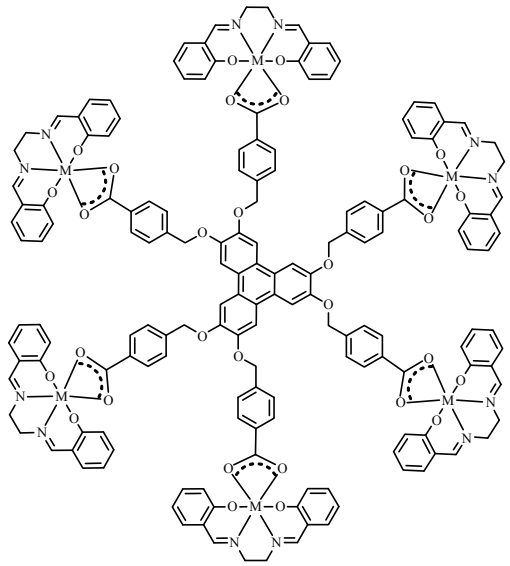
HCM-TP(MSaloph)$_6$



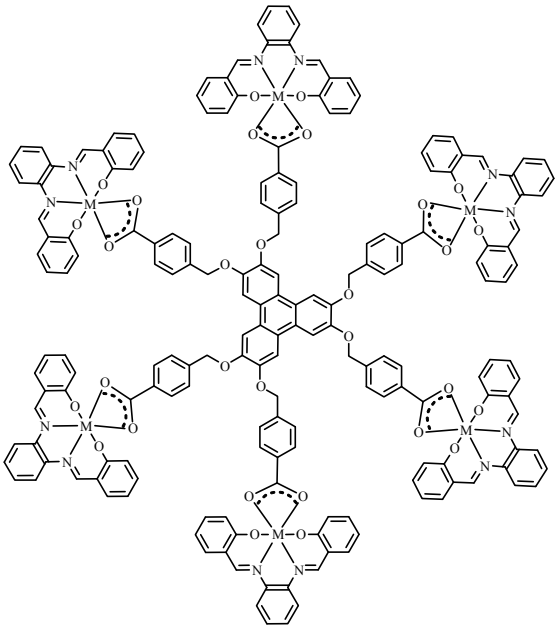
HMCPM-TP



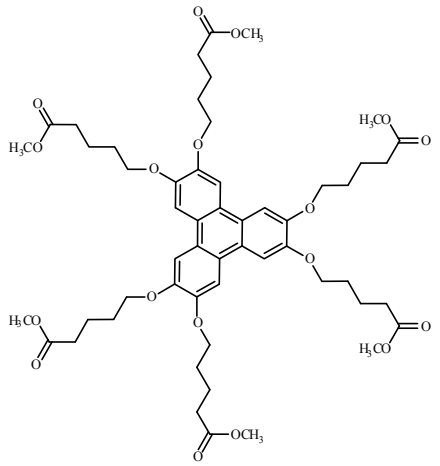
HCPM-TP



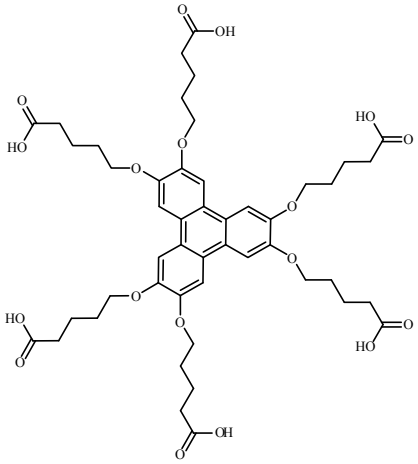
HCPM-TP(FeSalen)$_6$ M= Fe(III), Cr(III)



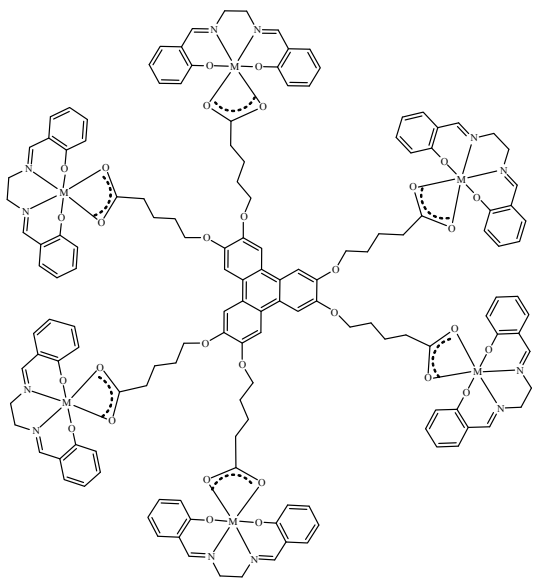
HCPM-TP(FeSaloph)$_6$



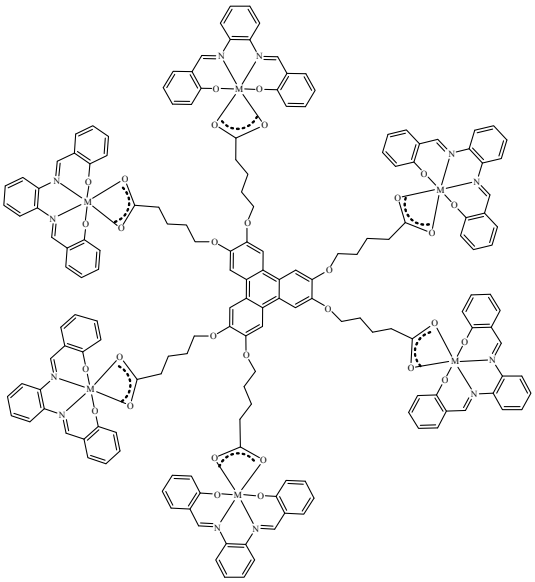
HMCB-TP



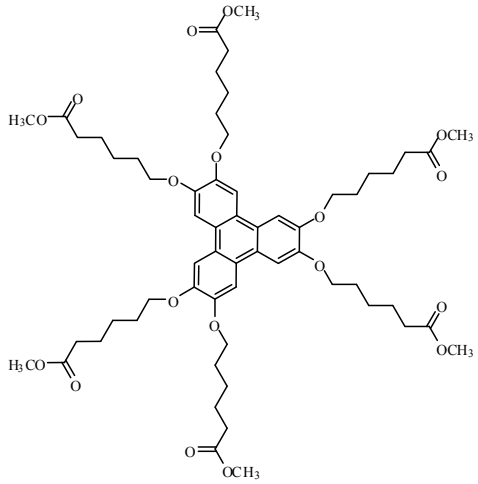
HCB-TP



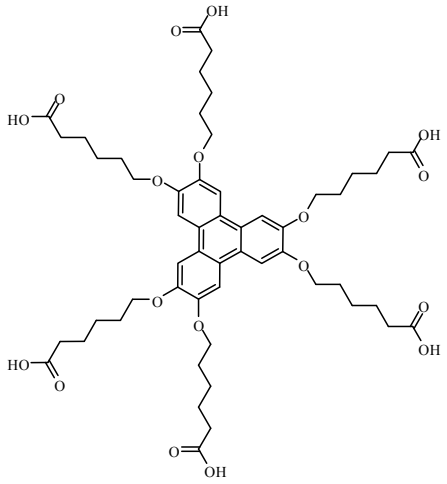
HCB-TP(MSalen)$_6$ M=Fe(III), Cr(III)



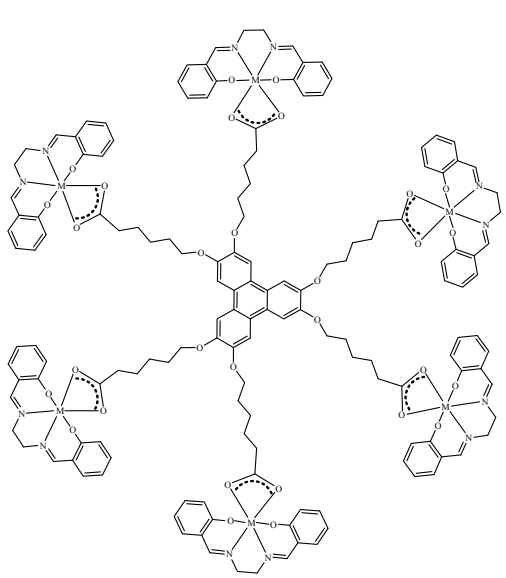
HCB-TP(MSaloph)$_6$



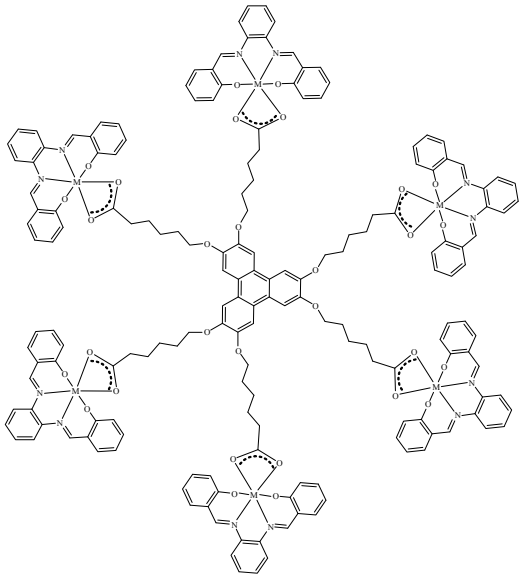
HMCP-TP



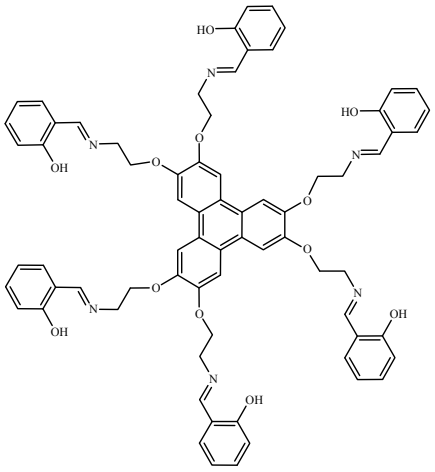
HCP-TP



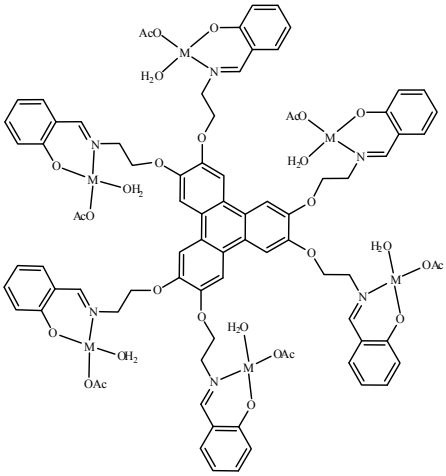
HCP-TP(MSalen)$_6$ M=Fe(III), Cr(III)



HCP-TP(MSaloph)$_6$

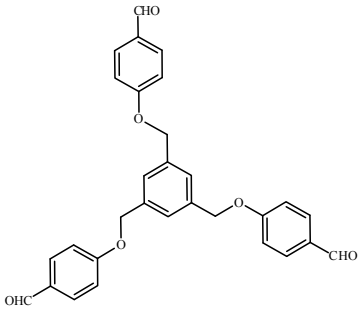


HSE

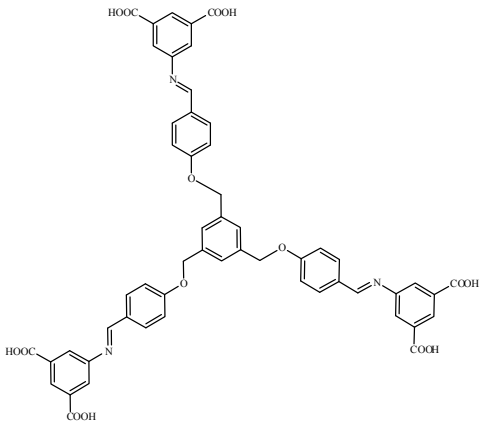


M= Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)

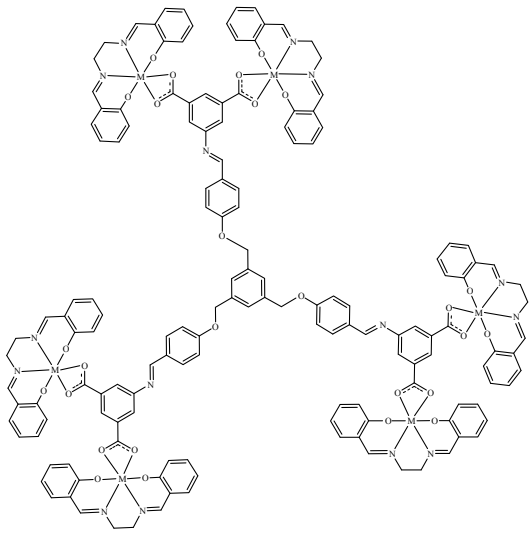
HSE(M)$_6$



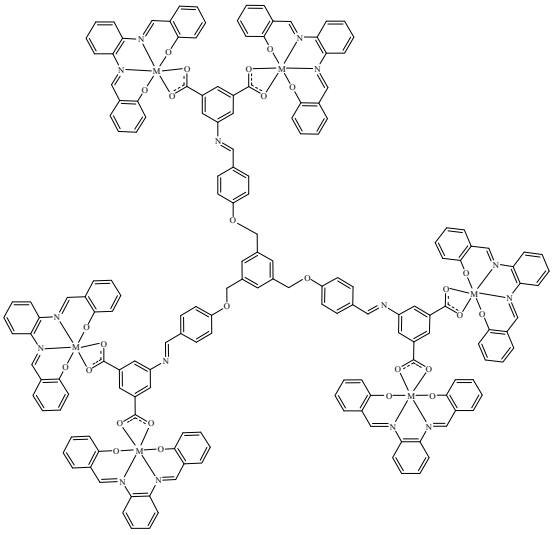
TRIPOD



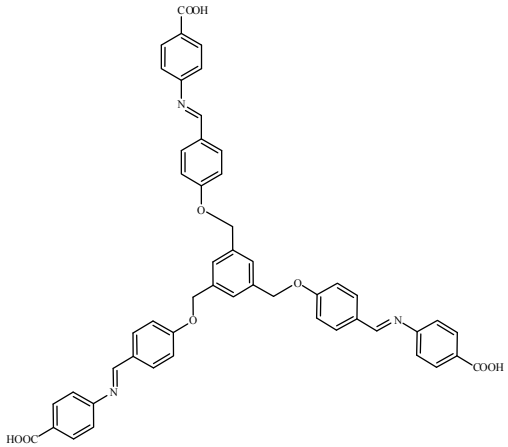
TDCPIM-TRIPOD



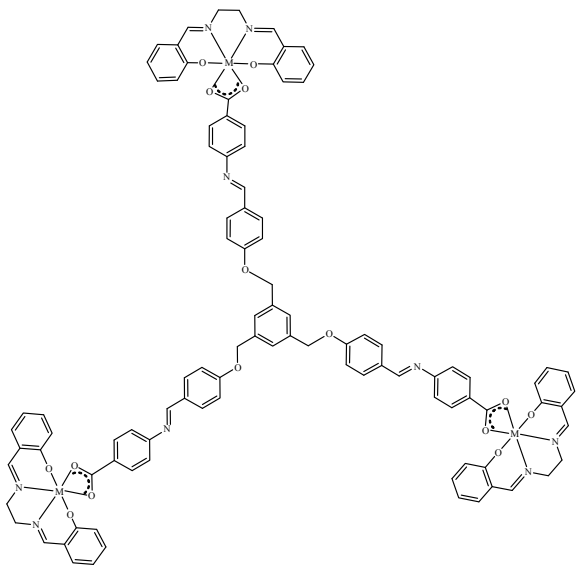
TDCPIM-TRIPOD(MSalen)$_6$ M=Fe(III), Cr(III)



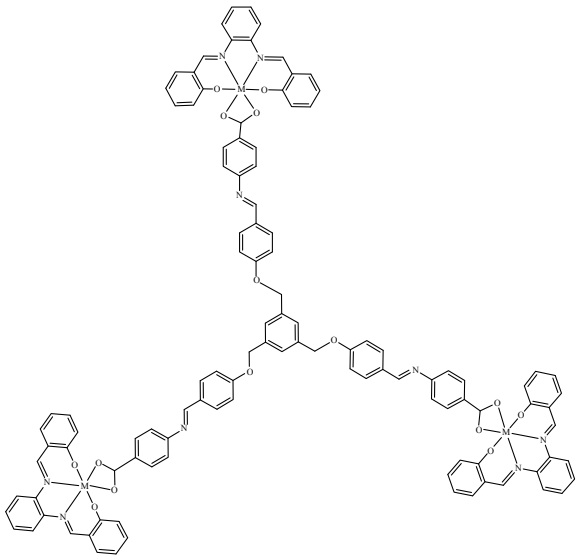
TDCPIM-TRIPOD (MSaloph)$_6$



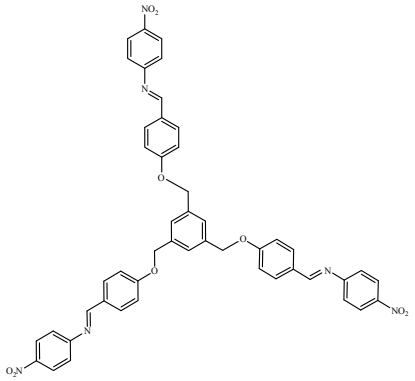
TCPIM-TRIPOD M=Fe(III), Cr(III)



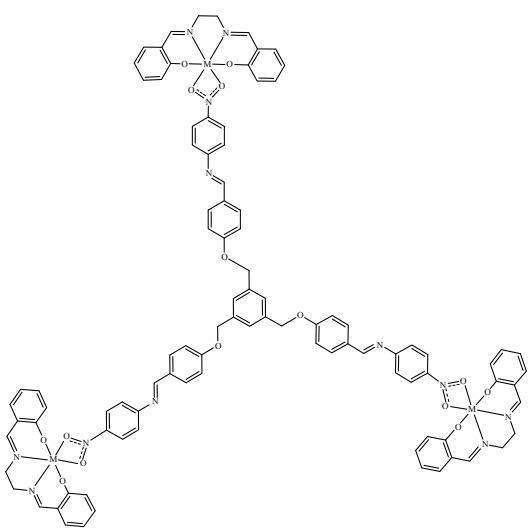
TCPIM-TRIPOD(MSalen)$_3$



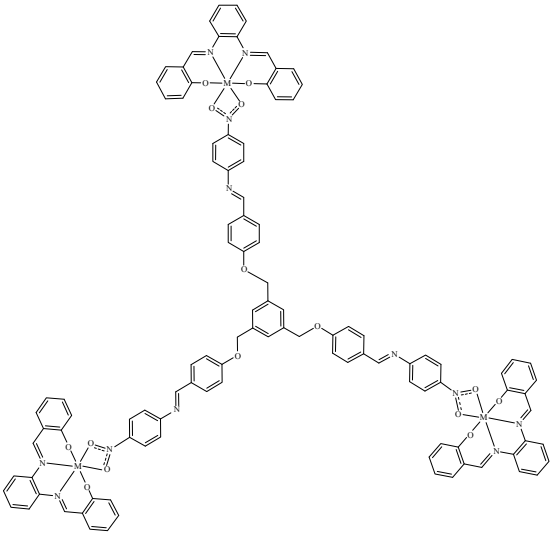
TCPIM-TRIPOD(MSaloph)$_3$



TNPIM-TRIPOD



TNPIM-TRIPOD (MSalen)$_3$ M=Fe(III), Cr(III)



TNPIM-TRIPOD (MSaloph)$_3$

4. DENEYSEL BÖLÜM

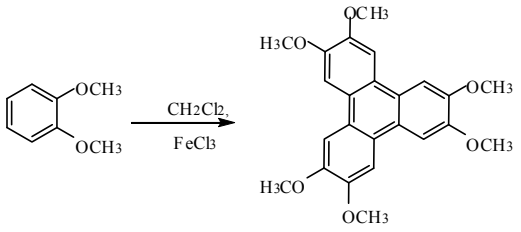
Bu çalışmada, sentezi yapılan ligand ve komplekslere ait ^{1}H-NMR, FT-IR spektrumları, Manyetik Süseptibilite ve TGA/DTG değerleri ve Elementel Analiz ile bazı fiziksel özelliklerin sonuçları "Sonuç Tartışma" bölümünde verilmiştir.

Trifenilen ve tripodal yapılı ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılan $[Fe(Salen)]_2O$, $[Fe(Saloph)]_2O$, $[Cr(Salen)]_2O$ ve $[Cr(Saloph)]_2O$ köprü kompleksleri literatüre göre sentezlenmiştir (Kopel ve ark. 1998; Koç, 2006).

4.1. 2,3,6,7,10,11- Hekzametoksitrifenilenin (HMTP) ve 2,3,6,7,10,11-Hekzahidroksitrifenilenin (HHTP) sentezi:

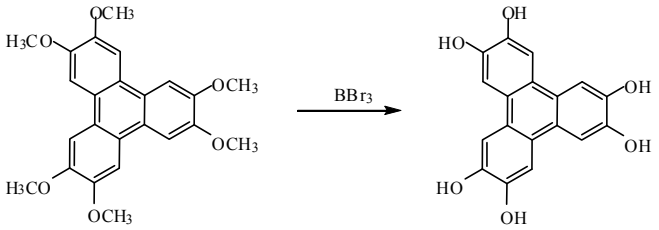
50 mL Diklormetan(CH_2Cl_2) içerisinde 8.81g (50.0 mmol) susuz $FeCl_3$ ve 0.16g derişik sülfürik asit iyice karıştırılarak süspansiyon haline getirildi ve üzerine 2.30g (16.6 mmol) 1,2-dimetoksibenzen (veratrol) yavaş yavaş ilave edidi. Veratrol ilavesiyle oluşan HCl gazı çeker ocakta ısıtılarak uzaklaştırıldı. 2 saatten fazla bir süre karıştırılıp süzüldü. Katı üzerine metanol dikkatli bir şekilde ilave edildi ve renk koyu yeşilden griye dönüştü. Oluşan ürün bol su ile yıkandı ve vakumlu etüvde 80 ^{o}C'de kurutuldu.

E.n: 313 ^{o}C, verim : % 85 (Boden ve ark. 1993).



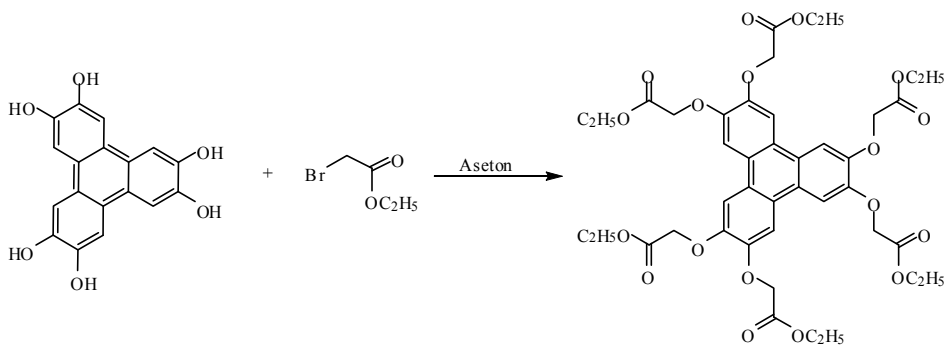
2.00g (4.9 mmol) HMTP nin 100 mL CH_2Cl_2'de süspansiyonu hazırlandı ve alkol banyosunda -20 ^oC' ye kadar soğutuldu. Üzerine 8,60g (34,3 mmol) BBr_3'ün 1M'lık CH_2Cl_2'deki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine 20g buz ilave edildi. Buz eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Organik faz ayrılıp ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Oluşan ürün vakumlu etüvde 80 ^oC'de kurutuldu.

E.n: 325^oC, verim: % 60 (Beaattie ve ark. 1992; Zniber ve ark. 2002).



4.1.1. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(etoksikarbonilmetoksi)trifenilenin (HECM -TP) sentezi:

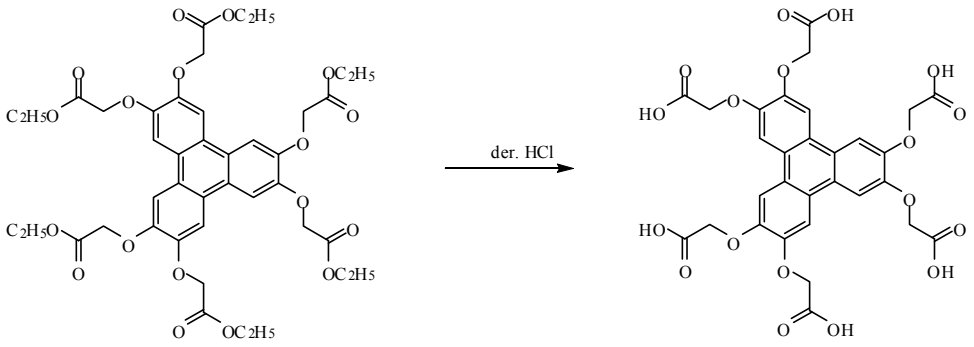
50 mL asetonda 0.32g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11- hekzahidroksitrifenilen ve 1.10g (8.0 mmol) K_2CO_3, geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 0.9 mL (8.0 mmol, % 30 fazlasıyla) etilbromoasetat damla damla ilave edildi. Reaksiyon süresi ince tabaka kromotografisi (ITK) ile takip edildi ve başlangıç maddesi kalmayıncaya kadar karıştırılarak kaynatıldı(yaklaşık 6 saat). Karışım soğutuldu ve çöken kısım süzüldü. Daha sonra oluşan ürün 30 mL Etanol / CH_2Cl_2 (2:1) karışımın dan tekrar kristallendirildi. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 70 ^oC' de kurutuldu. E.n.:154 ^oC, verim: %75



4.1.2. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin (HCM-TP) sentezi:

30 mL der. HCl içerisinde 1.00g (1,2 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzakis(etoksikarbonilmetoksi)trifenilen suspansiyon haline getirildi. Geri soğutucu altında 48 saat karıştırılarak kaynatıldı. Soğutulduktan sonra (oda şartlarında) cam pamuğu ile süzülüp, kurutuldu. 100 mL Etanol / $CHCl_3$ (5:1) karışımından tekrar kaynatılarak karıştırıldı. Soğutulup üzerine 20 mL dimetilformamit ilave edildi ve 72 saat buzlukta bekletildi. Oluşan kristaller süzüldü, vakumlu etüvde 70 ^oC' de kurutuldu.

E.n.: 255 ^oC, verim: % 89 (Krebs ve ark. 1997).

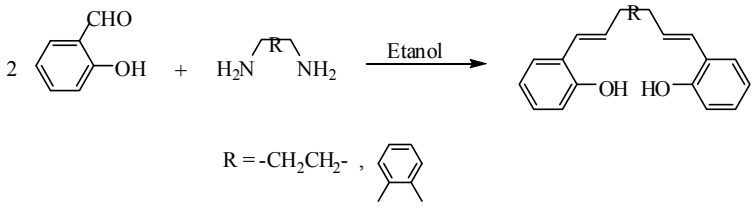


4.1.2.1. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi:

20 mL metanol içerisinde 2.44g (20 mmol) o-hidroksibenzaldehit çözüldü ve üzerine 0.66 mL (10 mmol) etilendiamin veya 1.08g (10 mmol) 1,2-diamino benzenin 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan kristaller süzüldü, metanol ile yıkandı ve sıcak etanolde tekrar kristallendirildi. Kristaller süzüldü, vakumlu etüvde 70 ^oC de kurutuldu.

Salen: E.n.; 128 ^oC, verim: % 84, renk: sarı

Saloph: E.n.; 165 ^oC, verim: % 78, renk: turuncu



$R = -CH_2CH_2-$,

4.1.2.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O]/ [{Fe(Saloph)}$_2$O] ve Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O]/[{Cr(Saloph)}$_2$O] Komplekslerinin Hazırlanması:

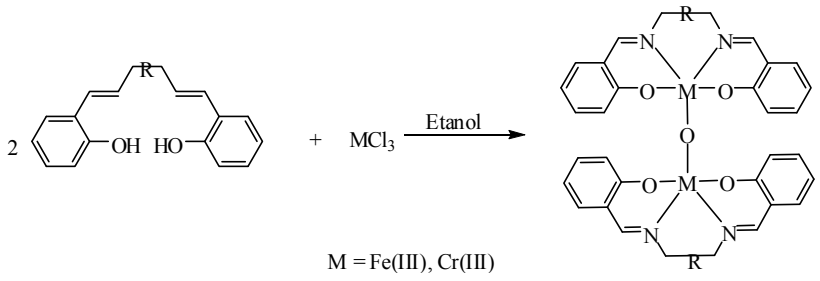
250 mL'lik bir balona 2.66g (10.0 mmol) salen veya 3.15g (10.0 mmol) saloph alınarak, üzerine 75 mL metanol ilave edildi. Hazırlanan bu süspansiyonun üzerine 1.62g (10.0 mmol) $FeCl_3$ veya 1.58g (10.0 mmol) $CrCl_3$'ün 25 mL deki çözeltisi ilave edildi ve 80 ^oC'de 10 dakika karıştırıldı. Üzerine 2.8 mL (20.0 mmol) trietilamin damla damla ilave edildi. Karışım 80 ^oC'de 1 saat süreyle karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, metanol ve dietileter ile yıkanıp, açık havada kurutuldu. Kurutulan madde sıcak etanolde çözüldü ve üzerine derişik amonyak çözeltisi çökelek oluşuncaya kadar damla damla ilave edildi. Çöken ürün süzülüp, açık havada kurutuldu (Kopel ve ark. 1998).

[{Fe(Salen)}$_2$O]: E.n.: 310 ^oC*, verim: %65, renk: kiremit kırmızısı

[{Fe(Saloph)}$_2$O]: E.n.:380 ^oC, verim: %70, renk: koyu kırmızısı

[{Cr(Salen)}$_2$O]: E.n.: 335 ^oC, verim: %67, renk: kahv.-yeşil

[{Cr(Saloph)}$_2$O]: E.n.: 395 ^oC, verim: %60, renk: açık yeşil

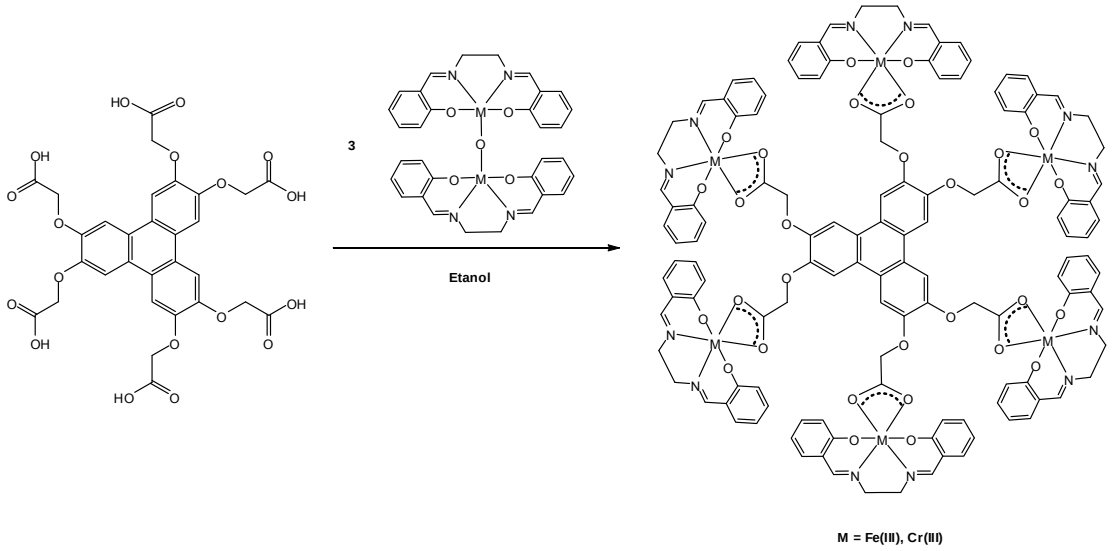


4.1.2.3. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin (HCM-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.67g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin 20 mL etanolde çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2.06g ve 2.04g (3.0 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] veya [{Cr(Salen)}$_2$O] 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücü evaparatörde yarısına kadar buharlaştırılıp, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

HCM-TP{Fe(Salen)}E.n.: 290* ^{o}C, verim: %78

HCM-TP{Cr(Salen)}E.n.: 280* ^{o}C, verim: %75

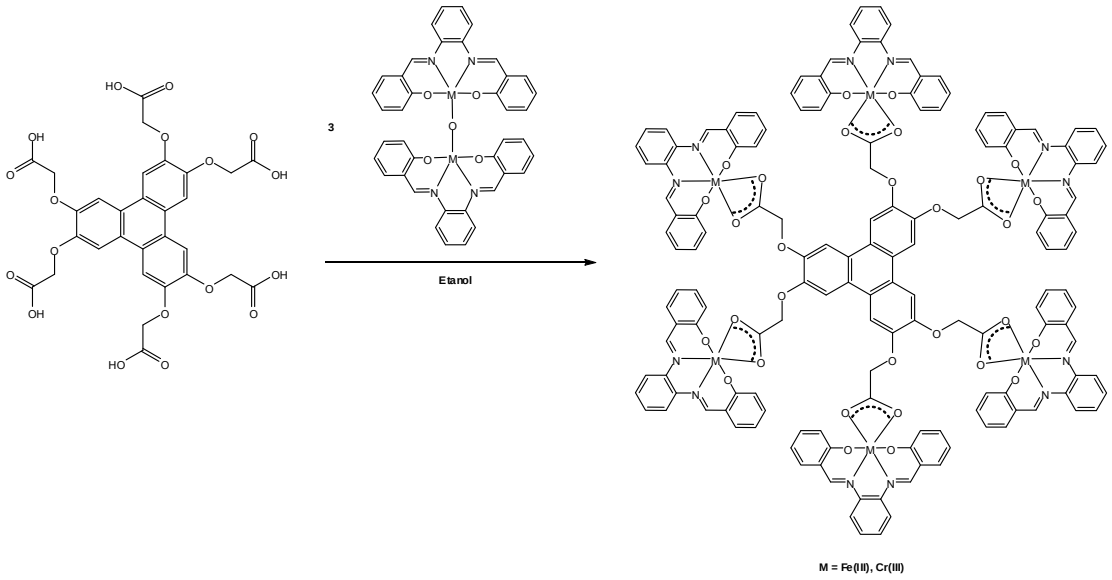


4.1.2.4. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin (HCM-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.67g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin 20 mL etanolde çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2,27g ve 2.25g (3.0 mmol) [{Fe(Saloph)$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O] 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar evaparatörde buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

HCM-TP{Fe(Saloph)} E.n.: 312 ^{o}C, verim: %80

HCM-TP{Cr(Saloph)} E.n.: 387* ^{o}C, verim %65



4.1.3. Ester Türevlerinin Sentezi

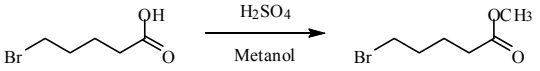
4.1.3.1. Metil (4-bromometil)benzoatın Sentezi:

50 mL metanol içerisinde 23.65g (110.0 mmol) α-bromo-p-toluik asit ve 3 ml der. H_2SO_4 3 saat karıştılarak kaynatıldı. Metanolün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. 100 mL saf su ve 100 mL kloroform ilave edildi ve su fazı birkaç defa 50 mL'lik kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz % 5'lik $NaHCO_3$ ile yıkanıp susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. E.n.: 44 ^oC, verim: %90 (West, 1992).



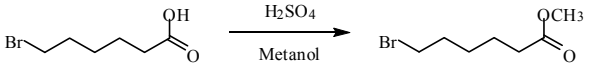
4.1.3.2. Metil 5-bromovalereatın Sentezi:

50 mL metanol içerisinde 19.91g (110.0 mmol) 5-bromovalerik asit ve 3 ml der. H_2SO_4 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Metanolün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. 100 mL saf su ve 100 mL kloroform ilave edildi. Su fazı birkaç defa 50 mL'lik kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz % 5'lik $NaHCO_3$ ile yıkanıp susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Şeffaf renkte sıvı ürün elde edildi (West, 1992).



4.1.3.3. Metil 6-bromohekzanoatın Sentezi:

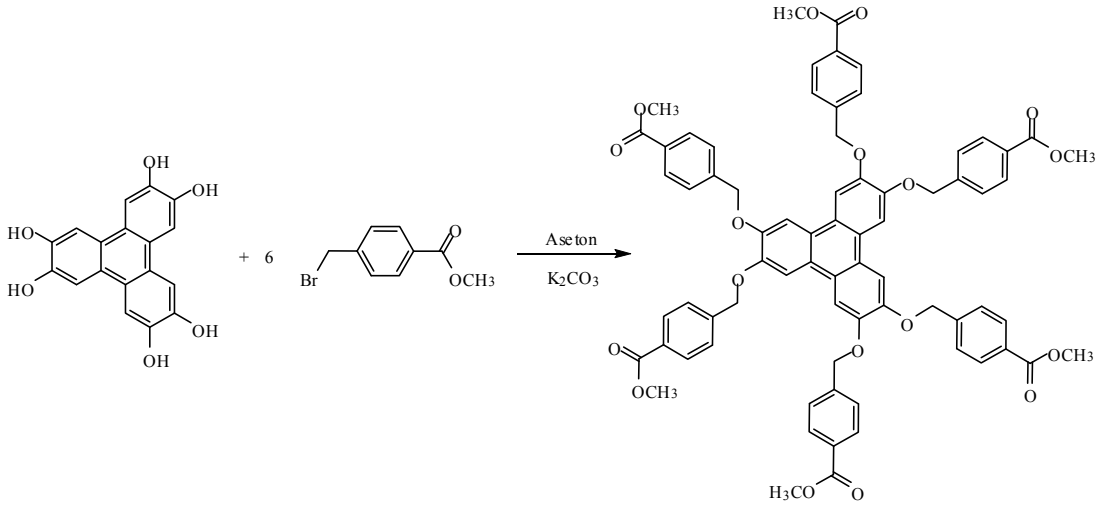
50 mL metanol içerisinde 21.45g (110.0 mmol) 6-bromohekzanoik asit ve 3 ml der. H_2SO_4 3 saat karıştırılarak kaynatıldı. Metanolün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. 100 mL saf su ve 100 mL kloroform ilave edildi. Su fazı birkaç defa 50 mL'lik kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz % 5'lik $NaHCO_3$ ile yıkanıp susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Şeffaf renkte sıvı ürün elde edildi (West, 1992).



4.1.4. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(p-metoksikarbonilfenilmetoksi)trifenilenin (HMCPM-TP) Sentezi:

50 mL asetonda 0.32g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11- hekzahidroksitrifenilen ve 1.10g (8.0 mmol) K_2CO_3 geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 10 mL asetonda çözülmüş 1.79g (6.0 mmol, % 30 fazlasıyla) metil (4-bromometil)benzoat damla damla ilave edildi. Reaksiyon süresi ITK ile takip edildi ve başlangıç maddesi kalmayıncaya kadar karıştırılarak kaynatıldı(yaklaşık 24 saat). Karışım soğutulup, süzüldü. Daha sonra 30 mL Etanol / CH_2Cl_2 (2:1) karışımından tekrar kristallendirildi. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 70 ^oC de kurutuldu.

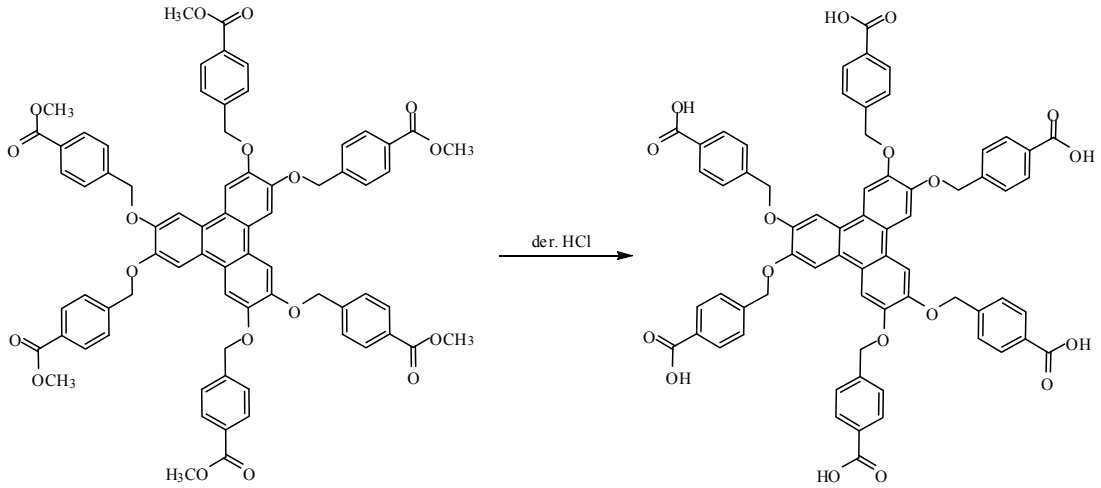
E.n.:105 ^oC, verim : %72



4.1.5. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(p-karboksifenilmetoksi)trifenilenin (HCPM-TP) Sentezi:

30 mL derişik HCl içerisinde 1.21g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzakis(metoksikarbonilfenilmetoksi) trifenilen suspansiyon haline getirildi. 48 saat karıştırılarak kaynatıldı. Soğutulduktan sonra cam pamuğu ile süzülüp, kurutuldu. 100 mL Etanol / $CHCl_3$ (5:1) karışımında kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulup, üzerine 20 mL DMF ilave edilip, 72 saat buzlukta bekletildi. Oluşan kristaller süzüldü. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 70 ^oC'de kurutuldu.

E.n: 340* ^oC, verim: %60

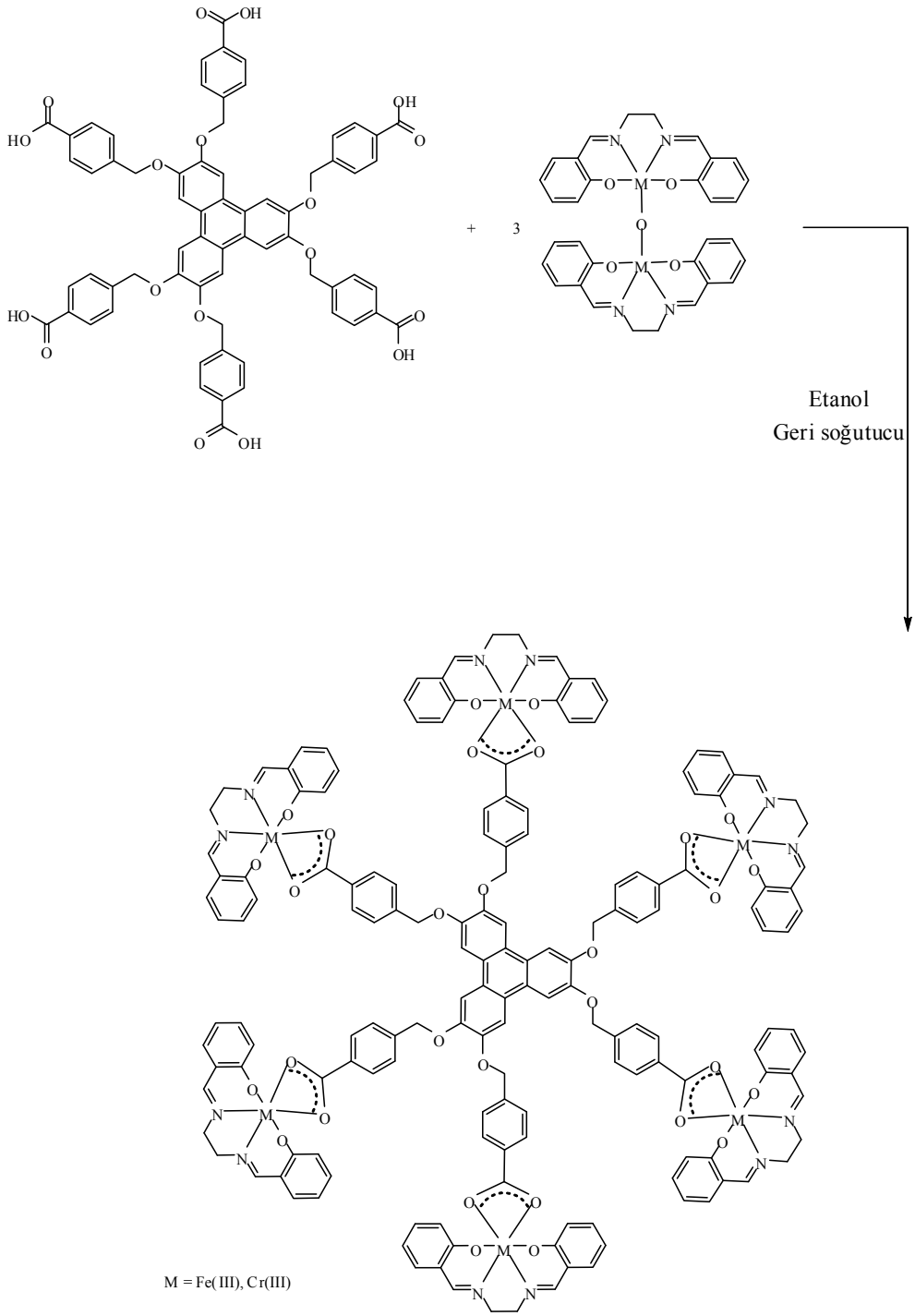


4.1.5.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(p-karboksifenilmetoksi)trifenilenin (HCPM-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 1.13g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksifenilmetoksi)trifenilenin 20 mL etanolde çözeltisi hazırlandı. Üzerine [{Fe(Salen)}$_2$O] veya [{Cr(Salen)}$_2$O] 2.06g ve 2.04g (3.0 mmol) 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

HCPM-TP{Fe(Salen)} E.n.: 262* ^{o}C, verim: %65

HCPM-TP {Cr(Salen)} E.n.: 280* ^{o}C, verim %70

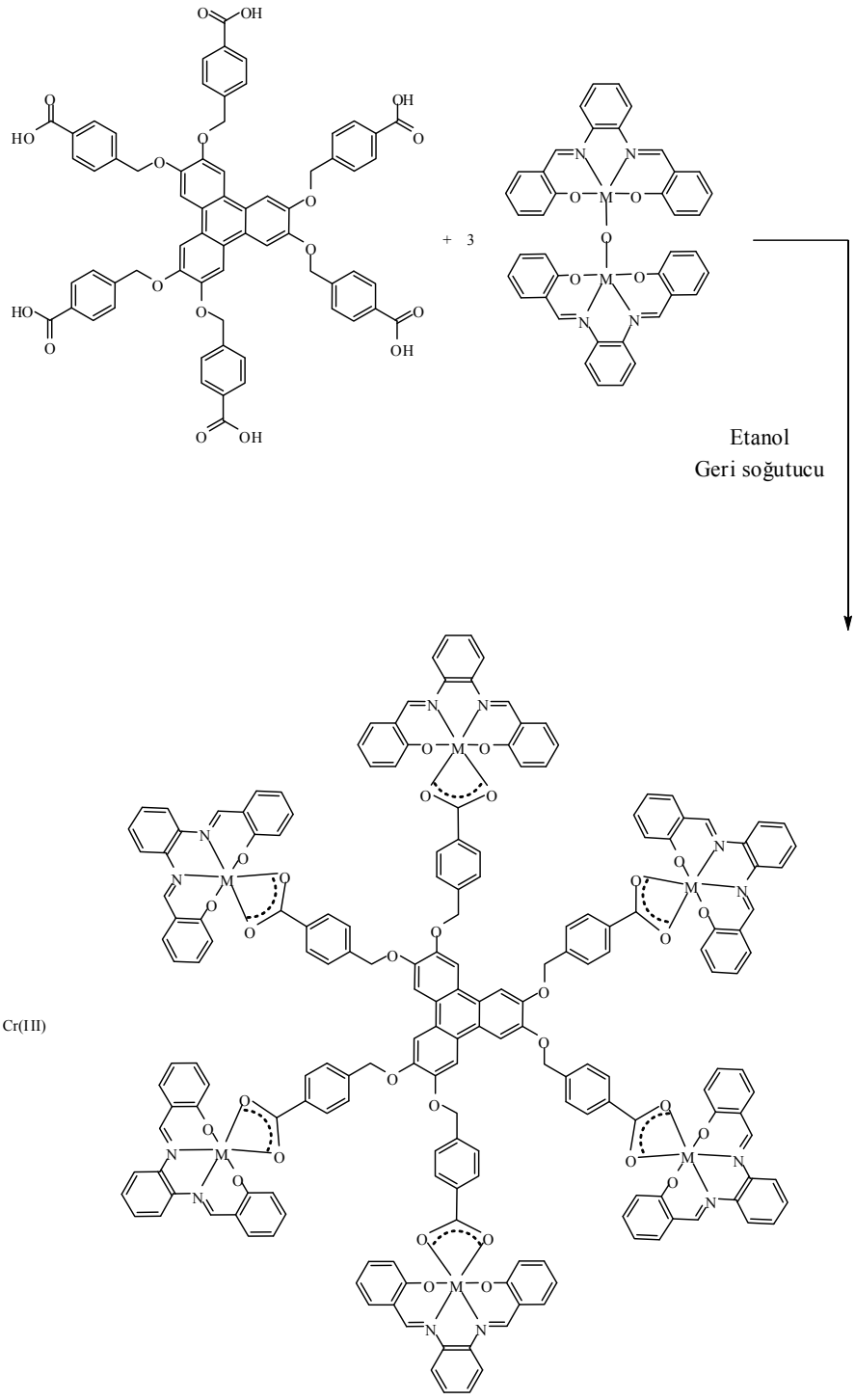

+ 3
Etanol
Geri soğutucu
M = Fe(III), C r(III)

4.1.5.2. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(p-karboksifenilmetoksi)trifenilenin (HCPM-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 1.13g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksifenilmetoksi)trifenilenin 20 mL etanolde çözeltisi hazırlandı. Üzerine [{Fe(Saloph)$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O] 2.27g ve 2.25g (3.0 mmol) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

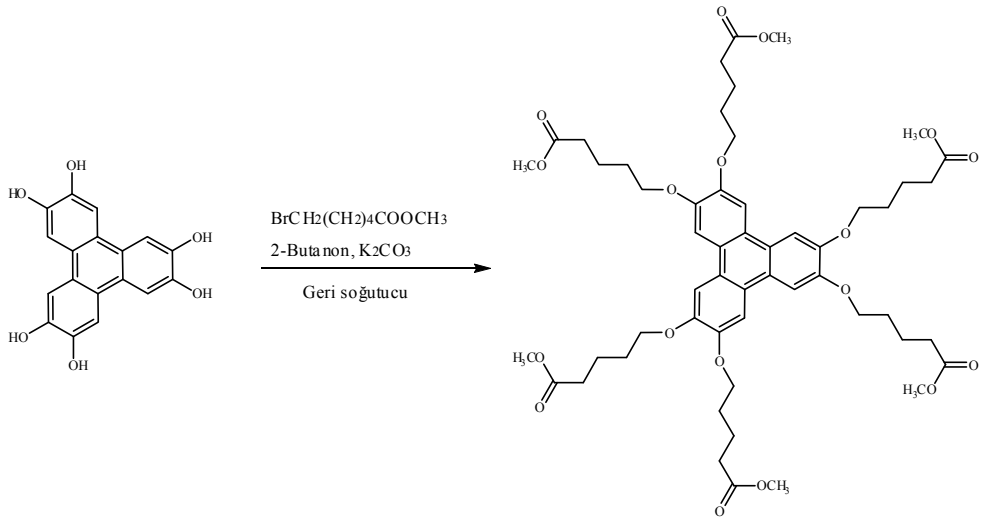
HCPM-TP{Fe(Saloph)} E.n.: 279 ^{o}C, verim: %78

HCPM-TP{Cr(Saloph)} E.n.: 394 ^{o}C, verim: %67


+ 3
Etanol
Geri soğutucu
M = Fe(III), Cr(III)

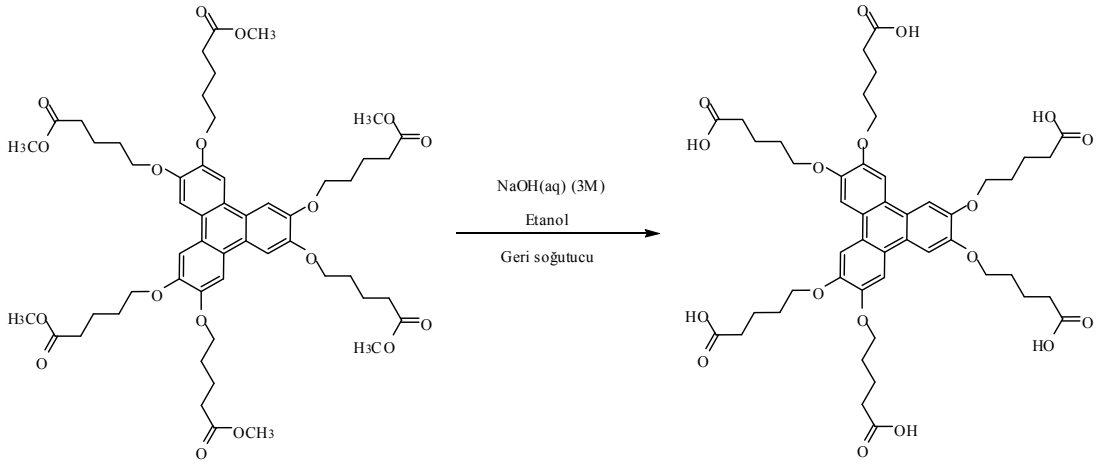
4.1.6. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilbütoksi)trifenilenin (HMCB-TP) Sentezi:

50 mL 2-butanon da 0.32g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11- hekzahidroksitrifenilen ve 1.10g (8.0 mmol) K_2CO_3 geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 1.52g (6.0 mmol, %30 fazlasıyla) metil 5-bromovalereat'ın 20 mL 2-bütanondaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon süresi ITK ile takip edildi ve başlangıç maddesi kalmayıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatıldı (yaklaşık 96 saat). Karışım soğutulup, süzüldü. Daha sonra çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Etilasetat / su karışımı ile birkaç kez ekstraksiyon yapıldı. Organik faz ayrıldı ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Yağımsı vişne rengindeki ürün elde edildi. Verim: %60



4.1.7. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin (HCB-TP) Sentezi:

100 mL etanolde 2.02g (2.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(metoksikarbonilbütoksi)trifenilen ve 20 mL %75' lik NaOH (yaklaşık 96 saat) geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra etanolün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı ve 100 mL saf su ile seyretildi. 3 M'lık HCl ile şiddetli bir şeklide karıştırılarak pH = 1'e getirildi. Daha sonra oluşan karışım etilasetat (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Yağımsı vişneçürüğü ürün elde edildi. Verim : %50

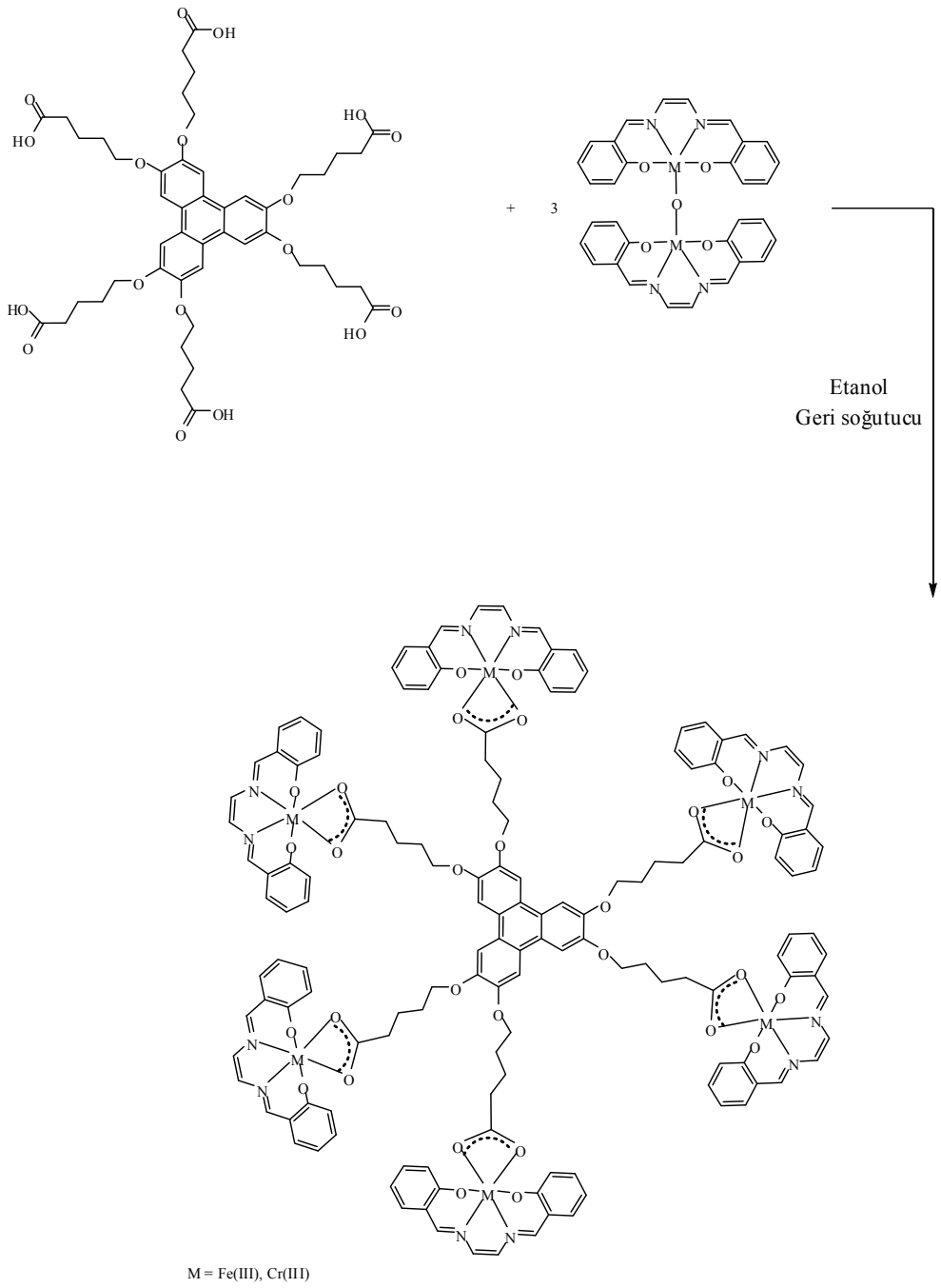


4.1.7.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin (HCB-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.92g (1.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen'in 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2.06 g ve 2.04g (3.0 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] veya [{Cr(Salen)}$_2$O] 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

HCB-TP{Fe(Salen)} E.n.: 285* ^{o}C, verim: %68

HCB-TP{Cr(Salen)} E.n.: >400 ^{o}C, verim: %63

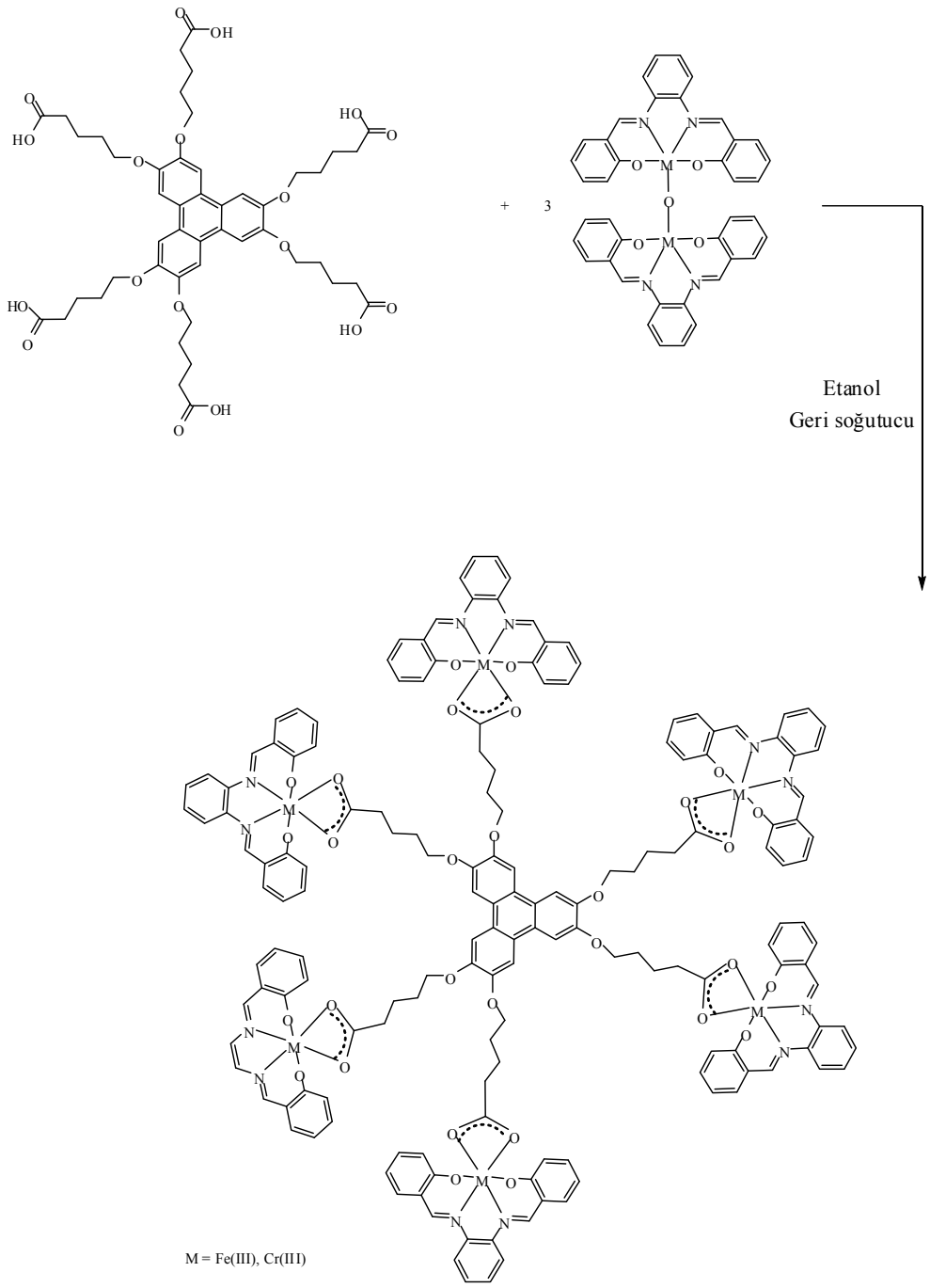

+ 3
Etanol
Geri soğutucu
M = Fe(III), Cr(III)

4.1.7.2. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin (HCB-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.92g (1.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2.27g ve 2.25g (3.0 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O] 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

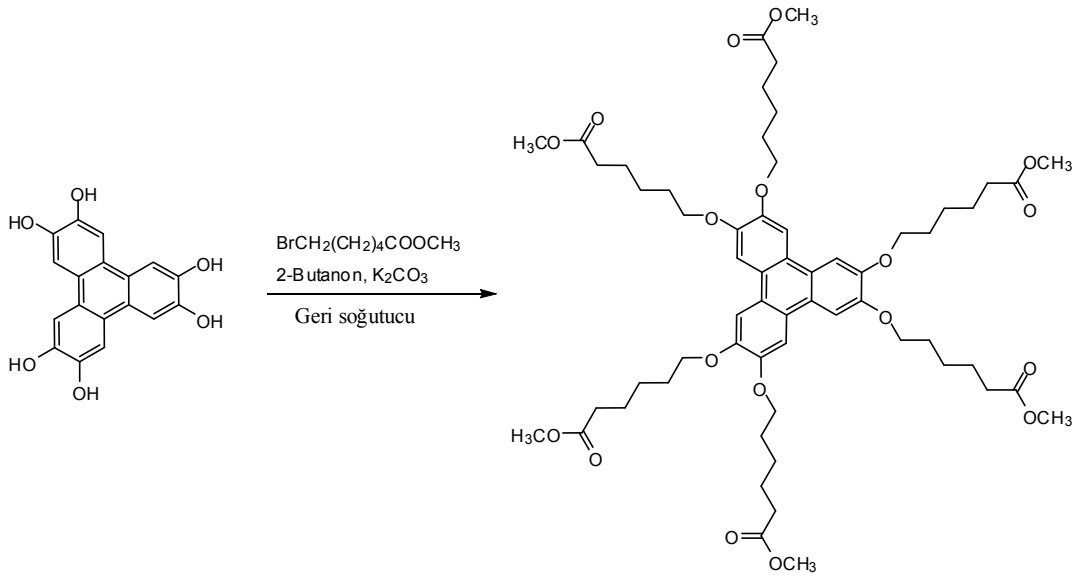
HCB-TP{Fe(Saloph)} E.n.: 350* ^{o}C, verim: %64

HCB-TP{Cr(Saloph)} E.n.: >400 ^{o}C, verim: %61


+ 3
Etanol
Geri soğutucu
M = Fe(III), Cr(III)

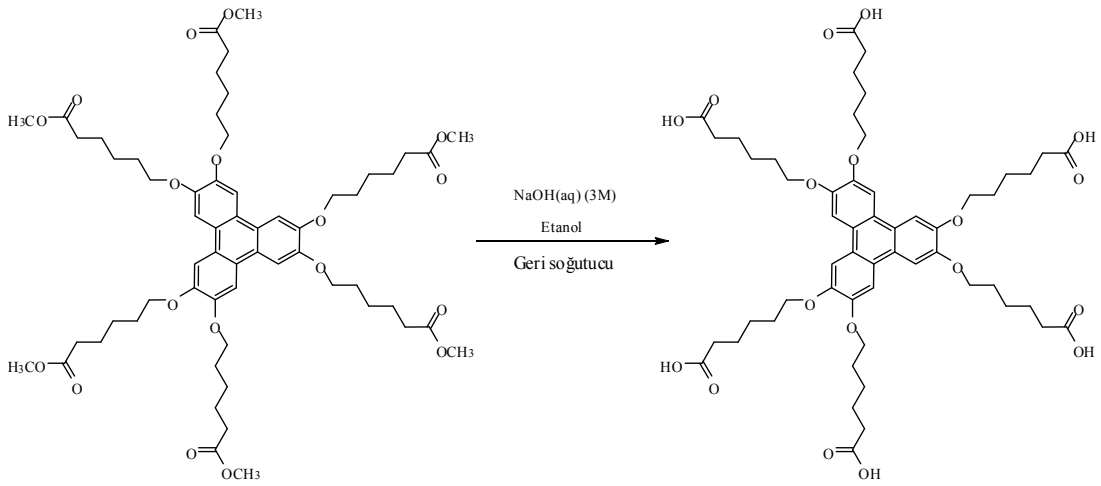
4.1.8. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilpentoksi)trifenilenin (HMCP-TP) Sentezi:

50 mL 2-butanon da 0.32g (1.0 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitrifenilen ve 1.10g (8.0 mmol) K_2CO_3 geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak kaynatıldı. Üzerine 1.62g (6.0 mmol,% 30 fazlasıyla) metil 6-bromohekzanoat'ın 20 mL 2-bütanondaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon süresi ITK ile takip edildi ve başlangıç maddesi kalmayıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatıldı (96 saat). Karışım soğutulup, süzüldü. Daha sonra çözünün fazlası uzaklaştırıldı. Etilasetat / su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Yağımsı vişne rengindeki ürün elde edildi. Verim : %67



4.1.9. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin (HCP-TP) Sentezi:

100 mL etanolde 2.18g (2.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(metoksikarbonilpentoksi)trifenilen ve 20 mL %75'lik NaOH (96 saat) geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamalandıktan sonra etanolün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı ve 100 mL saf su ile seyretildi. 3 M' lık HCl ile şiddetli bir şeklide karıştırılarak pH=1'e getirildi. Daha sonra oluşan karışım etilasetat (3 x 50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Yağımsı vişneçürüğü rengindeki ürün elde edildi. Verim : %64

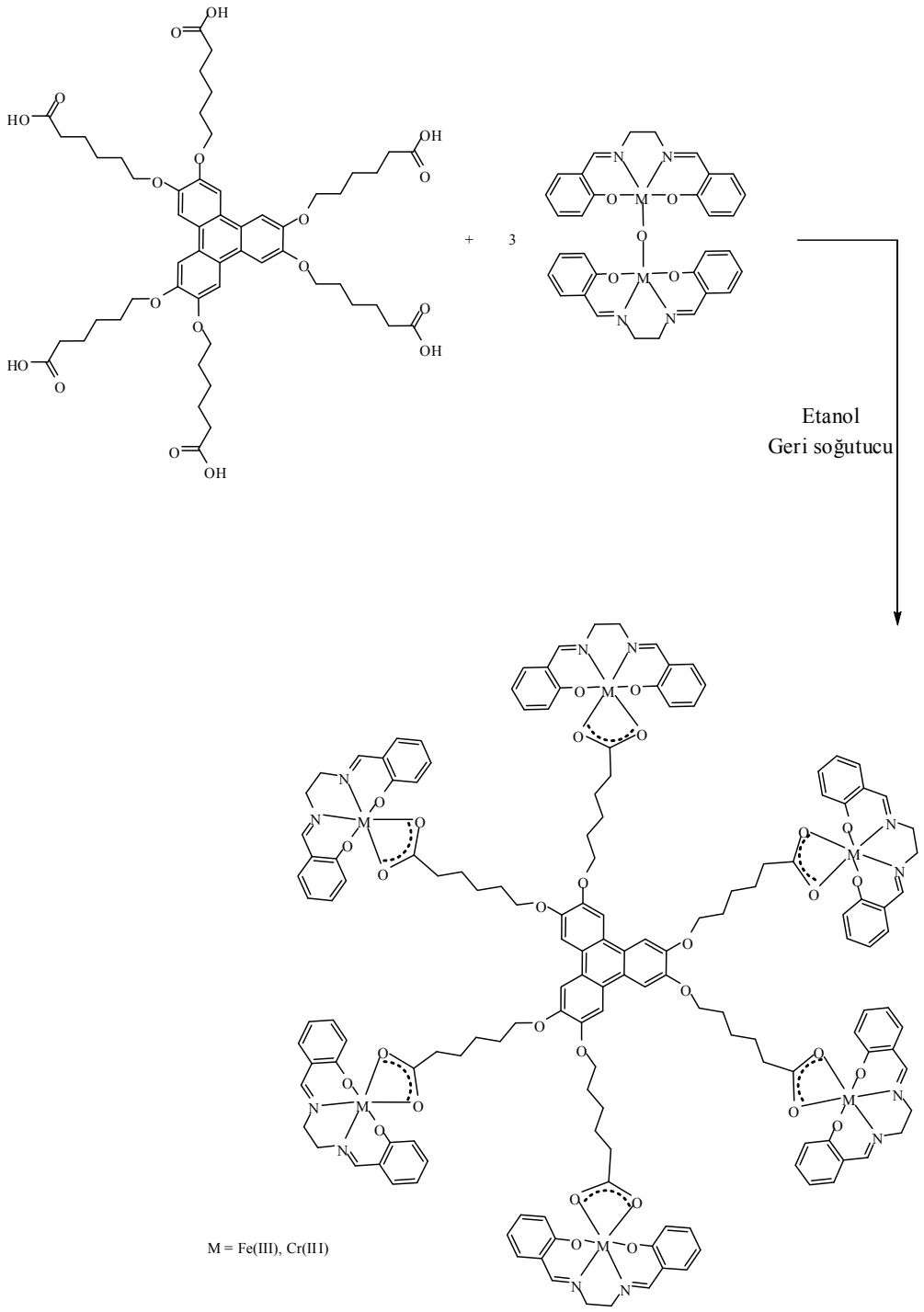


4.1.9.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin (HCP-TP) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 1.01g (1.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2.06g ve 2.04g (3.0 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] veya [{Cr(Salen)}$_2$O] 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

HCP-TP{Fe(Salen)} E.n.: 280* ^{o}C, verim: %65

HCP-TP{Cr(Salen)} E.n.: >400 ^{o}C, verim: %70

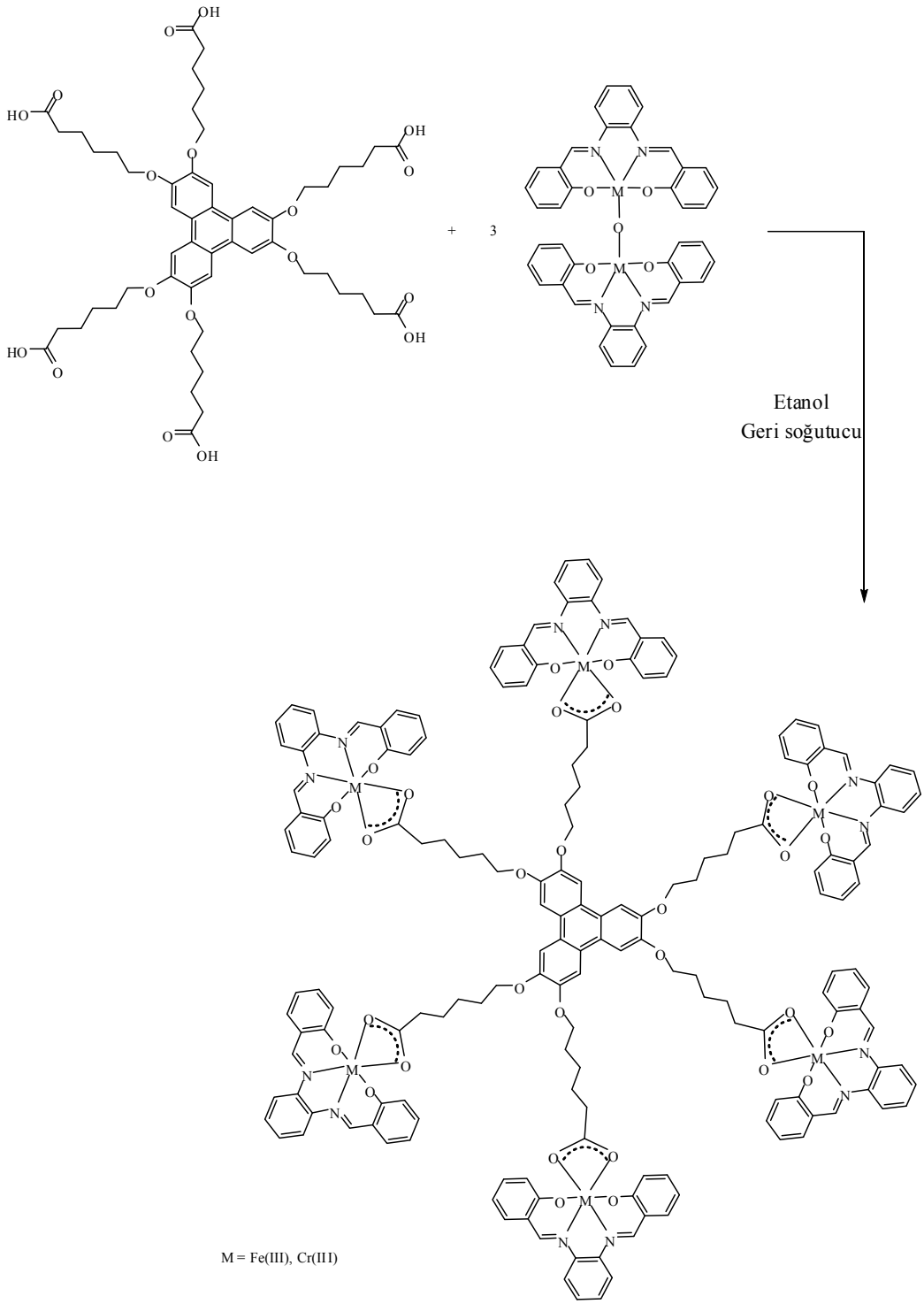

+ 3
Etanol
Geri soğutucu
M = Fe(III), Cr(III)

4.1.9.2. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin (HCP-TP) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 1.01g (1.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksipentoksi)trifenilenin 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2,27g ve 2.25g (3.0 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O] 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

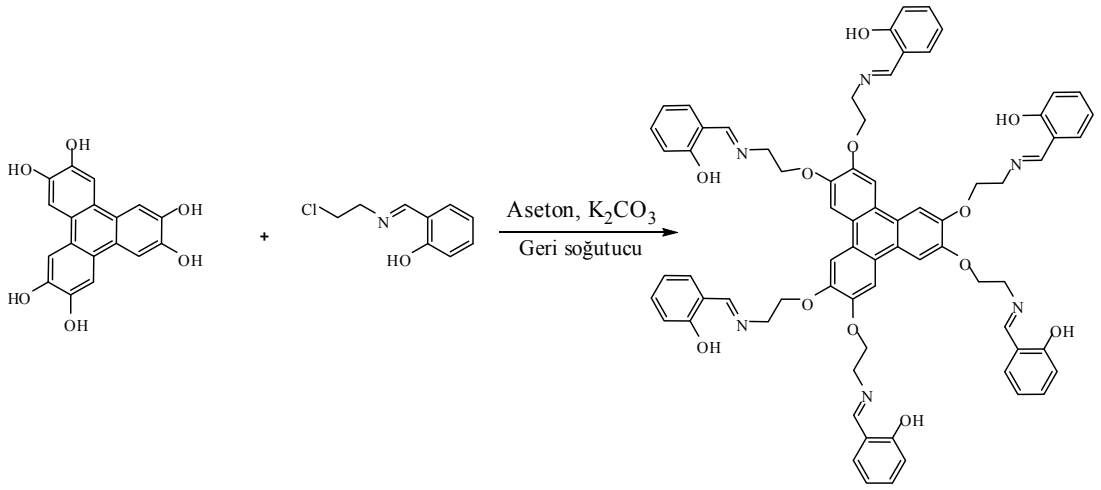
HCP-TP{Fe(Saloph)} E.n.: 360* ^{o}C, verim: %73

HCP-TP{Cr(Saloph)} E.n.: >400 ^{o}C, verim: %68


+ 3
Etanol
Geri soğutucu
M = Fe(III), Cr(III)

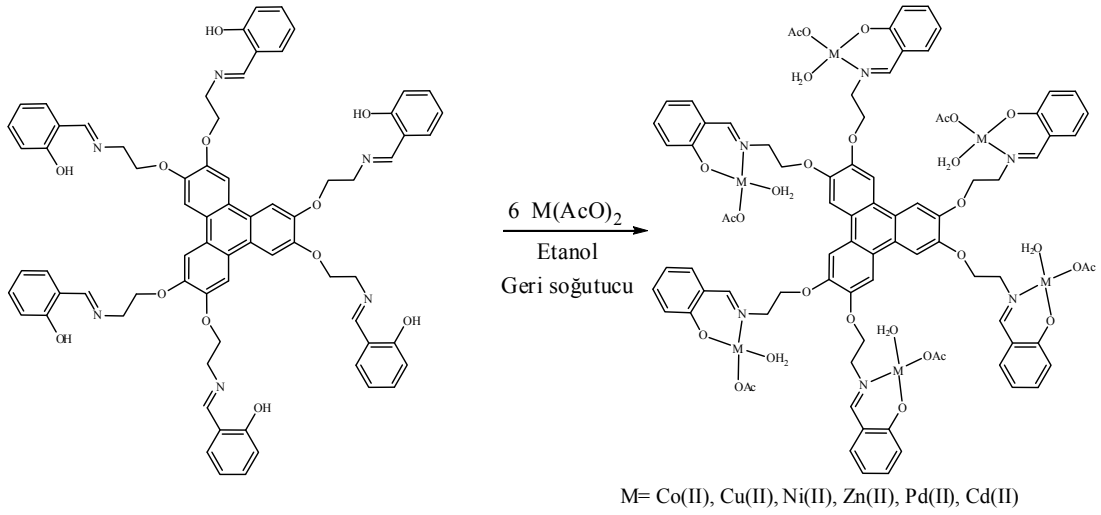
4.1.10. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilenin (HSE-TP) Sentezi:

50 mL asetonda 0.48g (1.5 mmol) 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitrifenilen ve 1.10g (8.0 mmol) K_2CO_3 geri soğutucu altında 2 saat karıştırılarak kaynatıldı. 2.20g (8 mmol, % 25 fazlası) 2-[(2-kloroetilimino)metil]fenol Schiff bazının (Kurşunlu, 2008) 50 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. Karışım 60 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra balondaki çökelti süzüldü ve çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Kloroform / su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile üzerinde kurutuldu ve çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Kırmızı yağımsı ürün elde edildi. Verim : %60



4.1.10.1. 2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilenin (HSE-TP) Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi:

1.20g (1.0 mmol) 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilenin 20 mL etanoldeki çözeltisi üzerine sırasıyla; 1.50g $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, 1.20g $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, 1.50g $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, 1.30g $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, 1.26g $Pd(CH_3COO)_2.3H_2O$ ve 1.60g $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$ (6.0 mmol) metal tuzlarının 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Geri soğutucu altında 6 saat karıştırılarak kaynatıldı. Çözücü yarıya kadar buharlaştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edilip bir gün bekletildi. Oluşan çökelek vakumda süzüldü. Su ile yıkanıp, etüvde 105 ^oC'de kurutuldu.

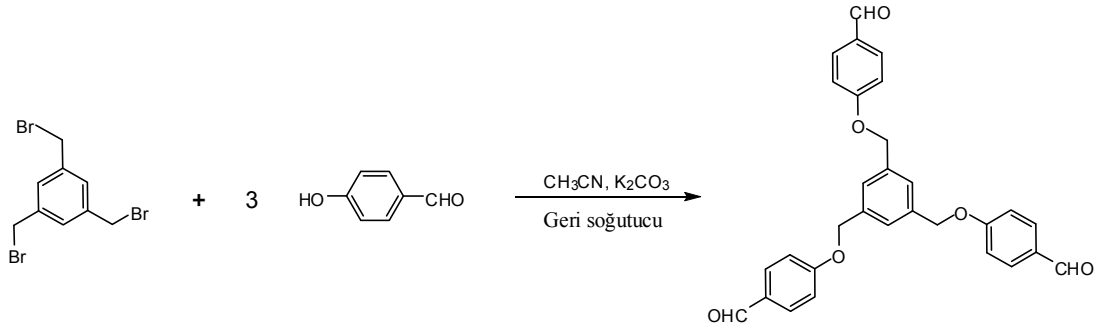


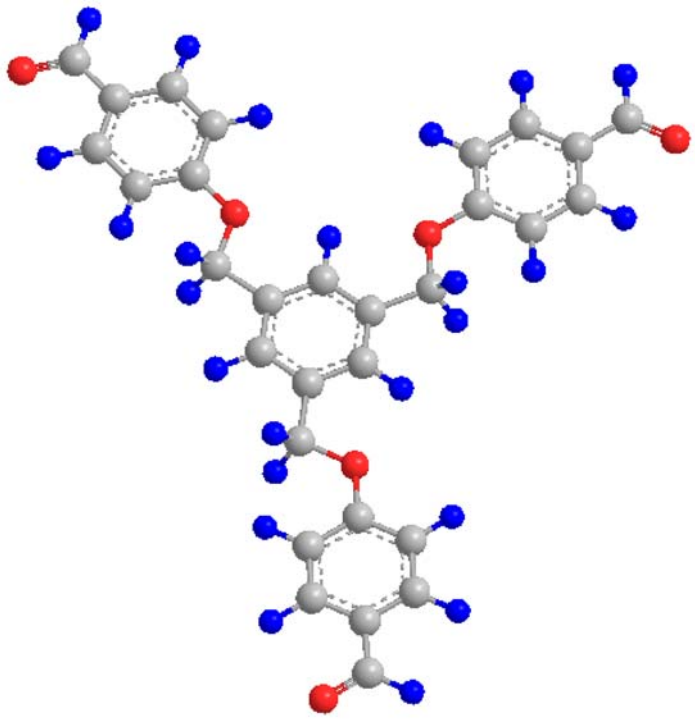
M= Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)

4.2. 1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzenin (TRIPOD) Sentezi:

100 ml asetonitril içerisine 0.35g (1.0 mmol) 1,3,5-trisbromometilbenzen, 0.45g (3.75 mmol, %25 fazlasıyla) 4-hidroksibenzaldehit ve stokiyometrik oranda K_2CO_3 ilave edilip karıştırılarak kaynatıldı. Başlangıç maddesi kalmayıncaya kadar karıştırılmaya devam edildi(yaklaşık 6 saat). Bu süreç ITK ile kontrol edildi. Oluşan çökelti vakumda süzüldü. Sıvı kısım evaparatörde uzaklaştırıldı. Oluşan katı madde diklormetan'da çözüldü ve CH_2Cl_2 / 2.5 N'lik NaOH ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Vakumlu etüvde 70 ^oC'de kurutuldu.

E.n.: 155 ^oC, verim: %85



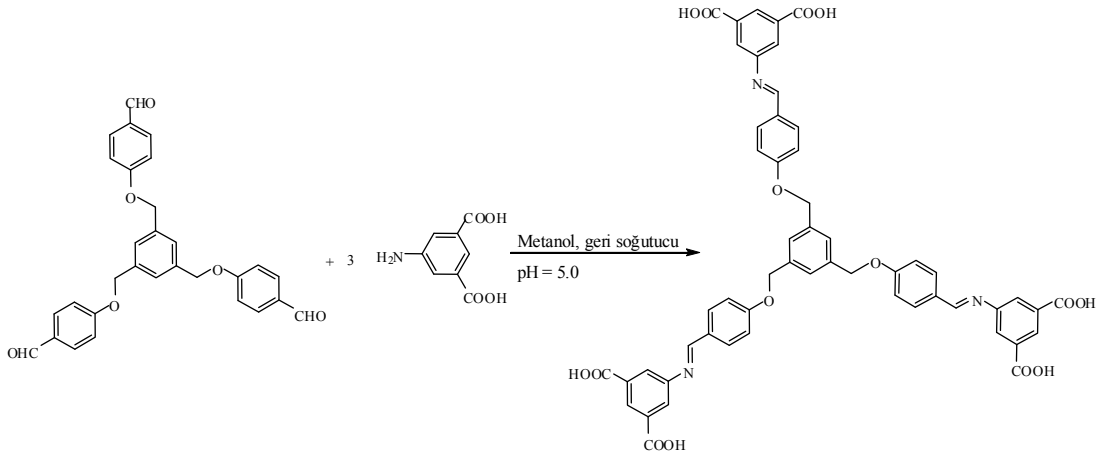


1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzen'in (TRIPOD) küre-çubuk gösterimi

4.2.1. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TDCPIM-TRIPOD) Sentezi:

50 mL metanol içerisinde 0.68g (3.0 mmol) 5-aminoisoftalikasit ve stokiyometrik miktarda K_2CO_3 ilave edilerek elde edilen süspansiyon üzerine, metanolde çözülmüş 0.48g (1.0mmol) 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatılarak karıştırıldı. Oluşan tuz çökeltisi saf suda çözülerek, çökelek meydana gelinceye kadar (pH=5-6) 1 M'lık HCl asit ilave edildi. Çöken madde süzüldü ve 30 mL etilasetat / su karışımında (1:1) 3 kez ekstrakte edildi. Organik kısım toplandı ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü ve vakumlu etüvde 70 ^oC'de kurutuldu.

E.n.: 285 ^oC, verim: %80



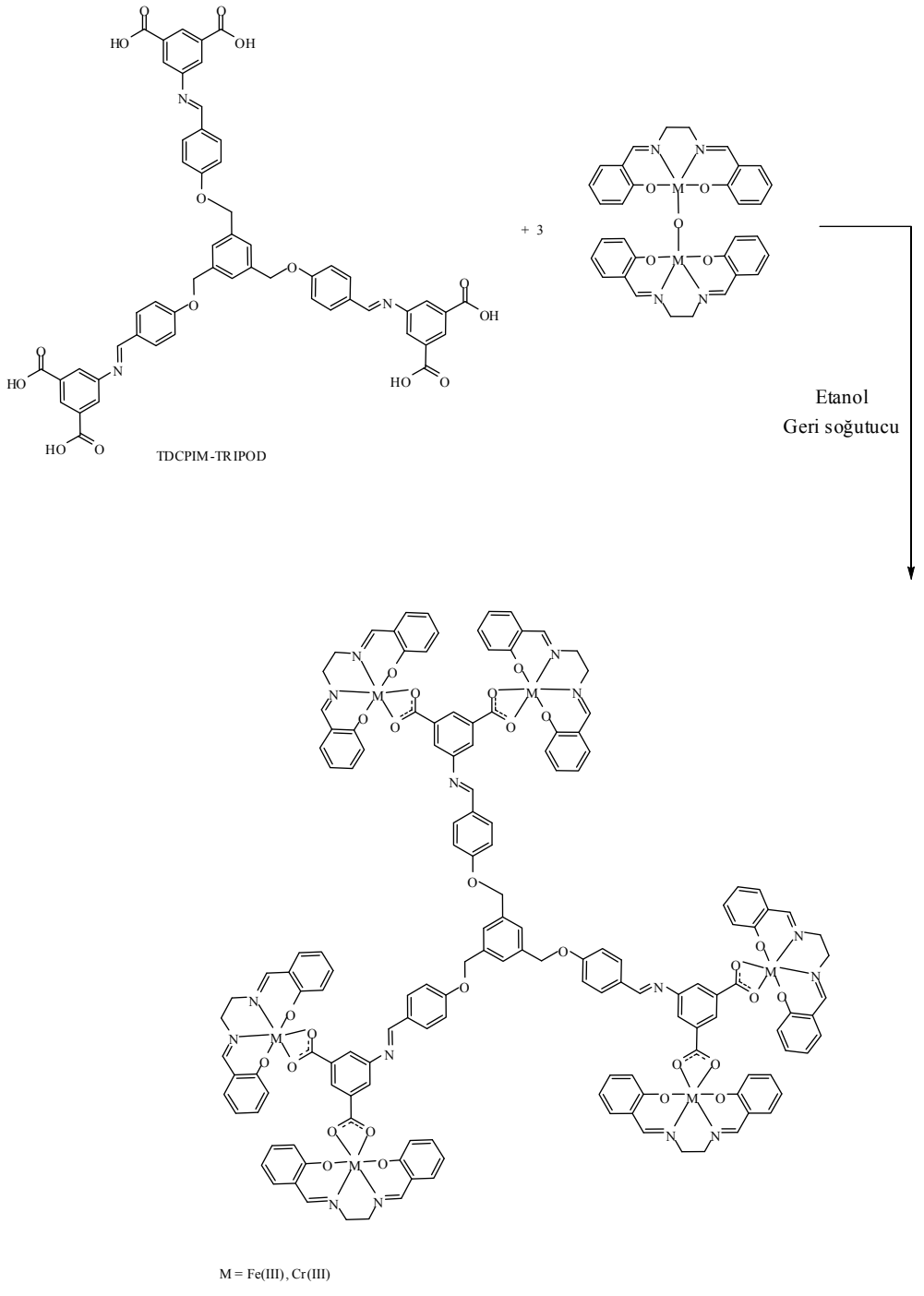
4.2.1.1. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TDCPIM-TRIPOD) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.97g (1.0 mmol) 1,3,5-tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil) benzenin 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2.06g ve 2.04g (3.0 mmol) $[\{Fe(Salen)\}_2O]$ veya $[\{Cr(Salen)\}_2O]$ 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave

edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

TDCPIM-TRIPOD{Fe(Salen)} E.n.: 320* ^{o}C, verim: %65

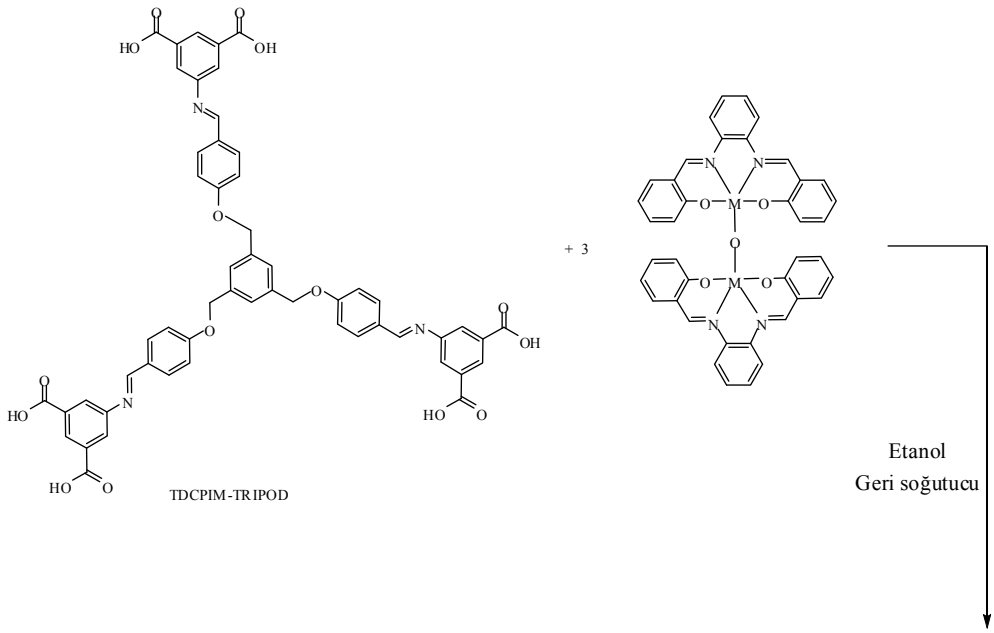
TDCPIM-TRIPOD{Cr(Salen)} E.n.: 395* ^{o}C, verim: %62



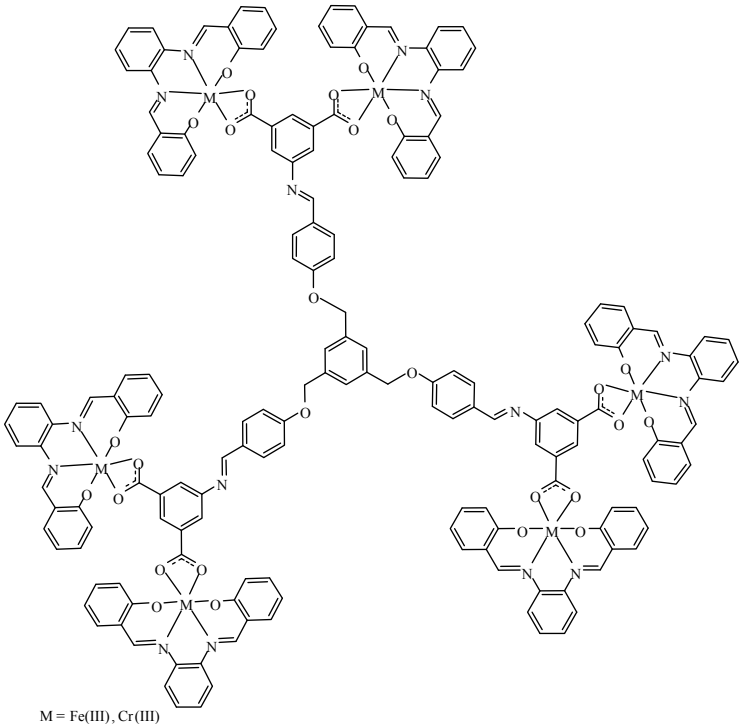
4.2.1.2. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TDCPIM-TRIPOD) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.97g (1.0 mmol) 1,3,5-tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil) benzen'in 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 2,27g ve 2.25g (3.0 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O] 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

TDCPIM-TRIPOD{Fe(Saloph)} E.n.: 278* ^{o}C, verim: %67
TDCPIM-TRIPOD{Cr(Saloph)} E.n.: 395* ^{o}C, verim: %66



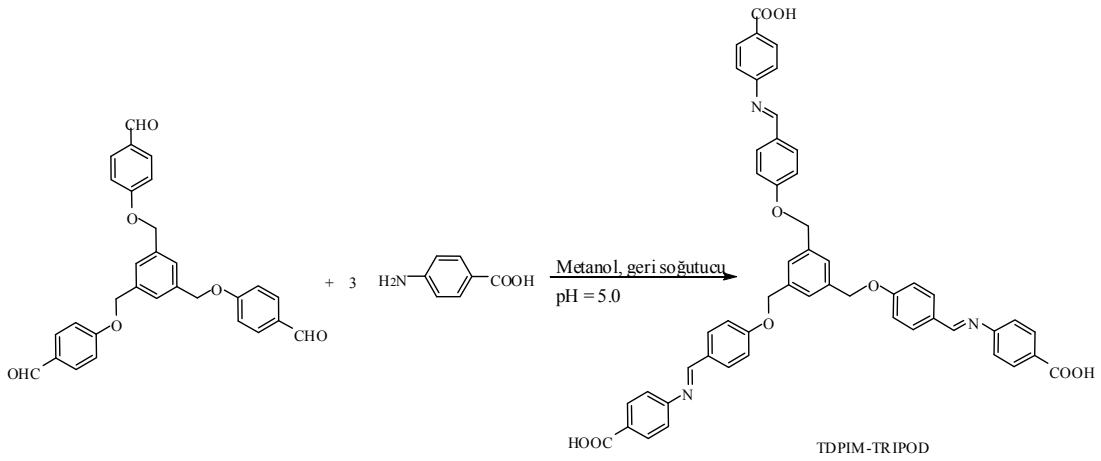
TDCPIM-TRIPOD



4.2.2. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TCPIM-TRIPOD) Sentezi:

50 mL metanol içerisinde 0.51g (3.0 mmol) 4-aminobenzoik asit ve stokiyometrik miktarda K_2CO_3 ilave edilerek elde edilen süspansiyon üzerine metanolde çözülmüş 0.48g (1.0mmol) 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatılarak karıştırıldı. Elde edilen tuz çökeltisi suda çözülerek, çökelek meydana gelinceye kadar (pH=5-6) 1 M'lık HCl asit ilave edildi. Çöken madde süzüldü, 30 mL etilasetat / su karışımında (1:1) 3 kez ekstrakte edildi. Organik kısım toplandı ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Oluşan ürün süzülüp, vakumlu etüvde 70 ^oC'de kurutuldu.

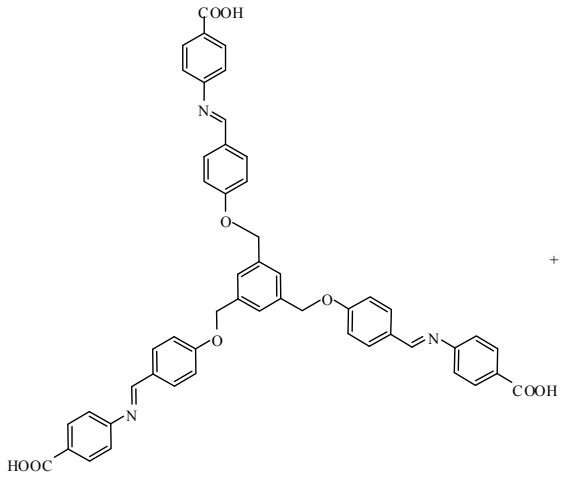
E.n.: 245 ^oC, verim: %60



4.2.2.1. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TCPIM-TRIPOD) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

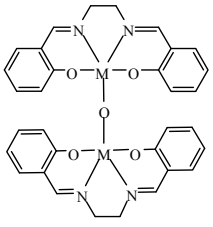
100 mL'lik balonda 0.86g (1.0 mmol) 1,3,5-tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)-benzen'in 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 1.03g ve 1.02g (1.5 mmol) 20 mL [{Fe(Salen)}$_2$O] veya [{Cr(Salen)}$_2$O] etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

TCPIM-TRIPOD{Fe(Salen)} E.n.: 270 ^{o}C, verim: %75
TCPIM-TRIPOD{Cr(Salen)} E.n.: 310* ^{o}C, verim: %70

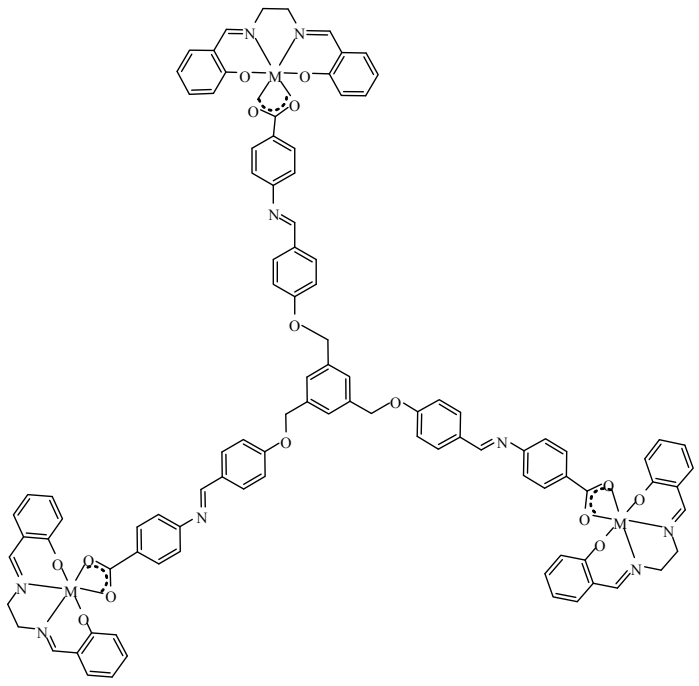


TDPIM-TRIPOD

+ 3/2



Etanol
Geri soğutucu

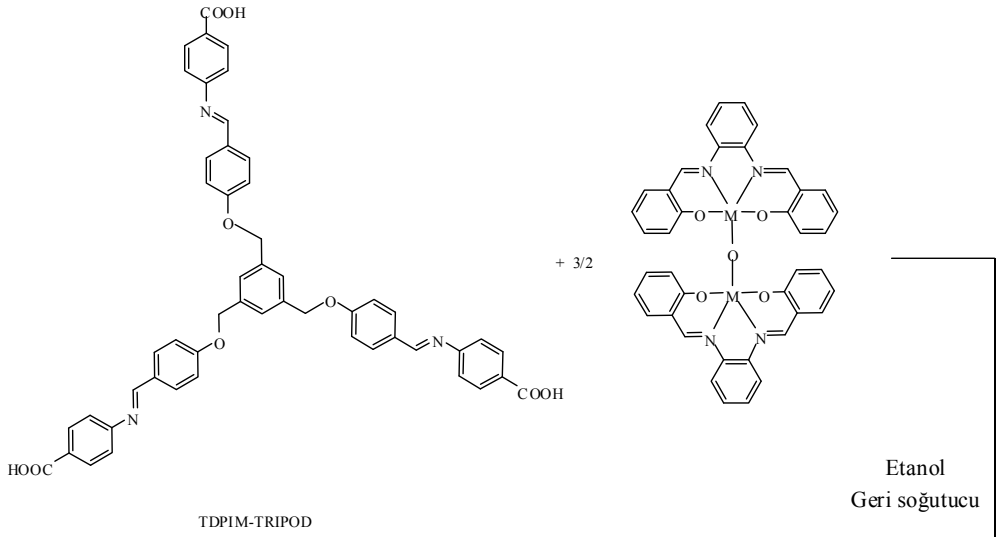


M = Fe(III), Cr(III)

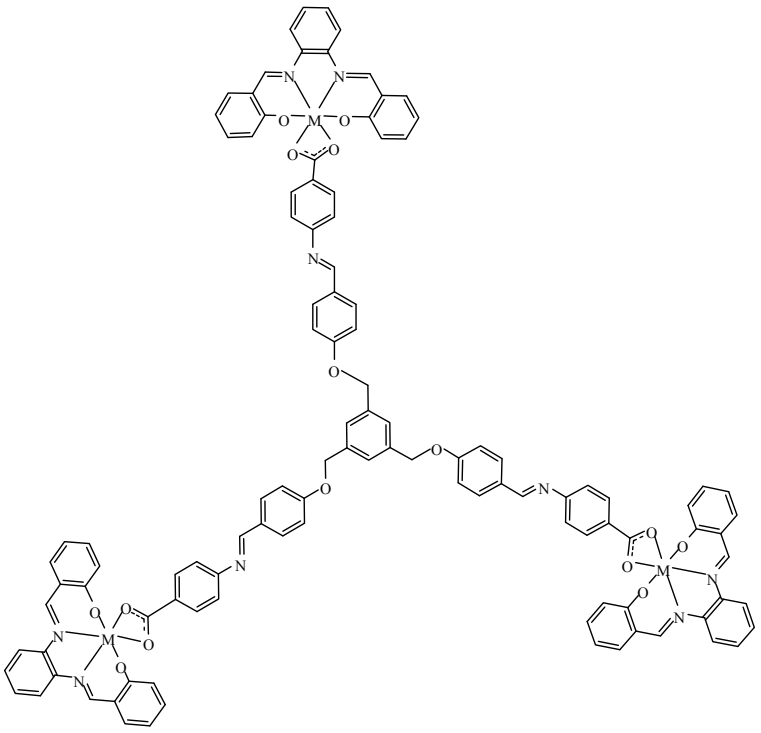
4.2.2.2. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TCPIM-TRIPOD) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.86g (1.0 mmol) 1,3,5-tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)-benzen'in 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 1.13g ve 1.12g (1.5 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O] 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çözücüsü yarısına kadar buharlaştırılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

TCPIM-TRIPOD{Fe(Saloph)} E.n.: 305 ^{o}C, verim: %70
TCPIM-TRIPOD{Cr(Saloph)} E.n.: 360* ^{o}C, verim: %65



TDPIM-TRIPOD

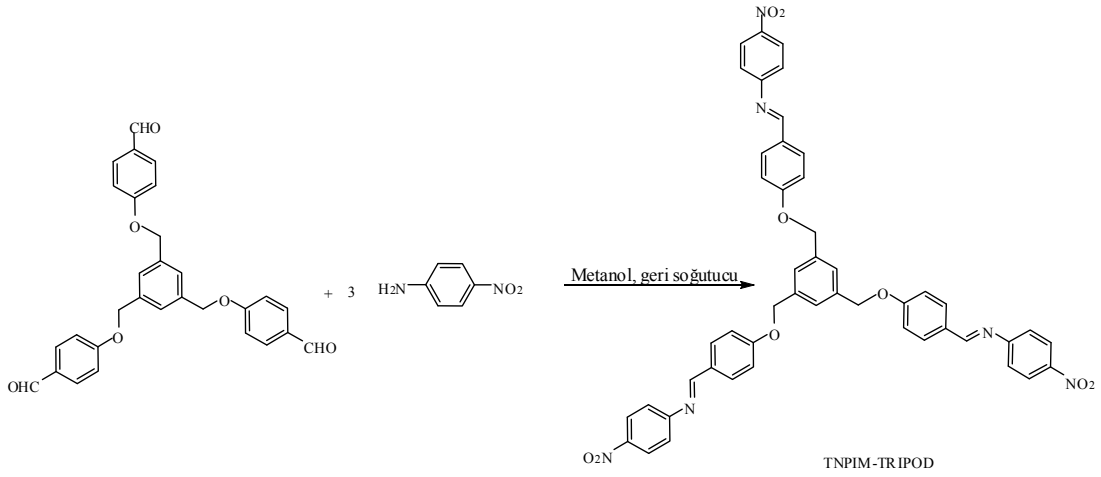


M = Fe(III), Cr(III)

4.2.3. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TNPIM-TRIPOD) Sentezi:

20 mL metanol içerisine 5 damla 1 M'lık HCl asitin ve su tutucu olarak bir miktar moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan metanol çözeltisi içerisinde 0.42g (3.0mmol) nitroanilin çözüldü. Elde edilen karışım içerisine 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanmış 0.48g (1.0mmol) 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatılarak karıştırıldı. Süzülüp, çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Çöken madde 30 mL etilasetat / su karışımında (1:1) 3 kez ekstrakte edildi. Organik kısım toplandı ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücünün fazlası evaparatörde uzaklaştırıldı. Oluşan ürün süzülüp, vakumlu etüvde 70 ^oC'de kurutuldu.

E.n.:, 100 ^oC verim: %63



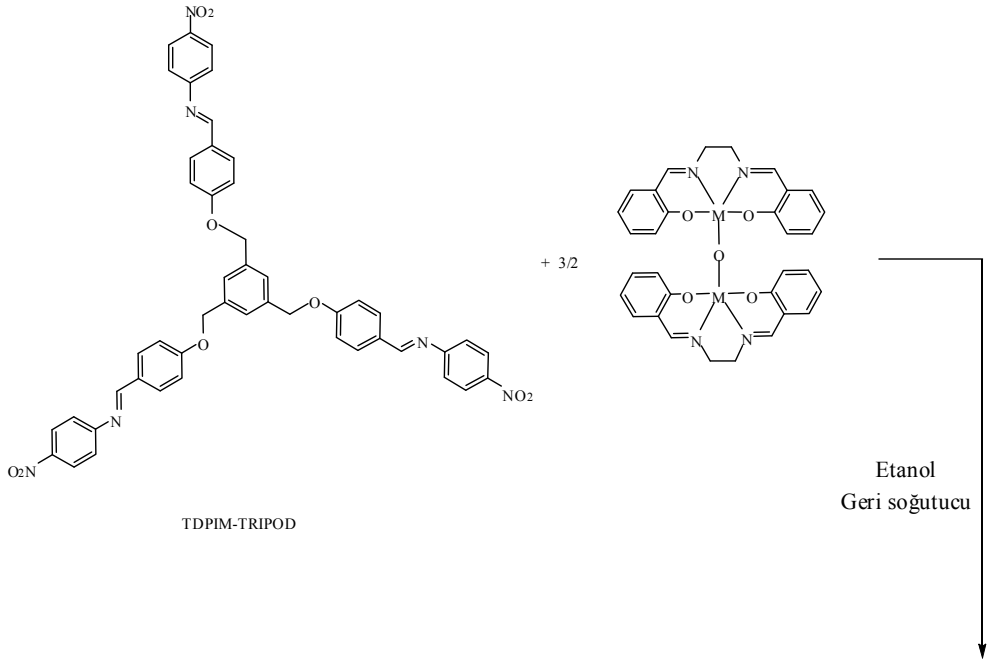
4.2.3.1. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TNPIM-TRIPOD) [Fe(Salen)] ve [Cr(Salen)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.84g (1.0 mmol) 1,3,5-tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 1.03g ve 1.02g (1.5 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] veya [{Cr(Salen)}$_2$O] 20 mL etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Üzerine stokiyometrik oranda K_2CO_3 ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. 1 M'lık HCl ilave edilerek kompleks pH 5.5-6.0 civarında çöktürüldü. Kalan çözücünün yarısı kadar

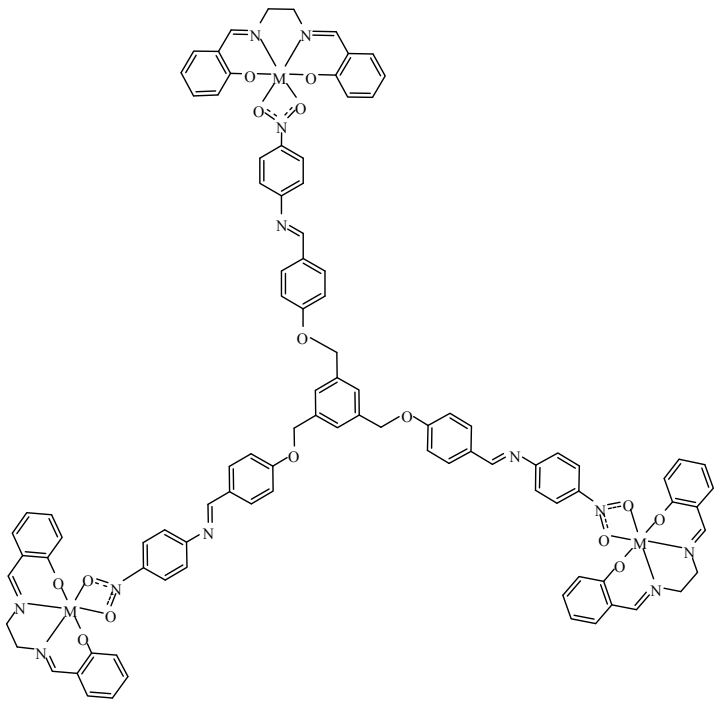
saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

TNPIM-TRIPOD{Fe(Salen)} E.n.: 310 ^{o}C, verim: %60

TNPIM-TRIPOD{Cr(Salen)} E.n.: 298 ^{o}C, verim: %65



TDPIM-TRIPOD

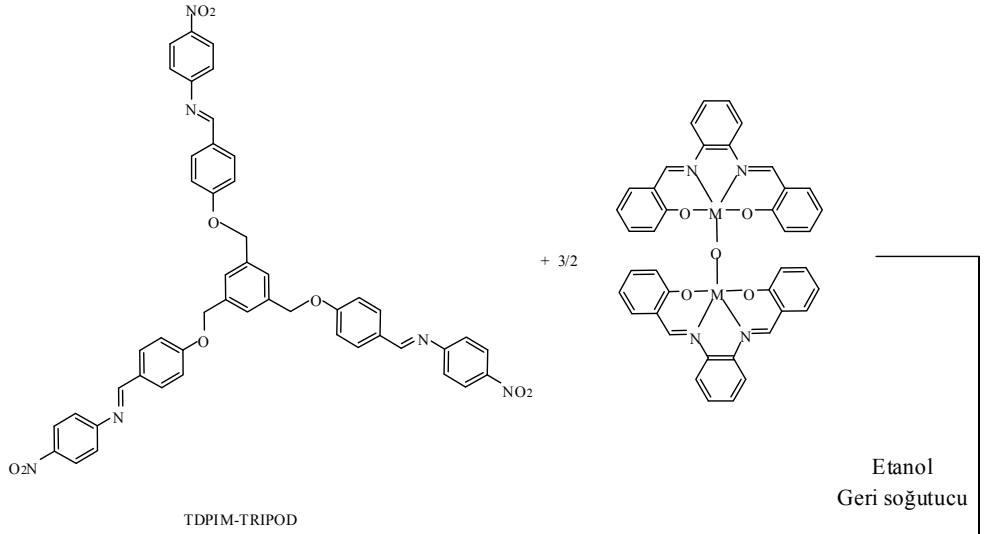


M = Fe(III), Cr(III)

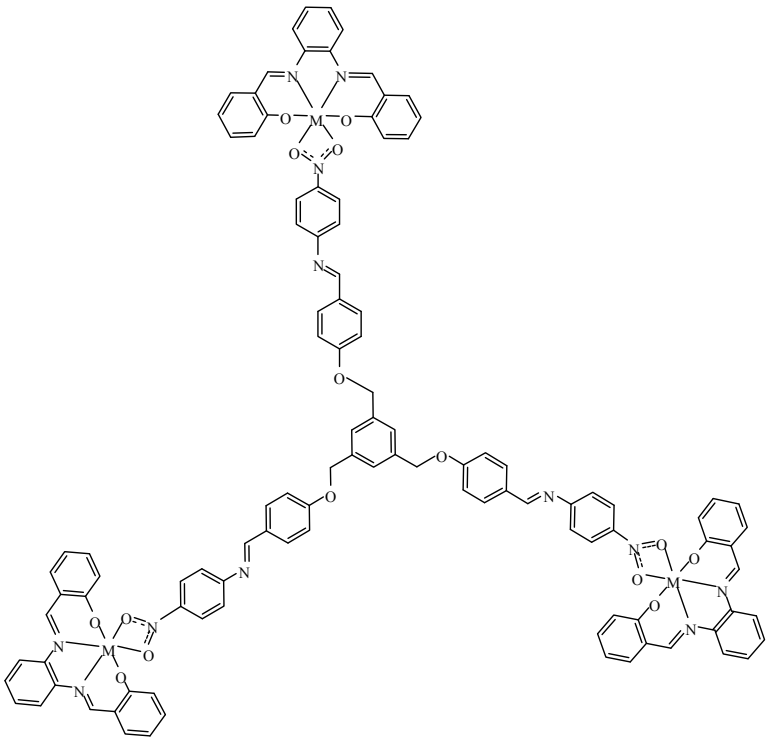
4.2.3.2. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin (TNPIM-TRIPOD) [Fe(Saloph)] ve [Cr(Saloph)] Komplekslerinin Sentezi:

100 mL'lik balonda 0.84g (1.0 mmol) 1,3,5-tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzen'in 20 mL etanoldeki çözeltisi hazırlandı. Üzerine 1.13g ve 1.12g (1.5 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O] veya [{Cr(Saloph)}$_2$O]) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. Üzerine stokiyometrik oranda K_2CO_3 ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. 1 M'lık HCl ilave edilerek kompleks pH 5.5-6.0 civarında çöktürüldü. Kalan çözücünün yarısı kadar saf su ilave edildi, bir gün bekletilip oluşan çökelek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu.

TNPIM-TRIPOD{Fe(Saloph)} E.n.: 325 ^oC, verim: %70
TNPIM-TRIPOD{Cr(Saloph)} E.n.: >400 ^oC, verim: %65



TDPIM-TRIPOD



M = Fe(III), Cr(III)

5. SONUÇ TARTIŞMA

Bu çalışmanın birinci bölümünde çıkış maddesi olarak, 1,2-dimetoksibenzen (veratrol) kullanıldı. Veratrolden, susuz demir(III)klorür ve diklormetanlı ortamda trimerizasyon reaksiyonu ile literatürde verilen metoda göre 2,3,6,7,10,11-hekzametoksitrifenilen sentezlendi (HMTP) (Boden ve ark. 1993). Bu bileşik daha sonra BBr_3 ile hidroliz edilerek 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitrifenilen (HHTP) literatüre uygun olarak sentezlendi (Beaattie ve ark. 1992, Zniber ve ark. 2002).

Sentezlenen 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitrifenilen ile etilbromoasetat, metil 4-(bromometil)benzoat, metil 5-bromovalereat, metil 6-bromohekzanoat ve 2-[(2-kloroetilimino)metil]fenol Schiff bazı molekülleri kullanılarak beş farklı ligand sentezlendi. Sentezlenen bu ligandlardan dördünün ester uçları asidik uçlara dönüştürüldü (Böhmer ve ark. 1990, Joseph ve ark. 2008).

Bu çalışmanın ikinci bölümümde çıkış maddesi olarak 1,3,5-tris(bromometil)benzen kullanıldı. 1,3,5-tris(bromometil)benzen K_2CO_3 ve asetonitrilli ortamda 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu, 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen **(TRIPOD)** elde edildi. Bu trialdehit ve amin gruplu moleküllerin kondenzasyonu ile farklı donör gruba sahip üç yönlü Oksi-Schiff baz bileşikleri sentezlendi. Bu tür üç yönlü yapılar **TRIPODAL** moleküller olarak adlandırıldı (Sasaki ve Tahmassebi, 1994).

1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen ile 5-aminoisoftalik asit, 4-aminobenzoik asit ve 4-nitroanilin molekülleri kullanılarak üç farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ligandların yapıları, ^{1}H-NMR, FT-IR, elementel analiz ve TGA/DTG analizlerinden faydalanılarak aydınlatıldı. 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(salisiliminoetoksi) trifenilen (**HSE-TP)** ligandına etanolde çözülmüş olan Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli komplekleri elde edildi. Bunların yanında, 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksimetoksi) trifenilen (**HCM-TP),** 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen (**HCPM-TP),** 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksibutoksi) trifenilen (**HCB-TP),** 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen (**HCP-TP)** ligandları ve 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen (**TDCPIM-TRIPOD),** 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen (**TCPIM-TRIPOD),** 1,3,5-Tris(4-

(4-nitrofeniliminometil)fenoksi metil)benzen **TNPIM-TRIPOD** ligandlarının **[{Fe(Salen)}$_2$O] , [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** kompleksleri ile kapanma reaksiyonları sonucu; **HCM-TP(FeSalen)$_6$**, **HCM-TP(CrSalen)$_6$, HCM-TP(FeSaloph)$_6$, HCM-TP(CrSaloph)$_6$, HCPM-TP(FeSalen)$_6$, HCPM-TP(CrSalen)$_6$, HCMP-TP(FeSaloph)$_6$, HCPM-TP(CrSaloph)$_6$, HCB-TP(FeSalen)$_6$, HCB-TP(CrSalen)$_6$, HCB-TP(FeSaloph)$_6$, HCB-TP(CrSaloph)$_6$, HCP-TP(FeSalen)$_6$, HCP-TP(CrSalen)$_6$, HCP-TP(FeSaloph)$_6$, HCP-TP(CrSaloph)$_6$** ve **TDCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_6$, TDCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_6$, TDCPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_6$, TDCPIM-TRIPOD(CrSaloph)$_6$, TCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_3$, TCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$, TCPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_3$, TCPIM-TRIPOD(CrSaloph)$_3$, TNPIM-TRIPOD(FeSalen)$_3$, TNPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$, TNPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_3$, TNPIM-TRIPOD(CrSaloph)$_3$** kompleksleri elde edildi. Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bu kompleksler arasından bazı örnekler seçilerek TGA/DTG ölçümleri yapıldı.

Ligandların ^{1}H-NMR spektrumları analiz edildiğinde, 2,3,6,7,10,11-hekzametoksitrifenilen'in spektrumunda, aromatik protonlara ait 7.80 ppm de görülen bir singlet ve metoksi grubunun protonlarına ait 4.05 ppm de görülen bir singlet sinyalinin literatürde belirtilen değerler ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Spektrum 7.1) (Boden ve ark. 1993). 2,3,6,7,10,11- Hekzahidroksitrifenilen'in spektrum değerleri incelendiğinde, HMTP nin spektrumunda görülen metoksi grubunun protonlarına ait 4.05 ppm deki singlet sinyalinin kaybolduğu, 9.26 ppm de geniş bir fenolik OH sinyalinin oluştuğu tespit edilmiş ve aynı zamanda aromatik protonlara ait sinyalin 7.61 ppm değerine kaydığı gözlenmiştir ki, bu da literatürle uyum içerisindedir (Spektrum 7.2)(Beaattie ve ark. 1992, Zniber ve ark. 2002).

2,3,6,7,10,11-Hekzakis(etoksikarbonilmetoksi)trifenilenin spektrumu incelendiğinde çıkış maddesi olarak kullanılan HHTP ye ait 9.26 ppm de görülen fenolik OH sinyallerinin kaybolduğu, ligandın ester grubunun metil protonlarının 1.32 ppm de triplet olarak yarıldığı ve aynı gruba ait CH_2 protonlarının 4.33 ppm de kuartet olarak yarıldığı görülmüştür. Ayrıca 4.91 ppm de singlet olarak metoksi protonlarının oluştuğu ve aromatik trifenilen protonlarının 7.69 ppm e kaydığı görülmüştür (Spektrum 7.3).

2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin spektrumu incelendiğinde (HECM-TP) ait olan 1.32 ppm ve 4.33 ppm deki $–OCH_2CH_3$ protonları, ürünün oluşmasıyla kaybolmuş ve 4.91 ppm deki $–O-CH_2-$ protonları üründe 5.01 ppm e, 7.69 ppm deki aromatik protonlar ise üründe 8.00 ppm e kaymıştır (Spektrum 7.4).

2,3,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilfenilmetoksi)trifenilenin spektrumu incelendiğinde, çıkış maddesi olarak kullanılan HHTP ye ait 9.26 ppm de görülen fenolik OH sinyallerinin kaybolduğu, ligandın ester grubunun metil protonlarına ait singlet sinyal 3.94 ppm de, metoksi grubunun CH_2 protonlarına ait singlet sinyal 5.43 de, fenil grubunun protonları 7.52 ve 8.09 ppm de dublete yarılmış olarak gözlenmiştir. Ayrıca trifenilen halkasının aromatik protonlarının da 8.10 ppm e kaydığı görülmüştür (Spektrum 7.5).

2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi)trifenilenin spektrumu incelendiğinde, çıkış maddesi olarak kullanılan esterin 3.94 ppm deki metil protonlarının kaybolduğu gözlenmiştir (Spektrum 7.6).

Sentezlenen metil 5-bromovalereatın ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, ester grubunun metil protonları, beklendiği gibi 3.53 ppm de singlet olarak görülmüştür. Alkil zincirine ait protonların kimyasal kayma değerleri, beklenen yarılmalar ile gözlenmiştir (Spektrum 7.7).

2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilbütoksi)trifenilenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, çıkış maddesinin 2.21 ppm de triplet olarak yarılan $Br-CH_2-$ protonlarının, oksijene bağlanmanın etkisi ile 4.25 ppm de triplet olarak gözlenmiştir. Çıkış maddesinde bulunan uzun alkil zincirine ait protonların yarılmaları belirli iken, üründe bu yarılmalar açık bir şekilde gözlenemeyip, sinyaller multiplet şeklinde görülmüştür. HHTP de gözlenen aromatik protonlar ise 7.61 ppm den ürünün oluşmasıyla 7.81 ppm e kaymıştır (Spektrum 7.8).

2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, ester halinde iken 3.68 ppm de gözlenen metil protonları üründe gözlenmemiştir. Bu da esterin tamamen hidroliz olduğuna işaret etmektedir. Uzun alkil zincirine ait protonlar ise yine multiplet olarak gözlenmiştir. Çıkış maddesinde karbonil grubuna bağlı CH_2 protonları 2.49 ppm de gözlenirken, üründe bu protonlar 2.34 ppm e kaymıştır. Trifenilen aromatik protonlarının 7.95 ppm e kaydığı görülmüştür (Spektrum 7.9).

Sentezlenen metil 6-bromohekzanoatın ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, ester grubunun metil protonları, beklendiği gibi 3.56 ppm de singlet olarak görülmüştür. Alkil zincirine ait protonların kimyasal kayma değerleri, beklenen yarılmalar ile gözlenmiştir (Spektrum 7.10).

2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilpentoksi)trifenilenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, çıkış maddesinin 2.24 ppm de triplet olarak yarılan Br-CH_2- protonları, oksijene bağlanmanın etkisi ile 4.21 ppm de triplet olarak gözlenmiştir. Çıkış maddesinde bulunan uzun alkil zincirine ait protonların yarılmalar belirli iken üründe bu yarılmalar açık bir şekilde gözlenemeyip, sinyaller multiplet şeklinde görülmüştür. HHTP de gözlenen aromatik protonlar ise 7.61 ppm den ürünün oluşmasıyla 7.58 ppm e kaymıştır (Spektrum 7.11).

2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilen'nin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, ester halinde iken 3.57 ppm de gözlenen metil protonları üründe gözlenmemiştir. Bu da esterin tamamen hidroliz olduğuna işaret etmektedir. Uzun alkil zincirine ait protonlar ise yine multiplet olarak gözlenmiştir. Çıkış maddesinde karbonil grubuna bağlı CH_2 protonları 2.34 ppm de gözlenirken, üründe bu protonlar 2.25 ppm e kaymıştır. Trifenilen aromatik protonlarının da 7.93 ppm e kaydığı görülmüştür (Spektrum 7.12).

Sentezlenen 2-[(2-kloroetilimino)metil]fenolün ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, alifatik CH_2 grupları, triplet yarılmaları sırasıyla 3.80 ve 3.91 ppm de gözlenmiştir. Aromatik halka protonları ise 6.90 ppm de triplet, 6.97 ppm de dublet, 7.28 ppm de triplet ve 7.33 ppm de triplet olarak görülmüştür. İmin (CH=N) grubuna ait proton 8.37 ppm de ve fenolik OH grubuna ait proton da 12.98 ppm de gözlenmiştir (Spektrum 7.13).

2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, çıkış maddesinde [2-((2-kloroetilimino)metil)fenol] triplet olarak yarıldığı görülen alifatik CH_2 protonlarının, ürünün oluşmasıyla sırasıyla 3.83 ve 3.95 ppm e kaydığı gözlenmiştir. Üründeki salisil grubuna ait aromatik protonlar 6.90-7.00 ppm ve 7.26-7.37 ppm aralıklarında multiplet olarak gözlenmiştir. Trifenilen halkasına ait aromatik protonlar 8.48 de singlet olarak gözlenmiştir. Çıkış maddesi olarak kullanılan HHTP ye ait 9.26 ppm de görülen fenolik OH protonları, ürünün oluşmasıyla kaybolmuş ve ürünün oluşmasıyla 13.02 ppm de salisil grubundan gelen fenolik OH protonları singlet olarak gözlemlenmiştir. Buda reaksiyonun tam olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir (Spektrum 7.14).

1,3,5-Tris(4-formilfenoksimetil)benzenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, ürünün olmuşmasıyla 4-hidroksibenzaldehit bileşiğinde görülen fenolik OH protonları gözlenmemiş, bunun yerine 5.20 ppm de singlet olarak alifatik CH_2 protonları ve 9.89 ppm de yine singlet olarak aldehit protonlarının piki görülmüştür. Bu da ürünün olduğunu göstermektedir (Spektrum 7.15).

1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, çıkış maddesi olarak kullanılan TRIPOD bileşiğinin aldehit pikleri, ürünün spektrumunda gözlenmemiştir. İzoftalik asitten gelen aromatik protonlar sırasıyla 7.33 ve 7.84 ppm de dublet olarak gözlenmiş, imin grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın protonları 7.07 ppm de dublet ve 7.63 ppm de triplet olarak gözlenmiştir. Başlangıç maddelerinde olmayan ve ürünün oluşmasıyla 8.64 ppm de singlet olarak gözlenen imin (CH=N) protonları reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Spektrum 7.16).

1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, yine çıkış maddesi olarak kullanılan TRIPOD bileşiğinin aldehit pikleri, ürünün spektrumunda gözlenmemiştir. 4-aminobenzoik asitten gelen aromatik protonlar sırasıyla 7.18 ve 7.84 ppm de dublet olarak gözlenmiş, imin grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın protonları 6.52 ve 7.59 ppm de dublet olarak gözlenmiştir. Başlangıç maddelerinde olmayan ve ürünün oluşmasıyla 8.53 ppm de singlet olarak gözlenen imin (CH=N) protonları reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Spektrum 7.17).

1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde, yine çıkış maddesi olarak kullanılan TRIPOD bileşiğinin aldehit pikleri, ürünün spektrumunda gözlenmemiştir. 4-Nitro anilinden gelen aromatik protonlar sırasıyla 7.21-7.24 ve 7.85-7.89 ppm aralıklarında multiplet olarak gözlenmiş, imin grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın protonları 6.61 ve 8.06 ppm de dublet olarak gözlenmiştir. Başlangıç maddelerinde olmayan ve ürünün oluşmasıyla 8.35 ppm de singlet olarak gözlenen imin (CH=N) protonları reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Spektrum 7.18).

Sentezlenen ligandlara ait ^{1}H-NMR spektrumu değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir.

Tablo 5.1. Ligandların ^{1}H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm).

No	Bileşiğin Kod Adı	^{1}H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm)
1	**HMTP**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.05 (s, 18H, -OCH_3), 7.80 (s, 6H, Ar-CH)
2	**HHTP**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 7.61 (s, 6H, Ar-CH), 9.26 (s, broad, 6H, Ar-OH)
3	**HECM-TP**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.32 (t, 18H, -$CH_2\underline{CH_3}$), 4.33 (q, 12H, -$\underline{CH_2}CH_3$), 4.91 (s, 12H, O-CH_2), 7.69 (s, 6H, Ar-CH)
4	**HCM-TP**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 5.01 (s, 12H, O-CH_2), 8.00 (s, 6H, Ar-CH)
5	**HMCPM-TP**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.94 (s, 18H, -OCH_3), 5.43 (s, 12H, O-CH_2), 7.52 (d, 12H, H_1), 8.09 (d, 12H, H_2), 8.10 (s, 6H, Ar-CH)
6	**HCPM-TP**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 5.47 (s, 12H, O-CH_2), 7.66-7.73 (m, 12H, H_1), 7.94 (s, 6H, Ar-CH), 7.91-7.98 (m, 12H, H_2),
7	**Metil 5-bromovalereat**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.60-1.67 (p, 2H, -CH_2), 1.72-1.80 (p, 2H, -CH_2), 2.21 (t, 2H, Br-CH_2), 3.28 (t, 2H, O-CH_2), 3.53 (s, 3H, O-CH_3)

Tablo 5.1. Ligandların ^{1}H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm).

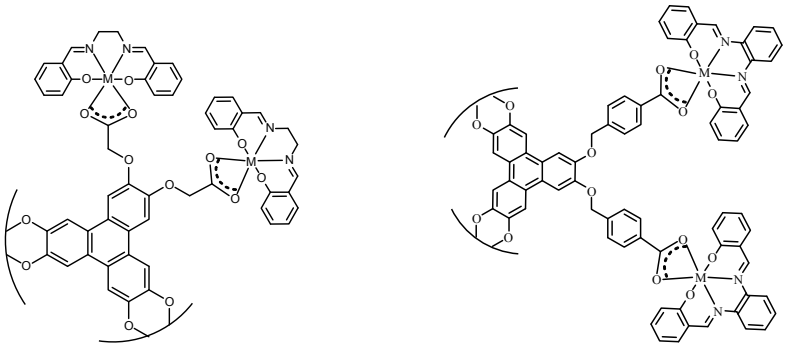
No	Bileşiğin Kod Adı	^{1}H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm)
8	**HMCB-TP**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.65-1.75 (m, 12H, -CH_2), 1.88-2.02 (m, 12H, -CH_2), 2.49 (t, 12H, CH_2-CO), 3.68 (s, 18H, O-CH_3), 4.25 (t, 12H, O-CH_2), 7.81 (s, 6H, Ar-CH)
9	**HCB-TP**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 1.72-1.84 (m, 24H, -CH_2), 2.34 (t, 12H, CH_2-CO), 4.23 (t, 12H, O-CH_2), 7.95 (s, 6H, Ar-CH)
10	**Metil 6-bromohekzanoat**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.34-1.40 (p, 2H, -CH_2), 1.53-1.58 (p, 2H, -CH_2), 1.75-1.82 (p, 2H, -CH_2), 2.24 (t, 2H, Br-CH_2), 3.32 (t, 2H, O-CH_2), 3.56 (s, 3H, O-CH_3)
11	**HMCP-TP**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 1.52 (p, 12H, -CH_2), 1.64 (p, 12H, -CH_2), 1.80 (p, 12H, -CH_2), 2.34 (t, 12H, CH_2-CO), 3.57 (s, 18H, O-CH_3), 4.21 (t, 12H, O-CH_2), 7.58 (s, 6H, Ar-CH)
12	**HCP-TP**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 1.21-1.28 (m, 12H, -CH_2), 1.41-1.49 (m, 12H, -CH_2), 1.54-1.63 (m, 12H, -CH_2), 2.25 (t, 12H, CH_2-CO), 4.21 (t, 12H, O-CH_2), 7.93 (s, 6H, Ar-CH)

Tablo 5.1. Ligandların ^{1}H NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm).

No	Bileşiğin Kod Adı	^{1}H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm)
13	**2-[(2-kloroetilimino)metil]fenol**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.80 (t, 2H, Cl-CH_2), 3.91 (t, 2H, CH_2-N), 6.90 (1H, t, H_d), 6.97 (d, 1H, H_a), 7.28 (t, 1H, H_c), 7.33 (t, 1H, H_b), 8.37 (s, 1H, CH=N), 12.98 (s, broad, 1H, Ar-OH)
14	**HSE-TP**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.83 (t, 12H, O-CH_2), 3.95 (t, 12H, CH_2-N), 6.90-7.00 (m, 12H, Ar-CH), 7.26-7.37 (m, 12H, Ar-CH), 8.39 (s, 6H, CH=N), 8.48 (s, 6H, tripheylene), 13.02 (s, broad, 6H, Ar-OH),
15	**TRIPOD**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.20 (s, 6H, Ar-CH_2-O), 7.07 (d, 6H, H_a), 7.50 (s, 3H, Ar-CH), 7.84 (d, 6H, H_b), 9.89 (s, 3H, CHO)
16	**TDCPIM-TRIPOD**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 5.20 (s, 6H, Ar-CH_2-O), 7.07 (d, 6H, H_a), 7.33 (d, 6H, H_2), 7.54 (s, 3H, Ar-CH), 7.63(t, 3H, H_1), 7.84 (d, 6H, H_b), 8.64 (s, 3H, CH=N)
17	**TCPIM-TRIPOD**	^{1}H-NMR (DMSO): δ = 5.26 (s, 6H, CH_2-O), 6.52 (d, 6H, H_a), 7.18 (d, 6H, H_1), 7.54 (s, 3H, Ar-CH), 7.59 (d, 6H, H_b), 7.84 (d, 6H, H_2), 8.53 (s, 3H, CH=N), 12.08 (s, broad, 3H, COOH)
18	**TNPIM-TRIPOD**	^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.20 (s, 6H, CH_2-O), 6.61 (d, 6H, H_a), 7.21-7.24 (m, 6H, H_1), 7.83 (s, 3H, Ar-CH), 7.85-7.89 (m, 6H, H_2), 8.06 (d, 6H, H_b), 8.35 (s, 3H, CH=N)

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. Sentezlenen ligandlar ve bunların metal kompleklerinin FT-IR spektrumları tablo 5.2 de verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; HECM-TP' nin spektrumunda; başlangıç maddesi olan HHTP' de bulunan 3440 cm^{-1} deki OH bandı, 1630 cm^{-1} de bulunan $C=C_{(arom)}$ bandı ve 1253 cm^{-1} te bulunan C-O-C bandları, HECM-TP'de C-O-C bandı 1223 cm^{-1}e kaymış ve 3440 cm^{-1} deki OH bandı kaybolarak yerine 1750 de C=O bandı gözlemlenmiştir. HECM-TP'den elde edilen HCM-TP ise 1750 cm^{-1} deki ester C=O, 1740 cm^{-1} C=O asit bandı olarak görülmüş aynı zamanda 3450 cm^{-1} de asidik OH bandı görülmüş ve 1223 cm^{-1} deki C-O-C bandı 1261 cm^{-1}e kaymıştır. Başlangıç maddesinde olmayan $CH_{(alif)}$ pikleri ligand ve komplekslerde 2930-3076 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir.

HCM-TP ligandının **[{Fe(Salen)}$_2$O] , [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, ligandda bulunan 3450 cm^{-1} deki keskin OH gerilme bandı, komplekslerin oluşmasıyla sırasıyla 3446, 3436, 3438 ve 3392 cm^{-1} de, koordinasyona giren H_2O moleküllerinden gelen OH bandları olarak gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerin oluşmasıyla ligandda bulunmaya C=N gerilme bandları kompleks oluşumuyla sırasıyla 1630, 1619, 1607 ve 1623 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (Parekh ve ark 2005). Ayrıca HCP-TP ligandında 1261 cm^{-1} gözlenen COO^- bandının Salen/Saloph kapanması sonucunda 1327-1325 cm^{-1} e aralığına kaydığı görülmüştür. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyon bileşiğinin olduğunu işaret etmektedir (Şekil 5.1) (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007).

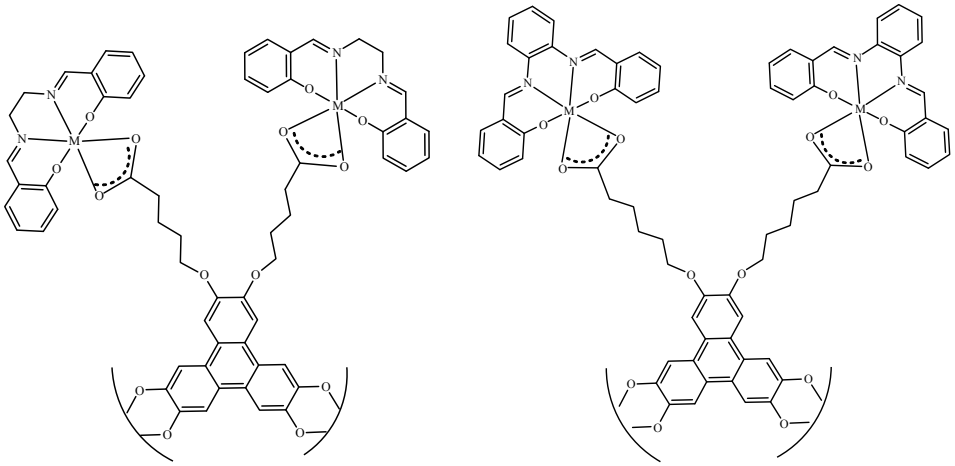


Şekil 5.1. HCM-TP ve HCPM-TP'nin FeSalen/Saloph ve CrSalen/Saloph komplekslerinin yapıları.

2,3,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilfenil metoksi)trifenilenin **HMCPM-TP** spektrumunu incelediğimizde başlangıç maddesi olan HHTP de 3340 cm^{-1} de görülen fenolik OH pikleri kaybolmuş ve ürünün elde edilmesiyle 1723 cm^{-1} de C=O piki gözlemlenmiştir. Aynı zamanda çıkış maddesinde bulunmayan $CH_{(alif)}$ pikleri üründe 2953 cm^{-1}'de görülmüştür. **HMCPM-TP** den elde edilen 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen **HCPM-TP** ligandında ise 1723 cm^{-1} deki estere ait C=O piki ürünün oluşmasıyla 1707 cm^{-1} de asidik C=O olarak gözlenmiştir. Aynı zamanda **HMCPM-TP** de bulunmayan OH piki **HCPM-TP** oluşmasıyla 3400 de asidik OH piki olarak görülmüştür.

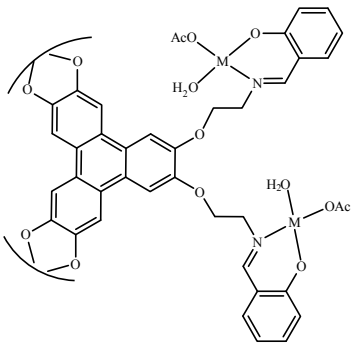
Sentezlenen **HCPM-TP** ligandının **[{Fe(Salen)}$_2$O] , [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde **HCPM-TP** ye ait olan 3400 cm^{-1} deki asidik OH bandı kapama komplekslerinin oluşmasıyla sırasıyla 3446, 3440, 3430 ve 3407 cm^{-1} de koordinasyona giren su molekülleri olarak gözlemlemiştir. Ayrıca ligandda bulunmayan ve komplekslerin oluşmasıyla gözlenen C=N gerilme bandları sırasıyla 1653, 1645, 1623, 1630 cm^{-1} gözlemlenmiş olması kapama kompleklerinin olduğuna işaret etmektedir. Yine 1284 cm^{-1} de görülen liganda ait COO^- titreşimi komplekslerin oluşmasıyla 1310-1325 cm^{-1} kaymıştır. Titreşim freakansındaki bu değişmede kompleksin olduğunu desteklemektedir (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007).

Sentezlenen **HCB-TP** ve **HCP-TP** ligandları yağımsı bir durumda elde edildiği için FT-IR spektrumları alınamadı. Bu ligandların yapıları ^{1}H-NMR spektrumları ile aydınlatıldı. Bu ligandlardan elde edilen **[{Fe(Salen)}$_2$O]** , **[{Fe(Saloph)}$_2$O]**, **[{Cr(Salen)}$_2$O]**, **[{Cr(Saloph)}$_2$O]** kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde başlangıç maddesi olan HHTP ye ait 3440 cm^{-1} deki fenolik OH bandı komplekslerin oluşmasıyla 3320-3450 cm^{-1} aralığında koordinasyona giren su molekülleri olarak gözlemlendi. Ayrıca başlangıç maddesi ve ligandlarda bulunmaya C=N gerilme titreşim frekansları Salen/Saloph kompleks oluşmasıyla, **HCB-TP** için sırasıyla**;** 1645, 1638, 1623, 1628 cm^{-1} ve **HCP-TP** için sırasıyla; 1630, 1634, 1607 ve 1610 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (Şekil 5.2).



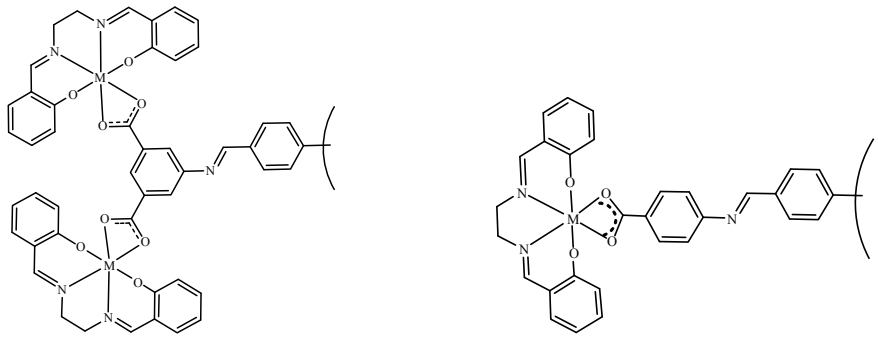
Şekil 5.2. HCB-TP ve HCP-TP ligandlarından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin FeSalen/Saloph ve CrSalen/Saloph komplekslerinin yapıları.

Trifenilen çekirdeğine ait son ligand olarak 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(salisiliminoetoksi) trifenilen **HSE-TP** sentezlenmiştir. Bu ligand yağımsı bir halde elde edilmiş olduğundan FT-IR spektrumu alınamamış yapı ^{1}H-NMR ile aydınlatılmıştır. **HSE-TP** nin etanolde çözülmüş olan Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları alınmış ve bu yapıların meydana geldiği ortaya konmuştur. Başlangıç maddesinde görülen 3440 cm^{-1} deki fenolik OH piki yerini sırasıyla; 3393, 3395, 3380, 3384, 3346 ve 3430 cm^{-1} de, kompleks oluşmasıyla koordinasyona giren H_2O moleküllerine ait OH bandı olarak gözlenmiştir. Ligand ile koordinasyona giren metaller, fenolik oksijen üzerinde bağlanmıştır. 2-[(2-Kloroetilimino)metil]fenol Schiff bazına ait olan 1607 cm^{-1} deki C=N bandının kompleks oluşmasıyla 1630-1640 cm^{-1} aralığında zayıflayarak kayma göstermesi metalin C=N azotu üzerinde koordinasyona katıldığını göstermektedir (Parekh ve ark. 2005; Koç, 2006) (Şekil 5.3).



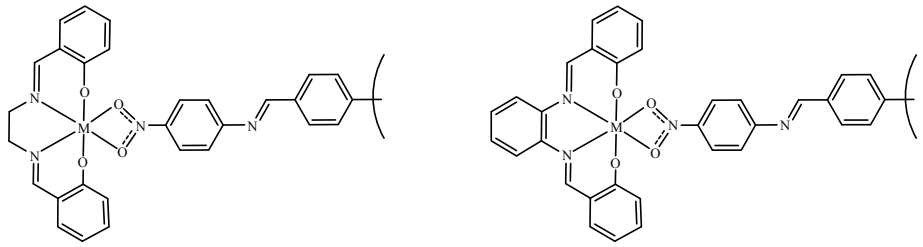
Şekil 5.3. HSE-TP ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin yapıları

Çalışmanın ikinci bölümünde çıkış maddesi olarak 1,3,5-tris(bromometil)benzen, K_2CO_3 ve asetonitrilli ortamda 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyona girerek, 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen **(TRIPOD)** elde edildi. Bu değerleri incelediğimizde; 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen ligandının başlangıç maddesinde 1707 cm^{-1} görülen C=O piki, ligandın oluşmasıyla 1692 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimi olarak gözlenmiştir. Bunun yanında 5-amino isoftalikasit te bulunan 3350-3450 cm^{-1} deki keskin NH_2 gerilme titreşimleri, sentezlenen 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen bileşiklerinde görülmemiştir. Bu da bize maddenin NH_2 ucundan aldehitle reaksiyona girdiğini ve Schiff bazının olduğunu göstermektedir. Yine aynı şekilde sentezlenen 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen ligandında da başlangıç maddesinde 1707 cm^{-1} görülen C=O aldehit pikinin yerine 1690 cm^{-1} de C=N gerilme titreşim bandı görülmüş, 4-amino benzoik asitte bulunan NH_2 bandları görülmemesi de bu yapının olduğunu göstermektedir. Sentezlenen 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen ve 1,3,5-Tris{4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil}benzen ligandlarının **[{Fe(Salen)}$_2$O] , [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR spektrumları alınmış ve sonuçlar bu yapıların meydana geldiğini ortaya koymuştur. Spektrumlara bakıldığında 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen **TDCPIM-TRIPOD** ve 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen **TCPIM-TRIPOD** ligandlarında sırasıyla 3420-3410 cm^{-1} gözlenen keskin OH bandları **[{Fe(Salen)}$_2$O] , [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** köprülü koordinasyon bileşiklerinin meydana gelmesiyle yerini 3425-3465 cm^{-1} arasında koordinasyona giren H_2O moleküllerinden gelen OH bandları olarak gözlenmiştir. Schiff bazının oluşmasıyla liganlarda gözlenen 1692-1690 cm^{-1} C=N gerilme titreşimleri kompleks oluşmasıyla 1600-1630 cm^{-1} aralığında kayma göstermiştir (Parekh ve ark. 2005). Karboksil asit grubundan gelen 1700 cm^{-1} C=O bandı köprülü bileşiklerin oluşmasıyla konjügasyon ile 1690-1680 cm^{-1} kaymıştır. Ancak bu bandlar üst üste girişim yapmış ve geniş bir band olarak gözlenmiştir. Buna ilaveten diğer bir band olarak COO^- iyonları literatüre uygun olarak 1315-1350 cm^{-1} aralığında görülmüştür (Kopel ve ark. 1998) (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. TDCPIM-TRIPOD ve TCPIM-TRIPOD ligandlarından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin yapıları.

Sentezlenen 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzen **TNPIM-TRIPOD** ligandında da benzer şekilde meydana gelen Schiff bazının C=N bandı 1705 cm^{-1} gözlenmiştir. Ligadda gözlenen 1570 cm^{-1}deki NO_2 bandı, köprülü komplekslerde meydana gelen konjugasyondan dolayı 1530-1540 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Yine benzer şekilde ligandda bulunmayan OH bandları kompleks oluşmasıyla koordinasyona giren H_2O moleküllerinden dolayı 3050-3075 cm^{-1} aralığında OH bandları gözlenmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. TNPIM-TRIPOD ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin yapıları.

Sentezlenen ligandlara ve komplekslere ait diğer karakteristik FT-IR bandları Tablo 5.2 de verilmiştir.

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(alif)}$	C=O	C=N	$C\text{-}H_{(arom)}$	$C{=}C_{(arom)}$	COO^-	C-O-C	ArCH*
1	HMTP	-	2984	-	-	$2846_{(as)}$ $1523_{(s)}$	1623	-	1269	838
2	HHTP	3440	-	-	-	$3284_{(as)}$ $1538_{(s)}$	1630	-	1253	864
3	HECM-TP	-	2989	1750ş	-	$2938_{(as)}$ $1525_{(s)}$	1630	-	1223	846
4	HCM-TP	3450	2930	1740ş	-	$2930_{(as)}$ $1520_{(s)}$	1653	1261	1261	830
5	HCM-TP$(FeSalen)_6$	3446	3023	1746z	1630ş	$2907_{(as)}$ $1538_{(s)}$	1600	1307	1307	835
6	HCM-TP$(CrSalen)_6$	3436	3060	1748z	1619ş	$2919_{(as)}$ $1525_{(s)}$	1610	1323	1208	849
7	HCM-TP$(FeSaloph)_6$	3438	3076	1738z	1607ş	$2930_{(as)}$ $1584_{(s)}$	1584	1325	1323	823
8	HCM-TP$(CrSaloph)_6$	3392g	3056	1715z	1623ş	$2935_{(as)}$ $1535_{(s)}$	1605	1320	1290	845

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(alif)}$	C=O	C=N	$C\text{-}H_{(arom)}$	$C{=}C_{(arom)}$	COO^-	C-O-C	ArCH*
9	HMCPM-TP	-	2953	1723ş	-	$2861_{(as)}$ $1507_{(s)}$	1615		1115	876
10	HCPM-TP	3400	2953	1707z	-	$2890_{(as)}$ $1515_{(s)}$	1620	1284	1110	853
11	HCPM-TP$(FeSalen)_6$	3446	3030	1753	1653	$2907_{(as)}$ $1546_{(s)}$	1607	1310	1092	830
12	HCPM-TP$(CrSalen)_6$	3440	3010	1746	1645	$2910_{(as)}$ $1540_{(s)}$	1620	1325	1120	840
13	HCMP-TP$(FeSaloph)_6$	3430	3053	1750	1623	$2961_{(as)}$ $1584_{(s)}$	1605	1325	1153	815
14	HCPM-TP$(CrSaloph)_6$	3407	3069	1753	1630	$2946_{(as)}$ $1592_{(s)}$	1600	1325	1169	869

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(alif)}$	C=O	C=N	$CH_{(arom)}$	$C=C_{(arom)}$	COO^-	C-O-C	ArCH*
15	HCB-TP(FeSalen)$_6$	3438	3043	1730z	1645	$2930_{(as)}$ $1630_{(s)}$	1616	1310	1155	835
16	HCB-TP(CrSalen)$_6$	3407	2953	1732z	1638	$2930_{(as)}$ $1628_{(s)}$	1623	1315	1161	876
17	HCB-TP(FeSaloph)$_6$	3446	3069	1723z	1623	$2938_{(as)}$ $1592_{(s)}$	1615	1323	1150	823
18	HCB-TP(CrSaloph)$_6$	3430	3046	1730o	1628	$2946_{(as)}$ $1561_{(s)}$	1600	1320	1169	869
19	HCP-TP(FeSalen)$_6$	3384z	2953	1738z	1630	$2895_{(as)}$ $1546_{(s)}$	1615	1323	1153	830
20	HCP-TP(CrSalen)$_6$	3346z	3069	1723z	1634	$2930_{(as)}$ $1548_{(s)}$	1630	1320	1168	761
21	HCP-TP(FeSaloph)$_6$	3438	3061	1730z	1607	$3023_{(as)}$ $1538_{(s)}$	1584	1325	1192	823
22	HCP-TP(CrSaloph)$_6$	3323	3068	1715z	1610	$2930_{(as)}$ $1469_{(s)}$	1553	1321	1261	869

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(alif)}$	C=N	$CH_{(arom)}$	$C=C_{(arom)}$	C-O-C
23	HSE-TP$(Co)_6$	3393	2985	1635	$2910_{(as)}$ $1480_{(s)}$	1595	1245
24	HSE-TP$(Cu)_6$	3395	2980	1634	$2923_{(as)}$ $1478_{(s)}$	1587	1210
25	HSE-TP$(Ni)_6$	3380	3038	1623	$2938_{(as)}$ $1476_{(s)}$	1538	1223
26	HSE-TP$(Zn)_6$	3384	3069	1630	$2892_{(as)}$ $1480_{(s)}$	1540	1207
27	HSE-TP$(Pd)_6$	3446	3070	1638	$2938_{(as)}$ $1453_{(s)}$	1607	1253
28	HSE-TP$(Cd)_6$	3430	3060	1630	$2930_{(as)}$ $1461_{(s)}$	1546	1292

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(asim.)}$	C=O	C=N	$CH_{(Arom.)}$	COO^-	$C=C_{(arom)}$	C-O-C
29	TRIPOD	-	2923	1707	-	$2853_{(as)}$ $1576_{(s)}$	-	1600	1161
30	TDCPIM-TRIPOD	3420	3084	1700o	1692ş	$2938_{(as)}$ $1569_{(s)}$	1325	1605	1169
31	TDCPIM-TRIPOD$(FeSalen)_6$	3425	3069	1692z	1630ş	$2900_{(as)}$ $1546_{(s)}$	1330	1600	1160
32	TDCPIM-TRIPOD$(CrSalen)_6$	3428	2930	1690z	1623ş	$2830_{(as)}$ $1553_{(s)}$	1335	1576	1161
33	TDCPIM-TRIPOD$(FeSaloph)_6$	3446	3061	1692z	1607ş	$3023_{(as)}$ $1545_{(s)}$	1338	1584	1163
34	TDCPIM-TRIPOD$(CrSaloph)_6$	3365	3076	1684z	1605ş	$2938_{(as)}$ $1484_{(s)}$	1336	1561	1169

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(asim.)}$	C=O	C=N	$CH_{(arom)}$	COO^-	$C=C_{(arom)}$	C-O-C
35	TCPIM-TRIPOD	3410	3048	1700o	1680ş	$2931_{(as)}$ $1507_{(s)}$	1315	1590	1161
36	TCPIM-TRIPOD$(FeSalen)_3$	3415	3053	1692o	1646ş	$2930_{(as)}$ $1515_{(s)}$	1350	1592	1169
37	TCPIM-TRIPOD$(CrSalen)_3$	3438	2976	1707z	1692ş	$2892_{(as)}$ $1584_{(s)}$	1335	1600	1165
38	TCPIM-TRIPOD$(FeSaloph)_3$	3446	3053	1700o	1623ş	$2930_{(as)}$ $1576_{(s)}$	1323	1592	1153
39	TCPIM-TRIPOD$(CrSaloph)_3$	3400	3061	1692o	1638ş	$2976_{(as)}$ $1584_{(s)}$	1330	1607	1169

Tablo 5.2. Ligandların ve Kompleklerin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri

No	Bileşiğin Kod Adı	OH	$CH_{(asim.)}$	C=N	$CH_{(arom)}$	NO_2	$C=C_{(arom)}$	C-O-C
40	TNPIM-TRIPOD	-	2980	1684	$3069_{(as)}$ $1630_{(s)}$	1570	1615	1169
41	TNPIM-TRIPOD$(FeSalen)_3$	3053	2978	1692	$3015_{(as)}$ $1600_{(s)}$	1538	1600	1153
42	TNPIM-TRIPOD$(CrSalen)_3$	3073	2976	1690	$2935_{(as)}$ $1544_{(s)}$	1514	1606	1168
43	TNPIM-TRIPOD$(FeSaloph)_3$	3061	1957	1692	$3018_{(as)}$ $1584_{(s)}$	1539	1607	1158
44	TNPIM-TRIPOD$(CrSaloph)_3$	3068	2969	1684	$2938_{(as)}$ $1524_{(s)}$	1540	1607	1161

(s): simetrik gerilme, (as): asimetrik gerilme, (*): düzlem içi eğilme (ş): şiddetli, (o): orta şiddetli, (z): zayıf şiddetli

Sentezlenen ligandlardan 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksimetoksi) trifenilen**,** 2,3,6,7,10,11-hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen**,** 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksibutoksi) trifenilen ve 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen ligandlarının **[{Fe(Salen)}$_2$O], [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** kapanma komplekslerinde ölçülen magnetik süssebtibilite değerlerinde bu komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. Bu ligandların d^5 metal iyonu elektron düzenine sahip ($t_2g^3eg^2$) **[{Fe(Salen)}$_2$O]** ve **[{Fe(Saloph)}$_2$O]** köprülü komplekleri paramanyetik her bir Fe(III) iyonu için ($t_2g^5eg^0$) elektron düzeyinde sırasıyla 1.96, 1.89, 1.88, 1,33 ve 1.98, 1.85, 1.79, 1.39 BM değerlerine sahiptirler. Bu sonuçlara göre **[{Fe(Salen)}$_2$O]** ve **[{Fe(Saloph)}$_2$O]** komplekslerinin oktahedral geometriye sahip oldukları düşünülmektedir (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007). Yine bu ligandların d^3 metal iyonu elektron düzenine sahip ($t_2g^3eg^0$) **[{Cr(Salen)}$_2$O] ve[{Cr(Saloph)}$_2$O]** köprülü komplekleride paramanyetik ve sırasıyla 3.56, 3.40, 3.60, 3.48 BM ve 3.42, 3.52, 3.42, 3.23 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre [{Cr(Salen)}$_2$O] ve [{Cr(Saloph)}$_2$O] komplekslerinin oktahedral geometride oldukları düşünülmektedir.

Sentezlenen ligandlardan 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(salisiliminoetoksi) trifenilen **HSE-TP'**nin etanolde çözülmüş olan Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek elde edilen koordinasyon bileşiklerinin manyetik süssebtibilite ve elementel analiz sonuçlarına göre Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) kompleksleri hariç diğerleri kare düzlem yapıya sahiptirler. Tablo 5.3. de gösterildiği gibi bu yapıların manyetik süssebtibilite ölçümleri komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. Bu yapıların Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri kare düzlem veya tetrahedral geometri göstermektedir. Bu sonuçlar d^8 metal iyonu düzenine sahip olan Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır (Cotton and Wilkinson 1988; Koç 2006). Paramanyetik Ni(II) kompleksi 2.86 BM manyetik süssebtibilite değerine sahiptir. Bu da iki çiftleşmemiş elektrona karşılık gelen 2.83 BM değerine uymaktadır. Pd(II) kompleksinin ise diamanyetik özellik göstermesinden dolayı kare düzlem geometride olduğu düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına görede Ni(II) kompleksleri tetrahedral yapıya sahipken Pd(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda olduğu görülmektedir (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007). 2,3,4,6,7,10,11-hekzakis(salisiliminoetoksi) trifenilen HSE-TP ligandının Co(II) ve Cu(II) kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.82 ve 1.76 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre, bu komplekslerin kare düzlem geometride

olduğu düşünülmektedir. Zn(II) ve Cd(II) komplekslerideki diamanyetik özellik göstermektedir. Bu komplekslerin geometrileri hakkında manyetik süssebtibilite ölçümleri ile kesin bir yargıya varılamamıştır (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007).

1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen **TDCPIM-TRIPOD,** 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen **TCPIM-TRIPOD,** 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksi metil)benzen **TNPIM-TRIPOD** ligandlarının **[{Fe(Salen)}$_2$O] , [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O], [{Cr(Saloph)}$_2$O]** kapanma komplekslerinde ölçülen manyetik süssebtibilite değerlerinde TRIPODAL komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. TRIPODAL ligandların d^5 metal iyonu elektron düzenine sahip ($t_2g^3eg^2$) **[{Fe(Salen)}$_2$O]** ve **[{Fe(Saloph)}$_2$O]** köprülü kompleksleri paramanyetik her bir Fe(III) iyonu için ($t_2g^5eg^0$) elektron düzeyinde sırasıyla; 1.96, 1.55, 1.66 ve 2.02, 1.78, 1.70 BM değerlerine sahiptirler. Bu sonuçlara göre **TRIPODAL [{Fe(Salen)}$_2$O]** ve **[{Fe(Saloph)}$_2$O]** komplekslerinin oktahedral geometriye sahip oldukları düşünülmektedir (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007). TRIPODAL ligandların d^3 metal iyonu elektron düzenine sahip ($t_2g^3eg^0$) **[{Cr(Salen)}$_2$O] ve[{Cr(Saloph)}$_2$O]** köprülü komplekleride paramanyetik ve sırasıyla 3.46, 3.60, 3.40 ve 3.41, 3.52, 3.50 BM değerlerine sahiptirler. Bu sonuçlara göre **TRIPODAL[{Cr(Salen)}$_2$O] ve[{Cr(Saloph)}$_2$O]** köprülü komplekslerinin oktahedral geometriye sahip oldukları düşünülmektedir (Kopel ve ark 1998; Koç ve Uçan 2007; Koç, 2006).

Sentezlenen ligandlar ve kompleksler diskotik yapıda olup, diskotik sıvı kristaller sınıfına girmektedir. Bu tezin kapsamında sıvı kristaller özellik incelenmemiş ve sıvı kristal karakterizayonları yapılmamıştır.

TRIPODAL ligandlara literatürlerde çok rastlanılmasına rağmen bunların kompleksleri hakkında çok az çalışma vardır. Elde edilen kompleksler hiçbir çözücüde çözünmemektedir. Bu sebeble kristallendirme ve saflaştırma işlemleri yapılamamış olup, sadece sıcak çözücülerde yıkanarak saflaştırılmaya çalışılmıştır.

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**				
						C	**N**	**H**	**Fe**	**Cr**
HMTP	$C_{24}H_{24}O_6$	-	Gri	313	85	70.57 (70.54)	-	5.92 (5.90)	-	-
HHTP	$C_{18}H_{12}O_6$	-	Koyu Gri	325	60	66.67 (66.65)	-	3.73 (3.70)	-	-
HECM -TP	$C_{42}H_{48}O_{18}$	-	Beyaz	154	75	59.99 (59.95)	-	5.75 (5.73)	-	-
HCM-TP	$C_{30}H_{24}O_{18}$	-	Beyaz	255	85	53.58 (53.55)	-	3.60 (3.62)	-	-
[HCM-TP SalenFe6]	$C_{132}H_{120}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.96	Kiremit Kırmızısı	290*	78	58.95 (58.90)	6.25 (6.23)	4.50 (4.55)	12.46 (12.43)	-
[HCM-TP SalenCr_6]	$C_{132}H_{120}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.56	Koyu Yeşil	280*	75	59.46 (59.45)	6.30 (6.25)	4.54 (4.50)	-	11.70 (11.63)
[HCM-TP Salophe$_6$]	$C_{150}H_{108}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.98	Turuncu	312	80	62.26 (62.20)	5.81 (6.85)	3.76 (3.74)	11.58 (11.55)	-
[HCM-TP SalopheCr_6]	$C_{150}H_{108}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.42	Kahverengi Yeşil	387*	65	62.76 (62.71)	5.86 (5.80)	3.79 (3.75)	-	10.87 (10.80)

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**				
						C	**N**	**H**	**Fe**	**Cr**
[HMCPM-TP]	$C_{72}H_{60}O_{18}$	-	Kahverengi	105	72	71.28 (71.25)	-	4.98 (4.95)	-	-
[HCPM-TP]	$C_{66}H_{48}O_{18}$		Açık Kahverengi	340*	60	70.21 (70.18)	-	4.29 (4.26)	-	-
[HCPM-TP SalenFe$_6$]	$C_{162}H_{132}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.89	Kiremit Kırmızı	262*	65	63.55 (63.58)	5.49 (5.45)	4.35 (4.30)	10.94 (10.90)	-
[HCPM-TP SalenCr$_6$]	$C_{162}H_{132}N_{12}O_{30}C_{r6}$	3.40	Açık Yeşil	380*	70	64.03 (64.06)	5.53 (5.50)	4.38 (4.35)	-	10.27 (10.20)
[HCPM-TP SalophFe$_6$]	$C_{186}H_{132}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.85	Tuğ. Kırmızısı	279	78	66.68 (66.60)	5.02 (4.98)	3.97 (3.95)	10.00 (9.90)	-
[HCPM-TP SalophCr$_6$]	$C_{186}H_{132}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.52	Kahverengi Yeşil	394	67	67.15 (67.20)	5.05 (5.00)	4.00 (4.05)	-	9.38 (9.34)
[HMCB-TP]	$C_{54}H_{72}O_{18}$	-	Vişne rengi	Yağımsı	60	64.27 (71.28)	-	7.19 (7.12)	-	-
[HCB-TP]	$C_{48}H_{60}O_{18}$	-	Vişneçürüğü	Yağımsı	50	62.33 (71.28)	-	6.54 (6.50)	-	-

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**				
						C	**N**	**H**	**Fe**	**Cr**
[HCB-TP SalenFe_6]	$C_{144}H_{144}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.88	Kiremit Kırmızısı	285*	68	60.52 (60.49)	5.88 (5.85)	5.08 (5.05)	11.72 (11.69)	-
[HCB-TP SalenCr_6]	$C1_{44}H_{144}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.60	Yeşil	>400	63	61.01 (61.09)	5.93 (5.90)	5.12 (5.10)	-	11.01 (11.05)
[HCB-TP SalphFe_6]	$C_{168}H_{144}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.79	Kırmızı	350*	64	64.14 (61.10)	5.34 (5.31)	4.61 (4.64)	10.65 (10.60)	-
[HCB-TP SalphCr_6]	$C_{168}H_{144}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.42	Koyu Yeşil	>400	61	64.61 (64.59)	5.38 (5.34)	4.65 (4.69)	-	9.99 (9.93)
[HMCP-TP]	$C_{60}H_{84}0_{18}$	-	Vişne	Yağımsı	67	65.91 (65.98)	-	7.74 (7.75)	-	-
[HCP-TP]	$C_{54}H_{72}0_{18}$	-	Vişneçürüğü	Yağımsı	64	64.27 (64.25)	-	7.19 (7.17)	-	-
[HCP-TP SalenFe_6]	$C_{150}H_{156}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.33	Kırmızı Kahve.	280*	65	61.24 (61.29)	5.71 (5.75)	5.34 (5.30)	11.39 (11.35)	-
[HCP-TP SalenCr_6]	$C_{150}H_{156}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.48	Koyu Yeşil	>400	70	61.72 (61.75)	5.76 (5.72)	5.39 (5.33)	-	10.69 (10.65)

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**				
						C	**N**	**H**	**Fe**	**Cr**
[HCP-TP SalophFe$_6$]	$C_{174}H_{156}N_{12}O_{30}Fe_6$	1.39	Kiremit Kırmızı	360*	73	64.30 (64.25)	5.20 (5.22)	4.87 (4.86)	10.37 (10.30)	-
[HCP-TP SalophCr$_6$]	$C_{174}H_{156}N_{12}O_{30}Cr_6$	3.23	Koyu Yeşil	>400	68	65.16 (65.12)	5.24 (5.20)	4.90 (5.92)	-	9.73 (9.68)
[TRIPOD]	$C_{30}H_{24}O_6$	-	Krem	155	85	74.99 (74.95)	-	5.03 (5.02)	-	-
[TDCPIM-TRIPOD]	$C_{54}H_{39}N_3O_{15}$	-	Açık Sarı	285	80	66.87 (66.84)	4.33 (4.30)	4.50 (4.48)	-	-
[TDCPIM-TRIPODSalenFe$_6$]	$C_{150}H_{117}N_{15}0_{27}Fe_6$	1.96	Tuğla Kırmızı	320*	65	62.20 (62.24)	7.25 (7.23)	4.07 (4.03)	11.57 (11.54)	-
[TDCPIM-TRIPODSalenCr$_6$]	$C_{150}H_{117}N_{15}0_{27}Cr_6$	3.46	Açık Yeşil	395*	62	62.70 (62.67)	7.31 (7.28)	4.10 (4.08)	-	10.86 (10.83)
[TDCPIM-TRIPODSalophFe$_6$]	$C_{174}H_{117}N_{15}0_{27}Fe_6$	2.02	Kiremit Kırmızı	278*	67	65.62 (65.60)	6.60 (6.58)	3.70 (3.67)	10.52 (10.48)	-

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**				
						C	**N**	**H**	**Fe**	**Cr**
[TDCPIM-TRIPODSalophCr$_6$]	$C_{174}H_{117}N_{15}0_{27}Cr_6$	3.41	Koyu yeşil	395*	66	66.10 (66.06)	6.64 (6.58)	3.73 (3.71)	-	9.87 (9.84)
[TCPIM-TRIPOD]	$C_{51}H_{39}N_3O_9$	-	Açık Sarı	245	60	73.11 (73.07)	5.02 (5.04)	4.69 (4.65)	-	-
[TCPIM-TRIPODSalenFe$_3$]	$C_{99}H_{81}N_90_{15}Fe_3$	1.55	Kiremit Kırmızı	270	75	65.90 (65.86)	6.99 (6.96)	4.52 (4.48)	9.29 (6.58)	-
[TCPIM-TRIPODSalenCr$_3$]	$C_{99}H_{81}N_90_{15}Cr_3$	3.60	Kırmızı Yeşil	310*	70	66.33 (66.28)	7.03 (7.00)	4.55 (4.51)	-	8.70 (8.68)
[TCPIM-TRIPODSalophFe$_3$]	$C_{111}H_{81}N_90_{15}Fe_3$	1.78	Turuncu	305	65	68.42 (68.39)	6.47 (7.48)	4.19 (4.16)	8.60 (6.58)	-
[TCPIM-TRIPODSalophCr$_3$]	$C_{111}H_{81}N_90_{15}Cr_3$	3.52	Yeşil	360*	75	68.83 (68.80)	6.51 (6.54)	4.22 (4.19)	-	8.05 (8.08)
[TNPIM-TRIPOD]	$C_{48}H_{36}N_6O_9$		Sarı	100	63	68.56 (68.60)	9.99 (9.94)	4.32 (4.30)	-	-
[TNPIM-TRIPODSalenFe$_3$]	$C_{96}H_{78}N_{12}0_{15}Fe_3$	1.66	Kiremit Kırmızı	310	60	63.80 (63.76)	9.30 (9.27)	4.35 (4.32)	9.27 (6.58)	-

Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**				
						C	**N**	**H**	**Fe**	**Cr**
[TNPIM-TRIPODSalenCr_3]	$C_{96}H_{78}N_{12}0_{15}Cr_3$	3.40	Açık Yeşil	298	65	64.21 (64.16)	9.36 (9.37)	4.38 (4.32)	-	8.69 (8.62)
[TNPIM-TRIPODSalophFe$_3$]	$C1_{08}H_{78}N_{12}0_{15}Fe_3$	1.70	Tuğla Kırmızı	325	70	66.47 (66.39)	8.61 (8.64)	4.03 (4.00)	8.59 (8.55)	-
[TNPIM-TRIPODSalophCr$_3$]	$C_{108}H_{78}N_{12}0_{15}Cr_3$	3.52	Koyu Yeşil	>400	65	66.87 (66.80)	8.66 (8.63)	4.05 (4.01)	-	8.04 (8.00)

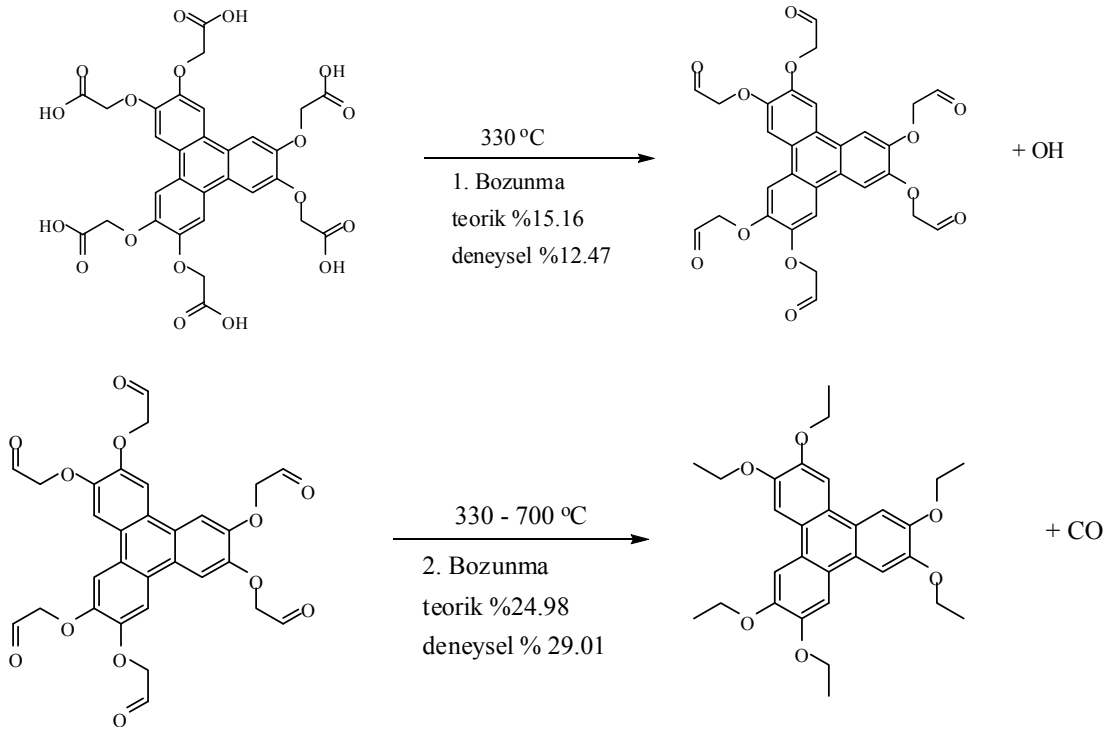
Tablo 5.3. Ligandların ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Elementel Analiz Sonuçları

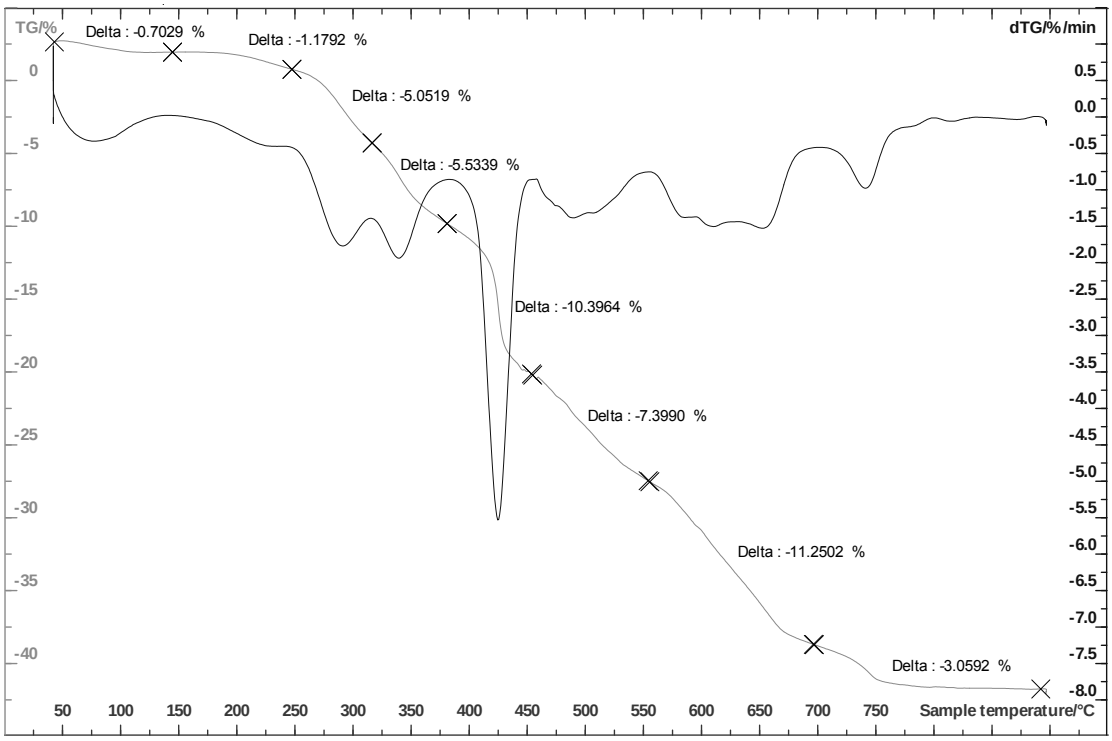
Bileşikler	**Formüller**	**μ_{eff} B.M**	**Renk**	**E.N. (^oC)**	**Verim (%)**	**Hesaplanan (Bulunan)**			
						C	**N**	**H**	**Metal**
[HSE-TP]	$C_{72}H_{66}N_6O_{12}$	-	Kırmızı	Yağımsı	60	71.63 (63.76)	6.96 (6.93)	5.51 (5.48)	-
[HSE-TP Co_6]	$C_{84}H_{90}N_6O_{30}Co_6$	1.82	Kahverengi Yeşil	182	65	50.01 (49.96)	4.17 (4.14)	4.50 (4.43)	17.53 (17.46)
[HSE-TP Cu_6]	$C_{84}H_{90}N_6O_{30}Cu_6$	1.76	Yeşil	150*	70	49.43 (49.40)	4.11 (4.08)	4.44 (4.40)	18.65 (18.60)
[HSE-TP Ni_6]	$C_{84}H_{90}N_6O_{30}Ni_6$	2.86	Kahverengi	155	63	50.05 (49.97)	4.17 (4.13)	4.50 (4.53)	17.47 (17.43)
[HSE-TP Zn_6]	$C_{84}H_{90}N_6O_{30}Zn_6$	Dia	Sarı	225	60	49.07 (49.02)	4.09 (4.04)	4.41 (4.46)	19.09 (18.99)
[HSE-TP Pd_6]	$C_{84}H_{90}N_6O_{30}Pd_6$	Dia	Kahverengi	320*	65	43.83 (43.80)	3.65 (3.68)	3.94 (3.89)	27.74 (27.69)
[HSE-TP Cd_6]	$C_{84}H_{90}N_6O_{30}Cd_6$	Dia	Açık Sarı	230	68	43.15 (43.12)	3.59 (3.56)	3.88 (3.92)	28.85 (28.78)

(*): Bozunma

HCM-TP, HCM-TP(FeSaloph)$_6$, HCPM-TP(FeSalen)$_6$, HCB-TP(FeSalen)$_6$, HCP-TP(FeSaloph)$_6$, HSE-TP{Co(II)}$_6$, TDCPIM-TRIPOD, TDCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_6$, TCPIM-TRIPOD, TCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$, TNPIM-TRIPOD, TNPIM-TRIPOD (FeSaloph)$_3$ ligand ve komplekslerinin 0-900 ^oC arası Argon gazı atmosferinde 10 ^oC/dakika ısıtma hızıyla TGA-DTG analizleri yapıldı ve aşağıdaki sonuçlar alındı. Bu sonuçlara göre:

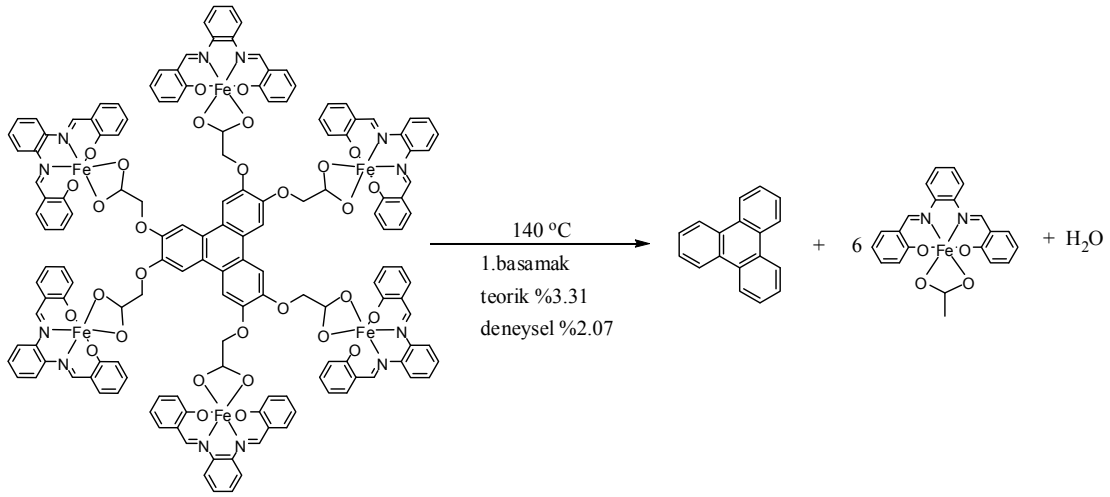
2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin TGA-DTG diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta 0-330 ^oC arasında 6 adet asidik OH grubu ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma %15.16 teorik %12.47 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise 6 adet CO grubu 330-700 ^oC arasında ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma %24.98 teorik, %29.00 deneysel olarak gerçekleşmiştir. Toplam kütle kaybı teorik %40.16, deneysel %41.47 olarak tespit edilmiştir Bu sıcaklıktan sonra oluşan bozunmaların ne olduğu tespit edilememiştir (Che ve ark. 2009) (Diyagram 5.1).

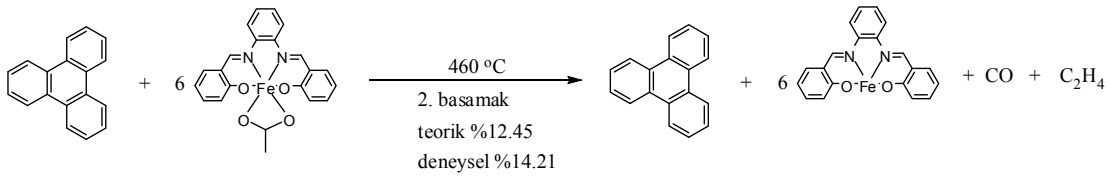


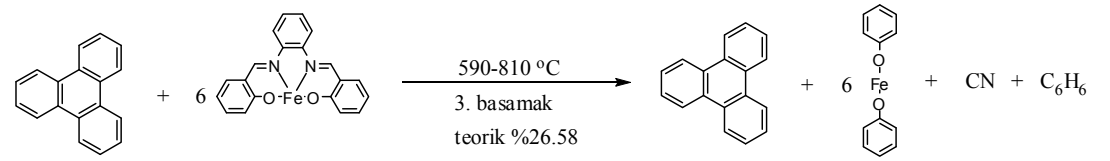


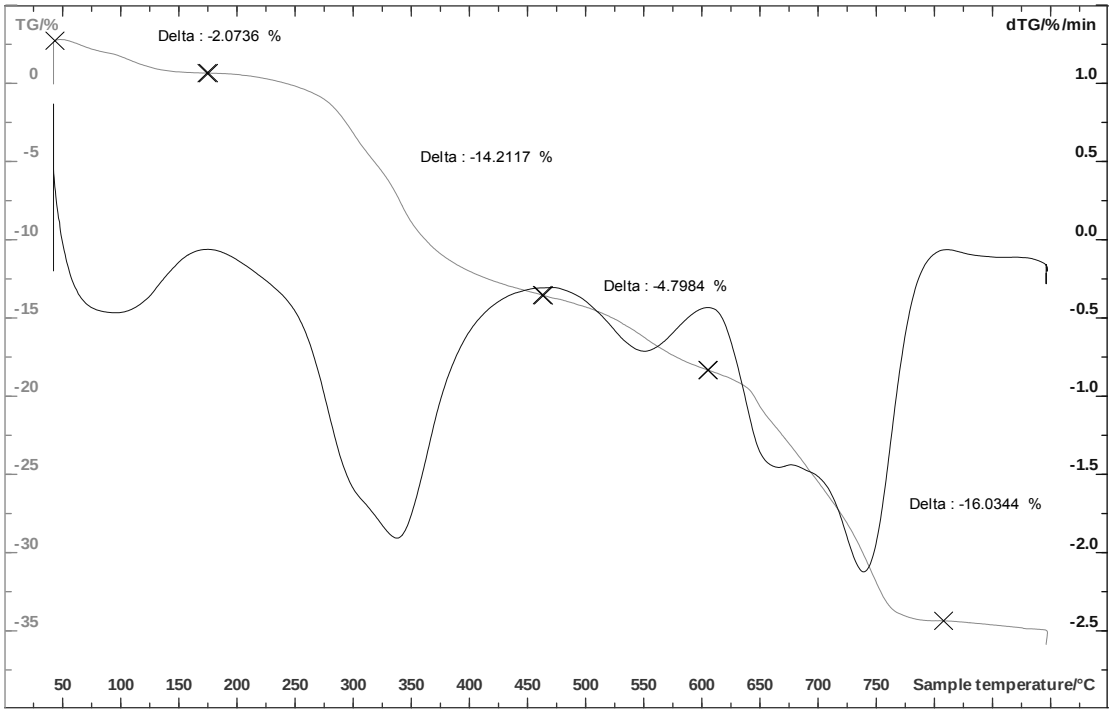
Diyagram 5.1. HCM-TP nin TGA-DTG diyagramı

[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] nin TGA-DTG diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta 140 ^oC' de H_2O bozunarak ortamdan ayrılmıştır. Bu bozunma teorik %3.31 ve deneysel %2.07 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında Saloph yapısının bağlı bulunduğu karboksil grubu bozunarak ortamdan ayrılmıştır. Bu bozunma 460 ^oC' de gerçekleşmiş ve teorik %12.45, deneysel %14.21 olarak tespit edilmiştir. Son bozunma basamağı 590-810 ^oC' de gerçekleşmiş ve Saloph yapısı bozunmuştur. Bu bozunma teorik %26.57, deneysel %20.83 olarak gerçekleşmiştir. Bu molekülün toplam bozunması teorik % 42.33 ve deneysel %37.11 olarak gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıktan sonra hala madde var olup ne tür bozunmalar olduğu bilinmemektedir (Che ve ark. 2009) (Diyagram 5.2).


140 °C
1.basamak
teorik %3.31
deneysel %2.07
+ 6
+ H2O

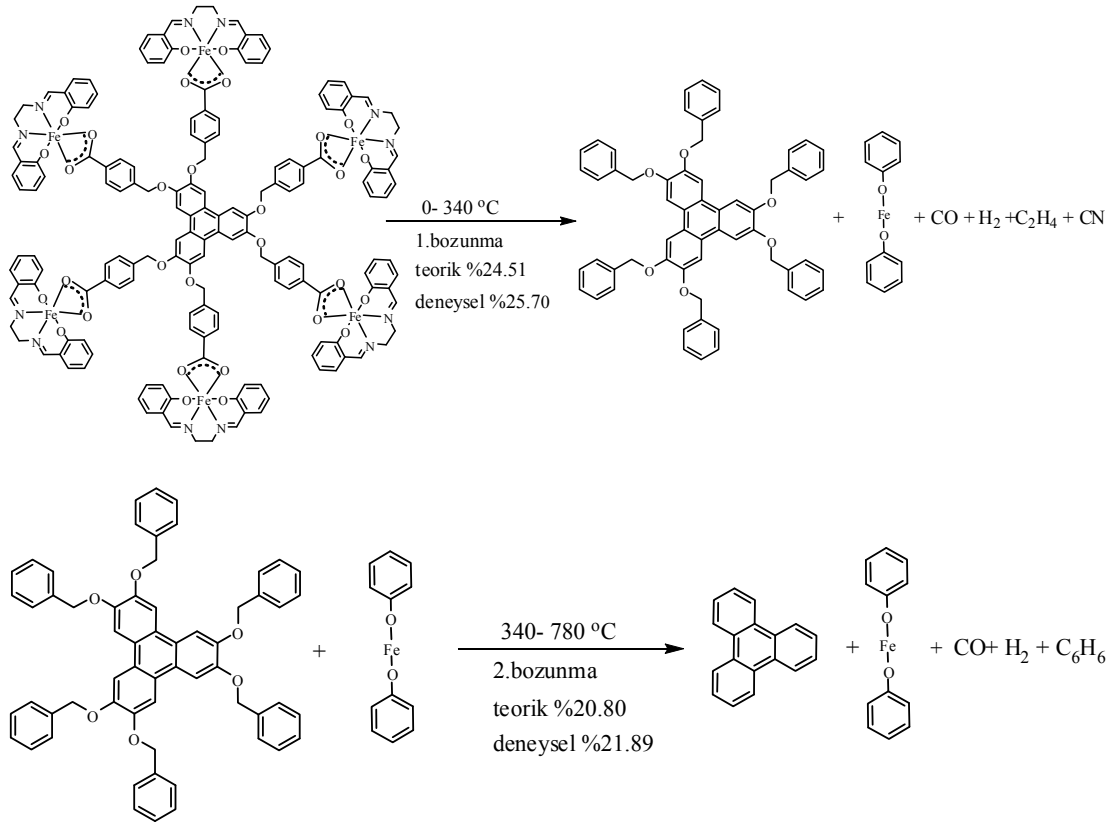

460 °C
2. basamak
teorik %12.45
deneysel %14.21
+ 6
+ CO + C2H4

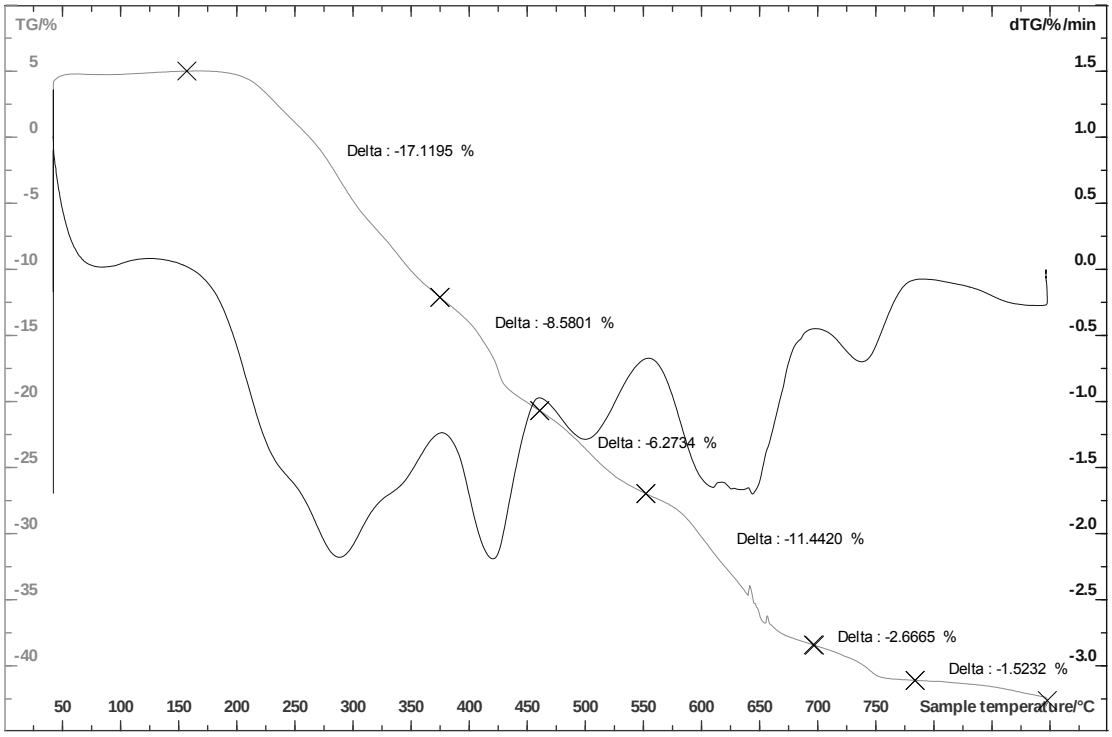

590-810 °C
3. basamak
teorik %26.58
deneysel %20.83
+ 6
+ 6
+ CN + C6H6



Diyagram 5.2. HCM-TP(FeSalen)$_6$ nın TGA-DTG diyagramı

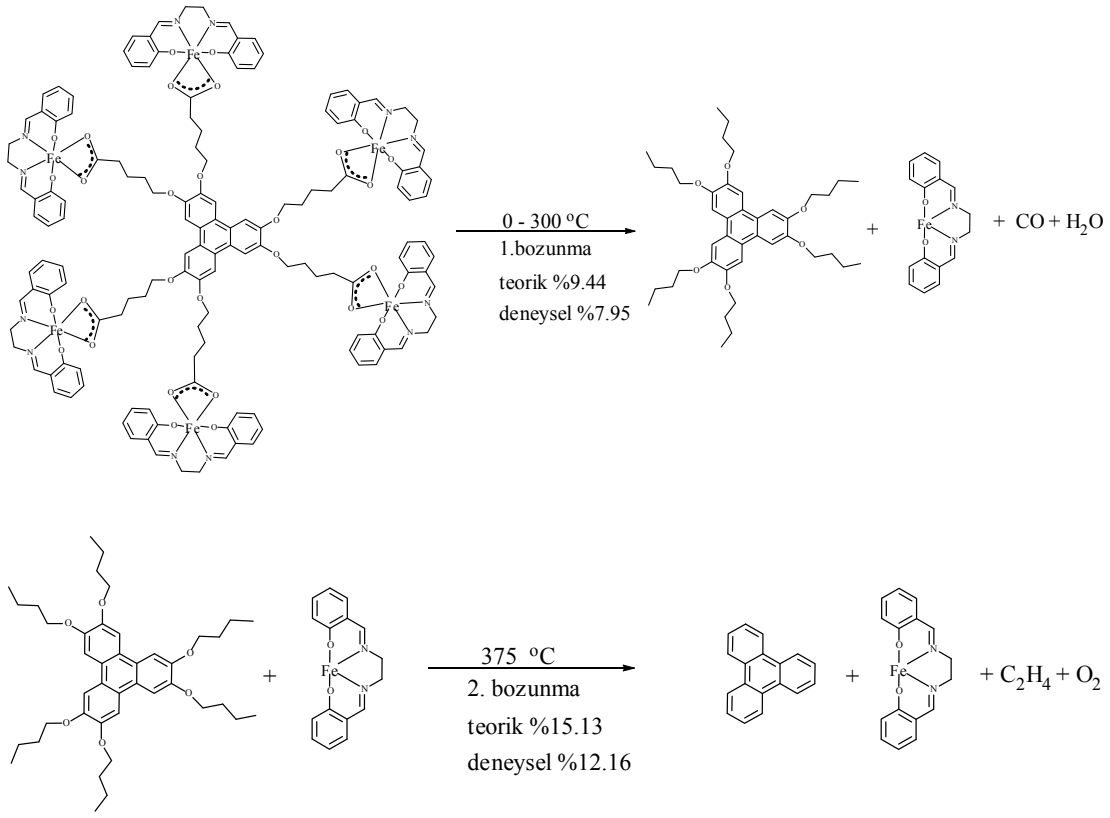
[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi)trifenilen)]'nin kapama kompleksinin TGA-DTG diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk olarak 0-150 ^{o}C ile 150-340 ^{o}C arasında CO, H_2 ve C_2H_4, CN ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma teorik %25.21, deneysel %25.70 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise 340-780 ^{o}C arasında ortamdan benzen ve –O-CH_2 gruplarının uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu basamakta bozunmalar teorik %20.80, deneysel %21.89 olarak gerçekleşmiştir. Toplamda ise teorik %45.31 ve deneysel %47.59 olarak bozunmalar gerçekleşmiştir (Che ve ark. 2009) (Diyagram 5.3).

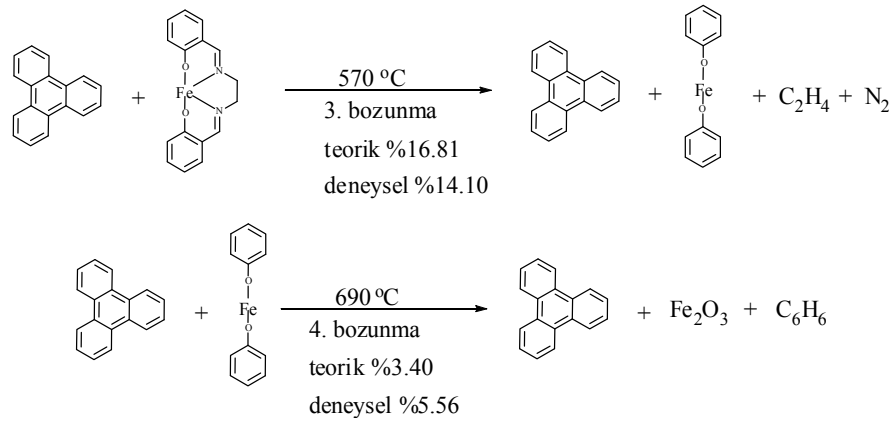


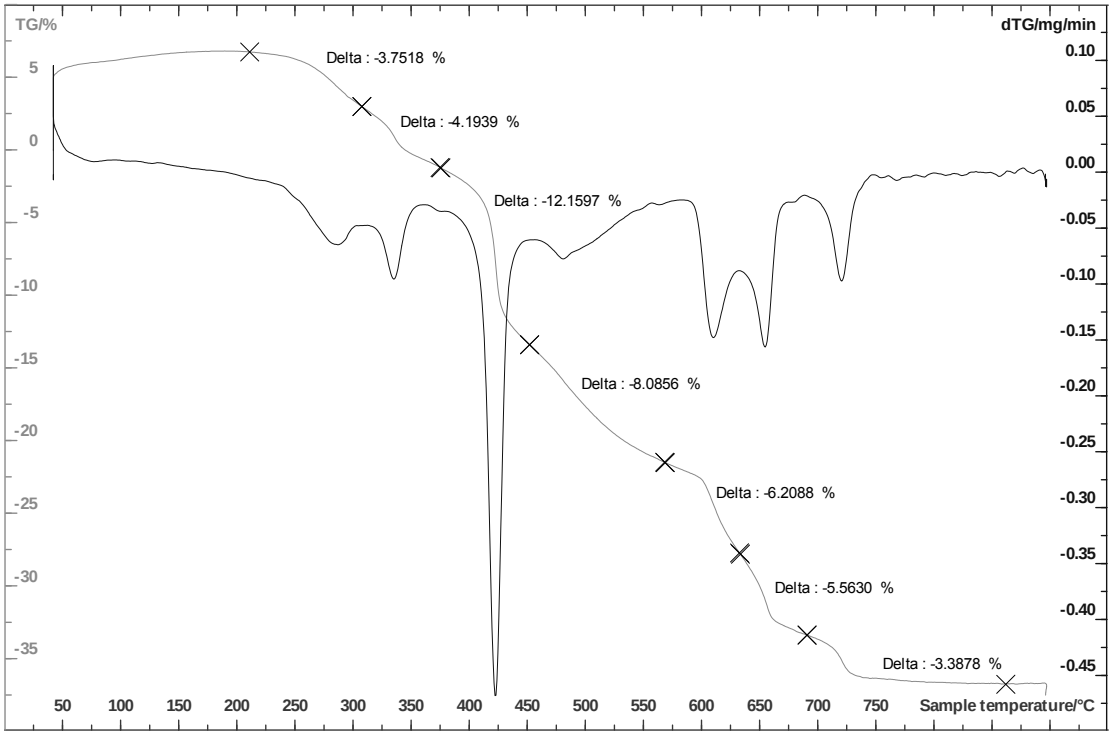


Diyagram 5.3. HCPM-TP(FeSalen)$_6$ nin TGA-DTG diyagramı

[{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] nin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. İlk basamakta 0-300 ^oC arasında karboksil grubuna ait olan CO ve H_2O ortamdan ayrılmıştır. Bu bozunma teorik %9.44 ve deneysel %7.95 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise trifenilen halkaya bağlı alkil zinciri koparak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma 375 ^oC' de teorik %15.13 ve deneysel %12.16 olarak gerçekleşmiştir. Üçüncü bozunma basamağında 570 ^oC' de Salen yapısı bozunarak C_2H_4 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma teorik %16.81 ve deneysel % 14.10 olarak gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağında ise 690 ^oC' de Salenin geriye kalan kısmı parçalanarak ortamdan uzaklaşmış ve geriye Fe_2O_3 ve trifenilen halka yapısı kalmıştır. Bozunma bu basamakta teorik %3.40 ve deneysel %5.56 olarak tespit edilmiştir. Bu molekülde toplam bozunma teorik %44.78 ve deneysel %39.77 olarak gerçekleşmiştir.700 ^oC' nin üzerinde bozunma halen devam etmiş olup, bu bozunmaların ne olduğu tespit edilememiştir (Che ve ark. 2009; Uysal, 2008) (Diyagram 5.4).



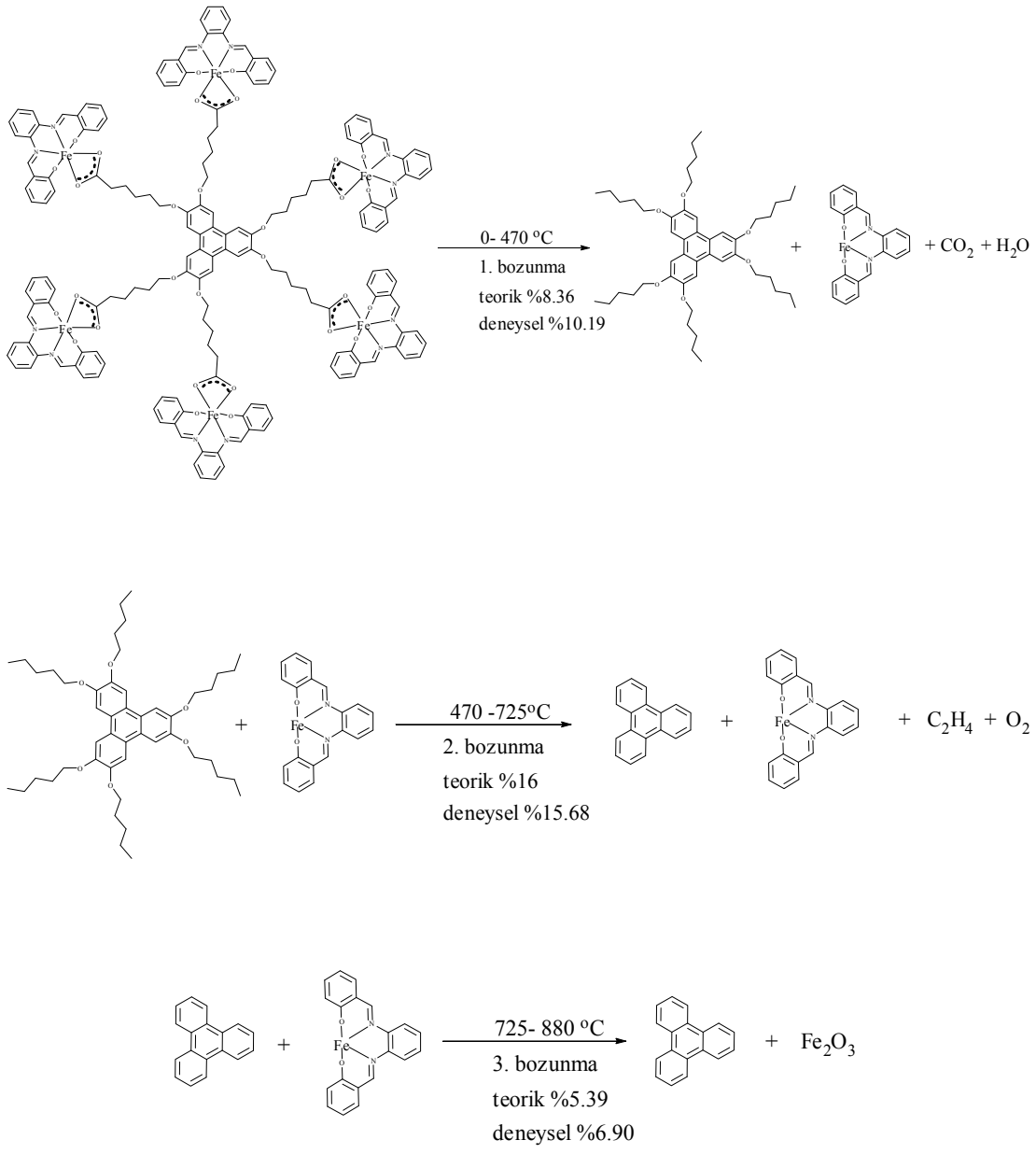


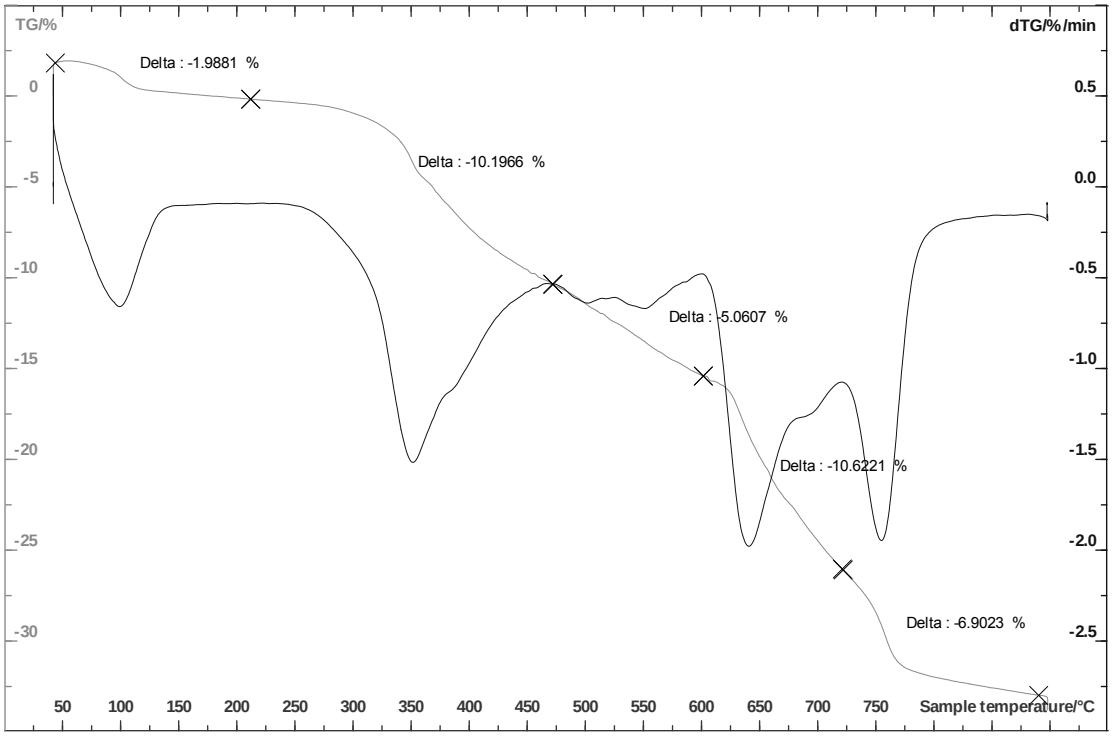


Diyagram 5.4. HCB-TP(FeSalen)$_6$ nin TGA-DTG diyagramı

[{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilen)]nin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. 150 ^oC de %1.99 nem kaybına ilaveten 150-470 ^oC arasında karboksil grubuna ait olan CO ve H_2 gazları ortamdan ayrılmıştır. Bu bozunma teorik %8.36 ve deneysel %10.19 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise trifenilen halkaya bağlı alkil zinciri koparak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma

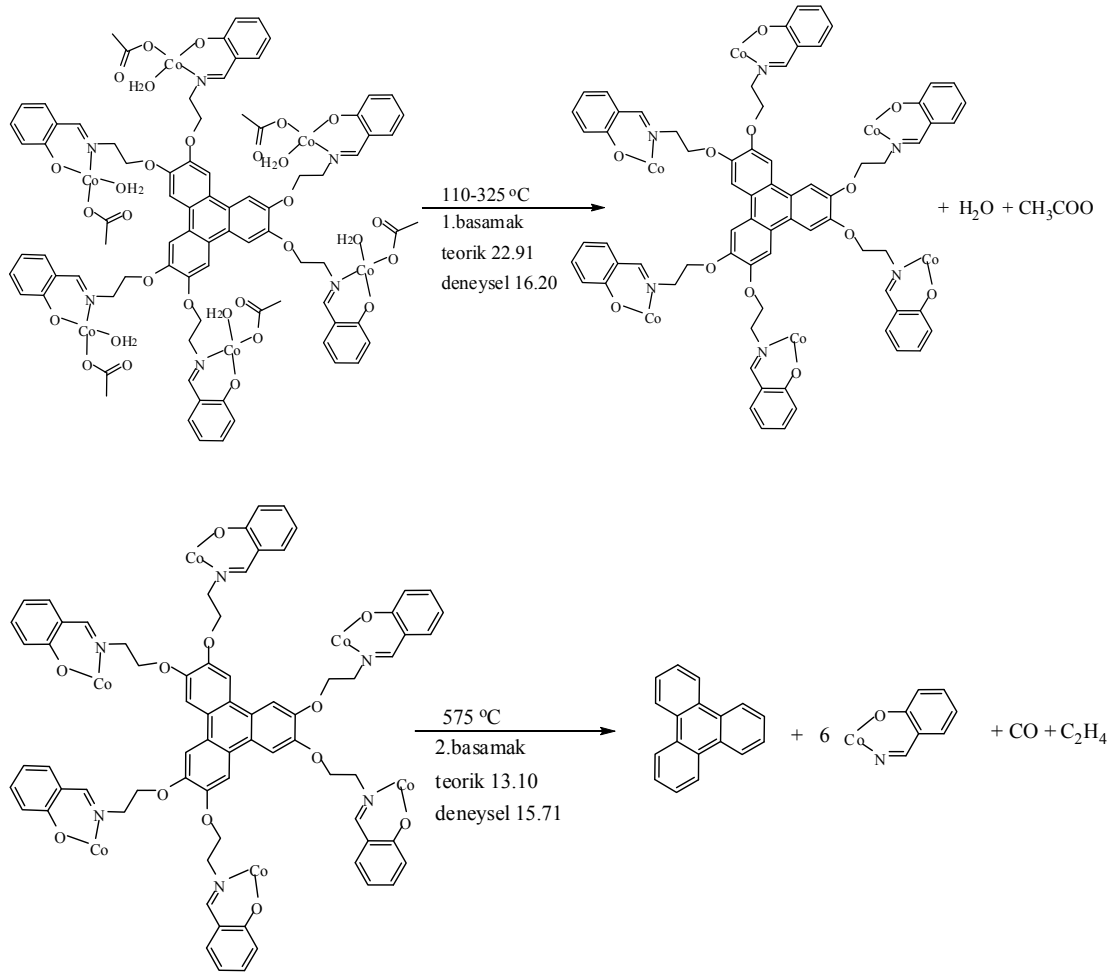
725 ^{o}C' de teorik %16.00 ve deneysel %15.68 olarak gerçekleşmiştir. Üçüncü bozunma basamağında 880 ^{o}C' de Saloph'un yapısı bozunarak CN ve C_6H_6 ortamdan uzaklaşmıştır. Toplam bozunma teorik %29.75 ve deneysel %32.17 olarak görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra madde hala var olup ne tür bozunmalar olduğu bilinmemektedir (Che ve ark. 2009; Uysal, 2008) (Diyagram 5.5).

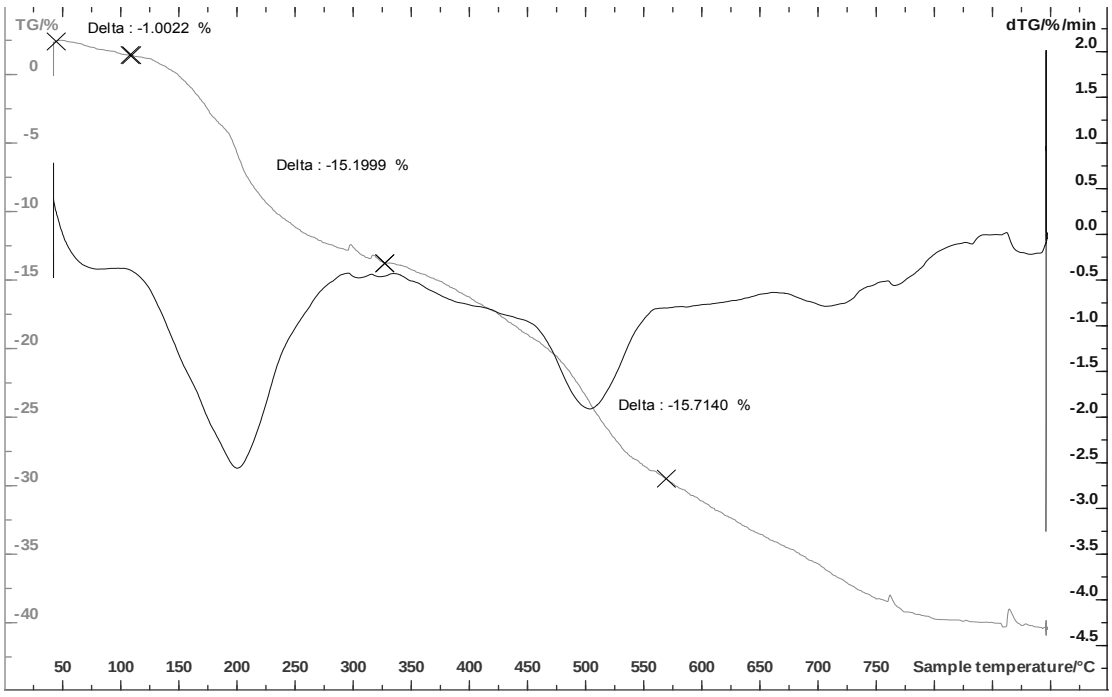




Diyagram 5.5. HCP-TP(FeSaloph)$_6$ nin TGA-DTG diyagramı

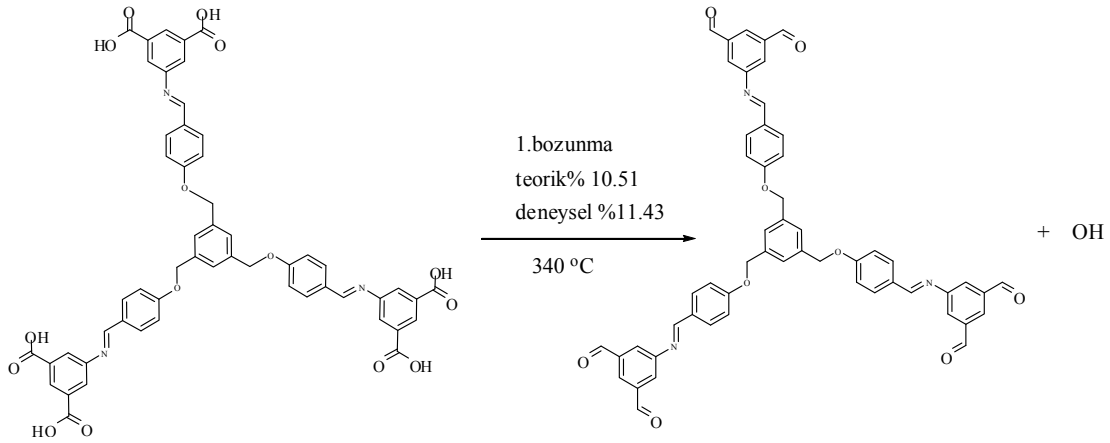
[{Co(II)$_6$(2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] nin TGA-DTG diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta komplekse bağlı olan su ve asetat molekülleri sırasıyla 110 ^{o}C ve 325 ^{o}C' de ortamdan bozunarak ayrılmaktadır. Bu bozunma basamağı teorik %22.91 ve deneysel olarak %16.20 olarak gerçekleşmektedir. Bozunmanın ikinci basamağında ise trifenilen halkaya bağlı olan alkil zinciri ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma teorik %13.10 ve deneysel %15.71 olarak gerçekleşmiştir. Molekülün toplam bozunması teorik %36.00 ve deneysel %31.91olarak bulunmuştur. Bu bozunmalarda sonra madde hala var olup ne tür bozunmalar olduğu bilinmemektedir (Che ve ark. 2009; Uysal 2008) (Diyagram 5.6).

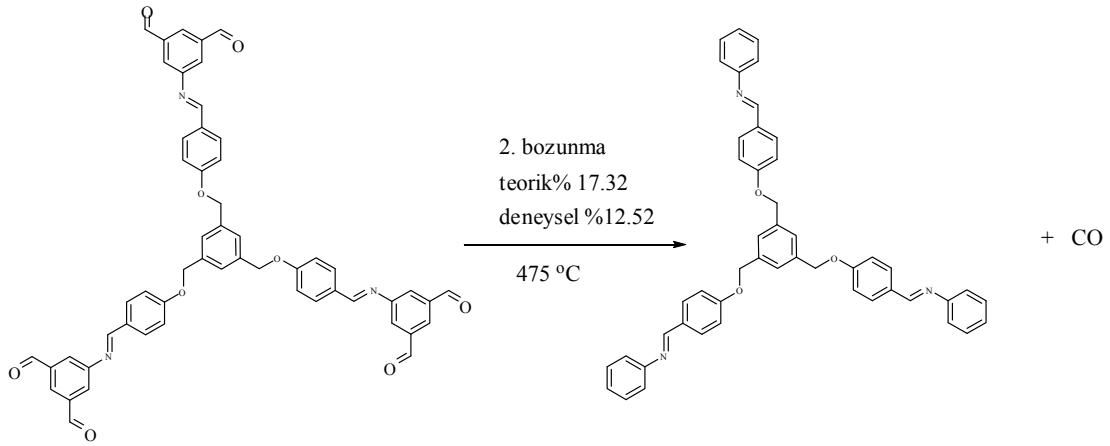


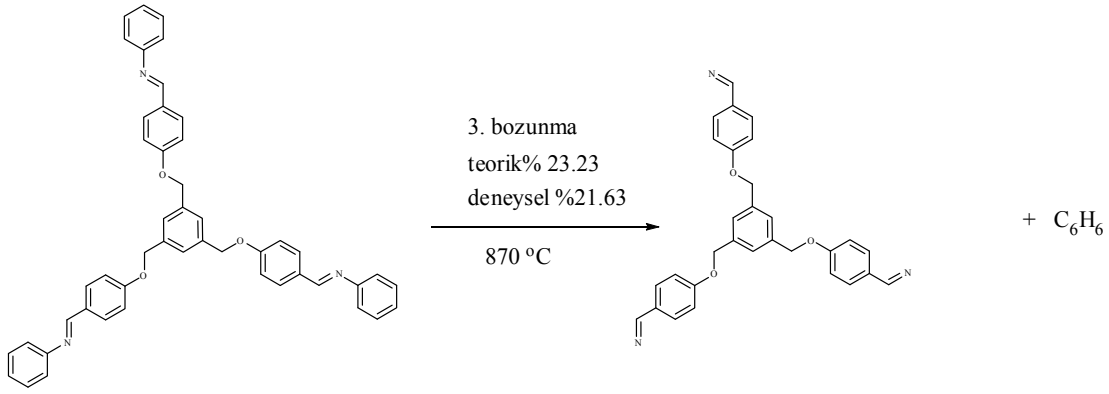


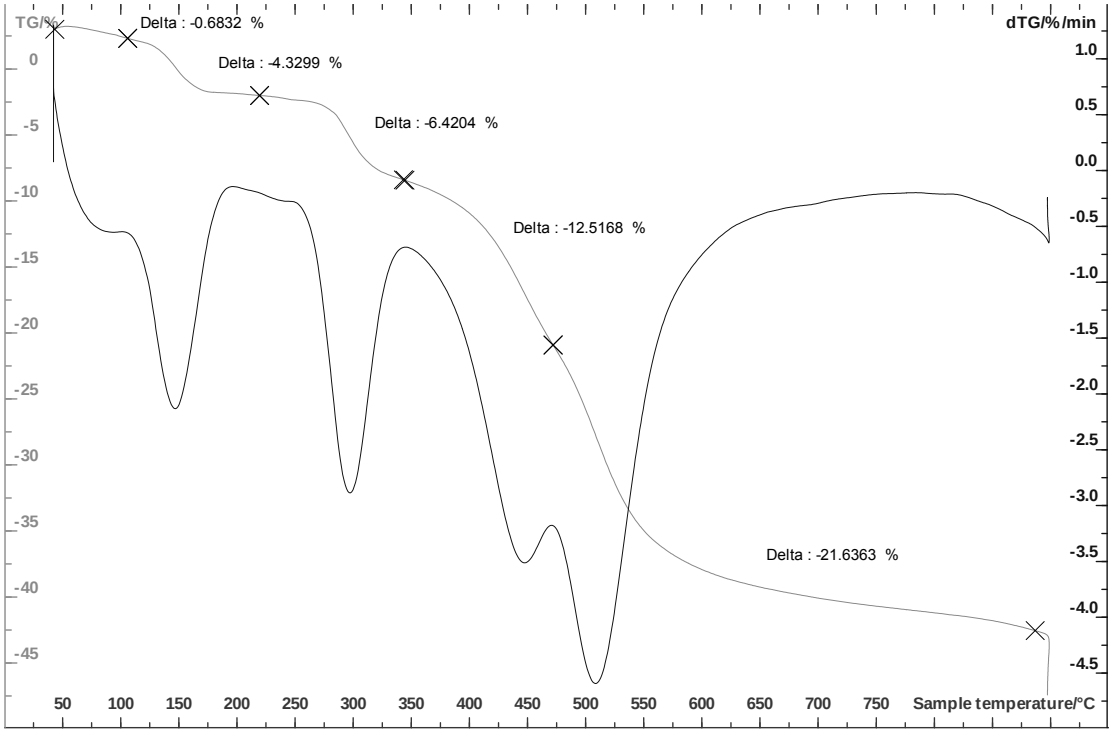
Diyagram 5.6. HSE-TP(Co(II)}$_6$ nin TGA-DTG diyagramı

1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. İlk bozunma basamağında 340 ^{o}C' de karboksil grubuna ait olan OH ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma teorik % 10.51 ve deneysel %11.43 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında 475 ^{o}C' de ortamdan teorik %17.32 ve deneysel %12.52 verilerle CO grubu bozunarak uzaklaşmıştır. Son bozunma basamağında 870 ^{o}C' de ise COOH grubunun bağlı olduğu benzen halkaları koparak ortamdan kaybolmuştur. Bu bozunma teorik % 23.23 ve deneysel %21.63 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma teorik olarak % 51.06 ve deneysel olarak % 45.58 olarak gerçekleşmiştir. Geriye kalan yapı 870 ^{o}C' de bozunmadan kalmıştır (Che ve ark. 2009; Koç ve Uçan 2007) (Diyagram 5.7).





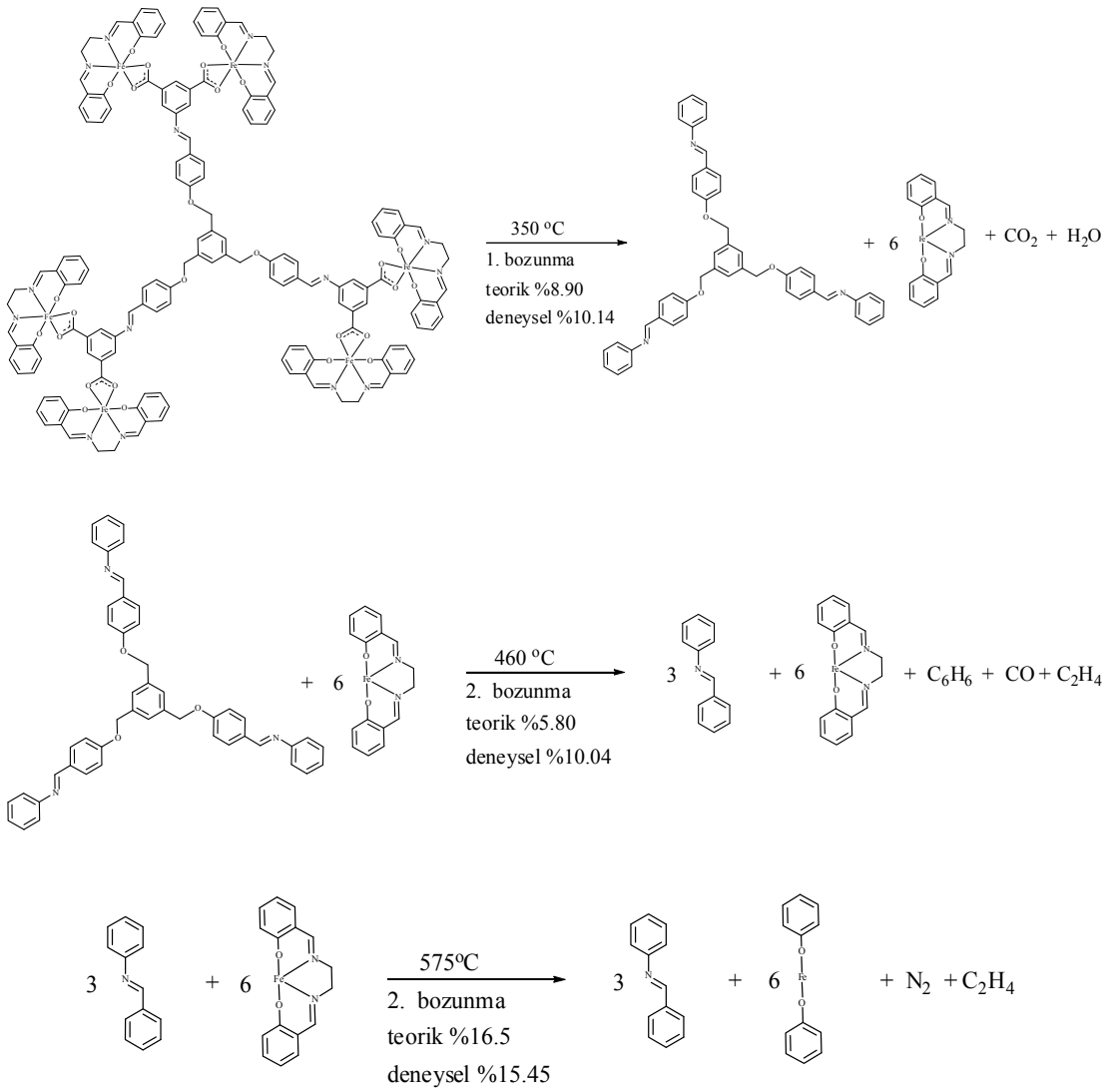


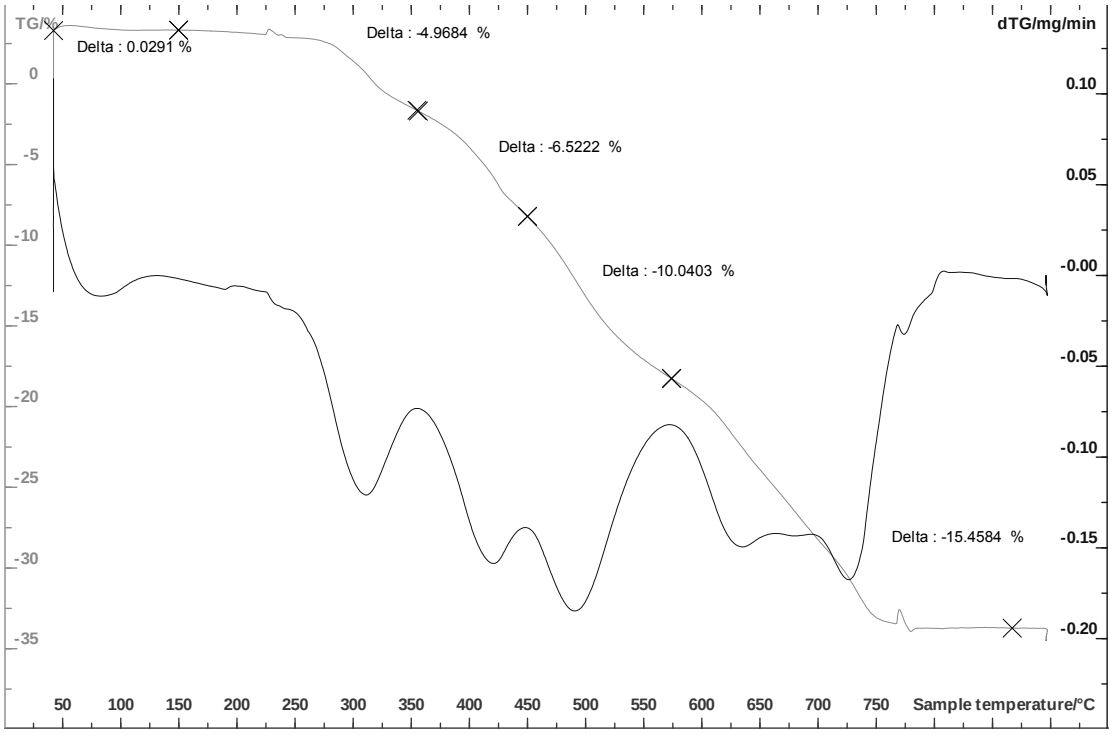


Diyagram 5.7. TDCPIM-TRIPOD un TGA-DTG diyagramı

[{Fe(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] nin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Bozunmanın ilk basamağında Salen kompleksinin bağlı olduğu karboksil grubu 350 ^oC' de bozunmaya uğrayarak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma teorik %8.90 ve deneysel %10.14 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında 460 ^oC' de merkezde bulunan fenil halkası ve ona bağlı -CH_2-O- grupları bozunarak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma teorik %5.80 ve deneysel % 10.04 olarak gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağında 575 ^oC' de Salen yapısı bozunarak C_2H_4 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma teorik %16.50 ve

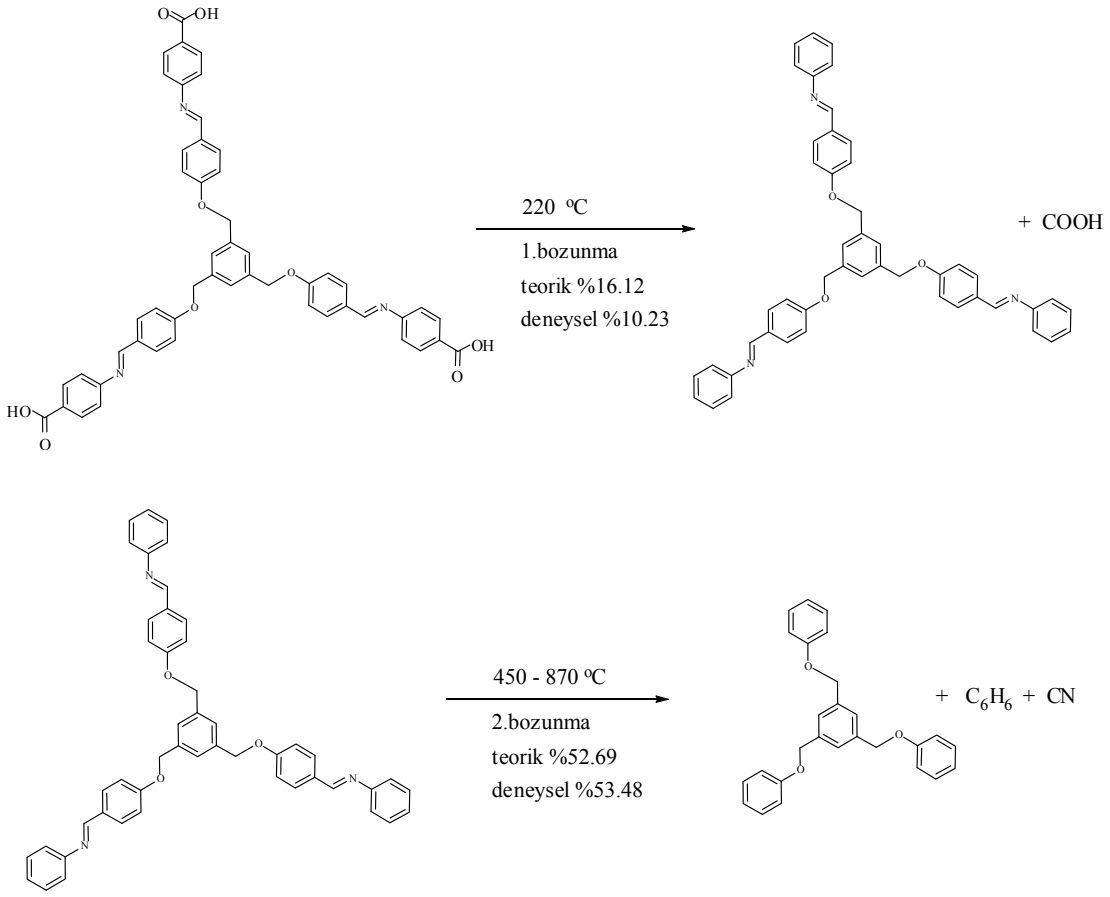
deneysel %15.45 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma teorik %31.20 ve deneysel olarak %35.63 olarak gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıktan sonra halen madde var olup bozunmadan kalmıştır (Che ve ark. 2009; Koç ve Uçan 2007) (Diyagram 5.8).

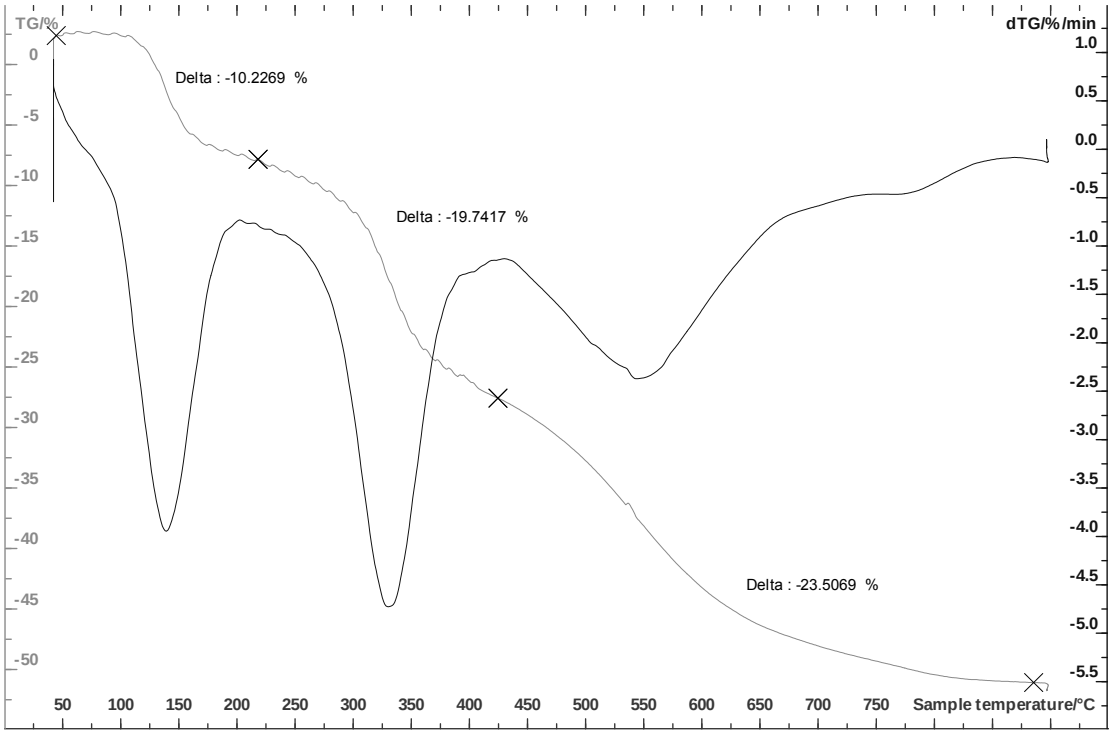




Diyagram 5.8. TDCPIM-TRIPOD(FeSalen)$_6$ nin TGA-DTG diyagramı

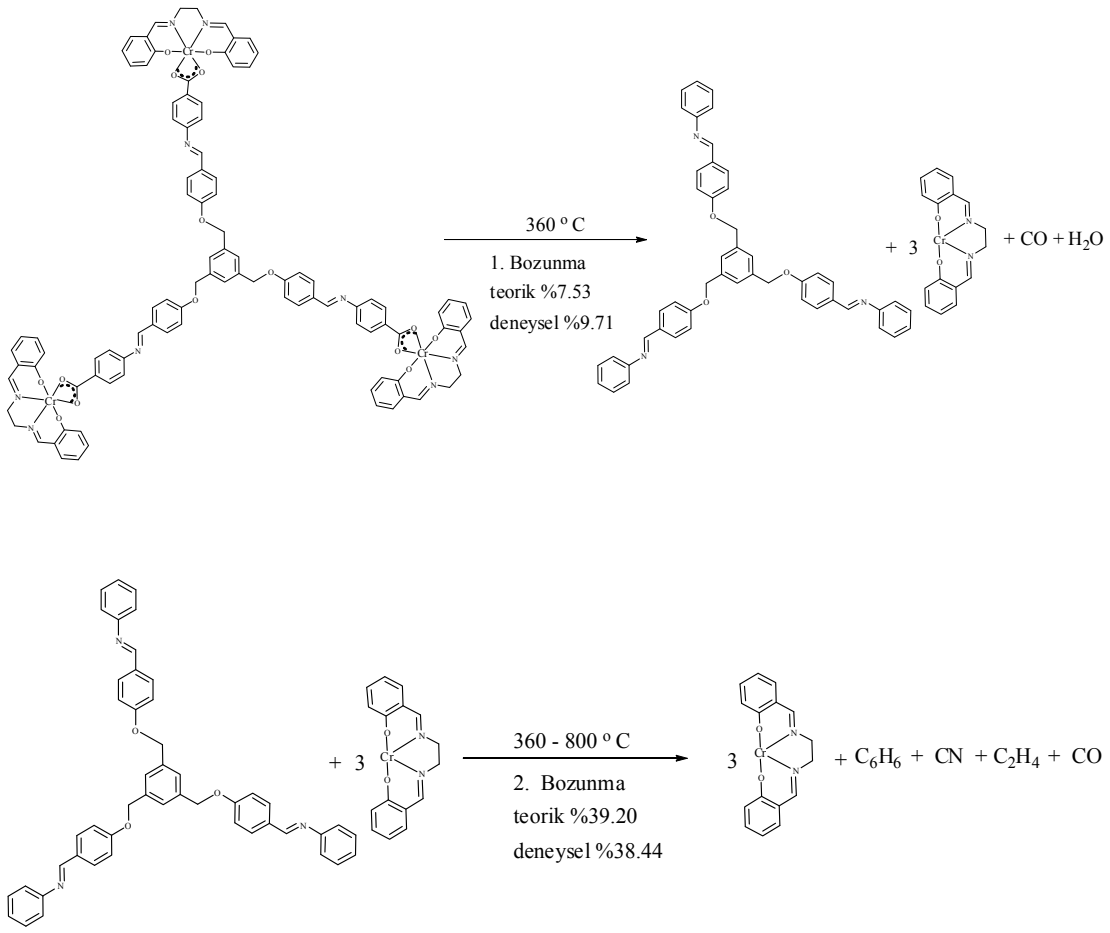
1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Birinci bozunma basamağında 220 ^{o}C' de COOH grubu bozunarak ortamdan uzaklaşmıştır. Bu bozunma basamağı teorik %16.12 ve deneysel %10.23 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağı 450-870 ^{o}C' de gerçekleşmiş ve bu basamakta karboksil grubunu bağlı olduğu fenil halkası ile N_2 gazı ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma teorik %52.69 ve deneysel %53.48 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma değerleri, teorik %68.81 ve deneysel %63.71 olarak tespit edilmiştir (Che ve ark. 2009; Koç ve Uçan 2007) (Diyagram 5.9).

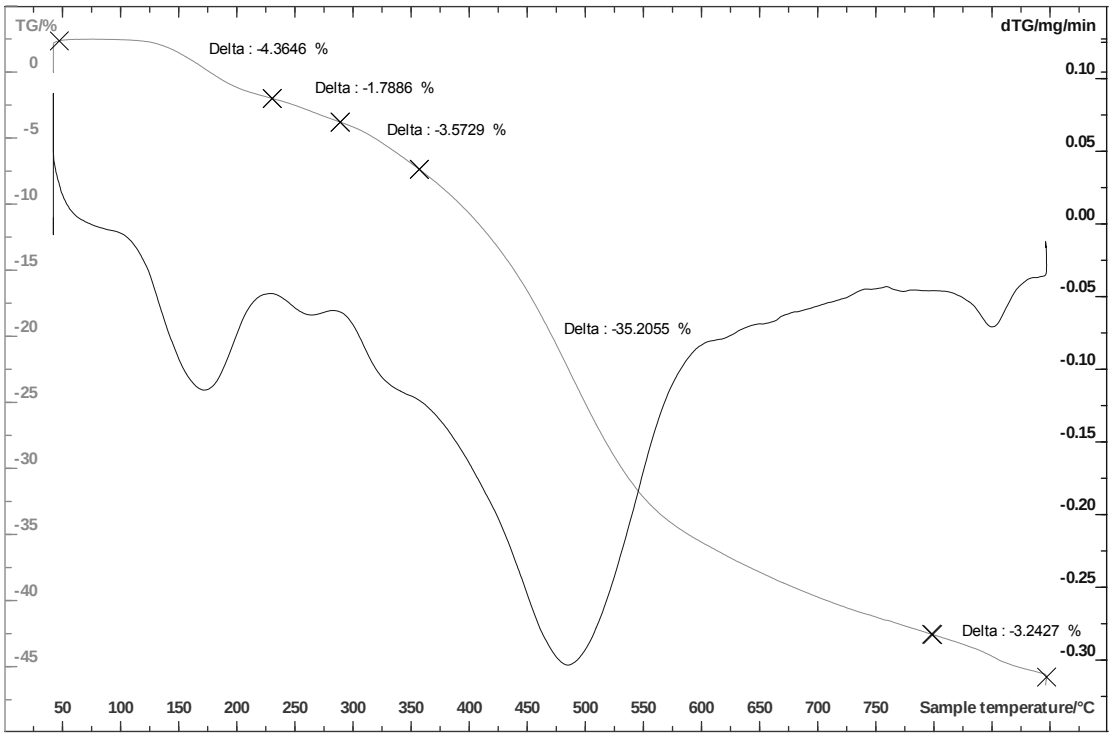




Diyagram 5.9. TCPIM-TRIPOD un TGA-DTG diyagramı

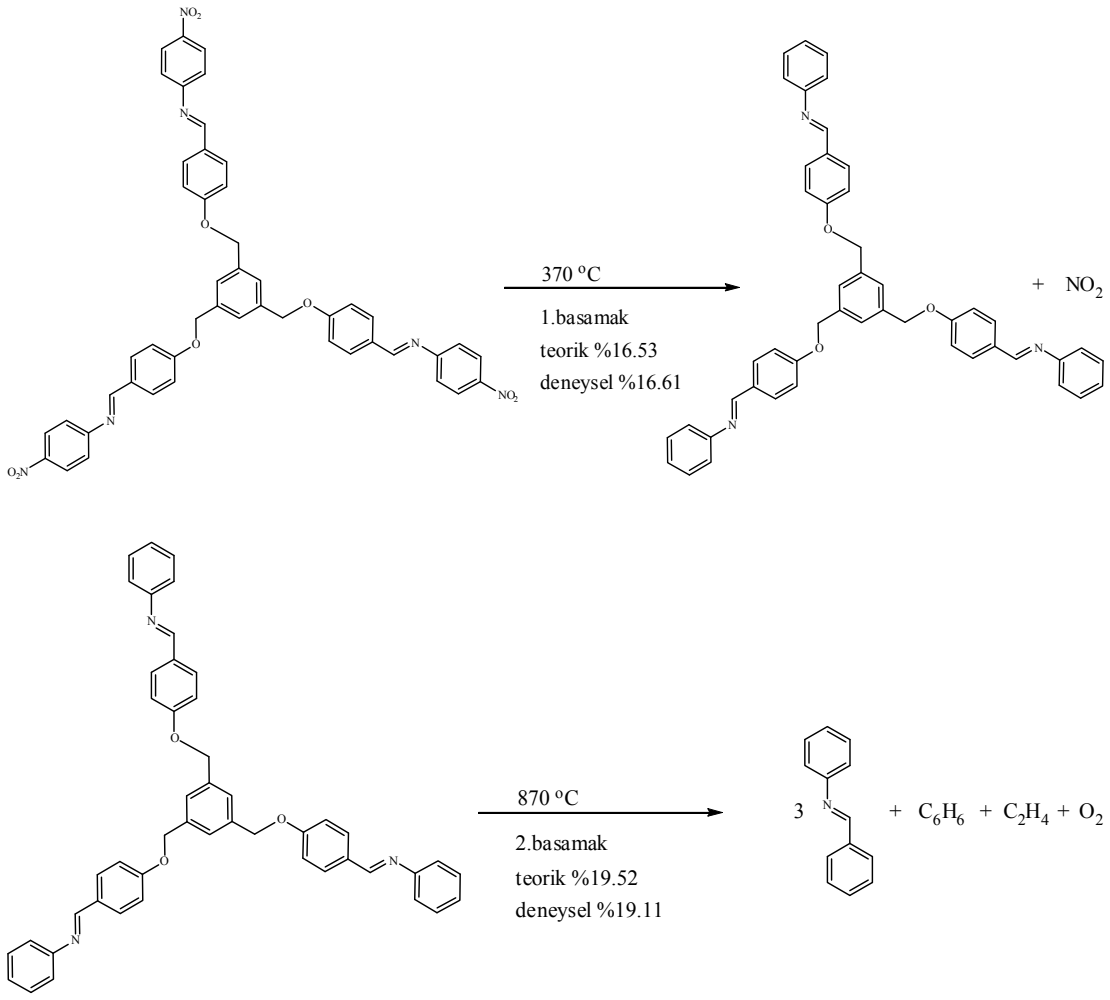
[{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] nin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Bozunmanın ilk basamağında Salen kompleksinin bağlı olduğu COOH grubu 360 ^oC' de teorik %7.53 ve deneysel olarak %9.71 oranında bozmaya uğrayarak ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunmanın ikinci basamağında ise sadece Salen grubu kalarak diğer tripodal yapı ortamdan bozunarak ayrılmıştır. Bu bozunma 800 ^oC' de teorik %39.20 ve deneysel %38.44 olarak gerçekleşmiştir. Toplam bozunma teorik %46.73 ve deneysel olarak %48.15 olarak gerçekleşmiştir (Che ve ark. 2009; Koç ve Uçan 2007) (Diyagram 5.10).

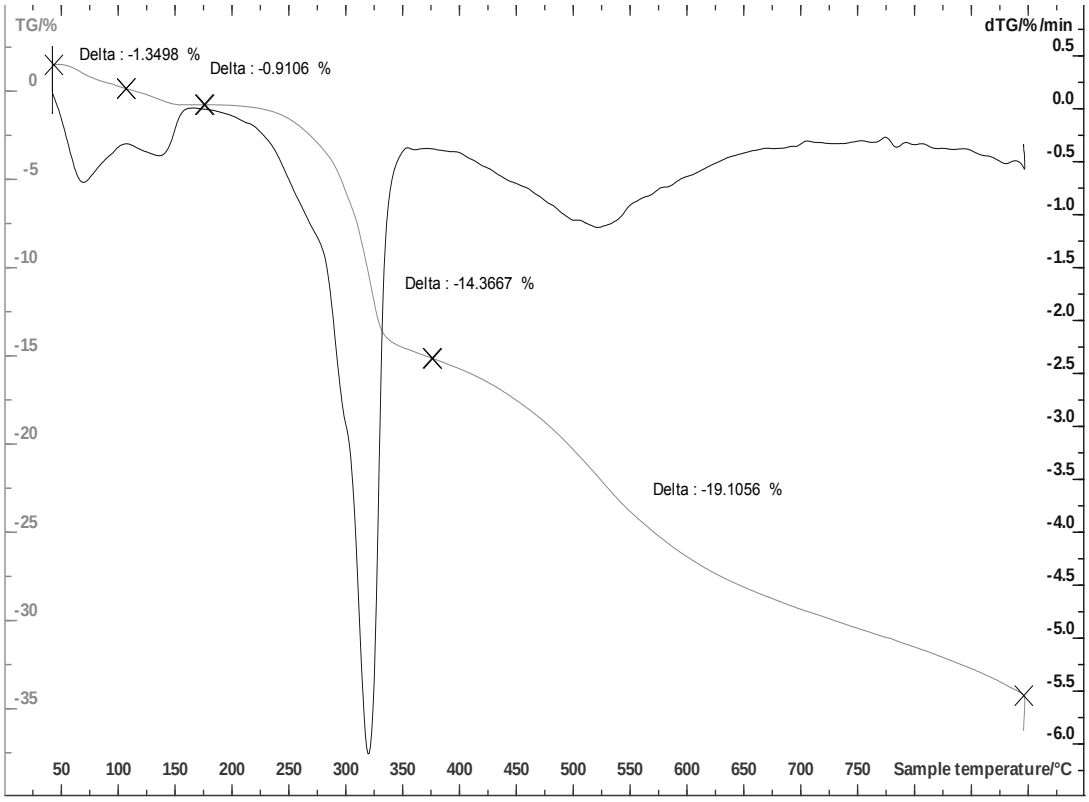




Diyagram 5.10. TCPIM-TRIPOD(CrSalen)$_3$ un TGA-DTG diyagramı

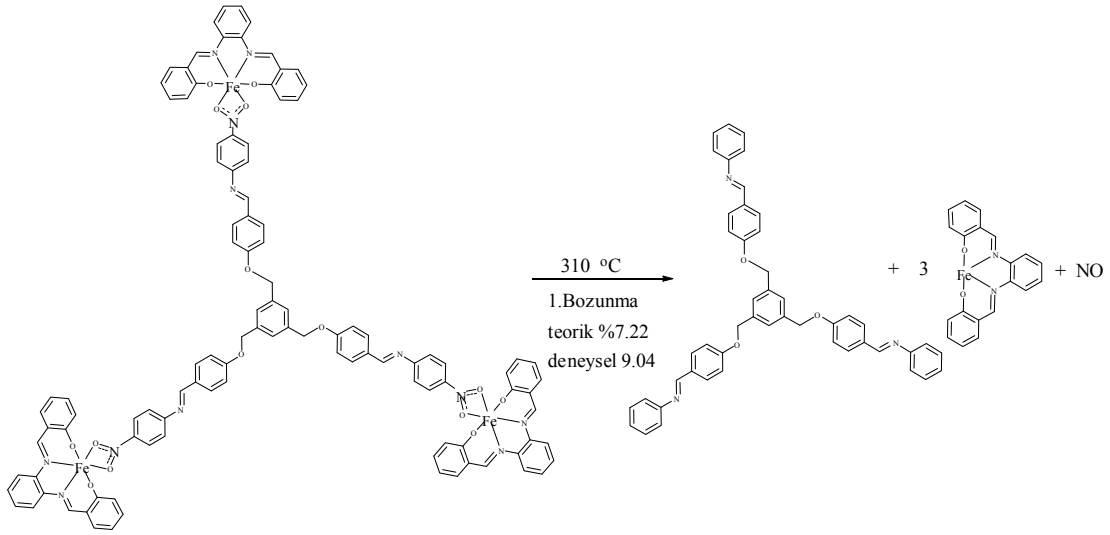
1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksi metil)benzenin TGA-DTG diyagramına göre, muhtemel olarak aşağıdaki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakta nitro grubu 370 ^{o}C'de bozunarak ayrılmaktadır. Bu bozunma teorik %16.53 ve deneysel %16.61 olarak gerçekleşmektedir. Bozunmanın ikinci basamağında tripod yapısının merkezinde bulunan fenil halkası ile ona bağlı olan eter grubu bozunarak ayrılmaktadır. Bu bozunma 870 ^{o}C' de teorik %19.52 ve deneysel %19.11 olarak gerçekleşmiştir. Moleküle ait toplam bozunma teorik %36.05 ve deneysel %35.72 olarak gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkta hala madde var olup bundan sonra gerçekleşmesi muhtemel olan bozunmalar tespit edilememiştir(Che ve ark. 2009; Koç ve Uçan 2008) (Diyagram 5.11).

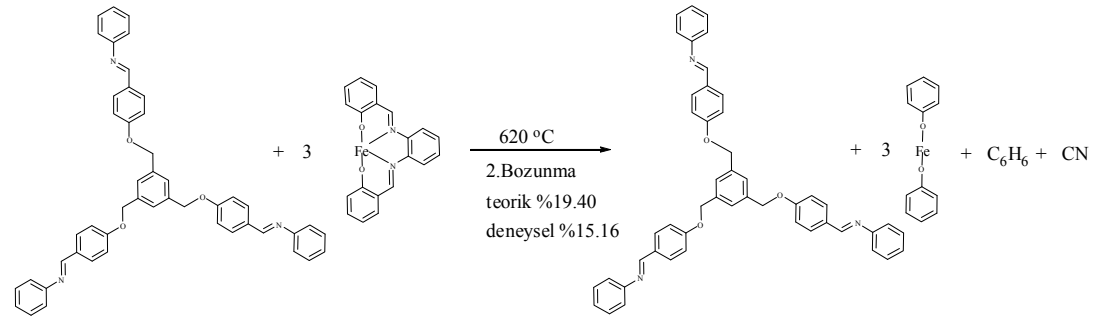

370 °C
1.basamak
teorik %16.53
deneysel %16.61
+ NO2
870 °C
2.basamak
teorik %19.52
deneysel %19.11
3
+ C6H6 + C2H4 + O2

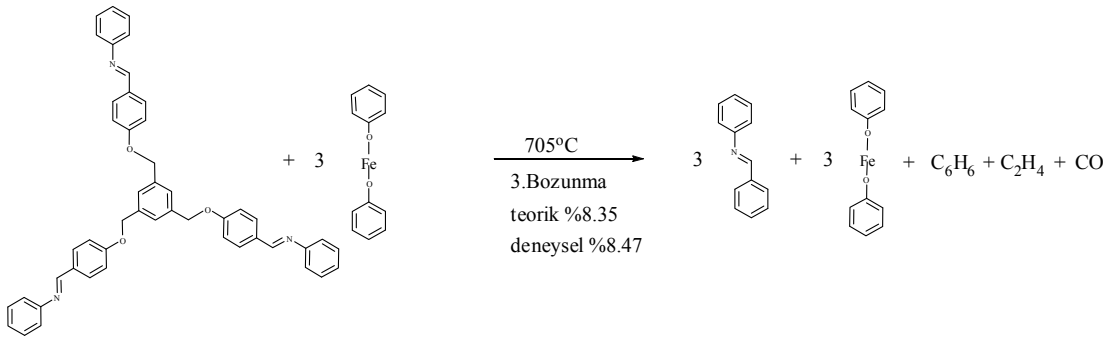


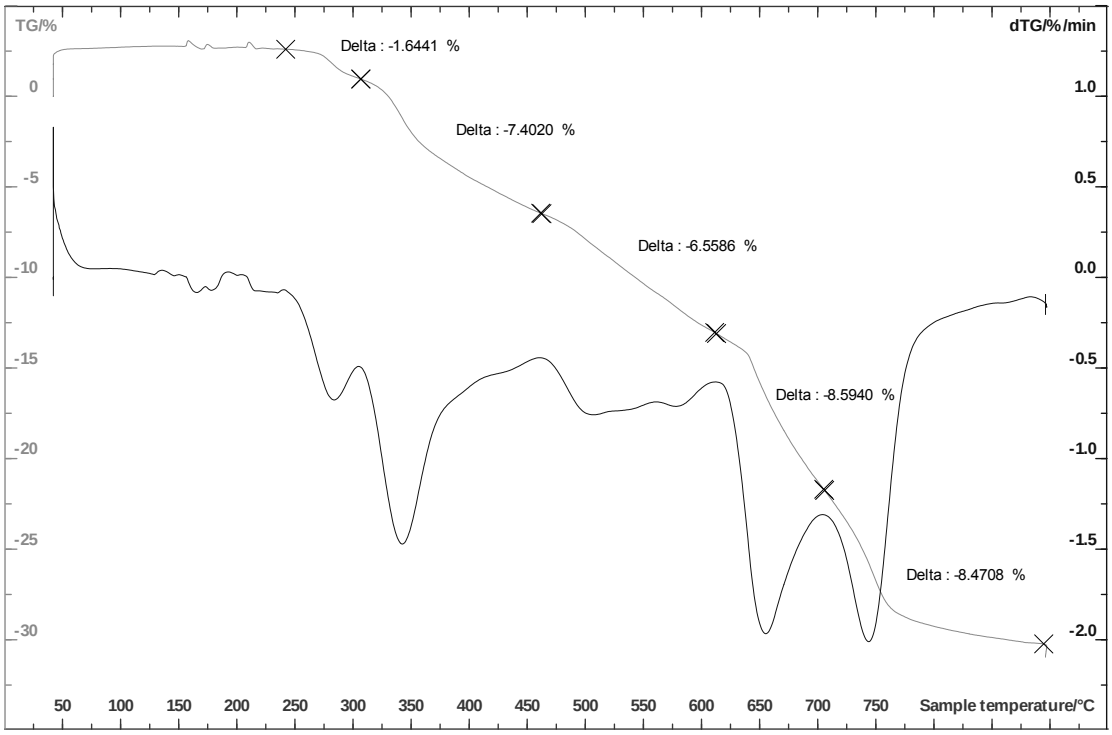
Diyagram 5.11. TNPIM-TRIPOD un TGA-DTG diyagramı

[{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzen)] nin TGA-DTG diyagramına göre muhtemel bozunmalar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Bozunmanın ilk basamağında Saloph yapısının bağlı bulunduğu NO_2 grubu bozunarak ortamdan ayrılmıştır. Bu bozunma 310 ^oC' de teorik %7.22 ve deneysel %9.04 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın ikinci basamağında Saloph yapısı bozunarak ortamdan CN ve C_6H_6 ayrılmıştır. Bu bozunma 620 ^oC' de gerçekleşmiştir ve bozunma teorik %19.40, deneysel %15.16 olarak gerçekleşmiştir. Bozunmanın son basamağında tripodal yapının çekirdeği olan fenil halkası ve ona bağlı -O-CH_2- grubu bozunarak ortamdan ayrılmıştır. Bu bozunma 705 ^oC' de, teorik %8.35 ve deneysel %8.47 olarak gerçekleşmiştir. Yapıya ait toplam bozunma teorik olarak % 34.93 ve deneysel %32.57 olarak gerçekleşmiştir (Che ve ark. 2009; Koç ve Uçan 2007) (Diyagram 5.12).


310 °C
1.Bozunma
teorik %7.22
deneysel 9.04
+ 3
+ NO


+ 3
620 °C
2.Bozunma
teorik %19.40
deneysel %15.16
+ 3
+ C6H6 + CN


+ 3
705°C
3.Bozunma
teorik %8.35
deneysel %8.47
3
+ 3
+ C6H6 + C2H4 + CO



Diyagram 5.12. TNPIM-TRIPOD(FeSaloph)$_3$ un TGA-DTG diyagramı

6. LİTERATÜR

Bader, B. A., 1975. ‘’Heterocyclic Organic Pigments for Plastics’’ Chemical Abstracts. 83.1810

Bakboord, J.V., Cook M. J., and Hamuryadan, E., 2000. “ Non-Uniformly Substitued Phthalocyanines and Realted Compunds; Alkylated Tribenzo-İmdazolo [4,5]- Porphyrazines” Journal of Porphyrins Phthalocyanines. 4, 510-517

Beattie, D.B., Hindmarsh, P., Goodby, J.W., Halsam. S.D., and Richardson, R.M., 1992. “Triphenylene Hexa-N-Alkylcyclohexanoates: A New Series of Disc-Like Liquid Crystals”. Journal of Matterıals Chemıstry. 2, 12, 1261-1266.

Boden, N., Borner, R.C., Bushby, R.J., Cammıdge, A.N and Jesudason M.V., 1993. “ The Synthesis of Triphenyle-Based Discotic Mesogens New And İmproved Rotues”. Liquid Crystals. 15, 6, 851-858.

Böhmer, V., Vogt, W., Haris, S.J., Leonard, R.G., Collins, E:M., Deasy, M., Mckervey, M.A., and Owens, M., 1990.“ Selective Monohydrolysis of a Calix[4]arene Tetraethyl Ester with Trifluoroacetic Acid and its Inhibition By Na^+ Ion: Evidence for Hydronium Ion Complexation”. Journal of The Chemıcal Socıety-Perkin Transactıons. 431-432.

Candlın, J.P., Taylor, K.A. and Thompson, D. T., 1968. “Reactions of Transition Metal Complexes”. Elsevier, Amsterdam, 87.

Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A., 1977. “Liquid Crystals of Disc-Like”. Pramana. 9, 471-480.

Che, G., Wang,J., Liu, C., Li, X., Liu,B., Sun,J., Liu.,Y, Lu, L., 2009. “Syntheses, Structures And Photoluminescence Properties of A Series Of Metal–Organic Complexes With 1,3-Benzenedicarboxylate And 10,11,12,13-Tetrahydro-4,5,9,14-Tetraaza-Benzo[B]Triphenylene Ligands”. Inorganica Chimica Acta. In pres.

Collings, P. J. and Patel, J.S., 1997. “Handbook of Liquid Crystal Research”.

Collings, P.J. and Hird, M. 1997. “Introduction to Liquid Crystals; Chemistry and Physics”.

Cooke, G., Radhi, A., Boden, N., Bushby, R.J., Lu. Z., Brown, S., and Heath,S.L., 2000. "Synthesis And Characterization of Tetrathiafulvalenyl-And Ferrocenyl-Triphenyles". Tetrahedron. 56, 3385-3390.

Cotton, F. A. and Wilkinson, G., 1988. "Advanced Inorganic Chemistry''. p.725, John Willwy-Sons, New York.

Csaszor, I., Marvay, I. and Hrczeg, O., 1987. "Study of 5-Nitro-2-Furaldehyde Derivatives'',.II, Chemical Abstracts. 107: 7153 P

Cui, L., Miao, Jianjun., and Zhu, L., 2006. "Spacer Lenght Controlled Oblige-Columnar to Lamello-Columnar Mesophase Transition in Liquid Crytalline DNA-Discotic Cationic Lipid Complexes". Macromolecules. 39, 2536-2545.

De Gennes P.G. and Prost, J., 1998. The Physics of LC , Oxfort University Pres.

Eser, H. M. 2006. " Karbon Nano-Tüp Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri". Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst. Bolu.

Figueiredo, J.L., Silva, A.R., Freire, C., Castro, B. and Freitas, M.M.A., 2001, "Anchoring of a Nickel(II) Schiff Base Complex onto Activated Carbon Mediated by Cyanuric Chloride". Microporous and Mesoporous Materials. 46, 211.

Goldmann, D ., Dietel, R., Dietmar Janietz, Claudia Schmidt and Joachim H. Wendorff., 1998. "Sheet-Shaped Mesogens Based On 1,3,5-Triazines: Variation of Columnar Mesophases Through İntermolecular Hydrogen Bonding" Liquid Crystals, Vol 24 no: 3 407-411.

Gündüz E . , Bilim ve Teknik, Eylül 1992. 43-44.

Gündüz. T., Kılıç, E., 1986. "Titration in Non-Aqueous Media. Part I. Determination of Factors İnfluencing The Basicity of Schiff Bases in Nitrobenzene Solvent". Analyst. 949.

Gündüz. T., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseoğlu, F., 1989. "Titration in Non-Aqueous Media.Part XVII. Potantiometric Investigations of Effects of Several Electron-Donating And Withdrawing Substituents on Basicity of Azomthine Group of Salicylideneaniline on Nitrobenzene Solvent". Analyst. 114, 475.

Joseph, R., Ramanujam, B., Acharya, A., Khutia, A., and Rao, C.P., 2008. "Experimental and Computational Studies of Selective Recognition of Hg^{2+} by Amide Linked Lower Rim 1,3-Dibenzimidazole Derivative of Calix[4]arene: Species Characterization in Solution and That in The Isolated

Complex, Including the Delineation of the Nanostructures”**.** Journal of Organıc Chemıstry. 73, 15, pp 5745–5758.

Kearly, G.J., Mulder, F.M., Picken, S.J., Kouwer, P.H.J., Stride, J., 2003. “Dynamics of Discotic Methoxy Triphenylene Molecules From Quasielastic Neutron Scattering And Molecular Dynamics Simulations”. Chemical Physics. 292, 185-190.

Koç, Z. E., 2006. “Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”. Doktora Tezi. S.Ü. Fen Bil. Enst. Konya.

Koç. Z. E. ve Uçan H. İ. 2007. “Complexes of Iron(III) Salen And Saloph Schiff Bases with Bridging 2,4,6-Tris(2,5-Dicarboxyphenylimino-4-Formylphenoxy)-1,3,5-Triazine And 2,4,6-Tris(4-Carboxyphenylimino-4’-Formylphenoxy)-1,3,5-Triazine”. Transition Metal Chemistry. 32, 597–602.

Koç. Z. E. ve Uçan H. İ. 2008. “Complexes of Iron(III) and Chrom(III) Salen and Saloph Schiff Bases with Bridging 2,4,6-Tris(4-Nitrophenylimino-4_-Formylphenoxy)-1,3,5-Triazine” Journal of Macromolecular Science R_Part A: Pure and Applied Chemistry. 45, 1072–1077.

Kopel, P., Sindelar, Z., and Klicka, R., 1998. “Complexes of Iron(III) Salen And Saloph Schiff Bases with Bridging Dicarboxylic And Tricarboxylic Acids”. Transition Metat Chemıstry. 23, 139-142.

Krebs F.C., Schodt, N.C., Batsberg W., Bechgaard, K., 1997. “Purification of 2,3,6,7,10,11- Hexamethoxytripheylene And Preparation of Hexakiscarbonyl-Methyl And Hexakiscyanomethyl Derivatives of 2,3,6,7,10,11-Hexzahydroxytriphenylene”. Synthesis. 1285-1290.

Kumar, S., and Manicman, M., 1997. “ Oxidative Trimerization of 0-Dialkoxybenzenes to Hexaalkoxytriphenylenes: Molybdenum(V)Chloride As a Novel Reagent”. Chemıcal Communıcatıons. 17, 1615-1617.

Kumar, S., Lakshmi, B., 2005. “A Convenient And Economic Method for The Synthesis of Monohydroxy-Pentaalkoxy- And Hexaalkoxytriphenylene Discotics”. Tetrahedron Letters. 46, 2603-2605.

Kumar, S., Varshney, S.K., 2000. “A Room-Temperature Discotic Nematic Liquid Crystal”. Angewandte Chemıe-Internatıonal Edıtıon. 39, 3140-3142.

Kumar, S., Varshney. S.K., 2001. “Synthesis of Triphenylene And Dibenzopyrene Derivaties: Vanadium Oxytrichlorine a Novel Reagent”. Synthesis 2, 305-311.

Kurşunlu, A. N., 2008. "Bazı Klorlu Schiff Bazlarının Sentezi ve İmmobilizasyon Uygulamaları". Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bil. Enst. Konya.

Lenzoff, C. C., 1989. Lever A. B. P. , "Phthalocyanines Properties and Application".

Malıszewskyj, N.C., Mındyuk, O.Y., Heiney, P.A., Josefowıcz, J.Y., Schuhmacher, P., Rıngsdorf, H., 1999. "Structural Phase Transition in Ultrathin Films of Disk-Shaped Molecules". Liquid Crystals. 26, 1, 31-36.

Mao, H., Zhiqun, H., Wang, J., Chunxiu, Z., Xie, P., Zhang, R., 2007. " A discotic triphenylene dimer as organic hole transporting material for electroluminescence devices". Journal of Lumınescence., vol.122-123, 931-935.

Marc, H. F. 1980. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology''

Marks, T.J., Zhu, P., Kang, H., Facchetti, A., Evmeneko, G. and. Dutta, P., 2003. "Vapor Phase Self-Assembly of Electrooptic Thin Films via Triple Hydrogen Bonds". Journal of The Amerıcan Chemıcal Socıety. 125, 11496-11497.

Narrmann, H., Hanack, M., Mattmer, R., 1993. "A high yield easy method for the preparation of alkoxy-substitıted triphenylenes". Synthesis., 477-478.

Okcan, M. 2005. "N-Cetyl-N, N, N -Trimethyl - Ammonnium Bromide (CTAP)+ Su + Oktonal Üçlü Lyotropik Sistemlerdeki Faz Hallerin Belirlenmesi ve Mezofazların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi". Doktora Tezi. Ege Üniversitesi. Fen Bil. Enst. İzmir.

Oskay, E., "Organik Kimya", 1998. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Parekh, J., Inamdhar, P., Nair, R., Baluja, S. and Chanda, S., 2005. "Synthesis and Antibacterial Activity of Some Schiff Bases Derived from 4-Aminobenzoic Acid", Journal of The Serbıan Chemıcal Socıety. 70, 1155-1161.

Patai, S.,1970. "The Chemıstry of the Carbon-Nitrogen Double Bond" London.

Pfeiffer. 1932. "Trcycliche Orthokondesierte Nebenvalenzringe''. Annalen Chemie. 492, 81-127.

Pilkington, N.H. and Robson, R., 1970. "Complexes of Binucleating Ligands. III. Novel Complexes of a Macrocyclic Binucleating Ligand". Australıan Journal of Chemıstry. 23, 11, 2225-2236.

Refioğlu İ. H. , Bilim ve Teknik, Eylül 1992, 11-15.

Rothkopf., H. W. and Woecherle, D. 1978. "Azomethine Metal-Complex Pigments''. Chemical Abstracts. 88, 84852.

Sage, I., 1990. Ullmann's Encyclopedia, A 15.

Sasaki, T. and Tahmassebi, D.C., 1994. “Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting”. Journal of Organıc Chemıstry. 59, 679-681.

Savcı, C. 2003. “Yeni Bir Amidoksim ve Komplekslerinin Sentezi Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst. Bolu.

Schiff, H. 1869. “Untersuchungen Über Salicinderivate’’, Annalen Chemie, 150, 193-197.

Schulte, J.J., Laschat, S., Schulte-Ladbeck, R., Armin, V., Schneider, A., Finkelmann, H., 1998. “Prepation of (η^6- Alkoxytriphenylene) Tricarbonily Chromium (o) Complexes Mesomeric Properties of a Disk-Shaped Chromium-Arene Complex”. Journal of Organometalic Chemıstry. 522. 171-176.

Shillcock, I. M. and Price, G.J., 2003. “Inverse Gas Chromatography Study of Poly(dimethylsiloxane)-Liquid Crystal Mixtures”. Polymer. 44, 1027-1034.

Stracke , A ., Wendorff. H., Goldmann, D and Janietz D., 2000. “Optical Storage in a Smectic Mesophase: Thermal Amplification of Light-Induced Chromophore Orientations And Surface Relief Gratings”. Liquid Crystals. 27, 1049-1057.

Studzinskii, O. P., Polyakov, Y. N. and Ponomerava, R. P., 1984. “Use Of Polyazomethhines for The Fotostabilization of Cellulose Triacetate”. Chemical Abstracts. 112626.

Sul’din, A. V., Zalesov, V.S. and Sribnaya, L. L., 1976. “Biological Activity of Some Complexes of Nitro Compounds”. Chemical Abstracts. 88, 131040.

Tan, N. and Bekaroğlu, Ö,. 1983.”Synthesis of Some Organometalik Compounds of 1,2-Acenaphtylene-Dione Dioxime and Comparison with B Model Compounds”. Synthesıs and Reactıvıty In Inorganıc and Metal-Organıc Chemıstry. 13, 667-682.

Toda, F., Tanaka, K., Matsumoto, T., Nakai, T., Miyahara, I., Hirotsu K., 2000. “A New Host 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy Triphenylene which Forms Chiral İnclusion Crystalline Lattice: X-Ray Structural Study of The Chiral Crystalline Lattice” Journal of Physıcal Organıc Chemıstry. 13, 39–45.

Tschierske, C., 2002. “Liquid Crystalline Materials with Complex Mesophase Morpholigies”. Current Opınıon ın Colloıd & Interface Scıence. 7; 69-80.

Tümer, M., Koksal, H., Sener, M. K., Serin, S., 1999. "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands" Transıtıon Metal Chemıstry. 24, 414-420.

Uysal, S., 2008. "Üç Yönlü ve Polimerik Schiff Bazlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi. S.Ü. Fen Bil. Enst. Konya

Uzunoğlu, R., 2002." Diskotik Sıvı Kristal Özellik Gösteren Makrosiklik Paladyum Kompleksleri", Yüksek Lisans Tezi.Yıldız Tek. Üni. Fen. Bil. Enst. İstanbul.

Wang, X. ve Zhou, Q., 2004. "Liquid Crystalline Polymers". World Scientific Printers (S) Pte Ltd. Singapore.

West, J. L., Falls, M., 1992. "Novel Mesogenic Amines and Liquid-Crystalline-Side-Group Polymers Incorporating Same". U.S. Patent, 5093471.

Xıao, S. F., Caı, Y. P., 2001. "Synthesis and Characterization of Star Polymers Initiated by Hexafunctional Discotic Initiator through Atom Transfer Radical Polymerization" Journal of Polymer Science: Part A:Polymer Chemistry. Vol. 39, 2233-2243.

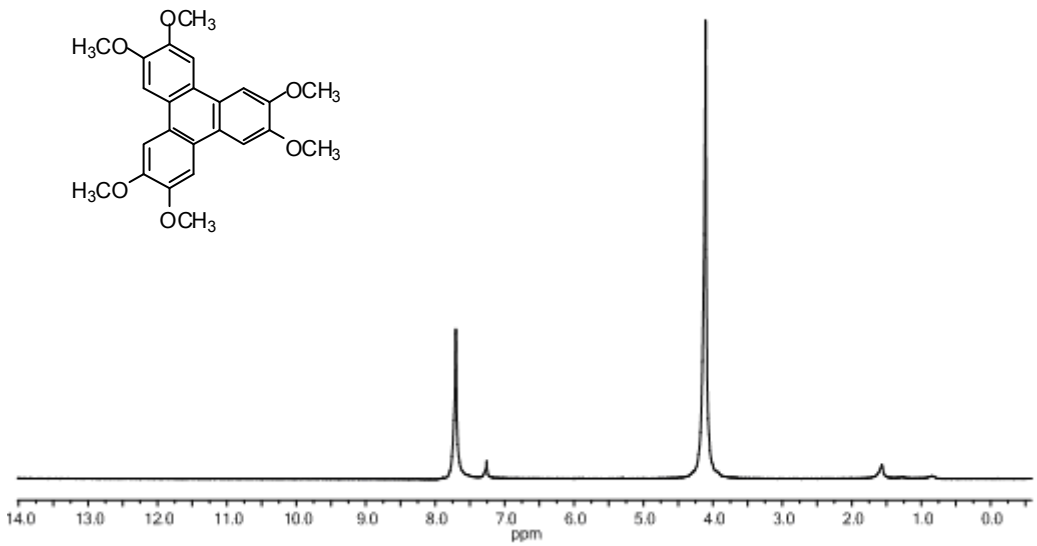
Xu, S., Zeng, Q., Lu, J., Wang, C., Van, I., Chun-Li, B., 2003. "The Two-Dimensional Self-Assembled n-Alkoxy-Substituent Stilbenoid Compunds and Triphenylenes Studied by Scanning Tunneling Microscopy" Surface Science 538 L-451-L 459.

Yılmaz, N., 2006. "Sıvı Kristal Yapıların Lennard-Jones Potansiyeli Kullanarak NPT-Montecarlo Simülasyonuyla İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi. Fen Bil. Enst. İzmir.

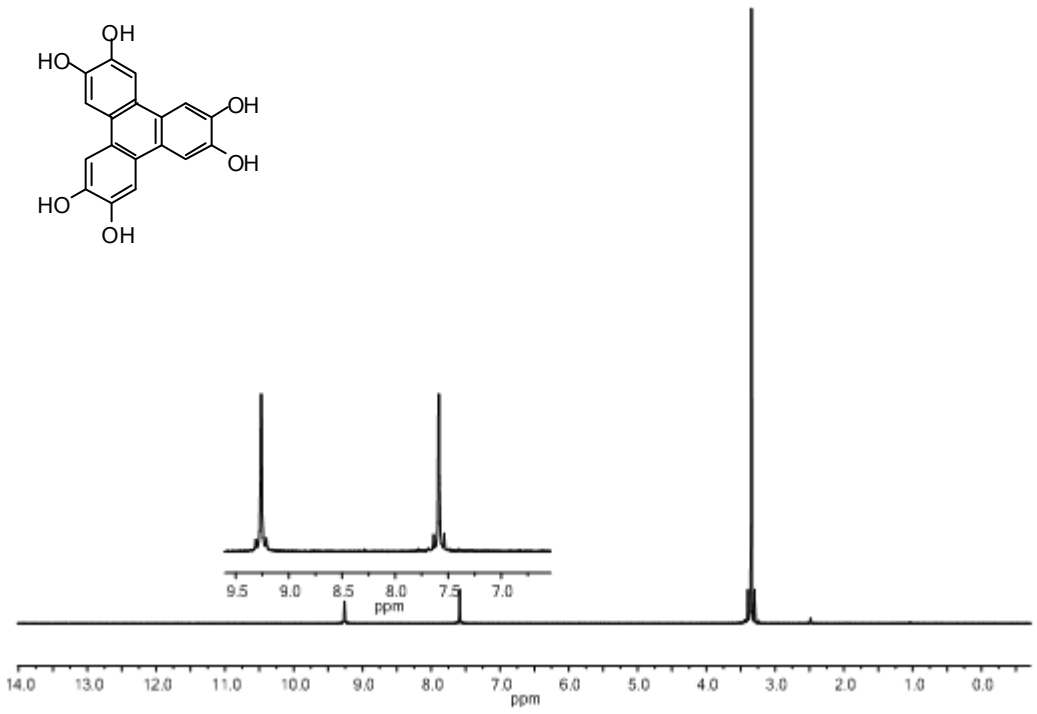
Zniber, R., Achour, R., Cherkaoui, M.Z., Donnio, B., Gehringer, L., and Guillon, D., 2002. "Columnar Mesophase from a New Hybrid Siloxsane-Triphenylene". Journal of Matterıals Chemıstry. 12, 2208-2213.

7. EKLER

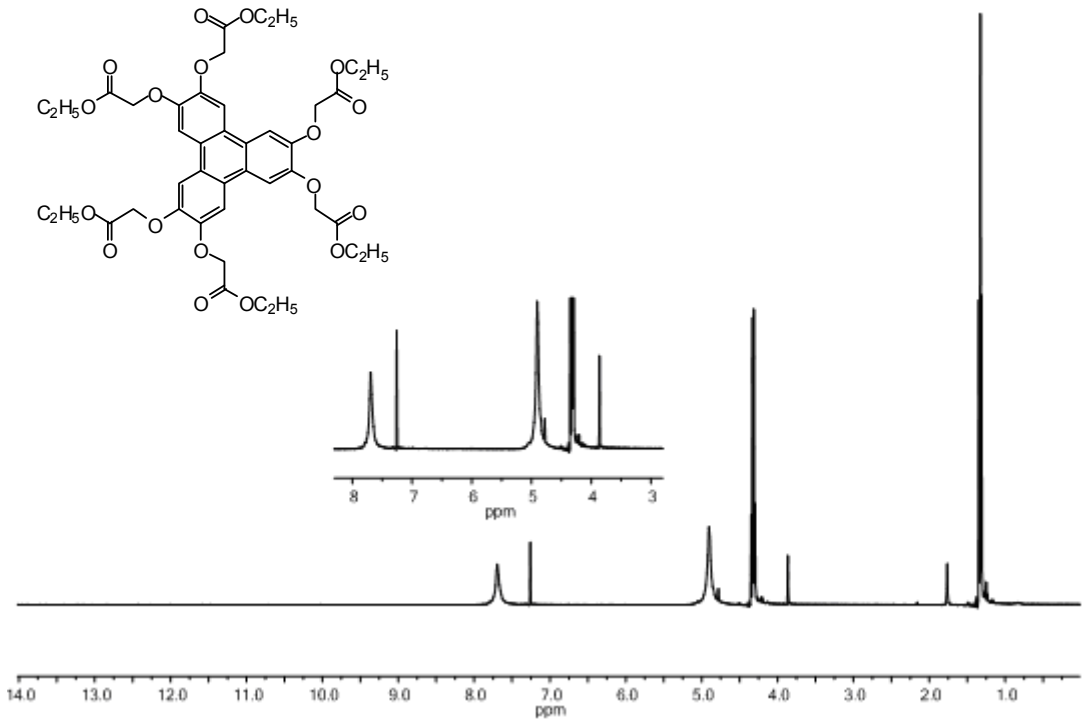
7.1. Elde Edilen Bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları



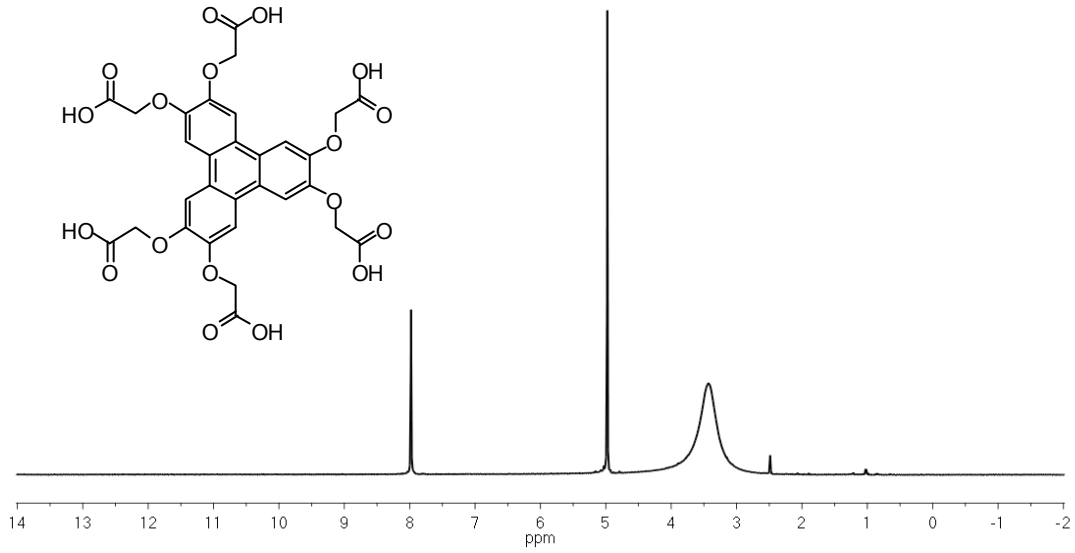
Spektrum 7.1. HMTP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



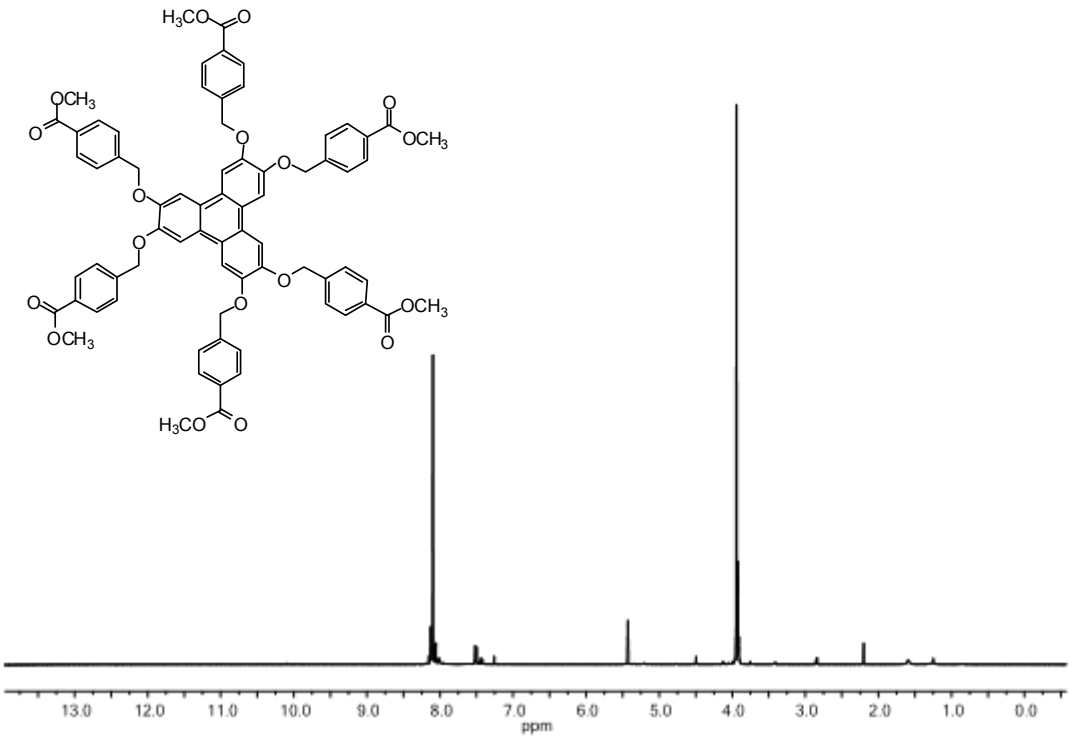
Spektrum 7.2. HHTP in ^{1}H-NMR spektrumu.



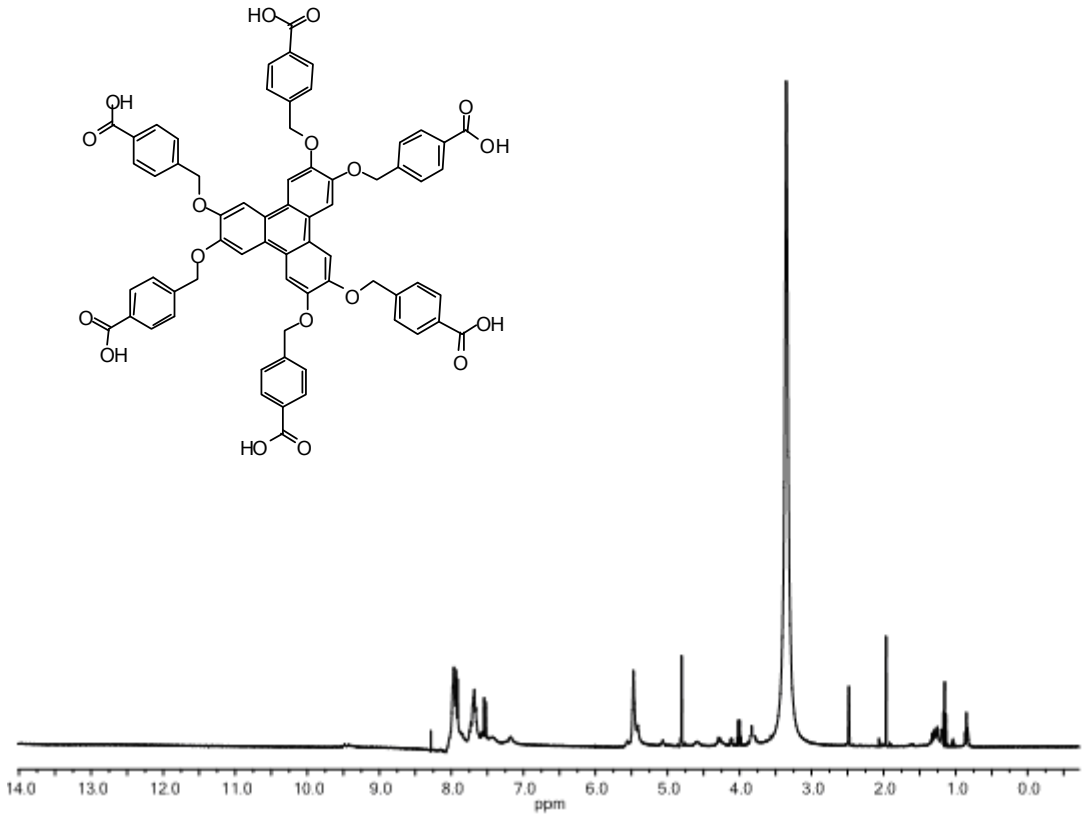
Spektrum 7.3. HECM-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



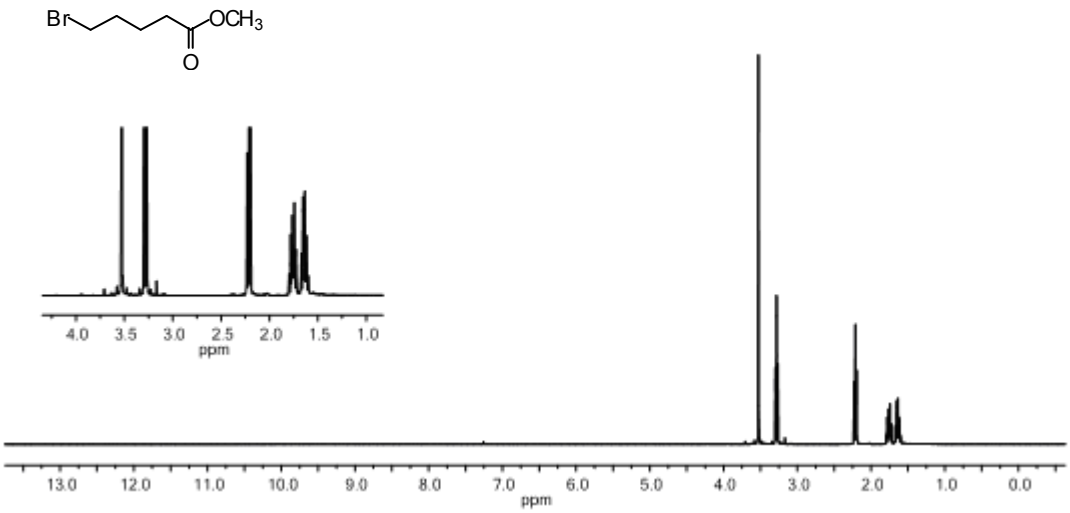
Spektrum 7.4. HCM-TPnin ^{1}H-NMR spektrumu.



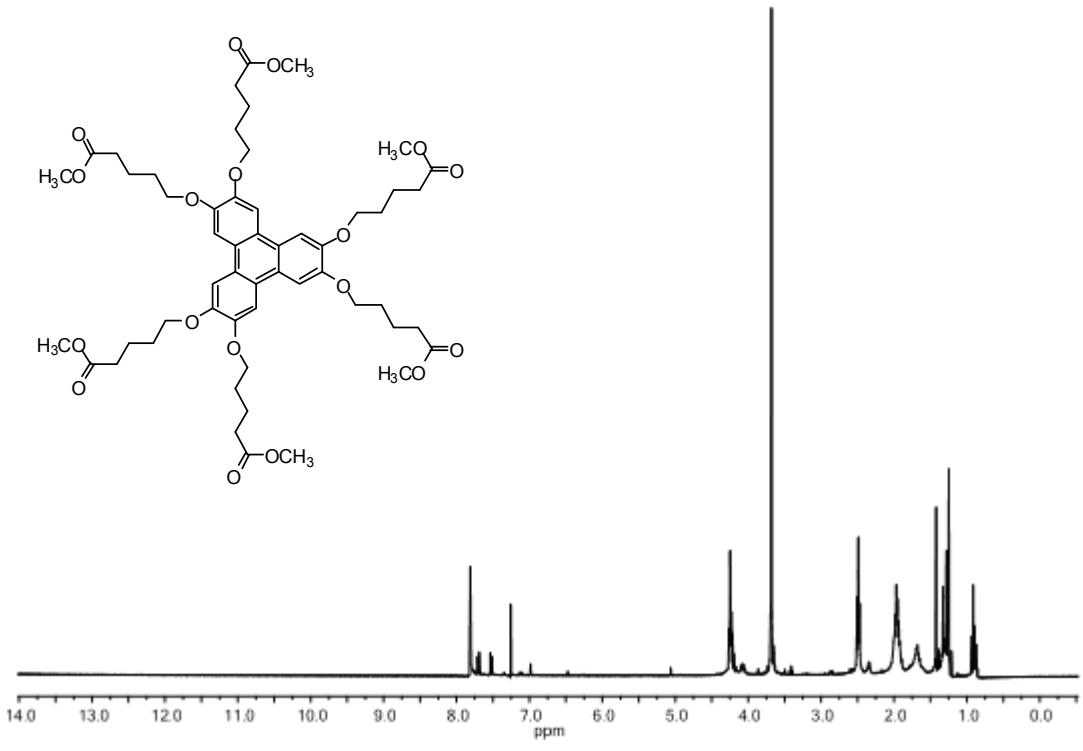
Spektrum 7.5. HMCPM-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



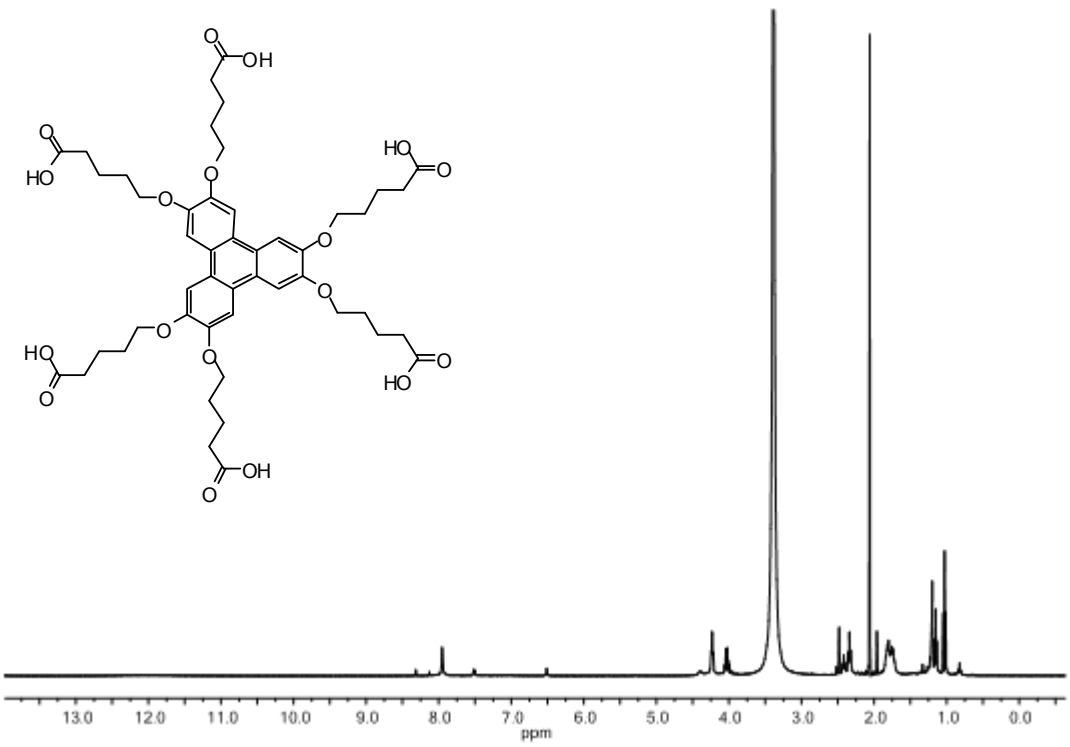
Spektrum 7.6. HCPM-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



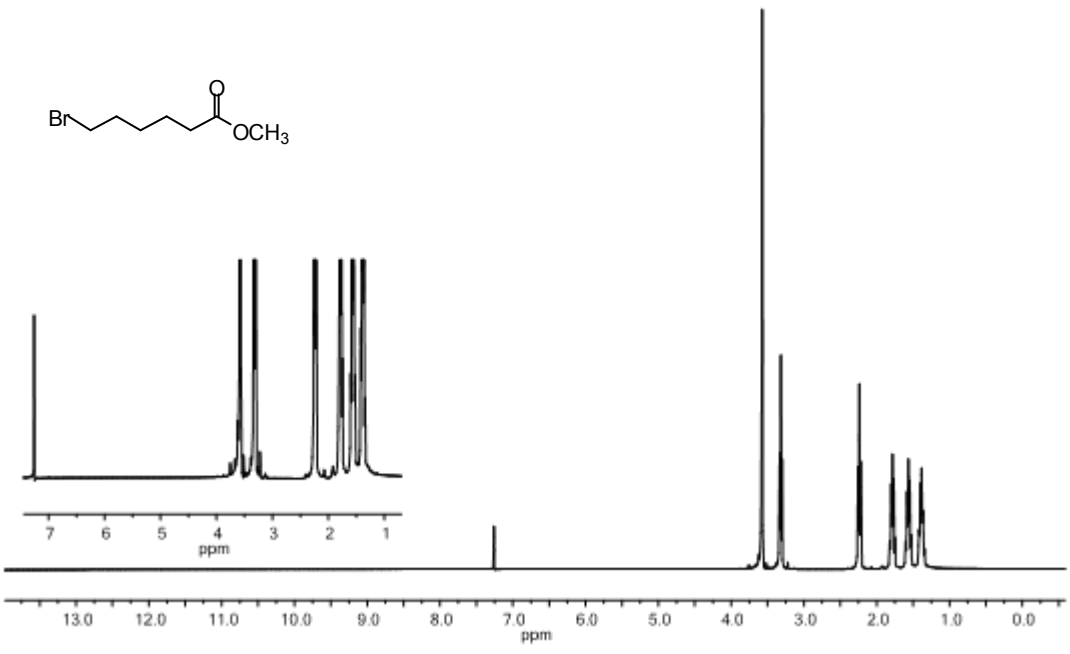
Spektrum 7.7. Metil 5-bromovalereatın ^{1}H-NMR spektrumu.



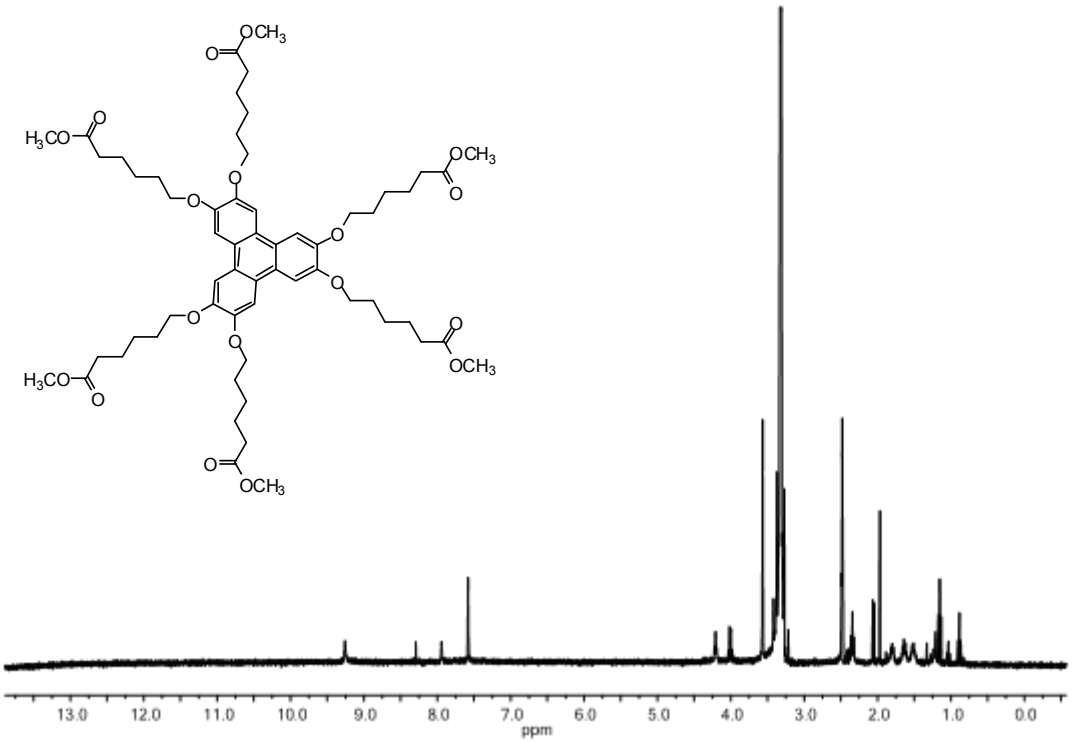
Spektrum 7.8. HMCB-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



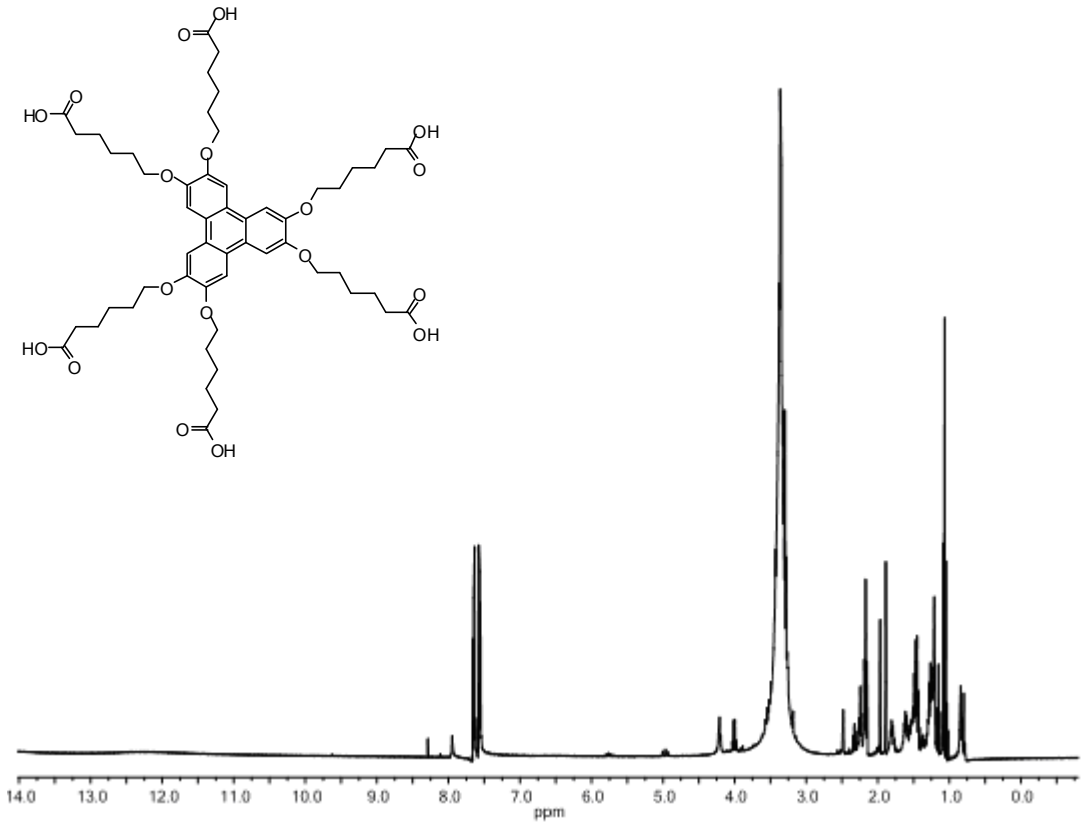
Spektrum 7.9. HCB-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



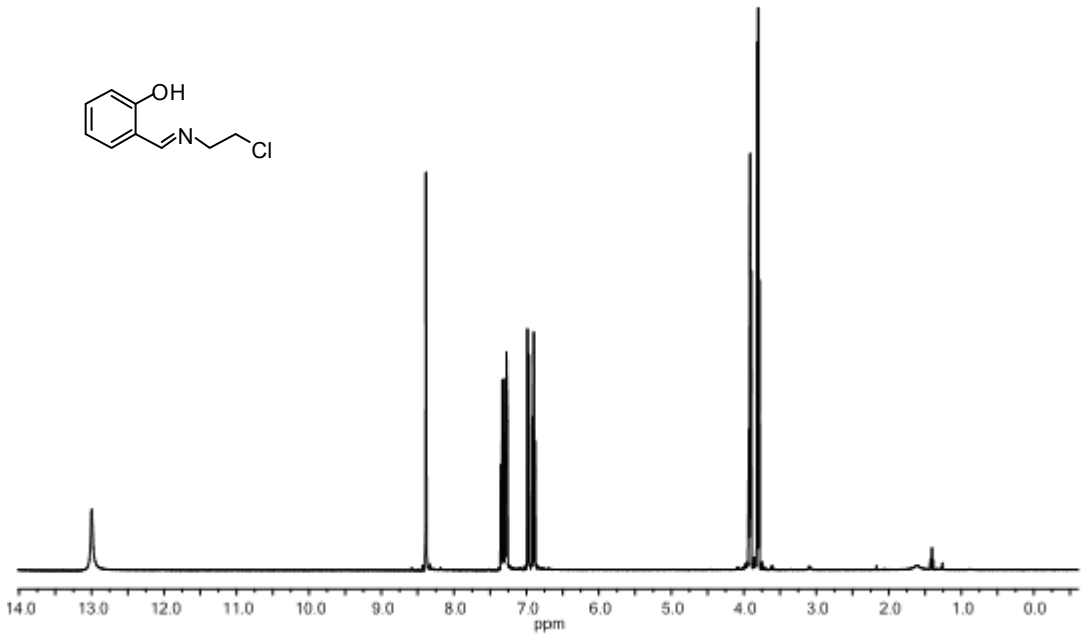
Spektrum 7.10. Metil 6-bromohekzanoatın ^{1}H-NMR spektrumu.



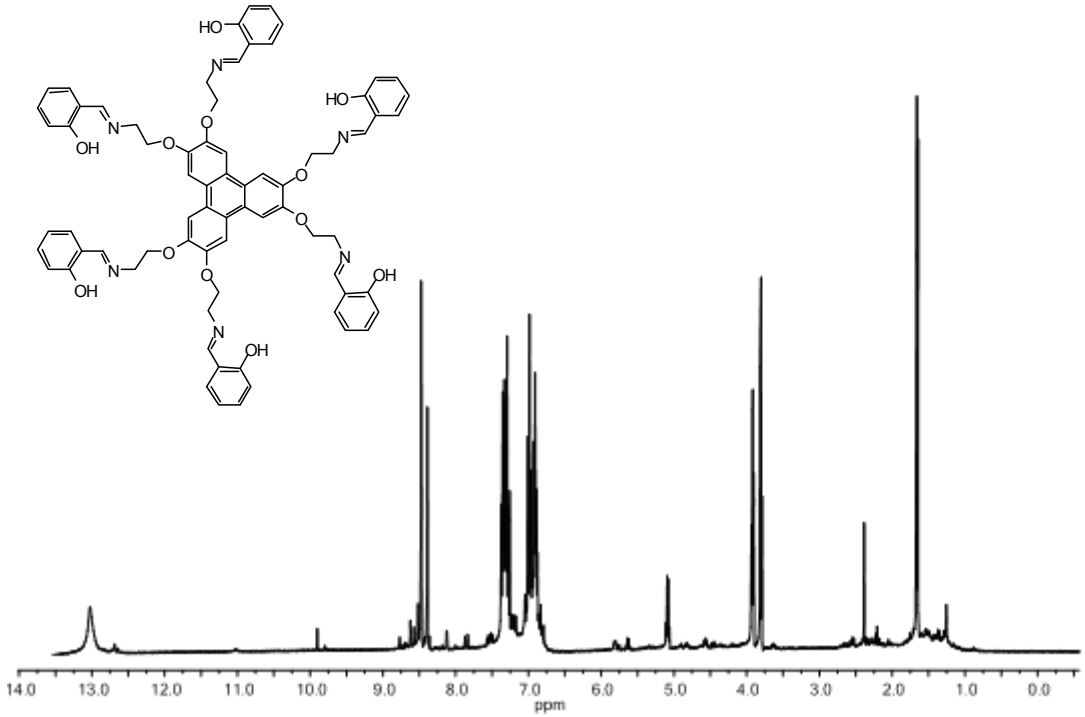
Spektrum 7.11. HMCP-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



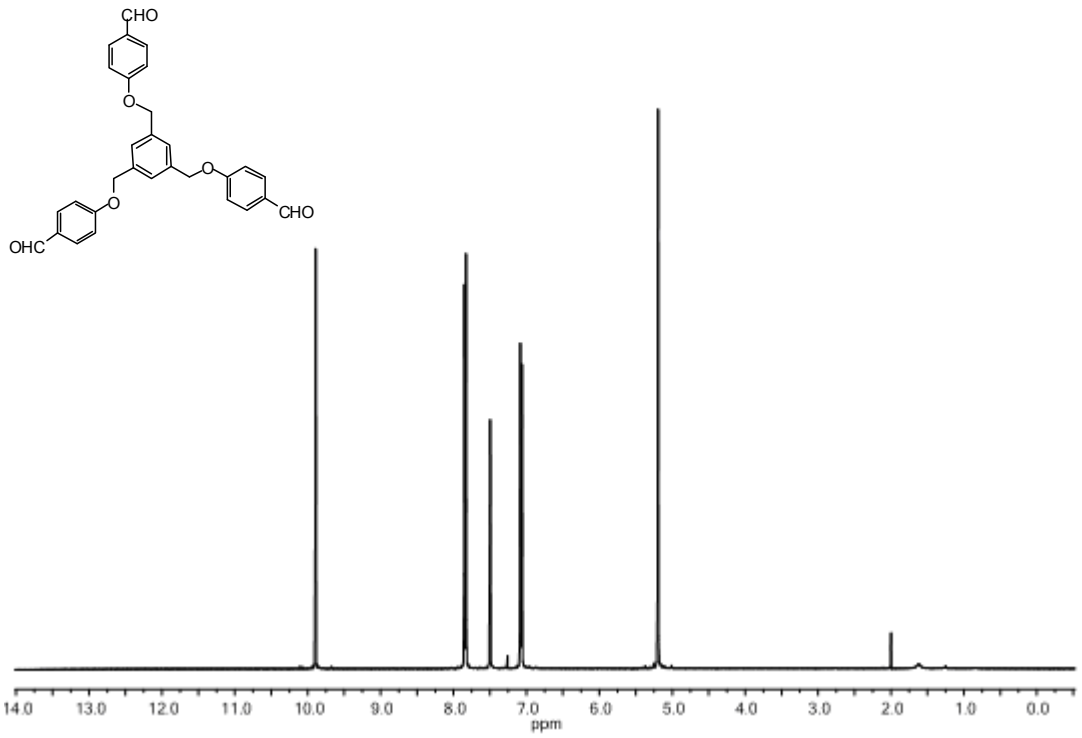
Spektrum 7.12. HCP-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



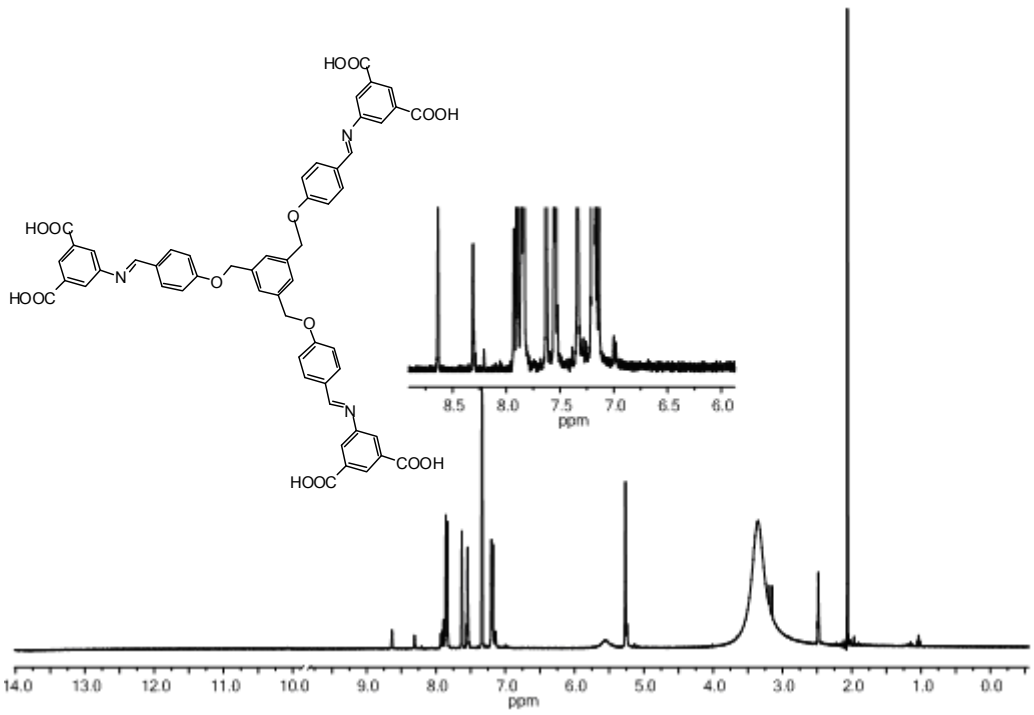
Spektrum 7.13. 2-[(2-kloroetilimino)metil]fenolün ^{1}H-NMR spektrumu.



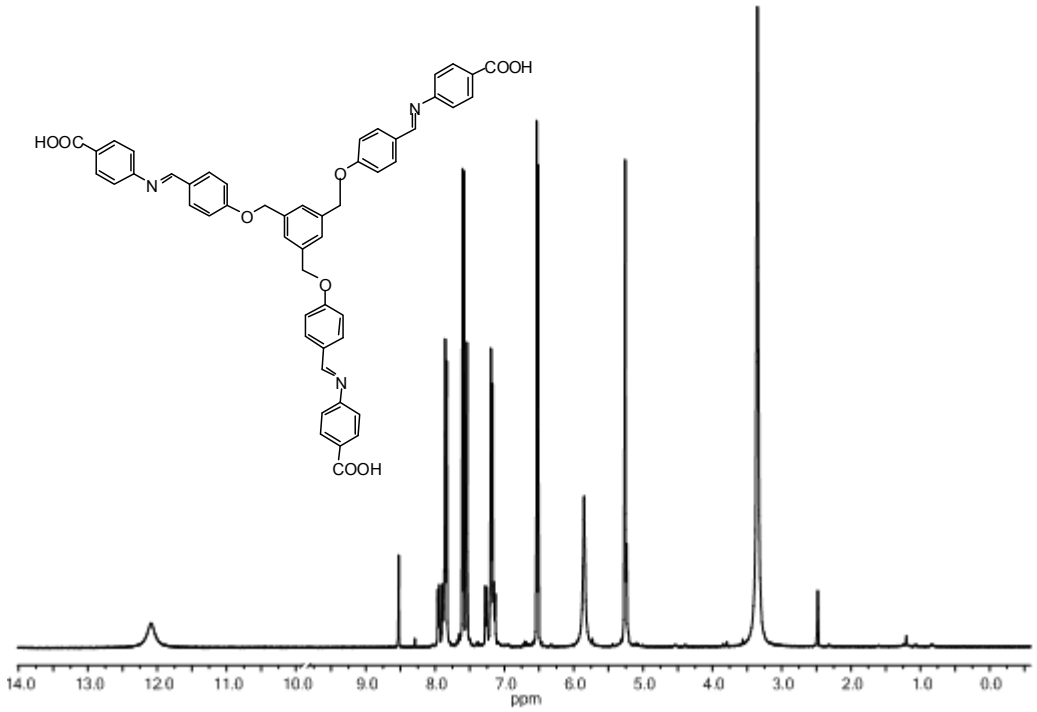
Spektrum 7.14. HSE-TP nin ^{1}H-NMR spektrumu.



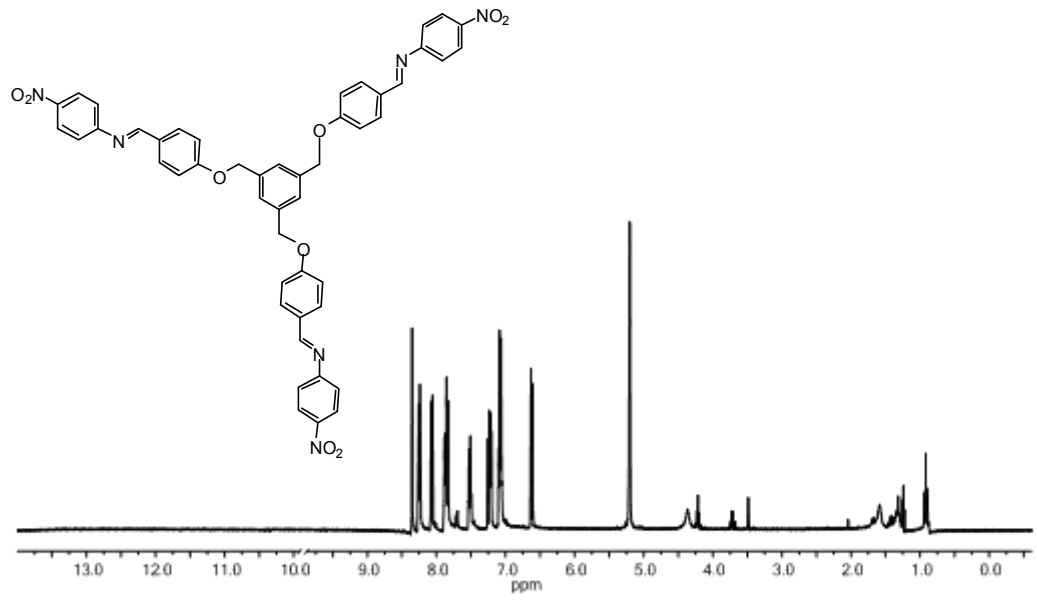
Spektrum 7.15. TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu.



Spektrum 7.16. TDCPIM-TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu.

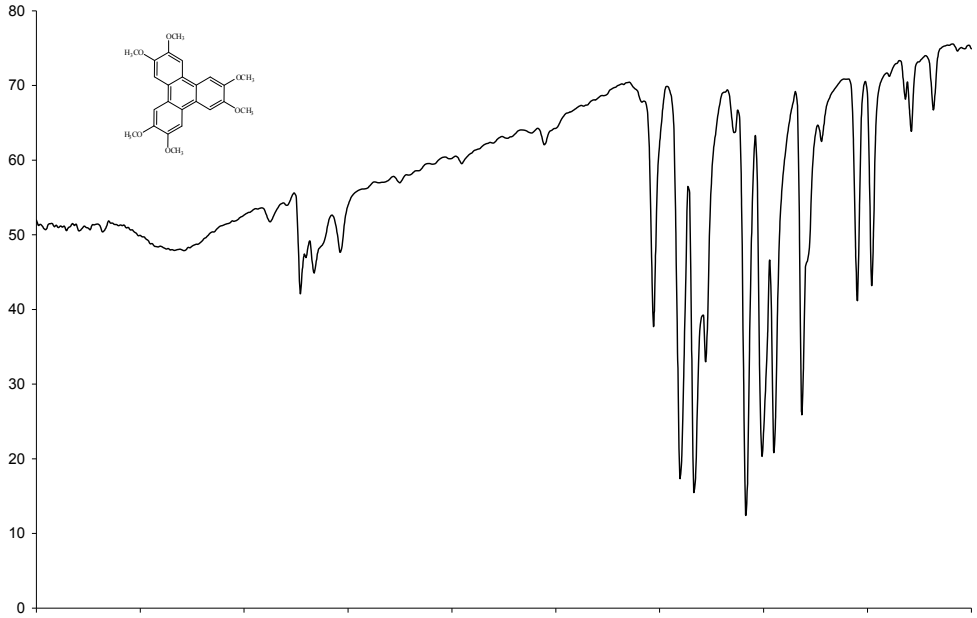


Spektrum 7.17. TCPIM-TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu.

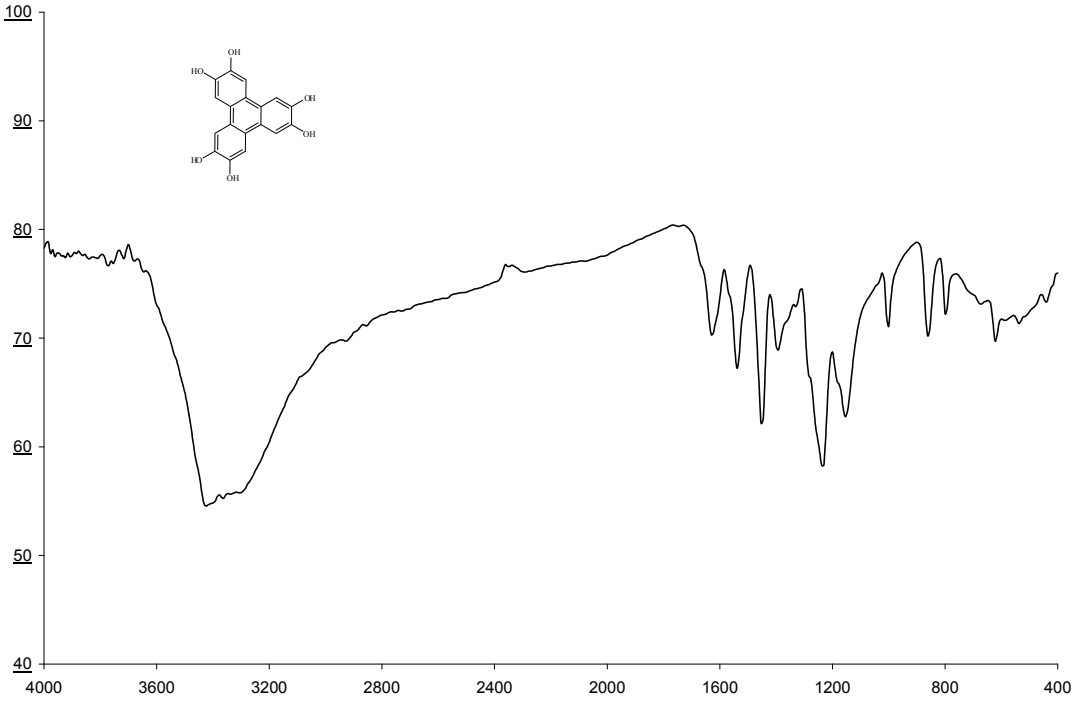


Spektrum 7.18. TNPIM-TRIPOD un ^{1}H-NMR spektrumu.

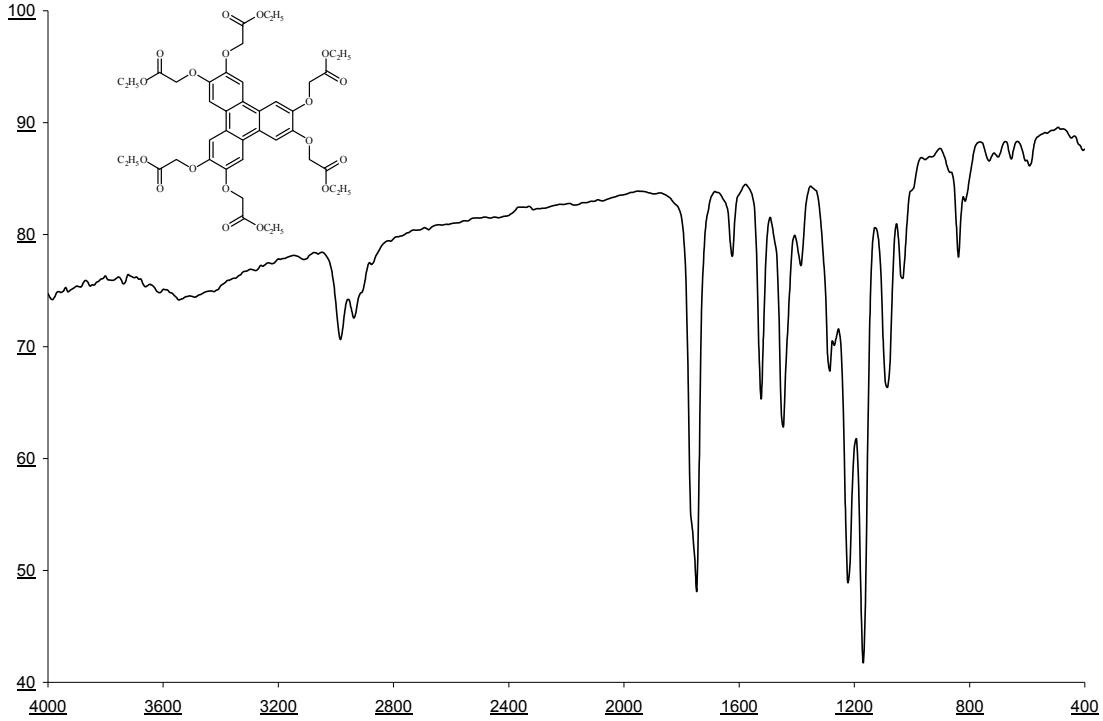
7.2. Elde Edilen Bileşiklerin FT-IR spektrumları



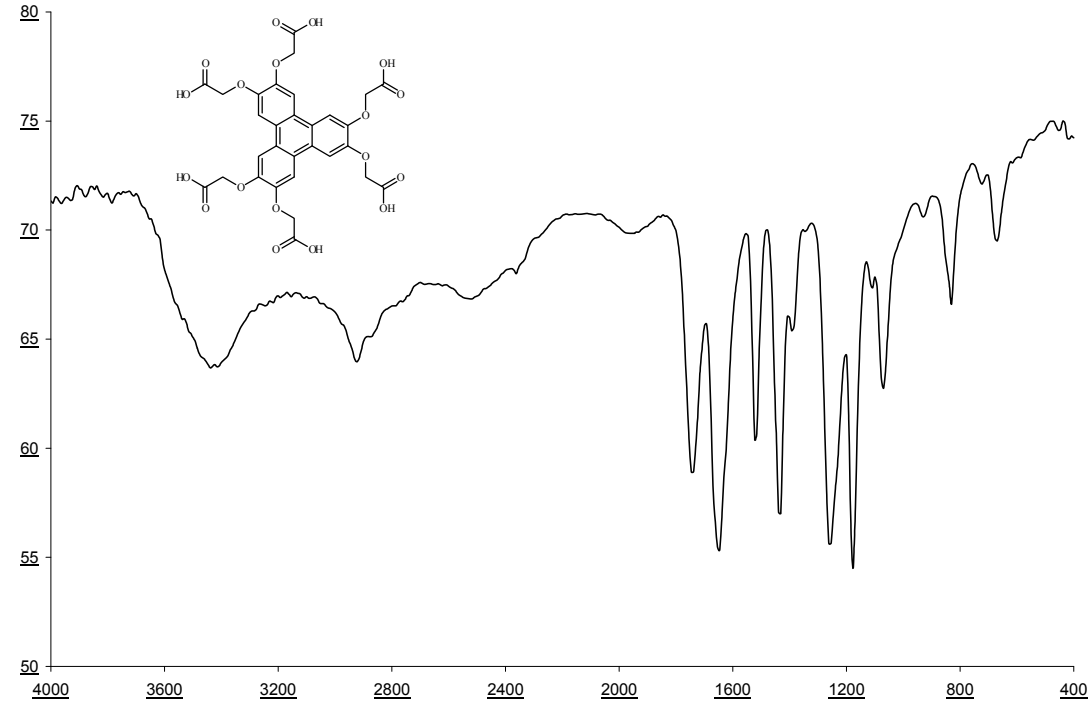
Spektrum 7.19. 2,3,6,7,10,11- Hekzametoksitrifenilenin FT-IR Spektrumu.



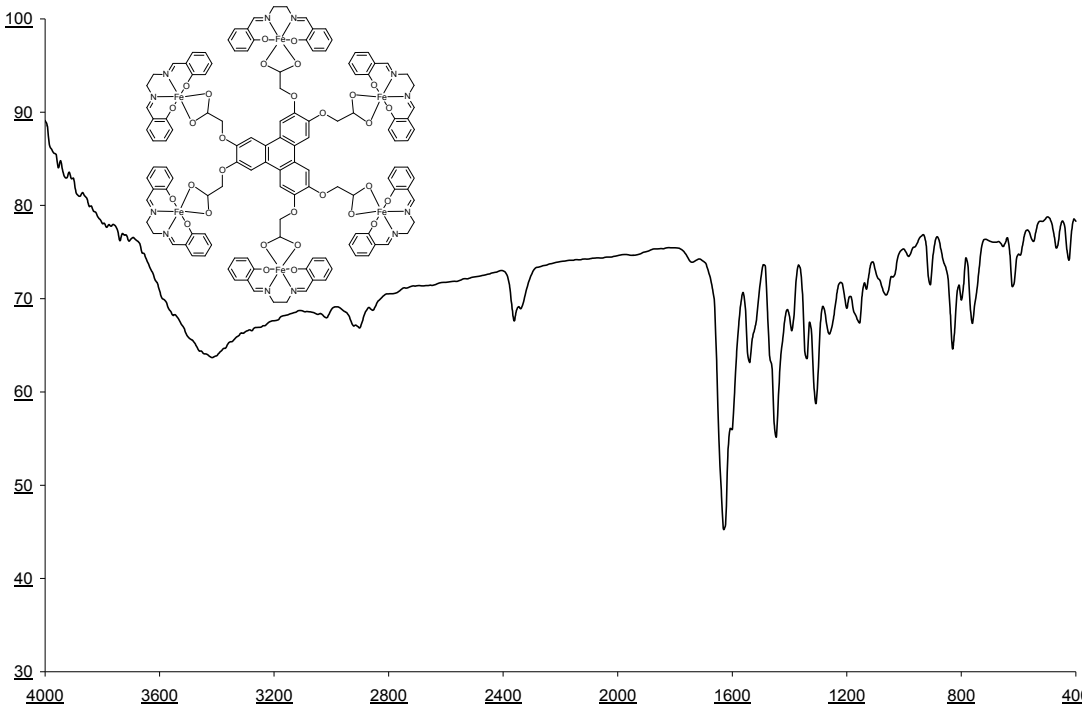
Spektrum 7.20. 2,3,6,7,10,11- Hekzahidroksitrifenilenin FT-IR Spektrumu.



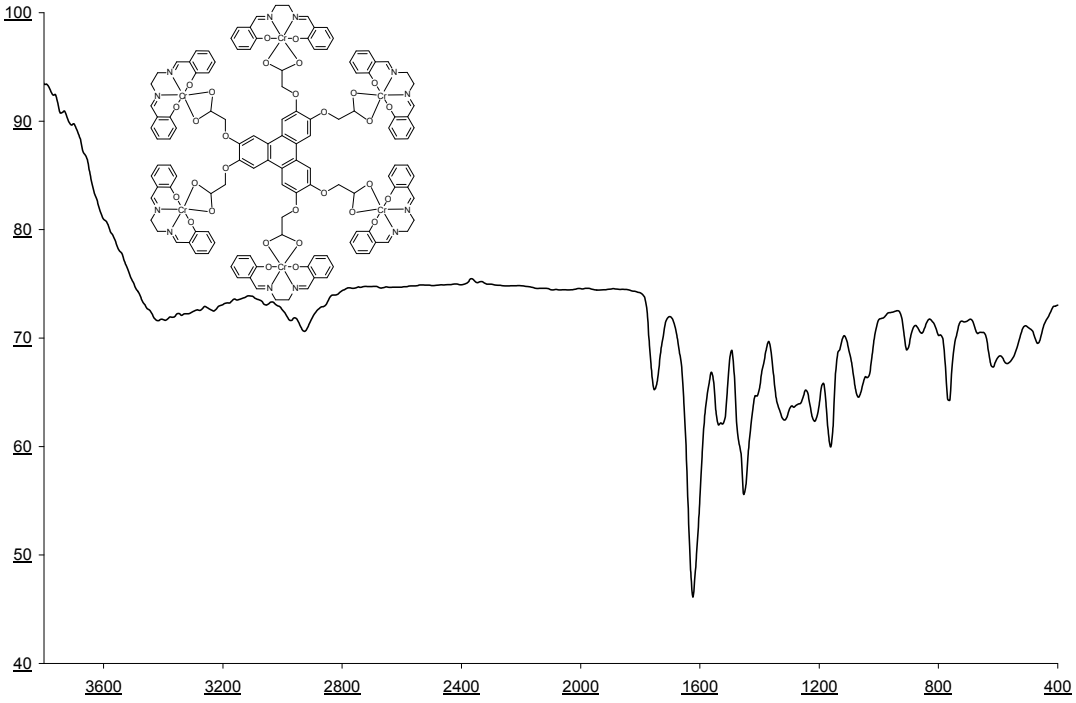
Spektrum 7.21.2,3,6,7,10,11-Hekzakis(etoksikarbonilmetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu.



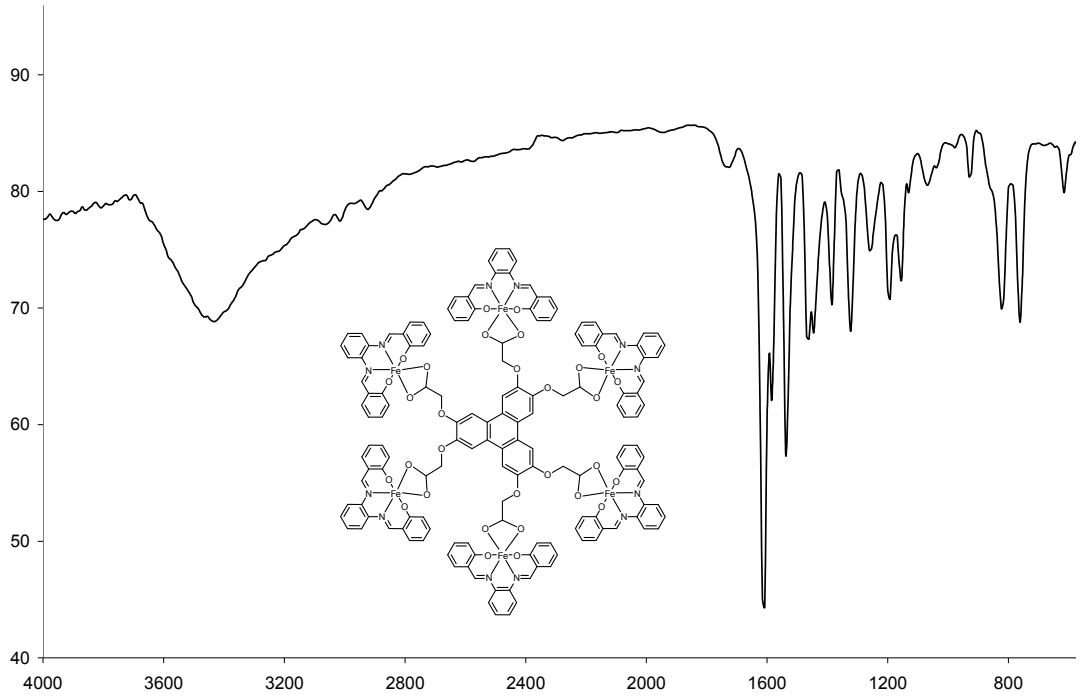
Spektrum 7. 22. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu.



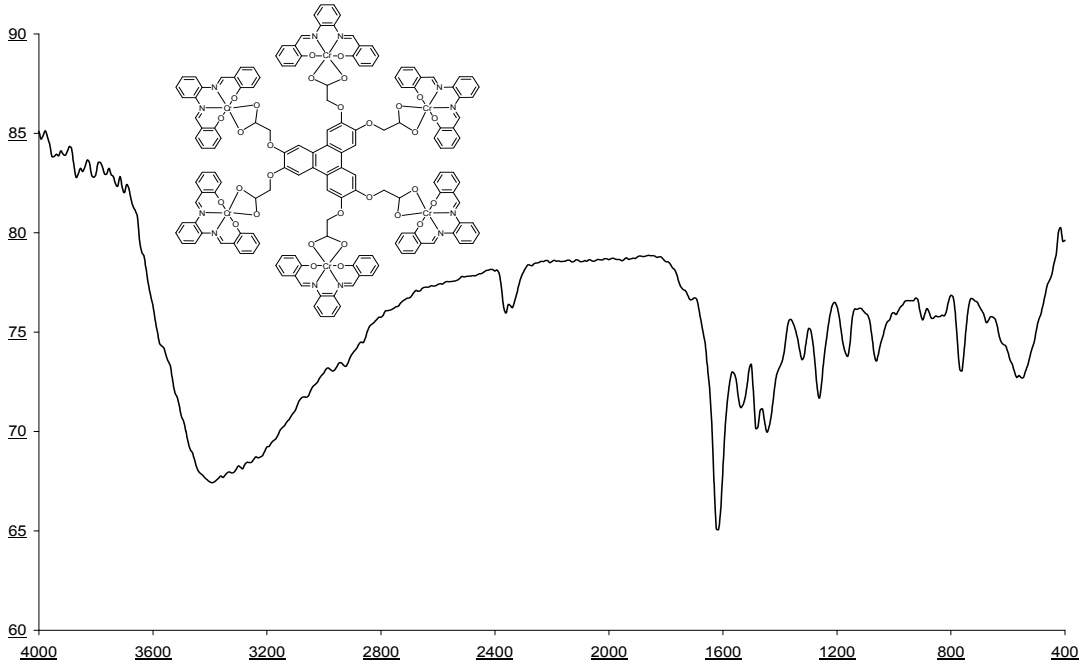
Spektrum 7.23. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



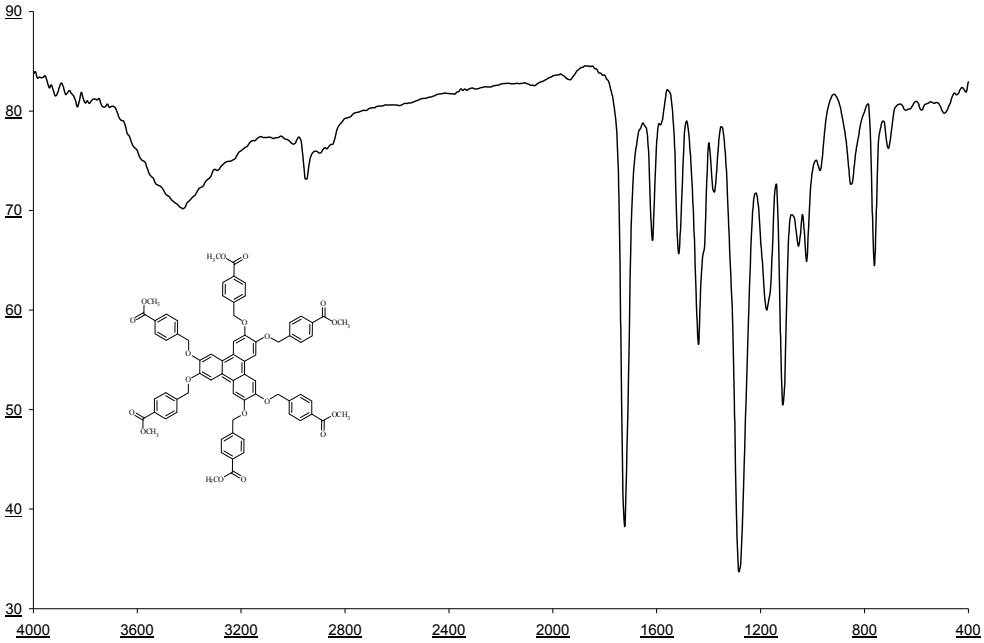
Spektrum 7.24. [{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



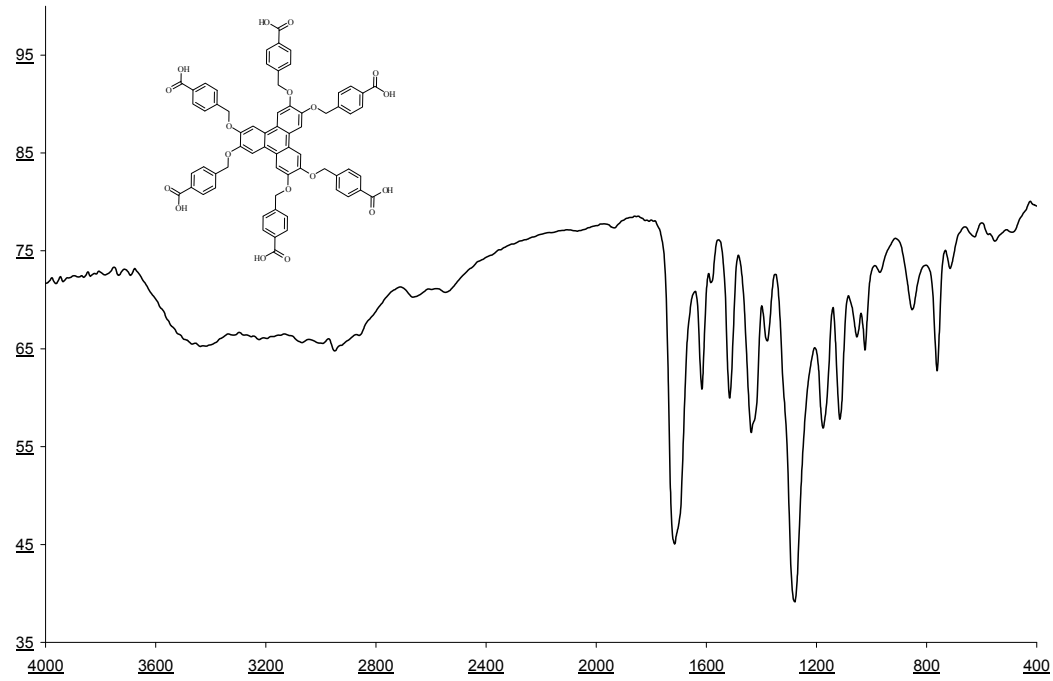
Spektrum 7.25. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



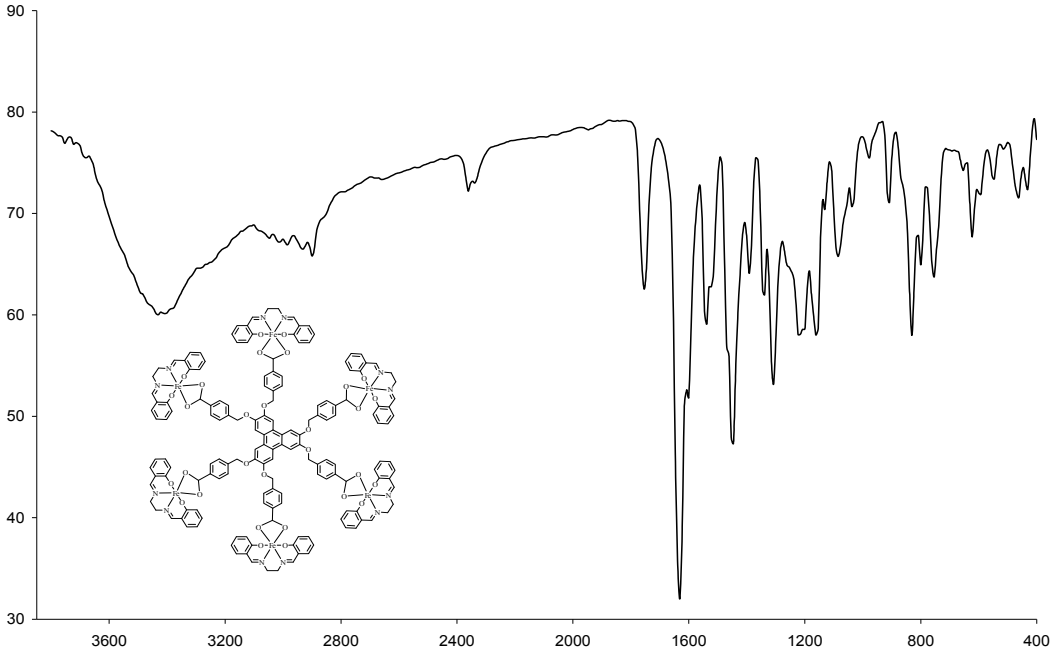
Spektrum 7.26. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksimetoksi)trifenilen] in FT-IR Spektrumu.



Spektrum 7.27. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(metoksikarbonilfenilmetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu.



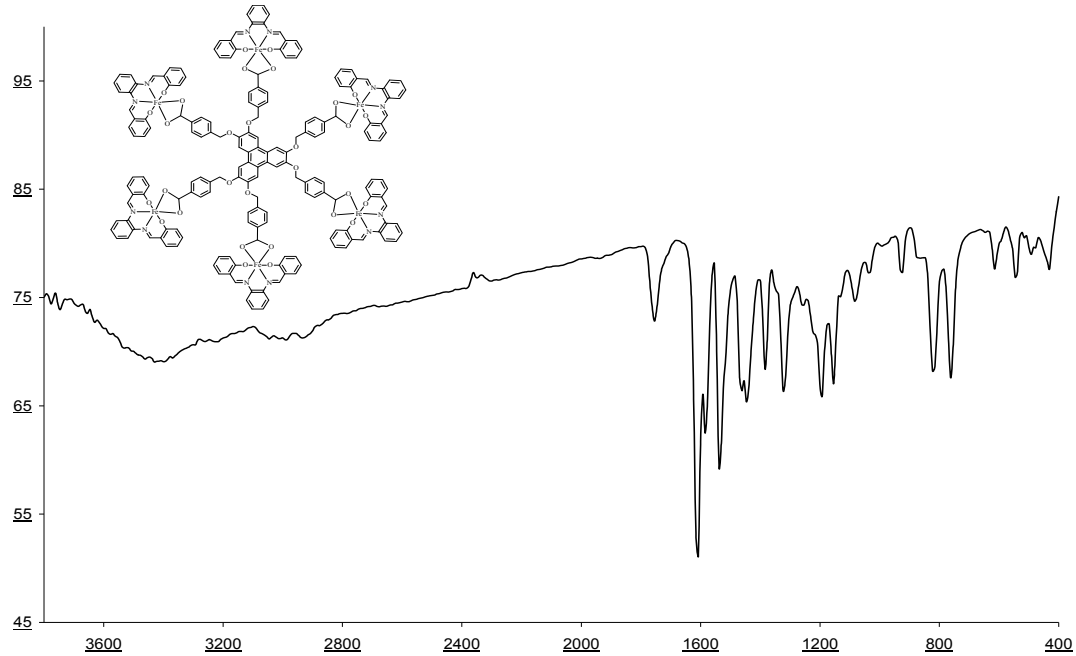
Spektrum 7.28. 2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi)trifenilenin FT-IR Spektrumu.



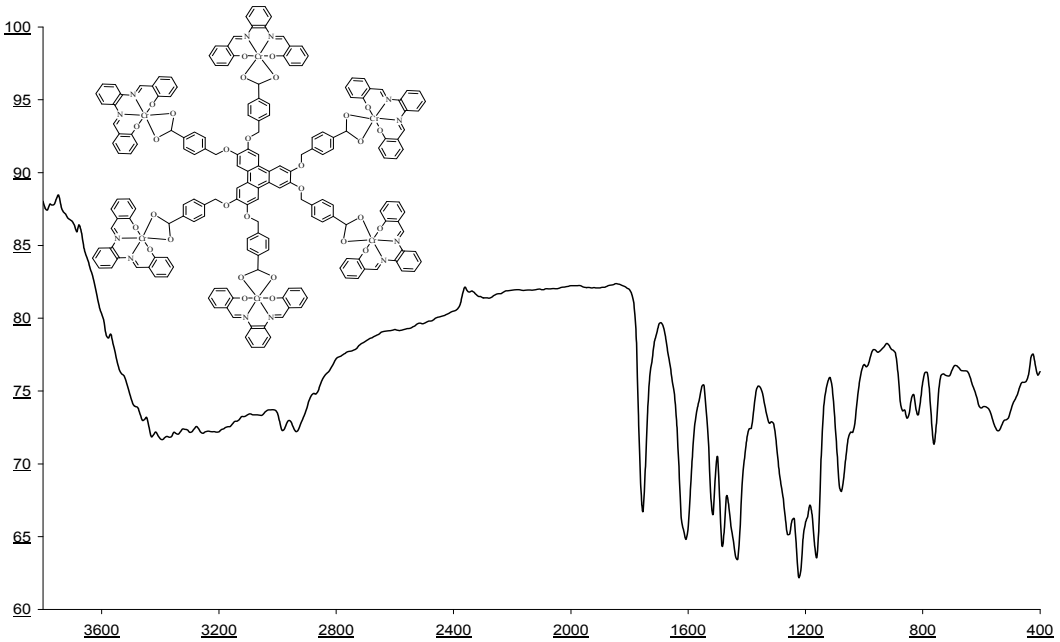
Spektrum 7.29. [{Fe(Salen)}$_6$ (2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



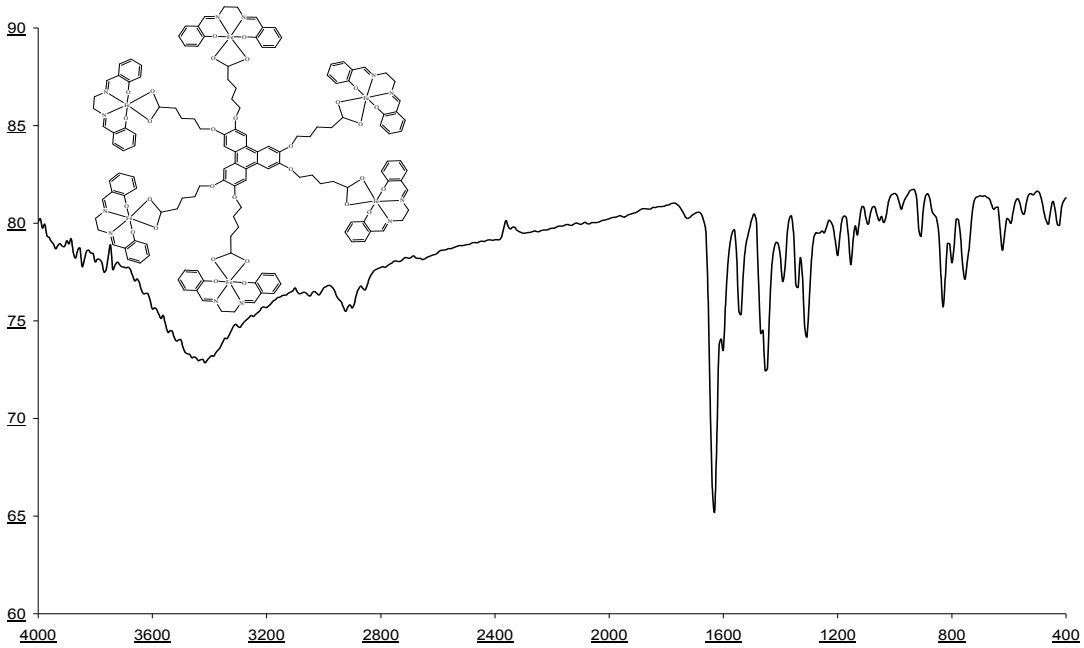
Spektrum 7.30. [{Cr(Salen)}$_6$ (2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



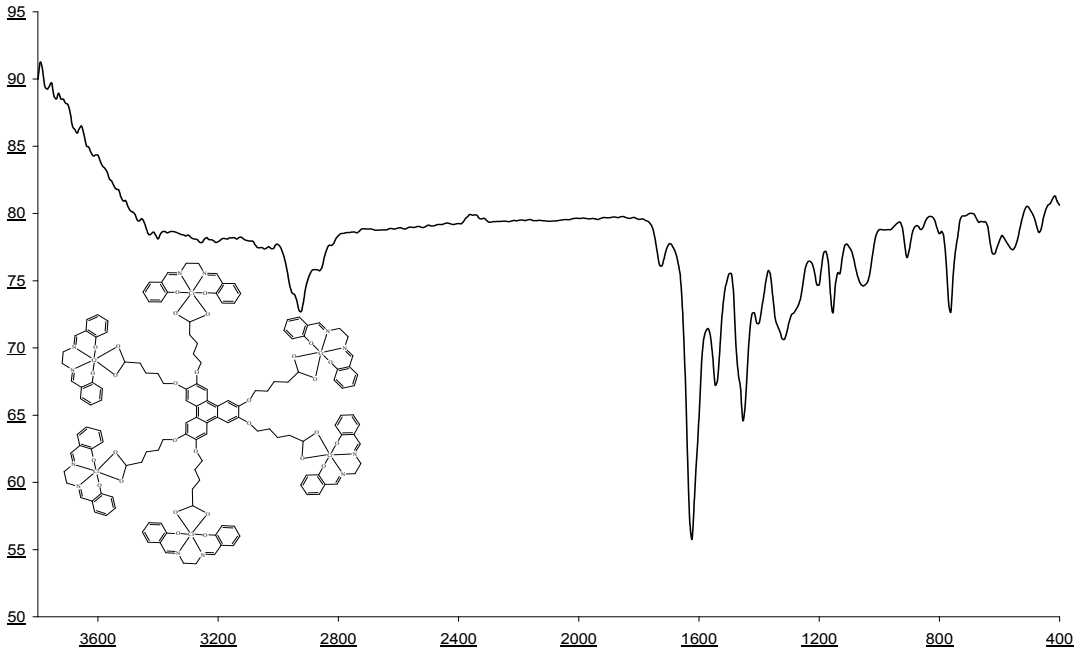
Spektrum 7.31. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



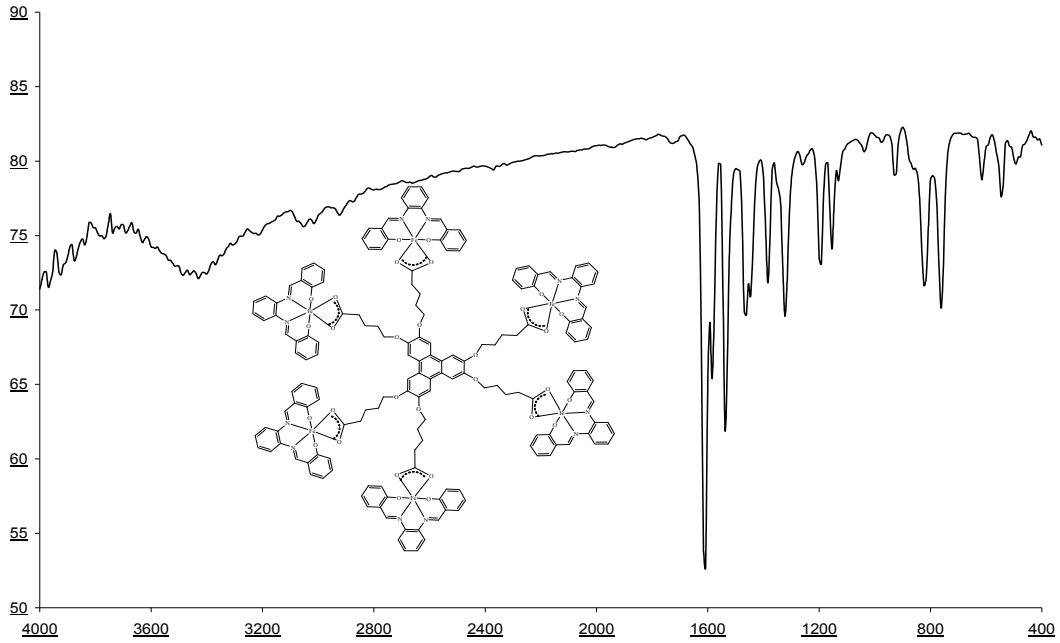
Spektrum 7.32. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksifenilmetoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



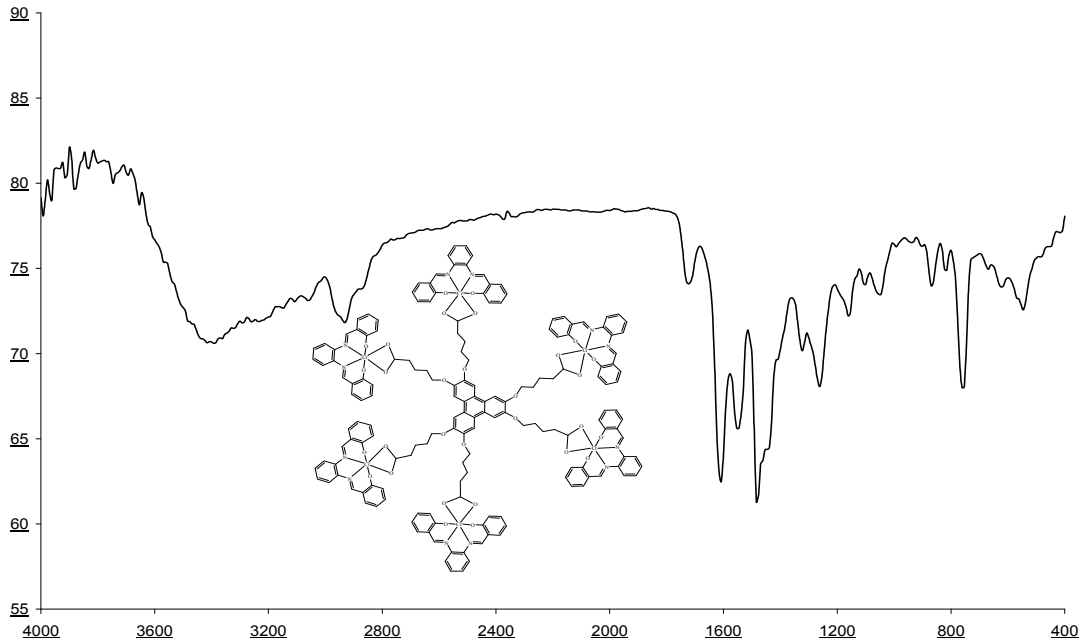
Spektrum 7.33. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



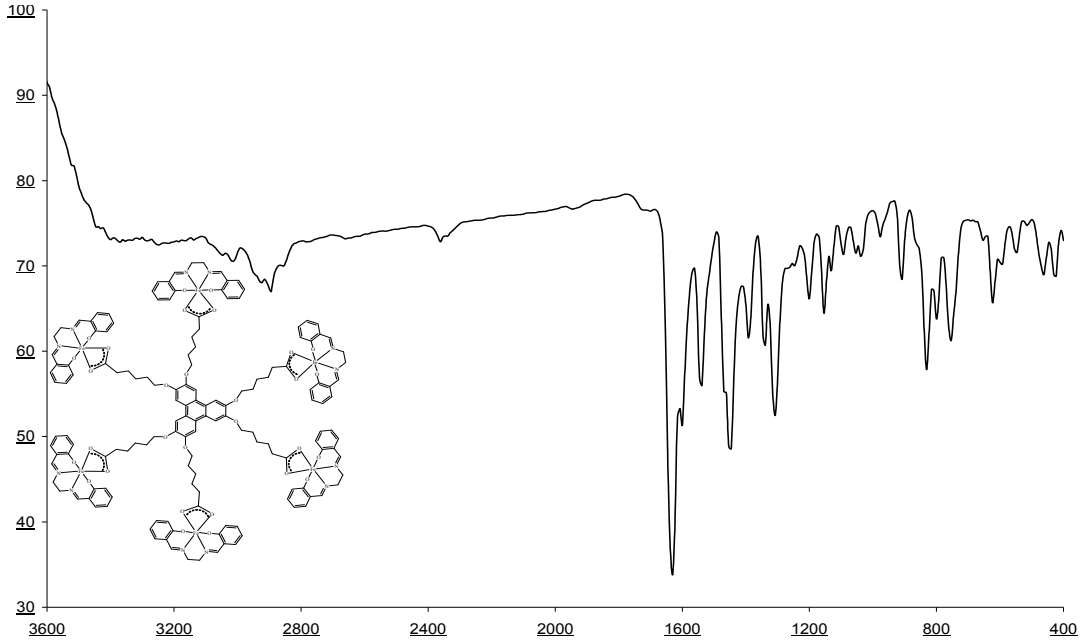
Spektrum 7.34. [{CrSalen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



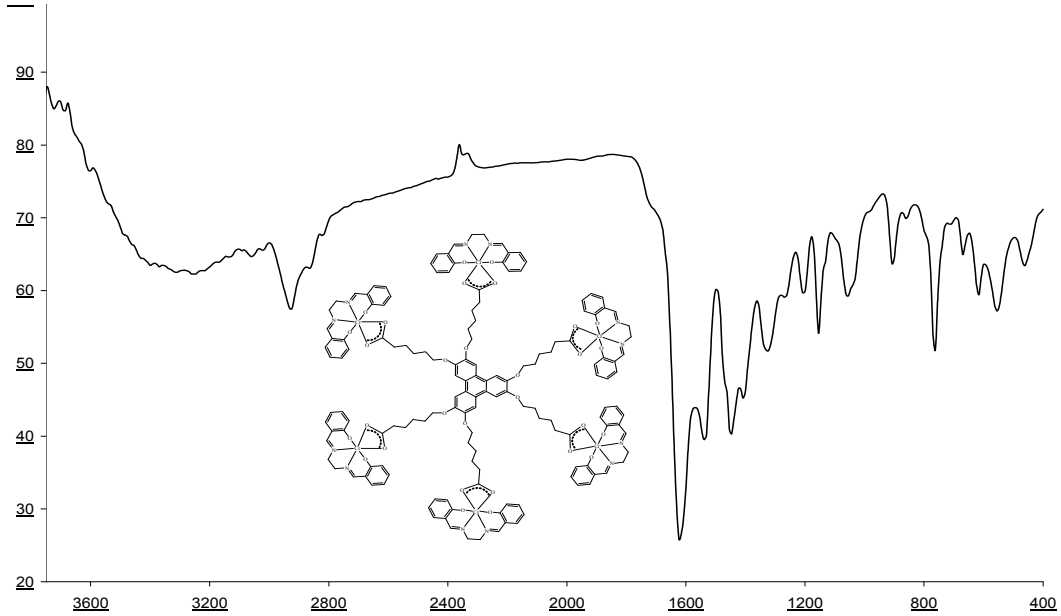
Spektrum 7.35. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



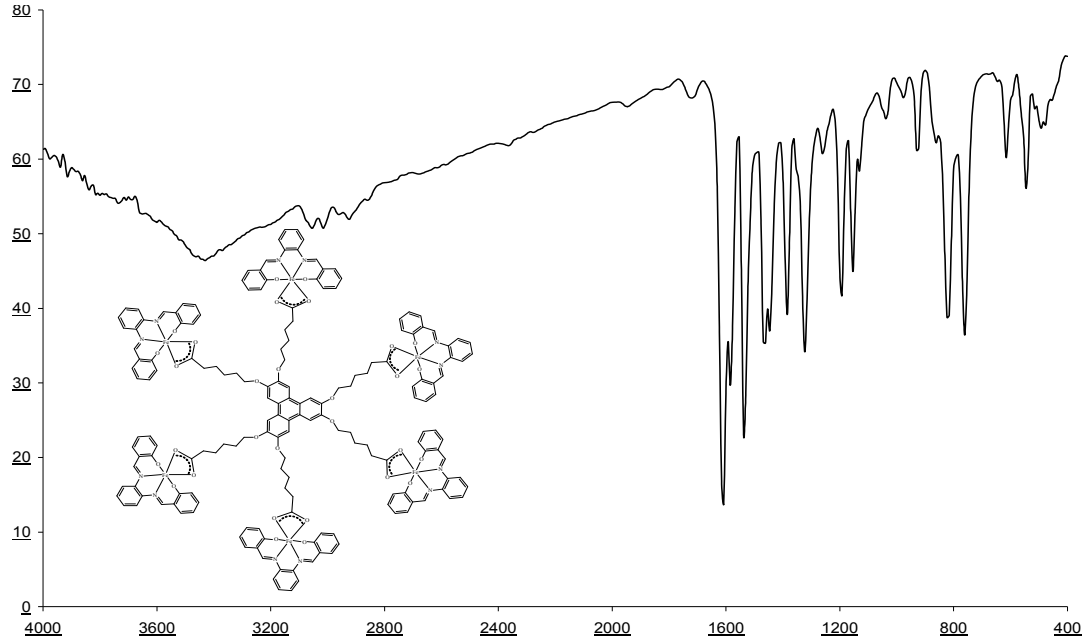
Spektrum 7.36. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksibutoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



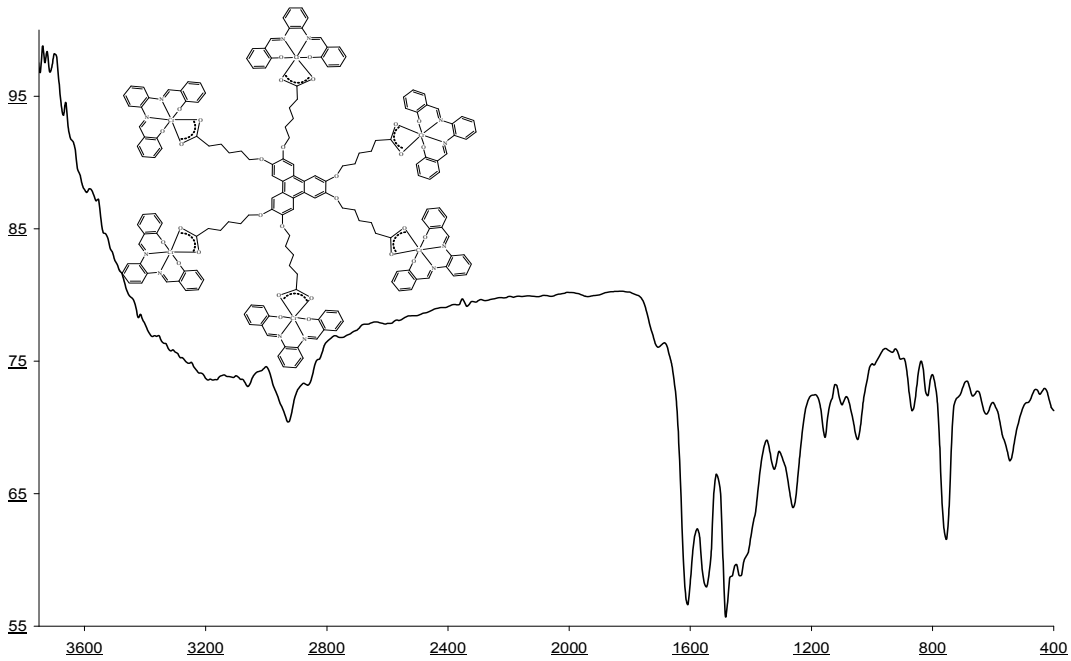
Spektrum 7.37. [{Fe(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



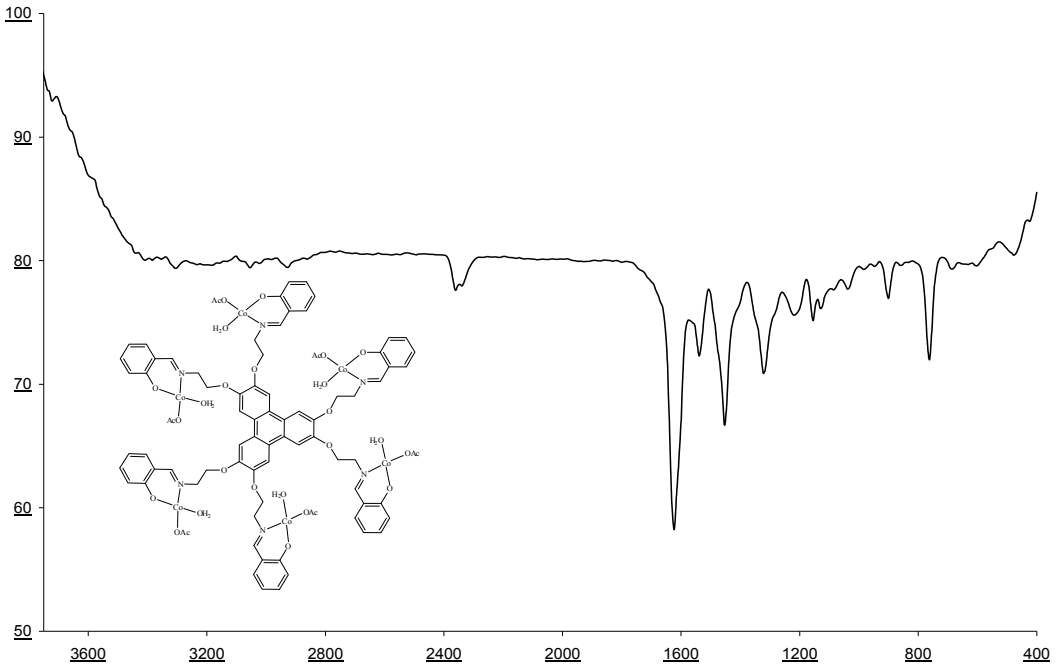
Spektrum 7.38. [{Cr(Salen)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



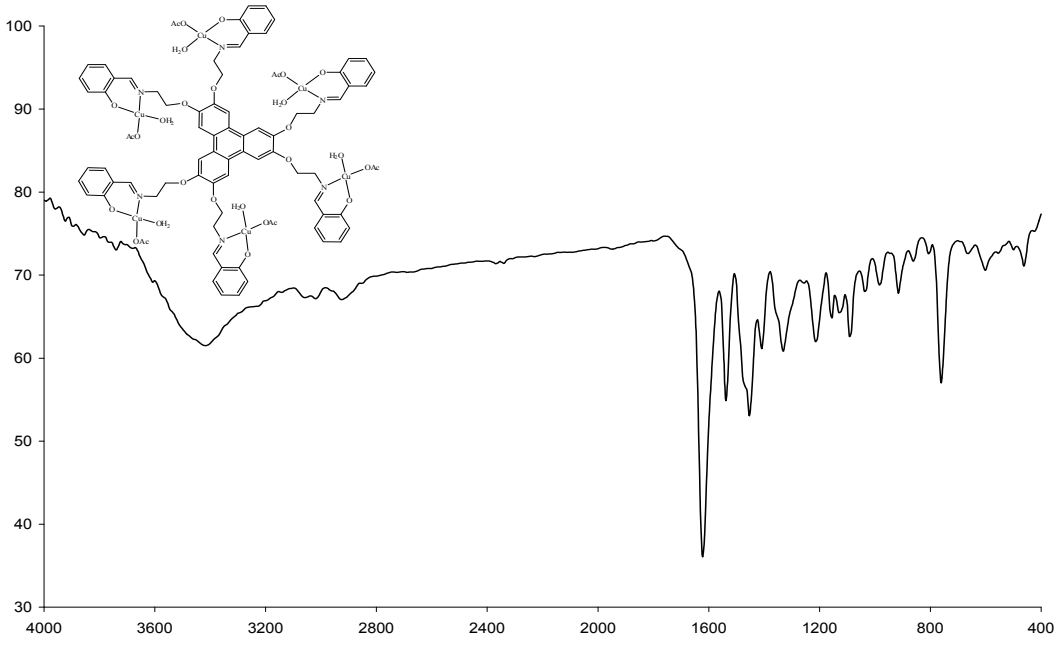
Spektrum 7.39. [{Fe(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



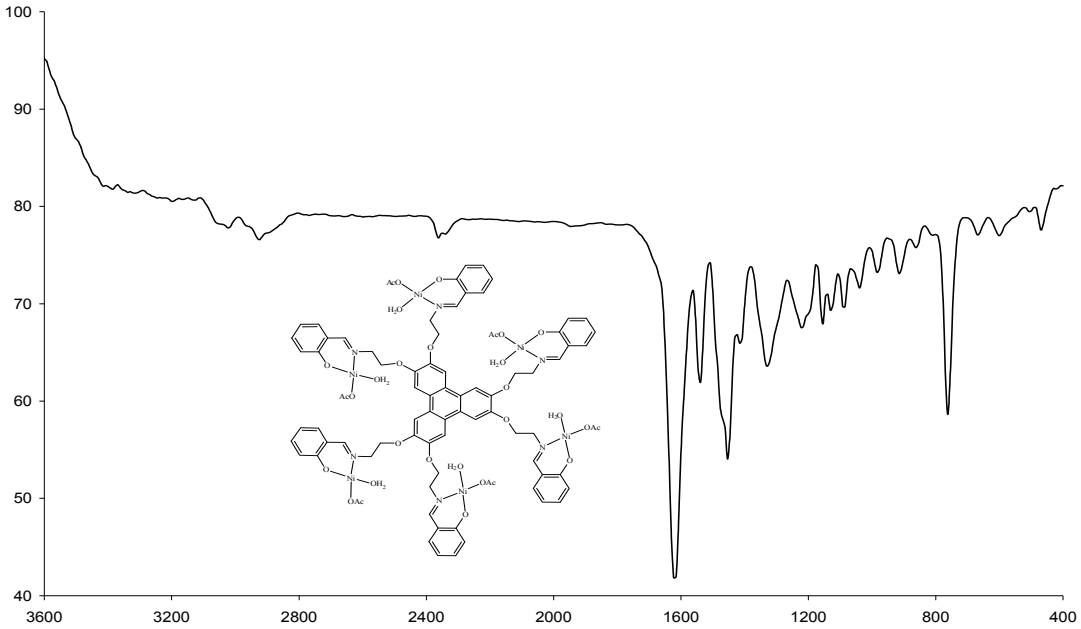
Spektrum 7.40. [{Cr(Saloph)}$_6$(2,3,6,7,10,11-Hekzakis(karboksipentoksi) trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



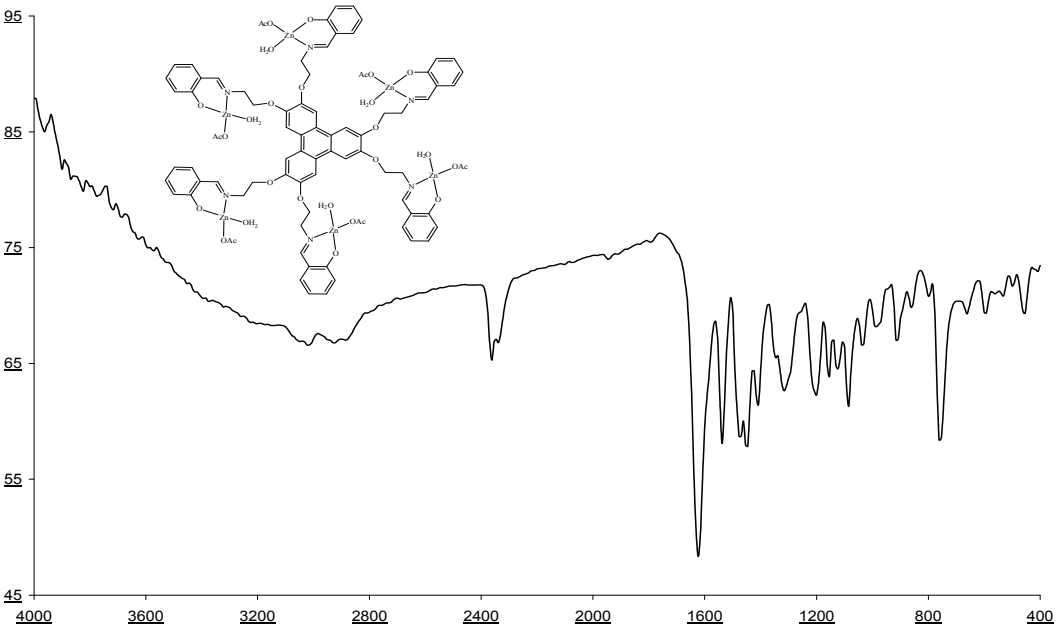
Spektrum 7.41. [{Co(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



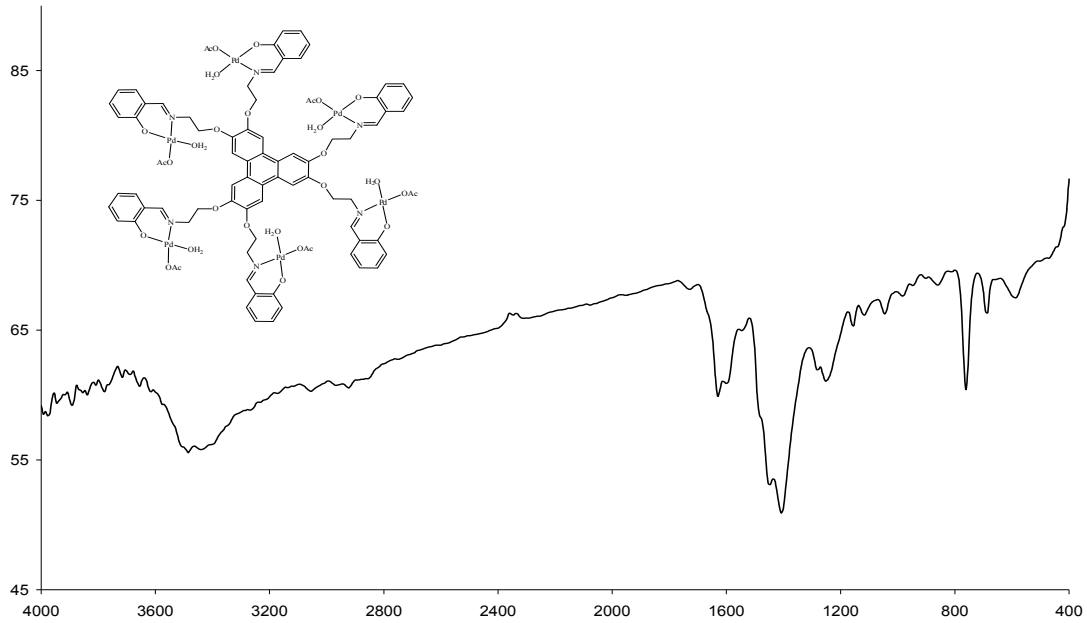
Spektrum 7.42. [{Cu(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



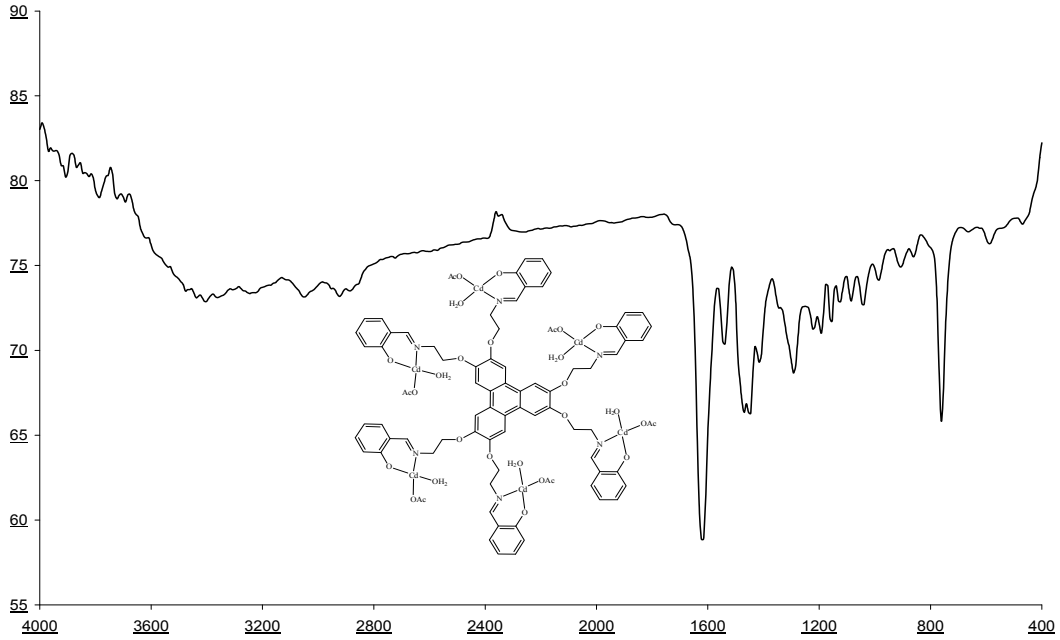
Spektrum 7.43. [{Ni(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



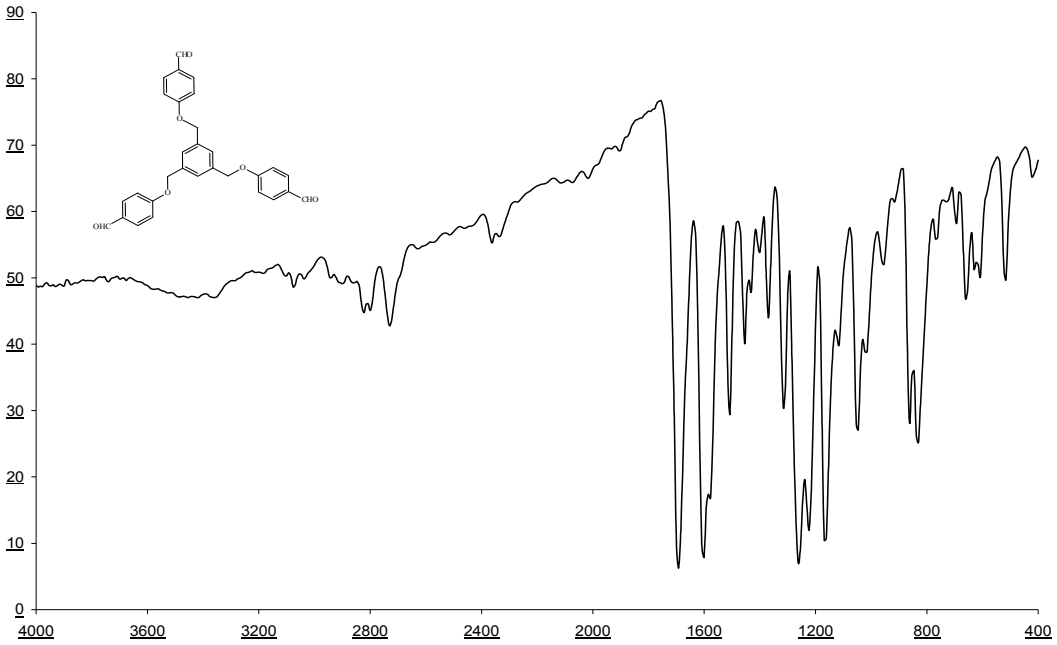
Spektrum 7.44. [{Zn(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



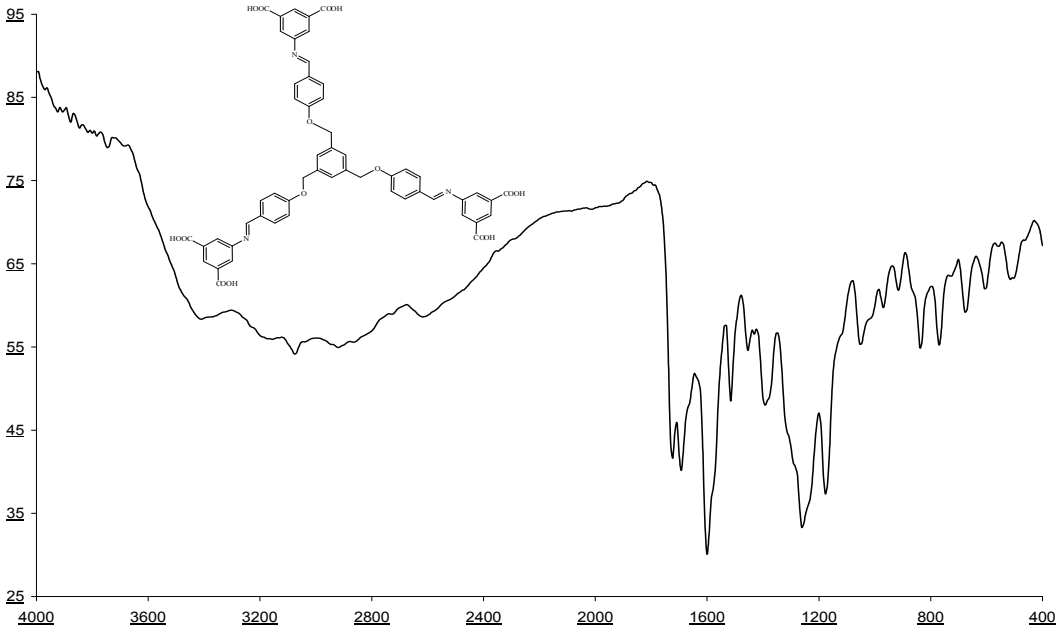
Spektrum 7.45. [{Pd(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



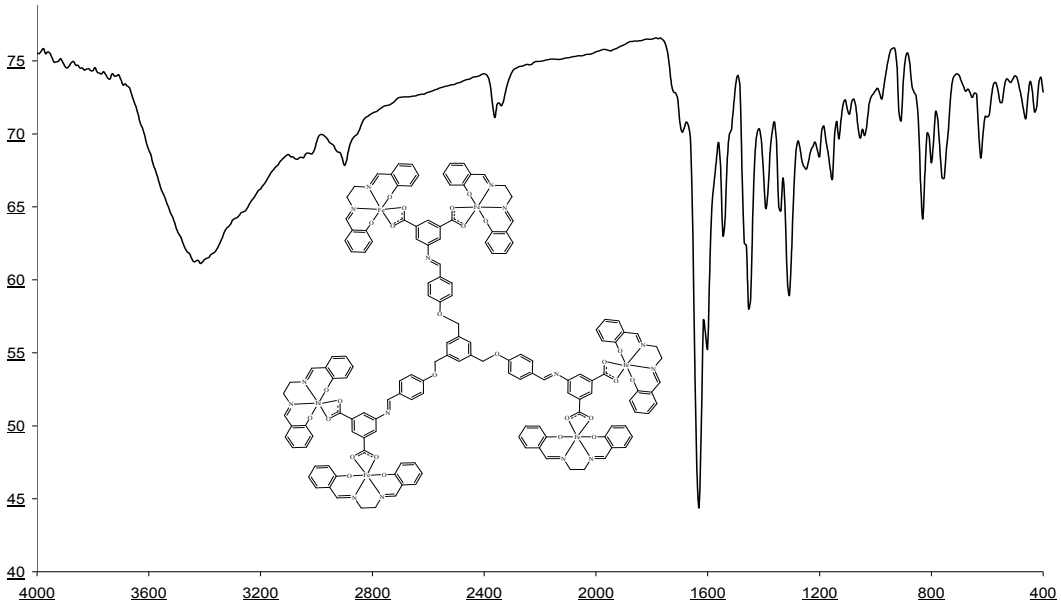
Spektrum 7.46. [{Cd(II)$_6$ (2,3,4,6,7,10,11-Hekzakis(salisiliminoetoksi)trifenilen)] in FT-IR Spektrumu.



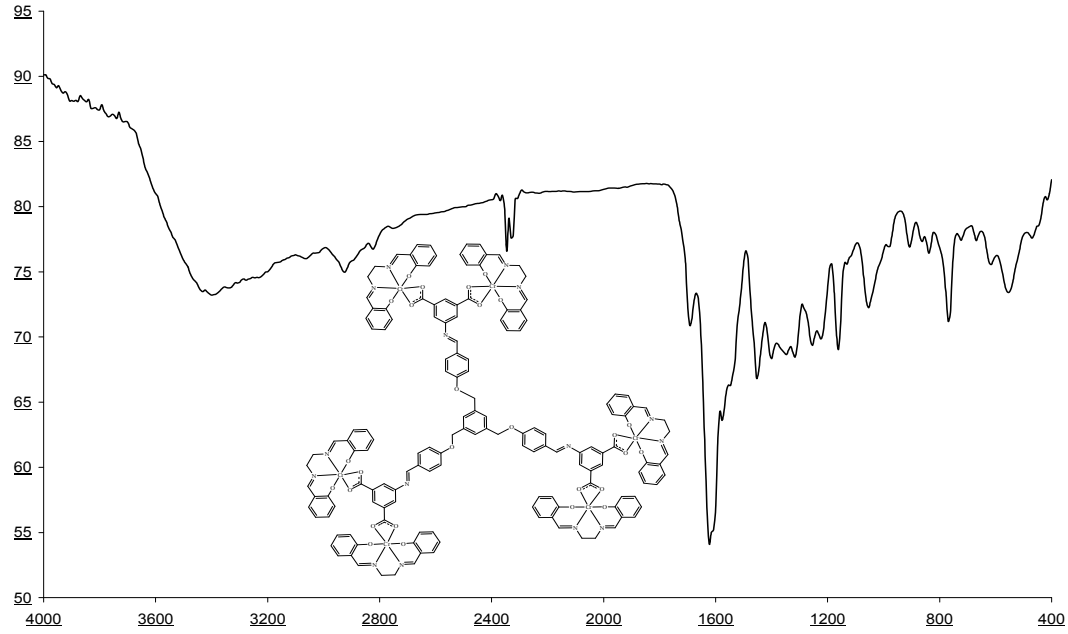
Spektrum 7.47. 1,3,5-Tris(formilfenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu.



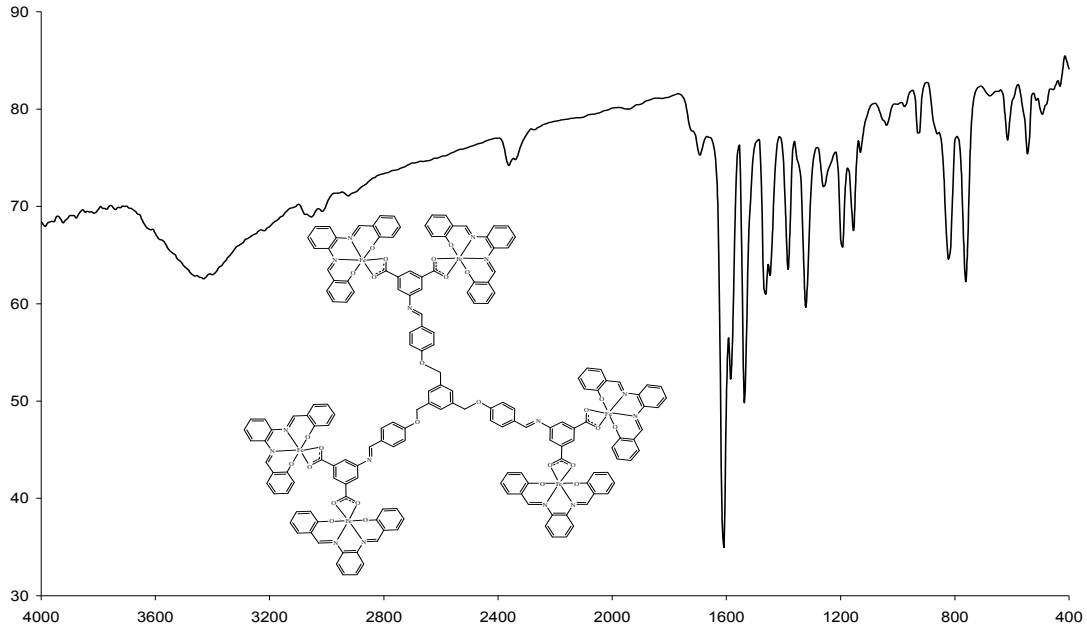
Spektrum 7.48. 1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu.



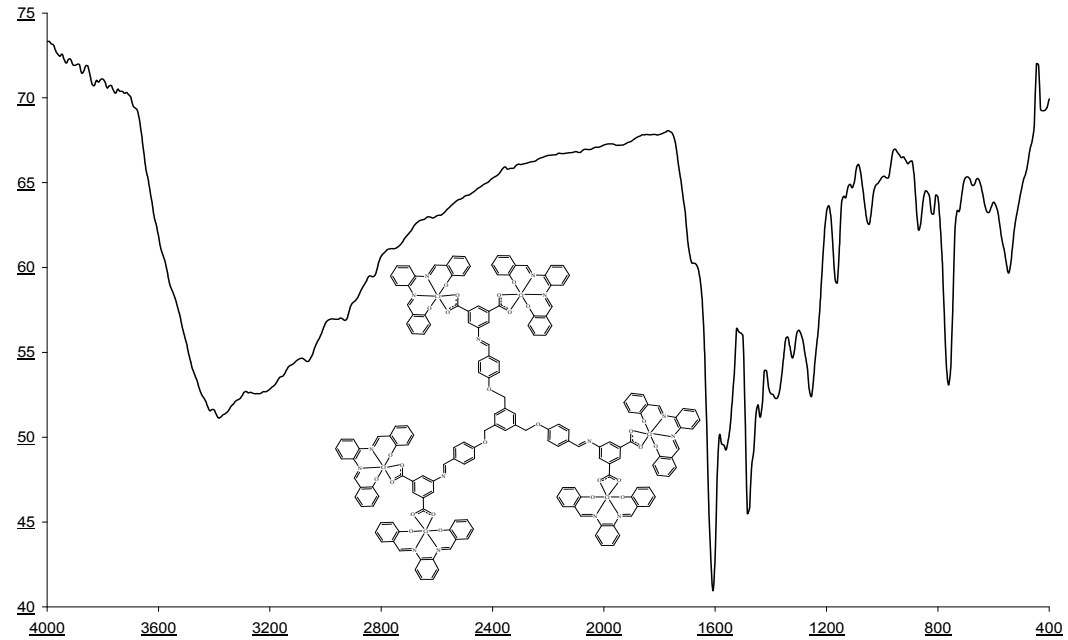
Spektrum 7.49. [{Fe(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



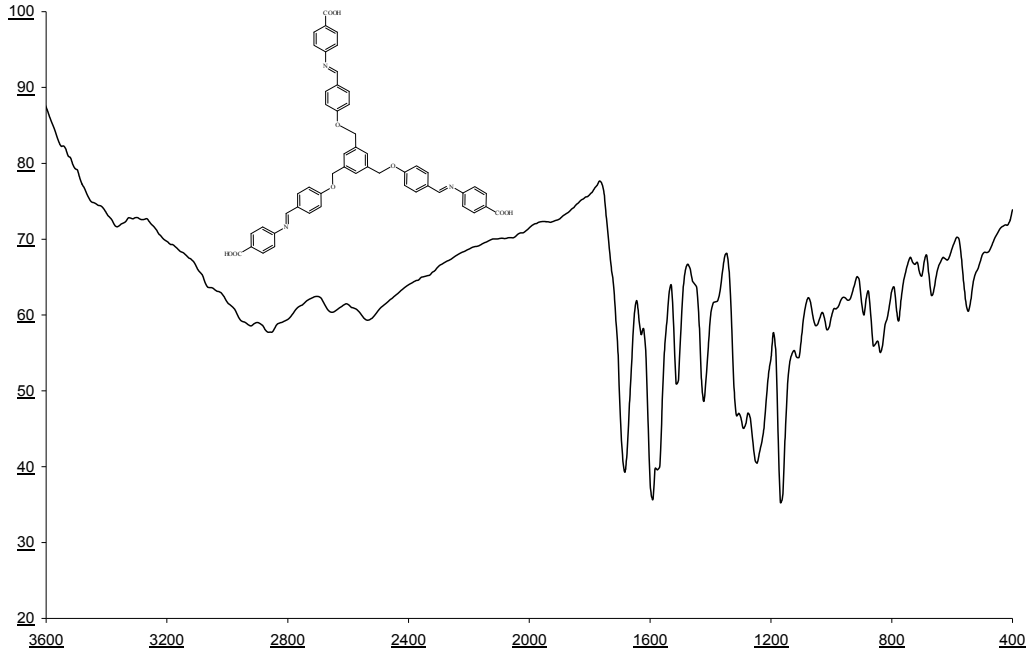
Spektrum 7.50. [{Cr(Salen)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



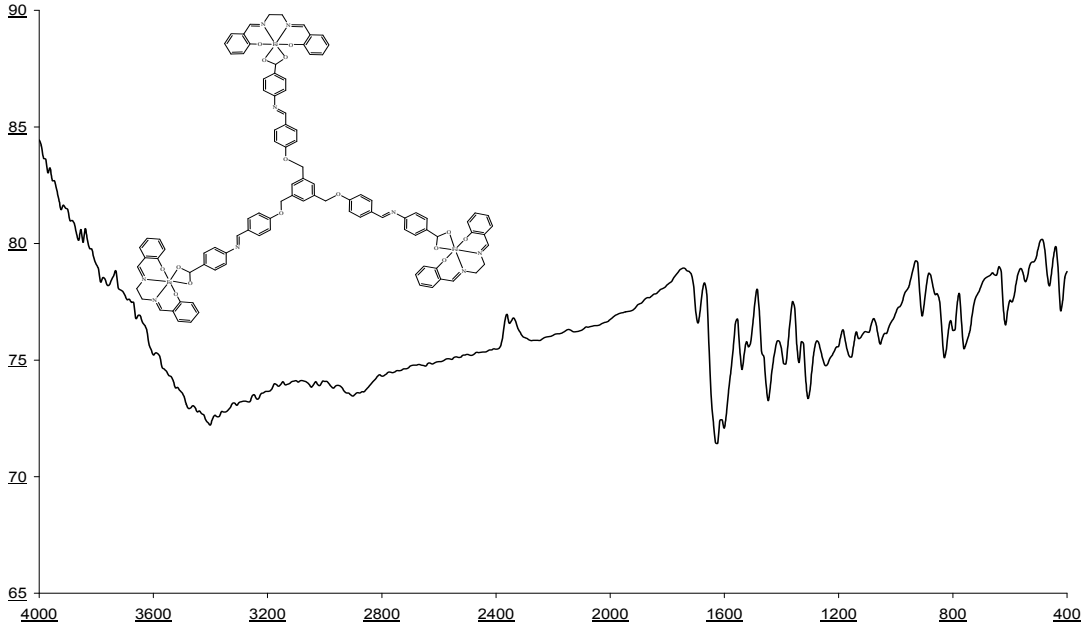
Spektrum 7.51. [{Fe(Saloph)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



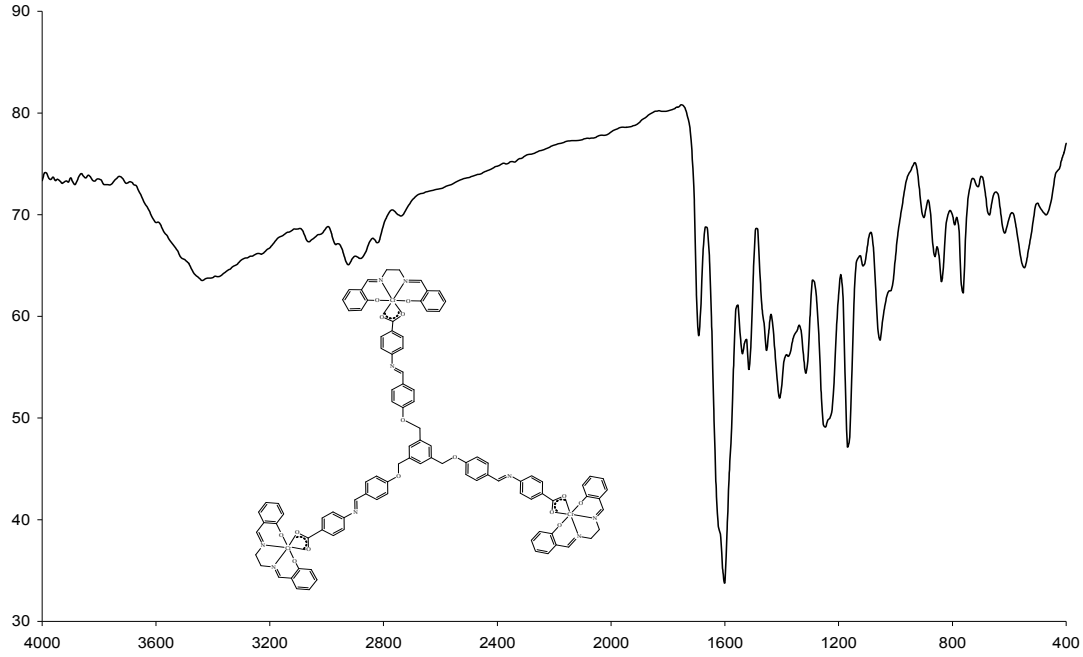
Spektrum 7.52. [{Cr(Saloph)}$_6$(1,3,5-Tris(4-(3,5-dikarboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



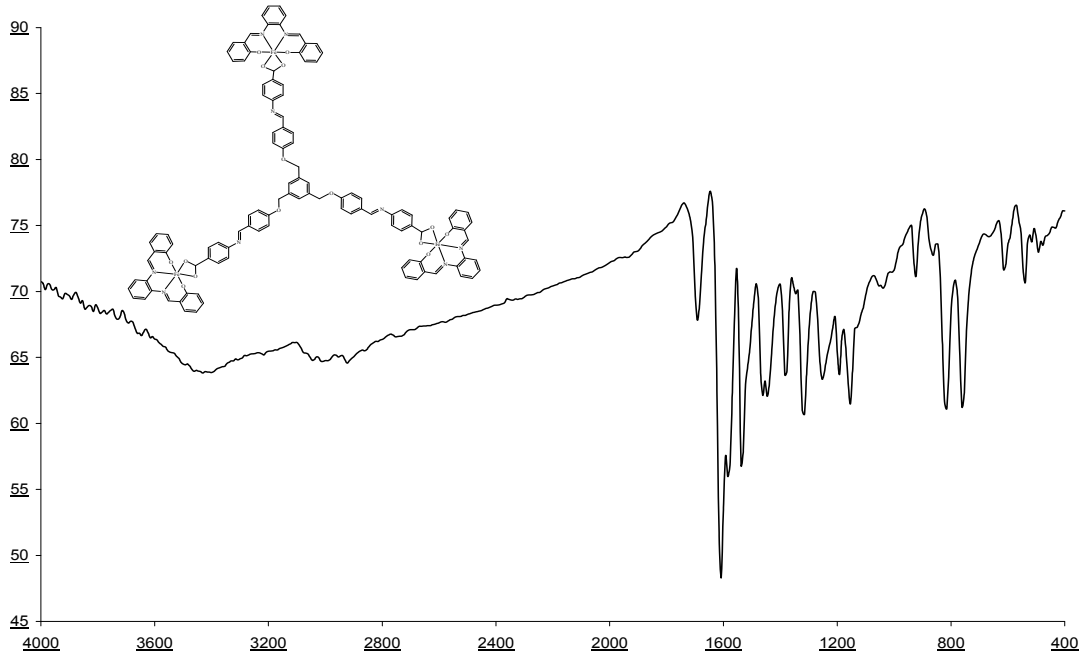
Spektrum 7.53. 1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu.



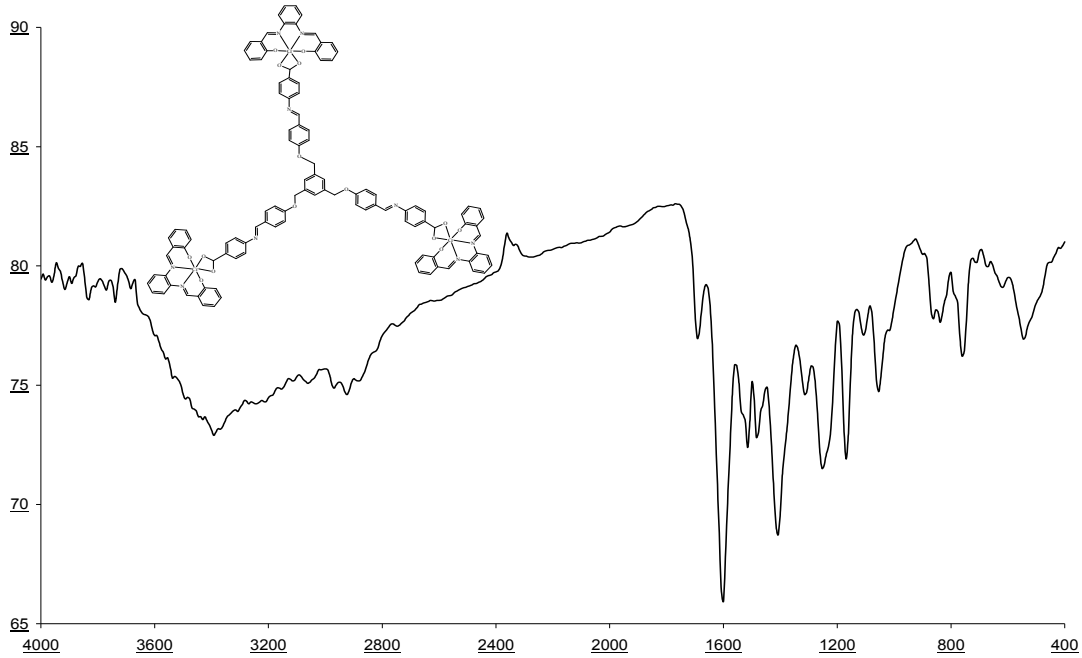
Spektrum 7.54. [{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



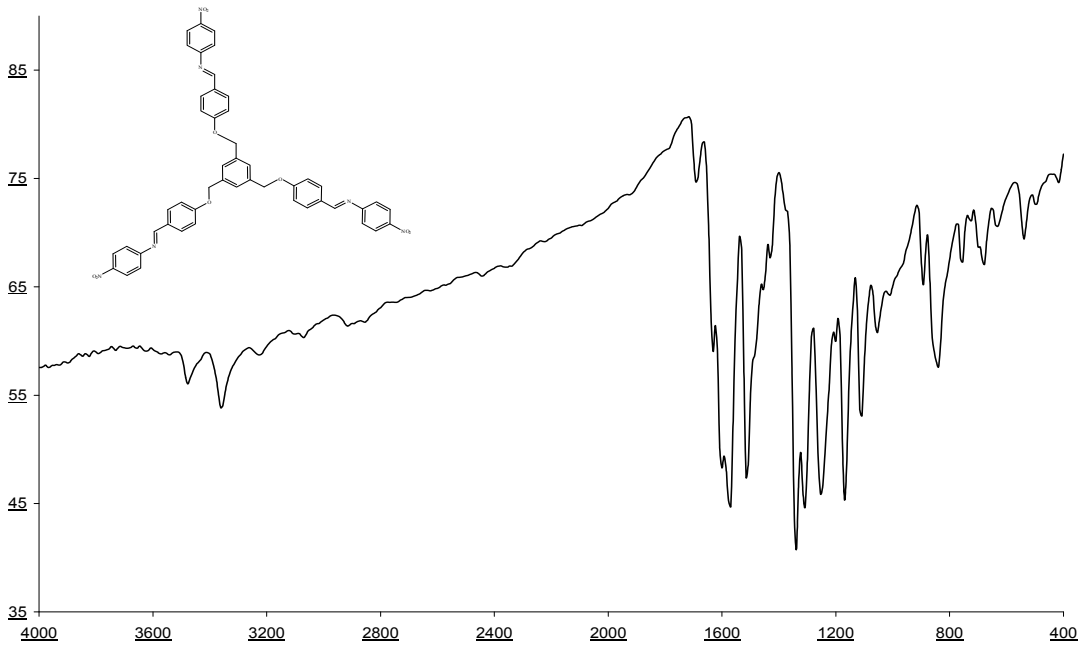
Spektrum 7.55. [{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil)fenoksi metil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



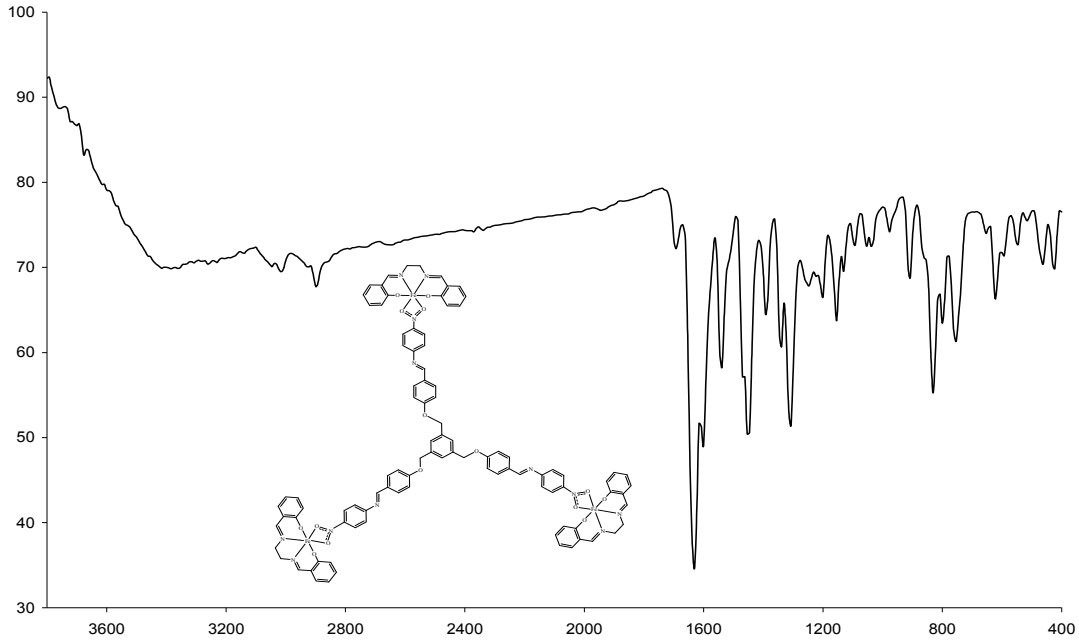
Spektrum 7.56. [{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



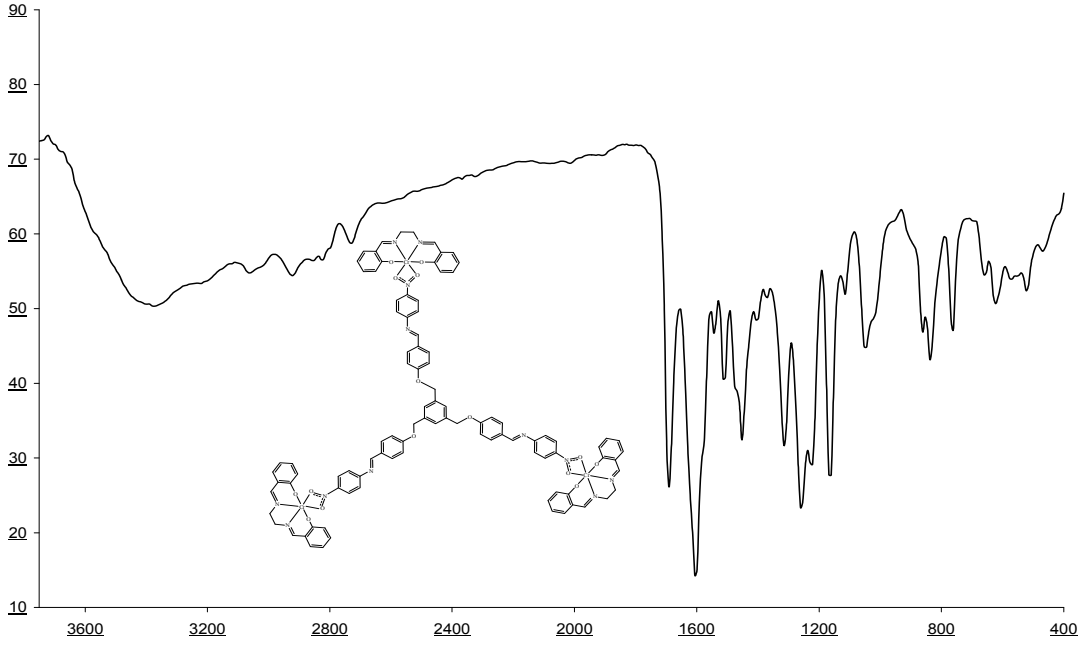
Spektrum 7.57. [{Cr(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-karboksifeniliminometil) fenoksimetil)benzen)] in FT-IR Spektrumu.



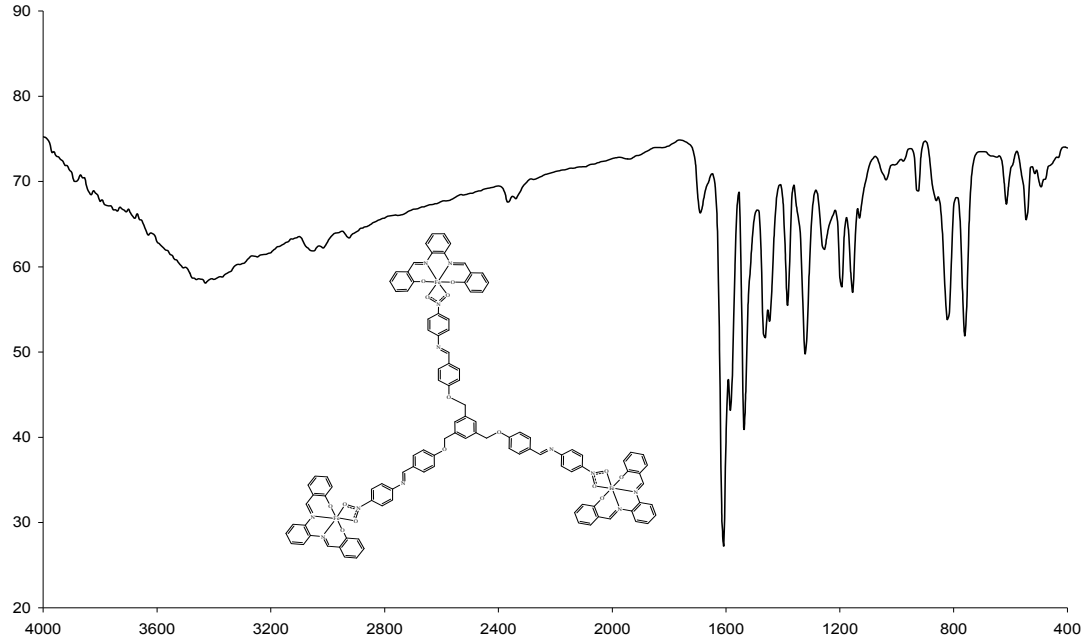
Spektrum 7.58. 1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil)benzenin FT-IR Spektrumu.



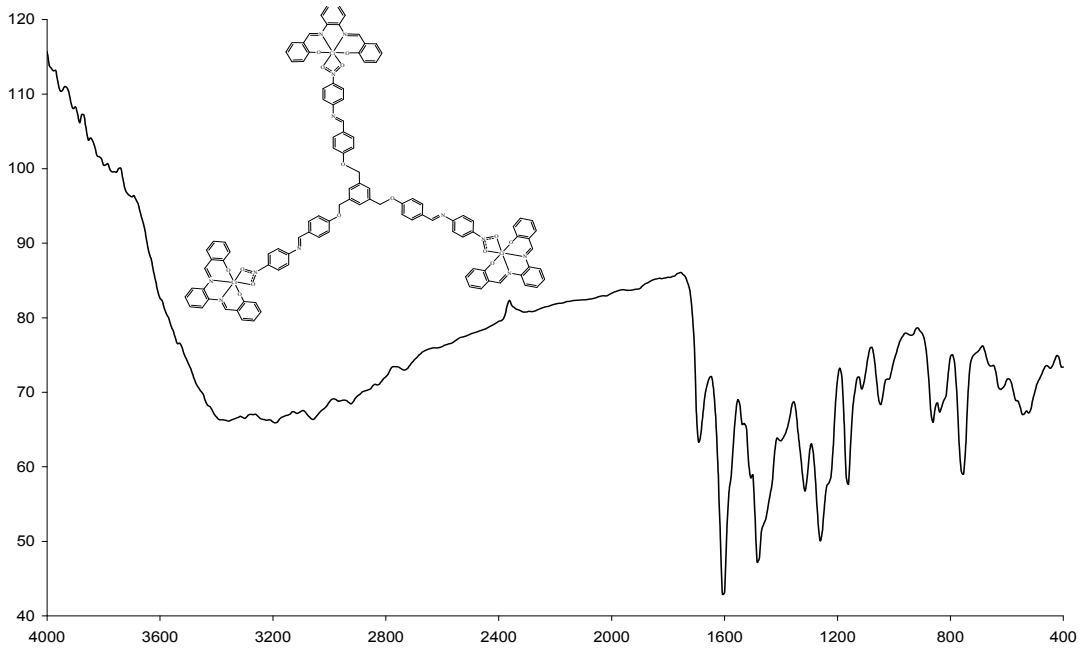
Spektrum 7.59. [{Fe(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu.



Spektrum 7.59. [{Cr(Salen)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil) fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu.



Spektrum 7.60. [{Fe(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu.



Spektrum 7.61. [{Cr(Saloph)}$_3$(1,3,5-Tris(4-(4-nitrofeniliminometil)fenoksimetil) benzen)] in FT-IR Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Kırşehir'de doğan Özcan KOÇYİĞİT ilk, orta ve lise tahsilini Kırşehirde tamamladı. Lisans öğrenimi için 1993 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm'ünden 1997 yılında mezun oldu. 1998 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'e araştırma görevlisi olarak atandı. 1997 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalın'da başladığı Yüksek Lisans çalışmasını 2002 yılında mezun olarak tamamladı. Halen Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir. Evli ve üç çocuk babasıdır.